



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

**JOSÉ ROBSON MAIA**

**ESTUDO DO L- HISTIDINATO DE NIQUEL (II) MONOHIDRATADO SOB  
CONDIÇÕES EXTREMAS DE TEMPERATURA E PRESSÃO POR  
ESPECTROSCOPIA RAMAN**

**FORTALEZA**

**2014**

**JOSÉ ROBSON MAIA**

**ESTUDO DO L-HISTIDINATO DE NIQUEL (II) MONOHIDRATADO SOB  
CONDIÇÕES EXTREMAS DE TEMPERATURA E PRESSÃO POR  
ESPECTROSCOPIA RAMAN**

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

Orientador: Prof. Dr. José Alves de Lima Júnior

FORTALEZA

2014

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

---

MI876    Maia, José Robson  
Estado do L-hidridrato de niquel (II) monohidratado sob condições extremas de temperatura e pressão por Espectroscopia Raman / José Robson Maia. – Fortaleza, 2014.  
106 f.; il. color. sac.; 30 cm.

Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 2014.  
Orientação: Prof. Dr. José Alves de Lima Júnior.  
Coorientação: Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire.  
Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

1. Espectroscopia Raman.    2. L-hidridrato.    3. Variação de pressão e temperatura.  
4. Transições de fase.    I. Lima Júnior, José Alves de.    II. Freire, Paulo de Tarso Cavalcante.  
III. Título.

---

CDD 535.846

JOSÉ ROBSON MAIA

ESTUDO DO L-HISTIDINATO DE NIQUEL (II) MONOHIDRATADO SOB  
CONDIÇÕES EXTREMAS DE TEMPERATURA E PRESSÃO POR  
ESPECTROSCOPIA RAMAN

Aprovada em: 21 / 07 / 2014

BANCA EXAMINADORA:

---

Prof. Dr. José Alves de Lima Júnior  
Orientador

---

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

---

Prof. Dr. Josué Mendes Filho

---

Prof. Dr. Antônio Gomes de Sousa Filho

---

Prof. Dr. Carlos Emidio Sampaio Nogueira

---

Prof. Dr. Alan Silva de Menezes

FORTALEZA

2014

## **Dedicatória**

Dedico este trabalho à toda minha família,  
que tanto me apoiou ao longo da vida.

## **Agradecimentos**

A Deus pelo dom da vida

Ao professor Dr. Jose Alves de Lima Júnior por ter aceitado me orientar na construção desta tese, por sua confiança, pelas valiosas discussões relacionadas a tese e por sua amizade.

Ao professor Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire pela dedicação e respeito, pelas valiosas discussões inerentes ao trabalho de tese e pelos ensinamentos em disciplinas da graduação e da pós-graduação.

Ao Professor Josué Mendes Filho pela contribuição dada neste trabalho por sua liderança e dedicação dada a este departamento ao longo dos anos.

Ao professor Antônio Gomes de Sousa Filho pela contribuição dada a este trabalho e pela orientação na graduação.

Ao professor Dr. Carlos Emídio pelas contribuições e discussões relacionadas a esta tese.

Ao professor Dr. Alan Menezes pelas contribuições dadas inerentes a este trabalho de tese.

Ao professor Dr. Alexandre Magno pelas discussões e amizade.

Ao professor Cláudio Remédios por disponibilizar a amostra de L-histidinato.

Aos professores Erivan de Abreu Melo e José Arimateia pela amizade.

Ao amigo Bruno Abagaro pelas discussões e amizade.

À Gardênia de Sousa pela viabilização do uso do laboratório de análise térmica e pela amizade.

À Sara Honorato pela disponibilidade na utilização do laboratório de FT Raman e FT-IR.

Aos professores da graduação e da pós-graduação pelos ensinamentos em todas as disciplinas.

Ao Eduardo de Sousa pela amizade e excelente convivência.

Aos amigos da sala 13, Adelmo Santiago, Cesar, Daniel Matos, Janilson, Katiane Pereira, Fernando Martins, Memoria e Felipe pela amizade.

Aos amigos da sala 1, Carlos Salomão, Gustavo Gusmão, Nadia Ferreira, Rodrigo Almeida e Daniel Gomes, pelo excelente convívio e amizade.

Aos amigos Silvia, Igor Rochaid, Italo Pereira, João Philipe e Roberto Namor pela amizade excelente convivência.

À minha mãe Maria Neuma Maia por sempre me incentivar a ir mais longe.

À minha esposa Alena Catunda pelo apoio incondicional.

À toda minha família pelo apoio.

Aos meus colegas de trabalho; Carlos Braga, Miguel Petrarca, Aureliano Alves, Wagner Costa, Manoel Marinho pelo apoio e excelente convívio.

## Resumo

Neste trabalho cristais de L-histidinato de níquel (II) monohidratado ( $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) foram obtidos por meio da evaporação lenta do solvente de uma solução saturada de 1 mol de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 2 mols de L-histidina mais NaOH. Após a obtenção da amostra a confirmação da estrutura deu-se por refinamento do Reitveld. A classificação dos modos vibracionais à temperatura e pressão ambiente foi realizada por comparação com outros materiais e através de cálculos de teoria da densidade do funcional DFT. A distribuição da energia potencial (PED) também foi calculada. Experimentos de espectroscopia Raman variando a temperatura desde a temperatura ambiente até 150 °C, foram realizadas no cristal de L-histidinato de níquel (II) monohidratado no intervalo espectral entre 50 e 3500  $\text{cm}^{-1}$ . Para temperaturas superiores a 125 °C o desaparecimento e surgimento de modos na região dos modos da rede bem como na região dos modos internos indicam uma transição de fase estrutural no L-histidinato de níquel (II) monohidratado devido à saída de água. A transição é irreversível pois o espectro obtido após a amostra retornar a temperatura ambiente é bem diferente daquele obtido no início do experimento. Experimentos de DSC corroboram com o experimento de espectroscopia Raman pois indicam a saída da molécula de água do cristal de L-histidinato de níquel (II) monohidratado no valor de temperatura de 140 °C, e ainda perda de massa de água na mesma temperatura (140 °C), relatada pela curva de TG. Nos experimentos de espectroscopia Raman a baixas temperaturas a amostra de L-histidinato de níquel (II) monohidratado foi resfriada desde a temperatura ambiente até 18 K no intervalo espectral de 40 a 3500  $\text{cm}^{-1}$ . Observou-se o surgimento de alguns modos internos, porém, como não evidenciou-se mudanças nos modos externos supomos que o material deva sofrer apenas uma mudança conformacional. Os experimentos de espectroscopia Raman a altas pressões foram realizados no intervalo de pressão entre 0,1 e 9,5 GPa, em um intervalo espectral de 50 a 3500  $\text{cm}^{-1}$ . Com o aumento da pressão percebe-se o desaparecimento de modos indicando uma transição de fase estrutural entre 0,4 e 0,8 GPa. Aumentando-se ainda mais a pressão observa-se o surgimento de três modos em torno da frequência de 50  $\text{cm}^{-1}$  no intervalo de pressão entre 2,6 e 3,2 GPa. Estas mudanças indicam uma segunda transição de fase estrutural da amostra de L-histidinato de níquel (II) monohidratado. O espectro obtido após a descompressão é idêntico aquele do início do experimento indicando reversibilidade da transição.

## Abstract

In this work bis(L-histidinate)nickel(II) Monohydrate crystals were obtained by slow evaporation method using 1 mol of  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 2 mols of L-histidine and NaOH. Reitveld refinement of X-ray data confirmed the structure. Raman modes obtained at ambient conditions of pressure and temperature were assigned by comparison with results on similar materials and by density functional theory DFT calculations. PED (potential energy distribution) is also present. Raman spectroscopy measurements were performed from room temperature up to  $150\text{ }^\circ\text{C}$  in the  $50\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$  spectral range. For temperatures higher than  $125\text{ }^\circ\text{C}$  the modes related with the water stretching disappeared as well as the lattice modes disappeared indicating a phase transition undergone by the crystal. DSC experiments support this assumption. By decreasing temperature up to  $18\text{ K}$  in the  $40\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$  spectral range it was observed modifications only in internal modes, so we believe that some conformational change has been occurred in the molecules of bis(L-histidinate)nickel(II) Monohydrate. High pressure experiments were performed from ambient pressure up to  $9,5\text{ GPa}$  in the  $50\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$  spectral range. Disappearance of modes between  $0,4$  and  $0,8\text{ GPa}$  was interpreted as evidences of a structural phase transition undergone by the crystal. A second set of modifications in the spectra indicates other phase transition experienced by the crystal between  $2,6$  and  $3,2\text{ GPa}$ . The spectrum obtained the realizing pressure points out to the irreversibility of the phase transitions.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática dos aminoácidos.....	1
Figura 2. Representação dos aminoácidos na forma neutra e zwitteriônica.....	2
Figura 3. Molécula do histidinato de zinco [5] em (a) do nitrato de prolina [5], e (b) estrutura da L-alanina oxalato [6].....	5
Figura 4. Amostra de L-histidinato.....	10
Figura 5. Espectrômetro, CCD e microscópio utilizado nos experimentos de espectroscopia Raman à temperatura ambiente.....	11
Figura 6. Espectrômetro FT-IR da Bruker utilizado no experimento de infravermelho na amostra de L-histidinato. ....	12
Figura 7. Célula de pressão Diamond Anvil Cell (MDAC) usada para variar a pressão nos experimentos do L-histidinato. ....	13
Figura 8. Célula de pressão Diamond Anvil Cell (MDAC) desmontada. ....	13
Figura 9. Representação esquemática da célula de pressão.....	14
Figura 10. Equipamento utilizado nos experimentos a altas temperaturas.....	14
Figura 11. Criostato utilizado nos experimentos de espectroscopia Raman em baixas temperaturas.....	15
Figura 12. Sistema de alto vácuo modelo E2M8 da Edwards Vacuum Ltda. ....	16
Figura 13. (a),(b) e (c) mostrando a molécula de L-histidinato e suas partes. ....	18
Figura 14. Camadas de moléculas de L-histidinato intercaladas por moléculas de água.....	19
Figura 15. Célula unitária do L-histidinato ....	19
Figura 16. Fragmento da estrutura com detalhe para algumas ligações.....	20
Figura 17. Difratoograma do L-histidinato após o refinamento Reitveld. ....	21
Figura 18. Sobreposição da molécula no cristal em azul com relação a molécula otimizada por cálculos de DFT.....	24
Figura 19 Molécula de L-histidinato com enumeração dos átomos.....	25
Figura 20. Espectro Raman do L-histidinato e as frequências calculadas escalonadas na região espectral entre 50 e 600 $\text{cm}^{-1}$ . ....	26
Figura 21. Espectro Raman e IR do L-histidinato bem como as frequências calculadas escalonadas na região espectral entre 600 e 1200 $\text{cm}^{-1}$ . ....	28
Figura 22. Espectros Raman e IR do L-histidinato bem como as frequências calculadas escalonadas na região espectral entre 1200 e 1750 $\text{cm}^{-1}$ . ....	29
Figura 23. Espectros Raman e IR do L-histidinato bem como as frequências calculadas escalonadas na região espectral entre 2800 e 3500 $\text{cm}^{-1}$ ....	31
Figura 24. Espectros Raman na região espectral entre 50 e 300 $\text{cm}^{-1}$ , para os diversos valores de temperaturas. ....	40
Figura 25. Gráfico do número de onda em função da temperatura no cristal de L-histidinato na região espectral entre 50 e 300 $\text{cm}^{-1}$ . ....	42
Figura 26. Espectros Raman na região espectral entre 300 e 600 $\text{cm}^{-1}$ , para diversos valores de temperaturas. ....	44
Figura 27 Gráfico do número de onda em função da temperatura no cristal de L-histidinato na região espectral entre 300 e 600 $\text{cm}^{-1}$ . ....	45
Figura 28. Espectros Raman na região espectral entre 600 e 1150 $\text{cm}^{-1}$ , para os diversos valores de temperatura.....	47

Figura 29. Gráfico do número de onda em função da temperatura no cristal de L-histidinato na região espectral entre 600 e 1150 $\text{cm}^{-1}$ . .....	48
Figura 30. Espectros Raman na região espectral entre 1150 e 1650 $\text{cm}^{-1}$ , para os diversos valores de temperatura. ....	50
Figura 31. Gráfico do número de onda em função da temperatura no cristal de L-histidinato na região espectral entre 1150 e 1650 $\text{cm}^{-1}$ . ....	51
Figura 32. Espectros Raman na região espectral entre 2800 e 3100 $\text{cm}^{-1}$ , para os diversos valores de temperatura. ....	52
Figura 33. Gráfico do número de onda em função da temperatura no cristal de L-histidinato na região espectral entre 2800 e 3100 $\text{cm}^{-1}$ . ....	53
Figura 34. Espectros Raman na região espectral entre 3100 e 3500 $\text{cm}^{-1}$ , para os diversos valores de temperatura. ....	55
Figura 35. Gráfico do número de onda em função da temperatura no cristal de L-histidinato na região espectral entre 3100 e 3500 $\text{cm}^{-1}$ . ....	56
Figura 36. Moléculas de L-histidina na forma pura em (a) e L-histidinato em (b). .....	61
Figura 37. Resultados dos experimentos de análise térmica nos cristais de L-histidinato. ....	62
Figura 38. Espectros Raman na região espectral entre 40 e 300 $\text{cm}^{-1}$ , para os diversos valores de temperatura. ....	65
Figura 39. Gráfico do ajuste linear das frequências dos modos do L-histidinato em função da temperatura na região espectral entre 40 e 300 $\text{cm}^{-1}$ . ....	66
Figura 40. Espectros Raman na região espectral entre 300 e 600 $\text{cm}^{-1}$ , para os diversos valores de temperatura. ....	68
Figura 41. Gráfico do ajuste linear das frequências dos modos do L-histidinato em função da temperatura na região espectral entre 300 e 600 $\text{cm}^{-1}$ . ....	69
Figuras 42. Espectros Raman do L-histidinato para vários valores de temperatura, (a) região espectral entre 600 e 850 $\text{cm}^{-1}$ e (b) região espectral entre 850 e 1200 $\text{cm}^{-1}$ . ....	71
Figuras 43. Gráfico dos ajustes lineares das frequências dos modos do L-histidinato em função da temperatura, (a) na região espectral entre 600 e 1200 $\text{cm}^{-1}$ e (b) na região espectral entre 600 e 1200 $\text{cm}^{-1}$ . ....	71
Figura 44. Espectros Raman do L-histidinato para vários valores de temperatura, (a) na região espectral entre 1200 e 1400 $\text{cm}^{-1}$ , (b) na região espectral entre 1400 e 1600 $\text{cm}^{-1}$ . ....	72
Figura 45. Gráficos dos ajustes lineares das frequências dos modos do L-histidinato em função da temperatura na região espectral entre 1200 e 1600 $\text{cm}^{-1}$ . ....	73
Figura 46. Espectros Raman do L-histidinato para vários valores de temperatura (a) na região espectral entre 2800 e 3100 $\text{cm}^{-1}$ e (b) na região espectral entre 3100 e 3500 $\text{cm}^{-1}$ . ....	74
Figura 47. Gráfico do ajuste linear das frequências dos modos do L-histidinato em função da temperatura na região espectral entre 2800 e 3500 $\text{cm}^{-1}$ . ....	75
Figura 48. (a) Espectros Raman (experimento 1) do L-histidinato para vários valores de pressão na região entre 50 e 300 $\text{cm}^{-1}$ obtidos no experimento 1. (b) Espectros Raman (experimento 2) do L-histidinato para vários valores de pressão na região entre 50 e 300 $\text{cm}^{-1}$ obtidos no experimento 2. ....	80

Figura 49. Gráfico do ajuste das frequências dos modos do L-histidinato em função da pressão na região espectral entre 50 e 300 $\text{cm}^{-1}$ . .....	81
Figura 50. Espectros Raman (experimento 1) do L-histidinato para vários valores de pressão na região entre 350 e 700 $\text{cm}^{-1}$ , espectros Raman (experimento 2) do L-histidinato para vários valores de pressão na região entre 350 e 700 $\text{cm}^{-1}$ .....	83
Figura 51. Gráfico do ajuste linear das frequências dos modos do L-histidinato em função da pressão na região espectral entre 350 e 700 $\text{cm}^{-1}$ .....	83
Figura 52. Espectros Raman (experimento 1) do L-histidinato para vários valores de pressão na região entre 3100 e 3350 $\text{cm}^{-1}$ , espectros Raman (experimento 2) do L-histidinato para vários valores de pressão na região entre 3100 e 3400 $\text{cm}^{-1}$ .....	85
Figura. 53 Gráfico do ajuste das frequências dos modos do L-histidinato em função da pressão na região espectral entre 3150 e 3350 $\text{cm}^{-1}$ . .....	85

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Lista dos vinte aminoácidos proteicos e suas abreviaturas e radicais respectivamente. ....	2
Tabela 2 Comprimento do valor médio das ligações de hidrogênio para alguns cristais de aminoácidos. ....	4
Tabela 3 Comprimento de algumas ligações de átomos de níquel com nitrogênios e oxigênios.....	17
Tabela 4. Valores calculados e experimentais das ligações e dos ângulos entre as ligações das unidades atômicas constituintes do L-histidinato. ....	23
Tabela 5 Valores experimentais e calculados das frequências Raman, do FT-IR, das atribuições calculadas pelo PED e ainda a classificação adotada para os modos vibracionais. Os números entre parentes indicam o percentual de contribuição para a vibração. ....	32
Tabela 6. Coeficientes dos ajustes lineares ( $\omega = \omega_0 + \alpha T$ ) para os modos Raman em função da temperatura do cristal de L-histidinato na região espectral entre 40 e 3500 $\text{cm}^{-1}$ .....	57
Tabela 7. Coeficientes dos ajustes lineares ( $\omega = \omega_0 + \alpha T$ ) e exponenciais referencia [59], para os modos Raman em função da temperatura do cristal de L-histidinato na região espectral entre 40 e 3500 $\text{cm}^{-1}$ . ....	76
Tabela 8 Coeficientes dos ajustes lineares ( $\omega = \omega_0 + \alpha p$ ) e quadráticos ( $\omega = \omega_0 + \beta p + \gamma p^2$ ), para os modos Raman em função da temperatura do cristal de L-histidinato na região espectral entre 50 e 3500 $\text{cm}^{-1}$ . ....	86

## Sumário

Capítulo 1 .....	1
Introdução .....	1
1.1 Histidina .....	6
1.2 Compostos de coordenação .....	8
Capítulo 2 .....	10
Procedimentos Experimentais .....	10
2.1 Amostra de L-histidinato .....	10
2.2 Medidas de espectroscopia Raman à temperatura ambiente.....	10
2.3 Espectroscopia FT-IR à temperatura ambiente.....	11
2.4 Medidas de espectroscopia Raman em função da pressão hidrostática.....	12
2.5 Medidas de espectroscopia Raman a altas temperaturas .....	14
2.6 Medidas de espectroscopia Raman a baixas temperaturas .....	15
Capítulo 3 .....	17
L-histidinato em Condições Ambientais de Temperatura e Pressão .....	17
3.1 A estrutura do L-histidinato .....	17
3.2 Conclusões .....	21
Capítulo 4 .....	22
Classificação dos Modos Raman e IR .....	22
4.1 Classificação dos modos vibracionais do L-histidinato.....	22
4.2 Conclusões .....	37
Capítulo 5 .....	38
Estudos a altas temperaturas.....	38
5.1 Propriedades vibracionais do L-histidinato a altas temperaturas.....	38
5.2 Região de 50 a 300 cm <sup>-1</sup> .....	38
5.3 Região de 300 a 600 cm <sup>-1</sup> .....	42
5.4 Região de 600 a 1150 cm <sup>-1</sup> .....	46
5.5 Região de 1150 a 1650 cm <sup>-1</sup> .....	48
5.6 Região de 2850 a 3000 cm <sup>-1</sup> .....	51
5.7 Região de 3100 a 3500 cm <sup>-1</sup> .....	53
5.8 Discussões sobre as transições.....	59
5.9 Análise Térmica .....	62
5.10 Conclusões .....	63

Capítulo 6 .....	64
Estudos em baixas temperaturas.....	64
6.1 Região entre 40 e 300 $\text{cm}^{-1}$ .....	64
6.2 Região entre 300 e 600 $\text{cm}^{-1}$ .....	67
6.3 Região entre 600 e 1200 $\text{cm}^{-1}$ .....	70
6.4 Região entre 1200 e 1600 $\text{cm}^{-1}$ .....	72
6.5 Região entre 2800 e 3500 $\text{cm}^{-1}$ .....	73
6.6 Conclusões .....	78
Capítulo 7 .....	79
Estudos em Função da Pressão .....	79
7.1 Região espectral entre 50 e 300 $\text{cm}^{-1}$ .....	79
7.2 Região espectral entre 340 e 700 $\text{cm}^{-1}$ .....	82
7.3 Região espectral entre 3100 a 3350 $\text{cm}^{-1}$ .....	84
7.4 Conclusões .....	87
Capítulo 8 .....	88
Conclusões e Perspectivas .....	88
Referências .....	90

# Capítulo 1

## Introdução

O significado da palavra proteína é de origem grega e significa “primeira importância”. As proteínas são macromoléculas e possuem grande relevância na estrutura celular, chegando a representar metade de sua massa, sendo formadas por enormes cadeias de aminoácidos que podem variar entre 50 a vários milhares [1].

Os aminoácidos, como é sugerido pelo nome, apresentam uma função amina primária e uma função ácida e são os constituintes básicos das proteínas. São compostos orgânicos formados por um carbono alfa ( $C_\alpha$ ), ligado a um hidrogênio (H), a um grupo carboxílico (COOH), a um grupo amina ( $NH_2$ ), e a um grupo químico chamado radical R, ou cadeia lateral que pode variar, diferenciando assim os diversos tipos de aminoácidos, como mostra a Figura 1. No estado sólido o hidrogênio do grupo carboxílico migra para o grupo amina, fazendo com que esse aminoácido adquira a forma de íon bipolar ou *zwitterion*, como mostra a Figura 2.

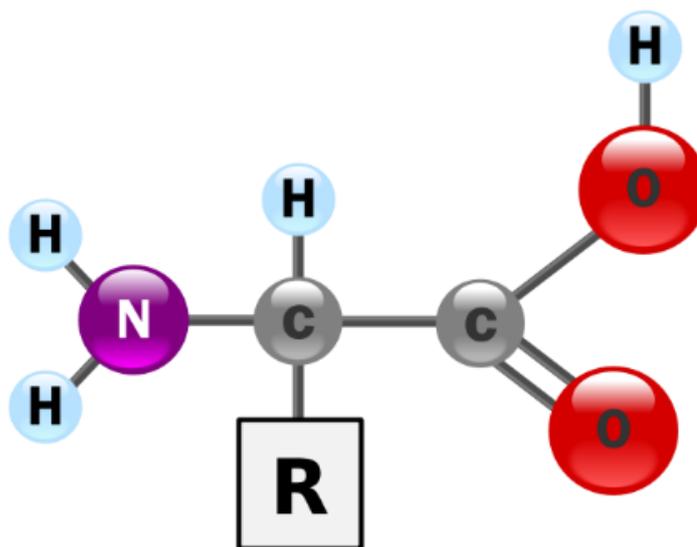


Figura 1. Representação esquemática dos aminoácidos.

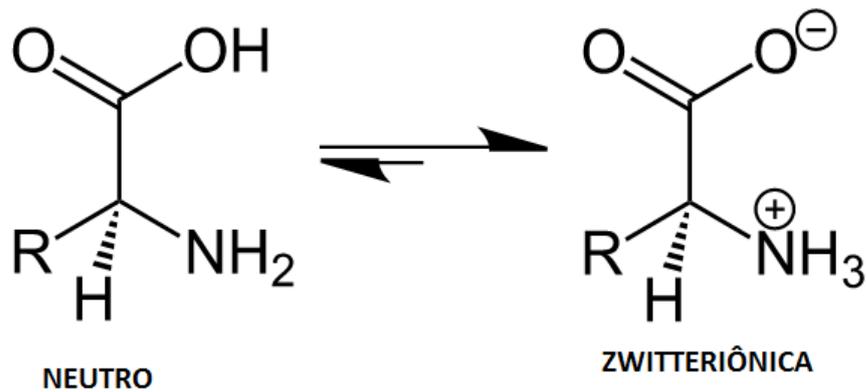


Figura 2. Representação dos aminoácidos na forma neutra e zwitteriônica.

Quanto à capacidade de síntese por parte do organismo, os aminoácidos podem ser classificados como: (i) essenciais, aqueles que não são produzidos pelo organismo logo devem ser ingeridos, e (ii) não essenciais, aqueles que são obtidos por meio dos aminoácidos essenciais através de reações químicas. São em número de vinte os aminoácidos proteicos como mostra a Tabela 1.

Tabela 1. Lista dos vinte aminoácidos proteicos e suas abreviaturas e radicais respectivamente.

Denominação	Abreviatura	Radical
Alanina	ALA	CH <sub>3</sub>
Arginina	ARG	NH <sub>2</sub> C(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>
Asparagina	ASN	NH <sub>3</sub> CO(CH <sub>2</sub> )
Ácido Aspártico	ASP	COOH(CH <sub>2</sub> )
Cisteína	CYS	SH(CH <sub>2</sub> )
Glutamina	GLN	NH <sub>2</sub> CO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
Ácido Glutâmico	GLU	COOH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
Glicina	GLY	H
Histidina	HIS	(C <sub>3</sub> N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )CH <sub>2</sub>
Isoleucina	ILEU	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH
Leucina	LEU	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH(CH <sub>2</sub> )
Lisina	LYS	NH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>

Tabela 1. Lista dos vinte aminoácidos proteicos e suas abreviaturas e radicais respectivamente.

<b>Denominação</b>	<b>Abreviatura</b>	<b>Radical</b>
Metionina	MET	$\text{CH}_3\text{S}(\text{CH}_2)$
Fenilalanina	PHE	$(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2$
Prolina	PRO	$3\text{CH}_2$
Serina	SER	$\text{OH}(\text{CH}_2)$
Treonina	THR	$\text{CH}_3(\text{OH})\text{CH}$
Triptófano	TRY	$(\text{C}_6\text{H}_4)\text{HNC}_2\text{HCH}_2$
Tirosina	TYR	$(\text{OHC}_6\text{H}_4)\text{CH}_2$
Valina	VAL	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$

Com exceção da glicina, que é opticamente inativa, todos os aminoácidos apresentam quiralidade, ou seja, aminoácidos na forma L giram o plano de polarização da luz à esquerda, por outro lado os aminoácidos na forma D giram o plano de polarização da luz à direita. É importante destacar que apenas os aminoácidos da forma L participam da construção das proteínas.

Dentre as propriedades físicas e químicas dos aminoácidos, cita-se seu elevado ponto de fusão, quando comparado a outros orgânicos, e ainda sua insolubilidade, de forma geral, em solventes orgânicos. Outro aspecto importante é a presença de anéis aromáticos em aminoácidos como histidina, fenilalanina e tirosina que apresentam baixa reatividade. Hoje sabe-se que a baixa reatividade desses aminoácidos é devido ao efeito de ressonância e à existência de uma corrente circulante no anel gerada pelos elétrons  $\pi$ .

A estabilidade dos cristais moleculares dá-se por meio de interações de natureza essencialmente elétrica, em que as ligações responsáveis por essa estabilidade são covalentes e iônicas. Podemos ainda ressaltar as interações do tipo forças de van der Waals e as ligações de hidrogênio que desempenham um importante papel no processo de empacotamento das moléculas na célula unitária. A ligação de hidrogênio pode ser representada por  $X - H \dots Y$ , em que a ligação entre o átomo X e o hidrogênio seria uma ligação covalente. Já a ligação entre o hidrogênio e o átomo Y, seria a ligação de hidrogênio propriamente dita.

Em termos de energia de ligação, as ligações de hidrogênio apresentam valores entre 2 e 10 Kcal/mol, o que são bem menores que os valores de energia das ligações covalentes, cuja variação ocorre entre 50 a 100 Kcal/mol [2]. Mesmo apresentando um valor de energia bem menor que a energia de ligação covalente, a ligação de hidrogênio apresenta um papel relevante na estabilidade dos cristais orgânicos. Estudos de difração de raios-x e nêutrons mostraram que o comprimento das ligações de hidrogênio são muito sensíveis às mudanças nos grupos doadores e receptores [3]. A Tabela 2 mostra os comprimentos das ligações de hidrogênio para alguns cristais orgânicos.

Tabela 2 Comprimento do valor médio das ligações de hidrogênio para alguns cristais de aminoácidos.

<b>Distribuição</b>	<b>Valor Médio</b>
$r(\text{H}\dots\text{O})$ , todas as LH	1,921(4)Å
$r(\text{H}\dots\text{O})$ , intermolecular	1,913(4) Å
$r(\text{H}\dots\text{O})$ , intramolecular	1,988(13) Å
$r(\text{N} - \text{O})$ , todas as LH	2,878(3) Å
$r(\text{N} - \text{O})$ , intermolecular	2,892(3) Å
$r(\text{N} - \text{O})$ , intramolecular	2,722(12) Å
$\alpha(-\text{H} \dots \text{O})$ , todas as LH	158,3(4) <sup>0</sup>
$\alpha(-\text{H} \dots \text{O})$ , intermolecular	161,2(3) <sup>0</sup>
$\alpha(-\text{H} \dots \text{O})$ , intramolecular	132,5(15) <sup>0</sup>

Realmente os aminoácidos apresentam uma enorme versatilidade, pois, podem se combinar com diversos elementos químicos e moléculas e formar diferentes compostos. Como exemplo, pode-se citar a própria histidina que ao se ligar ao zinco forma o L-histidinato de zinco ( Figura 3) que cristaliza-se em um sistema tetragonal de grupo espacial ( $P4_12_12$ ) [4]. Também é favorável a cristalização dos aminoácidos em meio ácido. A partir de uma solução com razão estequiométrica de 2:1 entre L-prolina e ácido nítrico, respectivamente obteve-se o nitrato de prolina [5] que cristaliza-se no sistema cristalino  $P2_12_12_1$ . Além de formarem dipeptídeo, os aminoácidos podem combinar-se

com moléculas orgânicas como o ácido oxálico, como exemplo cita-se a L-alanina oxalato [6]. A Figura 03 mostra alguns complexos de aminoácidos complexados.

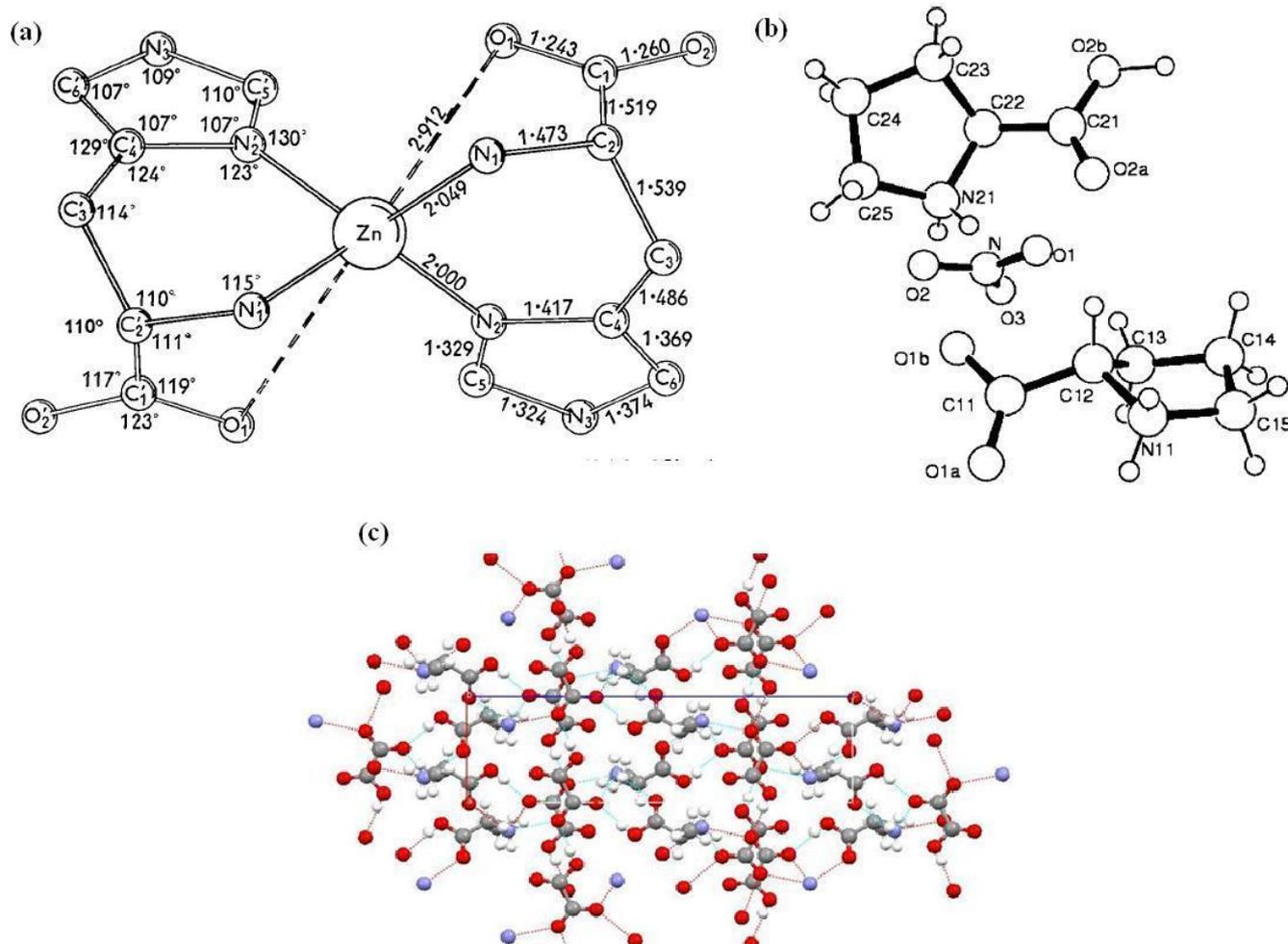


Figura 3. Molécula do histidinato de zinco [5] em (a) do nitrato de prolina [5], e (b) estrutura da L-alanina oxalato [6].

O aminoácido metionina é um outro exemplo bem interessante de como as três formas podem se comportar de maneira bem diferente. Estudos de espectroscopia Raman na L-metionina em função da pressão mostraram uma transição de fase estrutural em 2,3 GPa relacionada ao enxofre presente na estrutura, uma vez que modos de estiramento da ligação CS são muito afetados neste valor de pressão [7]. O conformero D já se apresenta diferente mesmo em condições normais de pressão e temperatura. Embora as duas formas pertençam ao mesmo grupo espacial (sistema monoclinico -  $C_2^2$ ) a L-metionina tem quatro moléculas por célula unitária enquanto a D-metionina tem oito. O mesmo estudo

feito na D-metionina [8] também identificou uma transição de fase relacionada com o enxofre da estrutura, mas apenas em 2,6 GPa e além disso uma transição anterior, em 1,6 GPa, que não foi verificada na forma L. Já a forma racêmica apresenta uma transição em 1,5 GPa, mas não foram observadas modificações nos modos de estiramento CS, indicando que neste material a fase de alta pressão tem uma conformação molecular bem diferente das duas primeiras [9].

Os aminoácidos podem ainda unir-se uns aos outros formando peptídeos que também tem atraído a atenção de vários grupos de pesquisa. Pode-se citar o caso do dipeptídeo Ala-Ala que de acordo com a referência [10], sofre uma transição de fase estrutural no intervalo de temperatura entre 80 e 60 K diferentemente do que ocorre com a alanina pura que não apresenta transição a baixas temperaturas. Existem ainda muitos outros exemplos de compostos formados por aminoácidos com outras espécies químicas.

## 1.1 Histidina

A L-histidina ( $C_6H_9N_3O_2$ ) é um dos 20 aminoácidos proteicos e foi descoberta em 1896 por Albrecht Kossel. Ela é um aminoácido essencial, logo não é produzida pelo organismo, assim deve ser obtida mediante a ingestão de alimentos como por exemplo carnes. Pode ser classificada como um aminoácido polar carregado positivamente, pois o anel imidazol é protonado. Do ponto de vista bioquímico, a histidina pode ser usada no tratamento de doenças alérgicas, artrites e pode ainda ajudar a curar a anemia, pois participa da produção dos glóbulos brancos e vermelhos [11]. Outra função específica da histidina seria o fato de, ao se descarboxilizar, ela passa a ser histamina, que é um agente responsável pela dilatação dos vasos capilares [11].

De forma geral, um material muda sua estrutura quando submetido a condições extremas de temperatura e de pressão. Quando não se verificam mudanças na estrutura da matéria, podemos concluir que a matéria mantém-se estável mediante as condições do experimento no qual ela foi submetida. Dentre os possíveis resultados obtidos nesses experimentos, obtém-se transições de fase ou até amorfizações, que correspondem à perda da ordem de longo alcance da rede cristalina [12].

Com o objetivo de entender o comportamento das propriedades estruturais da L-histidina, realizou-se experimentos de espectroscopia Raman sob condições extremas de

temperatura e pressão. Quando submetida a baixas temperaturas, a análise dos espectros Raman da L-histidina revelou uma transição de fase conformacional em aproximadamente 165 K, associada a descontinuidades nas bandas do  $NH_3^+$  e do  $CO_2^-$  [13]. Medidas de DSC confirmaram essa transição [13]. Através da histidina, foi possível sintetizar a L-histidina hidrocloreídrica monohidratada LHICL, que também apresenta transição de fase no intervalo de temperatura 140 a 110 K [14]. Contudo, outros aminoácidos também podem sofrer transição de fase em experimentos de baixa temperatura. Como exemplos, tem-se a transição de fase sofrida pela taurina em aproximadamente 251 K [15]. Já o mesmo não foi observado na taurina deuterada que foi submetida baixas temperaturas e os resultados não indicam transição de fase [16].

Com relação à variável pressão, podemos dizer que suas aplicações varrem um vasto campo de atuação, como por exemplo, química, biologia, geofísica, engenharia de materiais e indústria farmacêutica. Do ponto de vista da física do estado sólido, experimentos de espectroscopia Raman, a pressão de até 7,1 GPa, realizados na amostra de L-histidina, indicam que a estrutura permanece estável [11]. O mesmo não se pode dizer da LHICL que no intervalo de pressão entre 2,7 e 3,1 GPa sofre uma transição de fase reversível, tendo como consequência mudanças nos modos vibracionais relacionados à região dos modos externos [17]. Na verdade, muitos outros aminoácidos sofrem transição de fase quando submetidos a condições extremas de temperatura e de pressão. Essas transições provocam mudanças na estrutura desses aminoácidos, de forma a mudar também suas propriedades físicas e químicas. É o caso da L-treonina, que sofrem transição de fase em valores de pressão muito próximos [18,19]. Já a L-asparagina monohidratada (LAM), sofre 3 transições de fase em um intervalo de pressão de 0,0 a 1,3 GPa [20].

Ainda de acordo com a literatura, existe o caso da L-glutamina que sofre uma transição de fase reversível no intervalo de pressão entre 3,0 e 3,5 GPa devido a uma série de modificações em seus espectros na região dos modos da rede [21]. De acordo com a literatura à L valina e à L- valina deuterada, sofrem transição de fase estrutural em valores de pressões inferiores a 5 GPa [22,23]. Porém, nem todos os aminoácidos mantêm-se instáveis quando submetidos a condições extremas. Além da L-histidina citada anteriormente, o ácido DL- aspártico também mantém-se estável quando submetido a temperaturas de até 433 K [24].

Essa questão da estabilidade também pode variar em um mesmo material dependendo da fase em que ele se encontra. Vejamos o caso da  $\alpha$ -glicina que permanece estável quando submetida a pressões de até 23 GPa [25]. O mesmo não ocorre com as fases  $\beta$  e  $\gamma$  da glicina que sofrem transições de fase quando submetidas a pressões da ordem de 0,76 e 2,7 GPa [26,27]. Por fim, podemos citar a taurina, que apresenta uma transição de fase em torno de 0,7 GPa [28]. Esses resultados compõem uma pequena amostra da vasta literatura científica no tema dos aminoácidos cristalinos em condições de altas pressões.

## 1.2 Compostos de coordenação

Os compostos de coordenação são formados por um átomo ou íon metálico central rodeado por um grupo de íons ou moléculas. A carga elétrica desses compostos depende da carga do átomo central e dos íons e moléculas que o cercam. Os compostos de coordenação são comumente formados por metais de transição, o que não significa que outros metais não possam formar tais compostos. As moléculas ou íons que envolvem o íon metálico recebem o nome de ligantes que geralmente são ânions ou moléculas polares. O fato de os metais de transição terem orbitais de valência livres os tornam ácidos de Lewis. Como os ligantes apresentam pares de elétrons não compartilhados, os metais podem agir como base de Lewis. Dessa forma, a união entre um íon metálico e um ligante pode ser entendida como fruto do compartilhamento do par de elétrons isolado do ligante. Quando o complexo é formado, os ligantes ficam coordenados pelo metal [29].

Já os íons metálicos desempenham um importante papel em diversos processos biológicos. A função bioquímica dos metais nesses processos constitui um assunto de fundamental importância. A maioria dos cátions metálicos presentes nos organismos vivos interage com as proteínas, assim, o entendimento dos sítios de ligação dos compostos formados por metal-proteína tem despertado o interesse de muitos grupos de pesquisa. Muitos trabalhos têm tentado explicar as interações dos metais de transição com as proteínas. Esse conhecimento pode contribuir com o entendimento de algumas doenças degenerativas, como, por exemplo, o mal de Parkinson, Alzheimer ou Creutzfeldt-Jacob.

Metais como cobre, zinco e níquel podem ser transportados pelo corpo através de ligações com a L-histidina, o que é fundamental para uma rápida eliminação do excesso desses metais [30]. O níquel apresenta grande afinidade para formar complexos de

coordenação com o grupo amina, com o grupo carboxílico e com o nitrogênio do anel imidazol. Devido à presença do anel imidazol, a L-histidina apresenta uma grande afinidade com íons de Ni(II), e o conhecimento da estrutura desses complexos é de fundamental importância para o entendimento das interações metal-proteína.

A L-histidina apresenta três locais de coordenação e atua como ligante monodentado, bidentado ou tridentado. O tipo de coordenação pode ser determinada por vários fatores, sendo o mais importante a proporção metal-ligante que determina a estequiometria do complexo e o pH da solução, isso porque temos mudanças no grau de protonação dos átomos de coordenação. Como exemplo desses complexos, existe o de níquel com DL-histidina monohidratada que possui estrutura ortorrômbica, enquanto que o L-histidinato de Ni(II) monohidratado cristaliza-se na estrutura monoclinica e grupo especial  $C_2^2$  [31]. Embora existam muitos trabalhos relacionados a complexos metálicos formados por aminoácidos, poucos utilizam a técnica de espectroscopia na obtenção de seus resultados e, até o momento, não encontramos nenhum estudo em função da temperatura ou pressão no L-histidinato de Ni(II) monohidratado, o que incentivou a realizar esses experimentos.

Neste trabalho são apresentados os resultados de espectroscopia Raman aplicada ao L-histidinato de níquel (II) monohidratado em experimentos independentes a baixas e altas temperaturas e a altas pressões. Uma análise por cálculos de teoria funcional de densidade com distribuição de energia potencial fornece uma classificação dos modos de vibração do material, permitindo assim um melhor entendimento do que ocorre com o cristal do L-histidinato de Ni(II) monohidratado que daqui por diante será citado apenas como L-histidinato.

## Capítulo 2

### Procedimentos Experimentais

#### 2.1 Amostra de L-histidinato

A amostra de L-histidinato foi obtida mediante a técnica de evaporação lenta do solvente. Uma solução aquosa e saturada contendo 1 mol de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 2 mols de L-histidina e ainda NaOH, adicionado para manter o pH da solução em torno de 9, em uma temperatura controlada de 303K gerou, após 12 dias, os cristais de L-histidinato como mostra a Figura 4. Os maiores cristais de L-histidinato apresentam a cor violeta e dimensões de 6 mm ([100] plano) $\times$ (3mm) $\times$ (2 mm). Na Figura 4 vê-se uma amostra deste cristal que foi usado nos experimentos a altas temperaturas.



Figura 4. Amostra de L-histidinato.

#### 2.2 Medidas de espectroscopia Raman à temperatura ambiente

Os espectros Raman à temperatura ambiente foram obtidos em um intervalo espectral de 40 a  $3500 \text{ cm}^{-1}$ . Os mesmos são oriundos de um sistema micro-Raman disposto na geometria de retroespalhamento composto por um espectrômetro triplo T64000 da Jobin Ivon, resolução de  $2 \text{ cm}^{-1}$ , equipado com um detector CCD (Charge-Coupled Device) resfriado a nitrogênio líquido. A visualização da superfície da amostra deu-se mediante uso de um microscópio da marca Olympus, com câmera de vídeo acoplada. A lente usada no microscópio tem distância focal ( $f_D=20,5 \text{ mm}$ ) com abertura numérica ( $NA = 0,35$ ). Um laser de argônio (Coherent modelo 70c) emitindo na linha de  $514,5 \text{ nm}$  foi utilizado como fonte de excitação. A Figura 5 mostra o espectrômetro

T64000 bem como a CCD e o microscópio utilizado nos experimentos de espectroscopia Raman à temperatura ambiente.



Figura 5. Espectrômetro, CCD e microscópio utilizado nos experimentos de espectroscopia Raman à temperatura ambiente.

### **2.3 Espectroscopia FT-IR à temperatura ambiente**

Os experimentos FT-IR à temperatura ambiente foram realizados no intervalo espectral compreendido entre  $600$  e  $4000\text{ cm}^{-1}$ , usando um espectrômetro FT-IR da Bruker Vertex 70 de resolução  $4\text{ cm}^{-1}$ . A técnica utilizada no experimento de FT-IR foi a reflectância total atenuada (ATR) na qual a amostra não precisa ser macerada como é o caso do método do KBr. A Figura 6 mostra o espectrômetro FT-IR utilizado nos experimentos de infravermelho na amostra de L-histidinato.



Figura 6. Espectrômetro FT-IR da Bruker utilizado no experimento de infravermelho na amostra de L-histidinato.

## 2.4 Medidas de espectroscopia Raman em função da pressão hidrostática

A pressão pode assumir valores desde aproximadamente  $10^{-32}$  atmosferas, pressão no vácuo intergaláctico, até  $10^{30}$  atmosferas que é a pressão no interior de uma estrela de nêutrons [32]. Entende-se que um sistema está submetido a altas pressões quando apresentar uma pressão superior a 1 GPa que corresponde a aproximadamente 10.000 atmosferas, ou seja, 10 vezes maior que a pressão máxima aferida no fundo do oceano Pacífico [33]. Os espectros Raman a altas pressões hidrostáticas foram obtidos por meio do sistema descrito na seção 2.2. A variação da pressão deu-se com uso de uma célula de pressão *Diamond Anvil Cell* do tipo membrana (MDAC) [32]. A Figura 7 mostra a célula de pressão e a Figura 8 apresenta a mesma célula desmontada em suas partes.

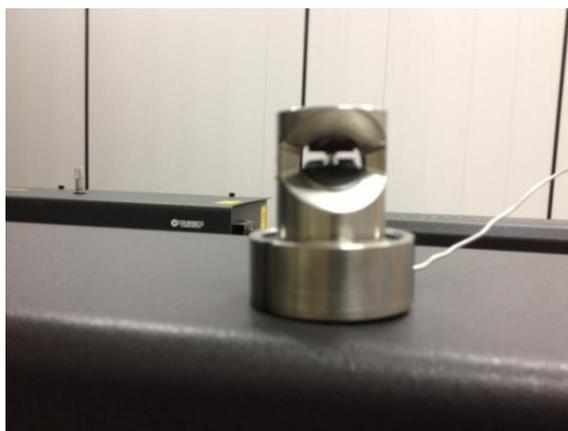


Figura 7. Célula de pressão Diamond Anvil Cell (MDAC) usada para variar a pressão nos experimentos do L-histidinato.



Figura 8. Célula de pressão Diamond Anvil Cell (MDAC) desmontada.

O óleo mineral (Nujol) foi utilizado como meio compressor, pois além de não interagir com a amostra, esse óleo manteve-se hidrostático em todo o intervalo de pressão que variou de 0,1 a 7,4 GPa. Os valores de pressão foram aferidos acompanhando o deslocamento das linhas de luminescência  $R_1$  e  $R_2$  do rubi ( $Al_2O_3 : Cr^{3+}$ ). Isso é possível pelo fato de as energias destas linhas variarem linearmente com a pressão [32]. A pressão, em GPa, no interior da célula é calculada pela equação (1),

$$P(\omega) = \frac{\omega_{Ri} - \omega_{Ri}^0}{7,535} \quad (1)$$

sendo  $\omega_{Ri}^0$  é o número de onda, em medidas de ( $\text{cm}^{-1}$ ), da linha  $R_1$  ou  $R_2$  a pressão ambiente, e  $\omega_{Ri}$  é o número de onda da respectiva linha em uma pressão  $P_i$  qualquer. A Figura 9 mostra uma representação esquemática do funcionamento da célula de pressão.

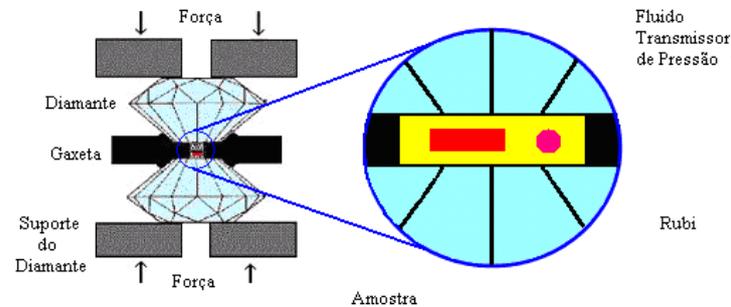


Figura 9. Representação esquemática da célula de pressão.

## 2.5 Medidas de espectroscopia Raman a altas temperaturas

Os experimentos de espectroscopia Raman a altas temperaturas foram realizados utilizando o mesmo aparato experimental descrito na seção 2.2. Porém, para provocar a variação na temperatura foi necessário acoplar ao sistema um forno resistivo resfriado a água, com um controlador de temperatura do tipo termopar S (Platina/Ródio-Platina) e um controlador modelo HW4200 da Coel Controles Elétricos Ltda. A Figura 10 mostra o forno utilizado para variar a temperatura nas medidas de espectroscopia Raman.



Figura 10. Equipamento utilizado nos experimentos a altas temperaturas.

## 2.6 Medidas de espectroscopia Raman a baixas temperaturas

Os espectros Raman a baixas temperaturas foram obtidos a partir do espectrômetro descrito na seção 2.2. Para variar a temperatura foi utilizado um criostato modelo DE202S da Air Products and Chemicals Inc. acoplado um sistema de alto vácuo modelo E2M8 da Edwards Vacuum Ltda, como mostram a Figura 11 e a Figura 12 respectivamente. O criostato foi refrigerado utilizando um sistema de ciclo fechado a hélio da Air Products and Chemicals Inc. modelo 0-10000 HR, que bombeia este gás para a ponta do dedo frio onde é colocada a amostra. Os experimentos no cristal de L-histidinato foram realizados baixando a temperatura desde a temperatura ambiente 295 K até a temperatura de 18 K. O controle da temperatura foi feito por um controlador de temperatura da Lakeshore 330 com precisão de  $\pm 0,1$  K.

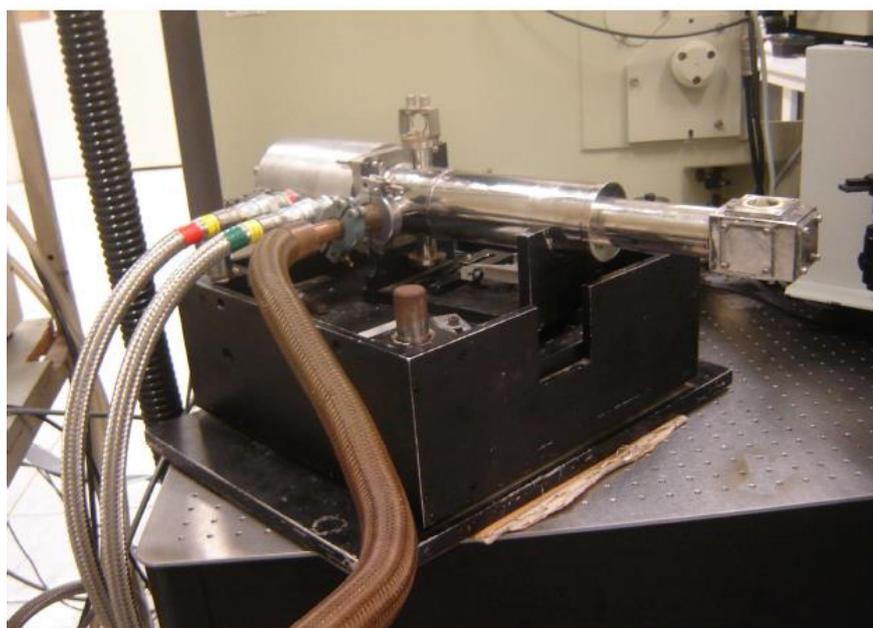


Figura 11. Criostato utilizado nos experimentos de espectroscopia Raman em baixas temperaturas.



Figura 12. Sistema de alto vácuo modelo E2M8 da Edwards Vacuum Ltda.

## Capítulo 3

### L-histidinato em Condições Ambientais de Temperatura e Pressão

#### 3.1 A estrutura do L-histidinato

De acordo com a referência [31], o L-histidinato, de fórmula química  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , apresenta à temperatura ambiente estrutura monoclinica e grupo espacial  $\text{P2}_1(\text{C}_2^2)$ , com quatro moléculas ( $Z=4$ ) por célula unitária de volume  $1534,9 \text{ \AA}^3$  e parâmetros de rede  $a= 29,406(4) \text{ \AA}$ ,  $b= 8,2675(9) \text{ \AA}$ ,  $c= 6,3136(6) \text{ \AA}$  e  $\beta = 90,01(1)$ .

Detalhando um pouco mais a estrutura do L-histidinato pode-se ver na Figura 13(a) que os ângulos formados pelas ligações C4C3C1 e C8C9C10 nas moléculas de histidina ligadas ao níquel são ligeiramente diferentes. Quanto aos anéis imidazol pode-se citar que os ângulos internos apresentam valores bem próximos porém, os átomos de nitrogênio que não estão ligados ao níquel ligam-se ao oxigênio da molécula de água e também ao oxigênio do grupo carboxílico. Quanto aos oxigênios dos grupos carboxílicos que não estão ligados ao níquel, observa-se que um deles está ligado a dois nitrogênios e o outro está ligado ao oxigênio da molécula de água. Na Figura 13(b) pode-se ver que o átomo de níquel apresenta coordenação octaédrica distorcida pois o ângulo formado pela ligação O3NiN5 é diferente do ângulo formado pela ligação O1NiN2. Veja que a Figura 13(c) mostra que o níquel forma quatro ligações com átomos de nitrogênio (N1, N2, N4 e N5) e duas com átomos de oxigênio (O1 e O3). As distâncias destas ligações estão listadas na Tabela 3.

Tabela 3 Comprimento de algumas ligações de átomos de níquel com nitrogênios e oxigênios

Átomos envolvidos nas ligações	Comprimento das ligações em $\text{Å}$
Ni-N1	2,080
Ni-N2	2,100
Ni-N4	2,090
Ni-N5	2,080
Ni-O1	2,130
Ni-O3	2,104

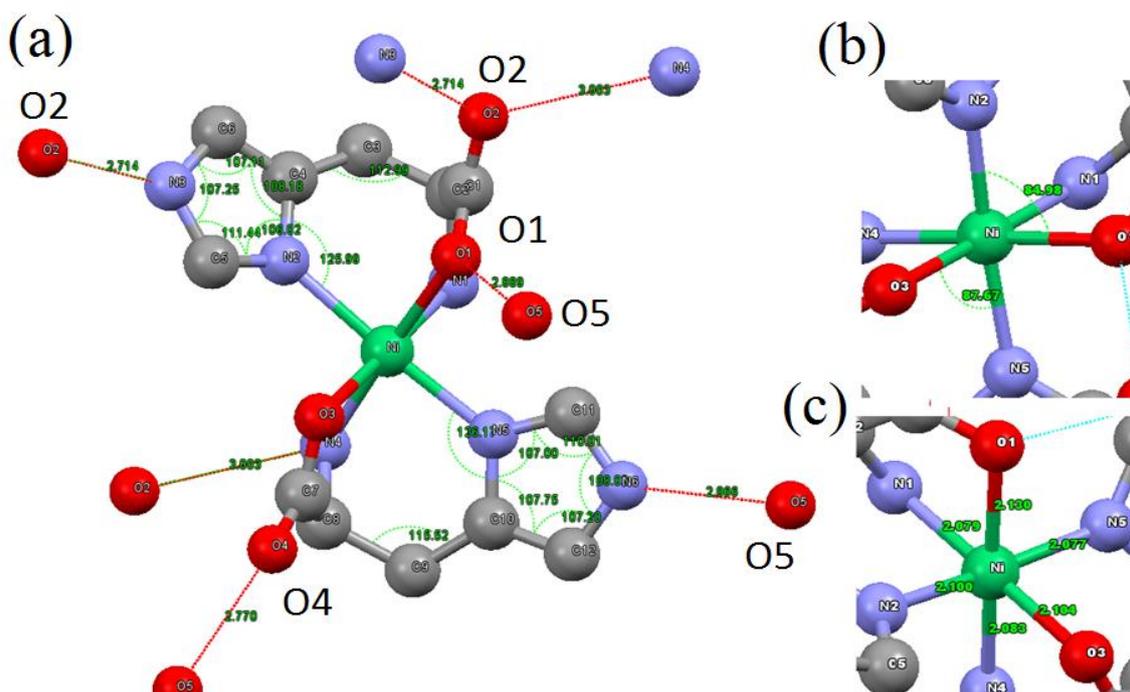


Figura 13. (a),(b) e (c) mostrando a molécula de L-histidinato e suas partes.

A estrutura do L-histidinato pode ser interpretada como camadas de moléculas intercaladas com moléculas de água ao longo do eixo b como mostrado na Figura 14, enquanto que a Figura 15 apresenta uma vista da célula unitária. É importante mencionar ainda que cada molécula forma sete ligações de hidrogênio sendo três com moléculas de H<sub>2</sub>O e quatro com moléculas de L-histidinato adjacentes. Cada molécula de água é compartilhada por três moléculas de L-histidinato sendo uma ligação com o nitrogênio do anel imidazol (O5-N6), uma com um dos oxigênios do grupo CO<sub>2</sub> (O5-O4) e uma outra com o outro oxigênio do grupo CO<sub>2</sub> (O5-O1), mas que também está ligado ao átomo de níquel cujos comprimentos das ligações são respectivamente 2,866 Å, 2,770 Å e 2,889 Å.

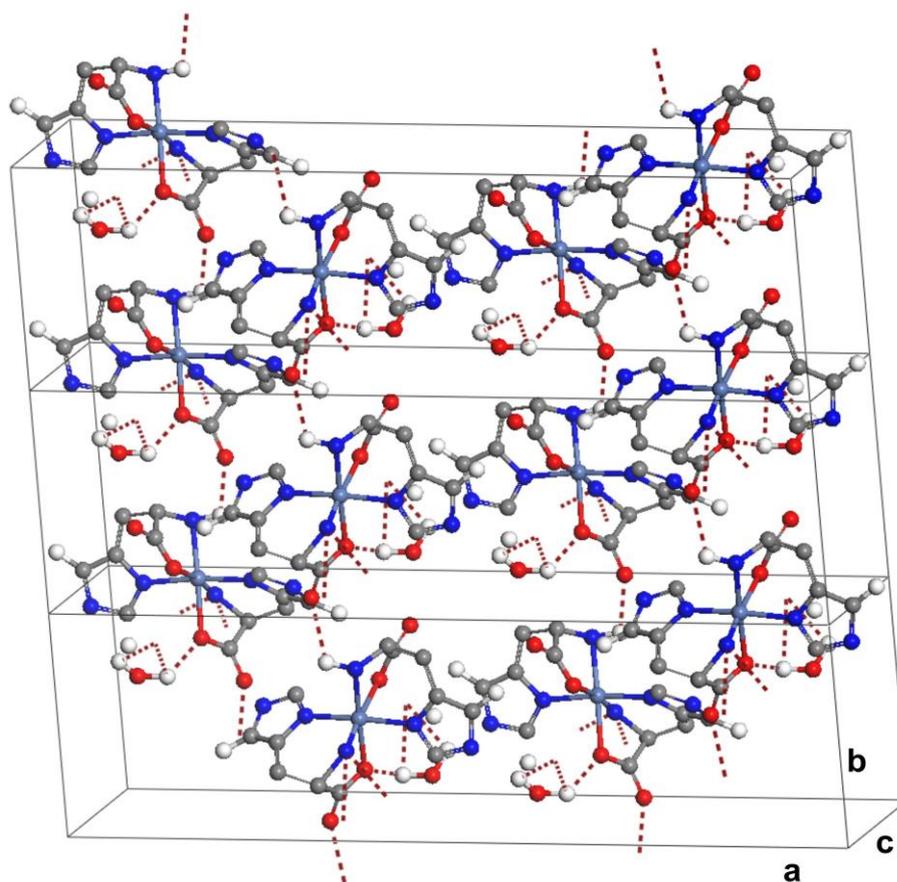


Figura 14. Camadas de moléculas de L-histidinato intercaladas por moléculas de água

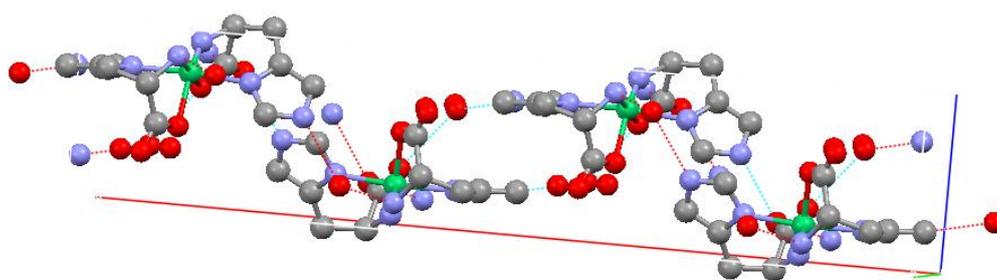


Figura 15. Célula unitária do L-histidinato

Outro aspecto interessante é que cada molécula faz ligações com os nitrogênios dos anéis sendo que um anel se liga ao oxigênio de outra molécula adjacente enquanto o outro se liga a uma água e estas distâncias são diferentes ( $N6-O5 = 2,866 \text{ \AA}$  e  $N3-O2 = 2,714 \text{ \AA}$ ). A Figura 16 mostra um fragmento da estrutura com detalhe para algumas ligações.

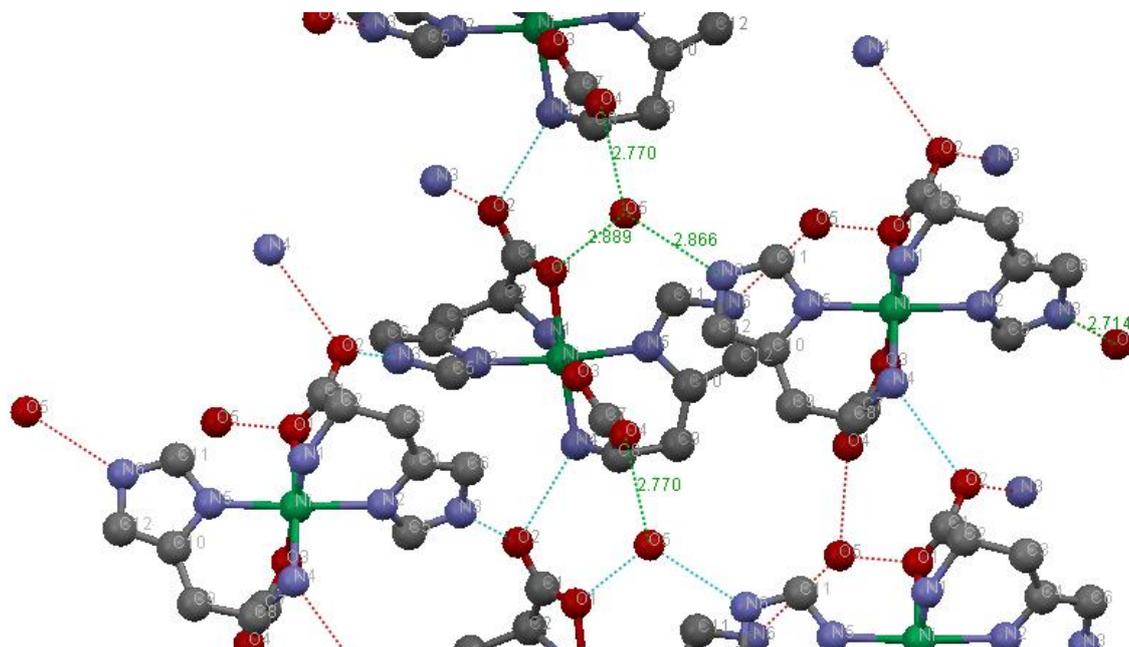


Figura 16. Fragmento da estrutura com detalhe para algumas ligações

Um dos aspectos de fundamental importância no estudo de materiais diz respeito à confirmação da estrutura do material a ser estudado. Uma teoria muito utilizada na determinação da estrutura é a técnica de difração de raios X. Essa técnica consiste fundamentalmente na obtenção do difratograma do material a ser estudado. Após essa etapa, o próximo passo a ser realizado é o refinamento do difratograma, que deve estar de acordo com um outro difratograma de referência existente na literatura. A estrutura do L-histidinato foi confirmada por refinamento Reitveld com índice de confiança de 12,7%, como mostra a Figura 17.

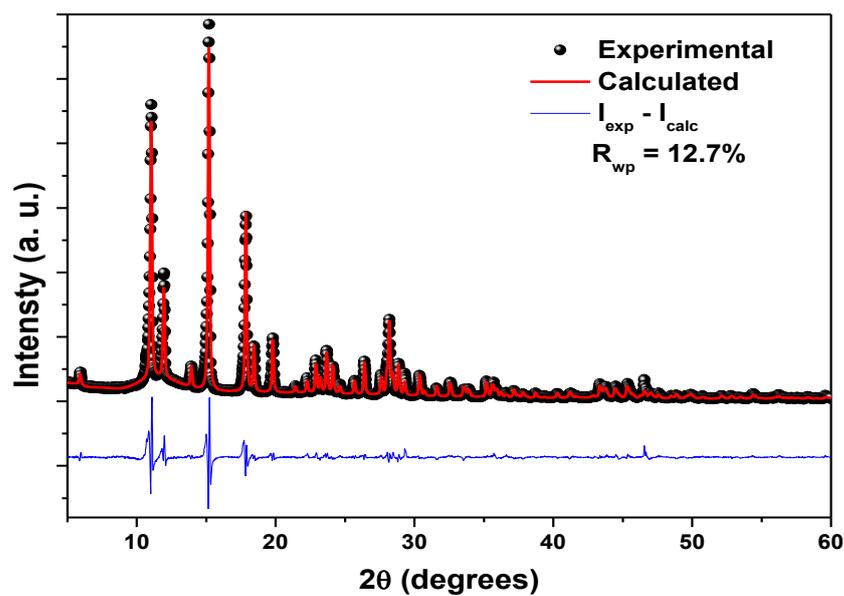


Figura 17. Difratoograma do L-histidinato após o refinamento Reitveld.

### 3.2 Conclusões

Cristais de L-histidinato foram obtidos pelo método de evaporação lenta do solvente. O difratograma do pó do cristal foi refinado pelo método de Reitveld confirmando a estrutura do cristal de L-histidinato que possui estrutura monoclinica com quatro moléculas por célula unitária e grupo espacial  $P2_1(C_2^2)$ .

## Capítulo 4

### Classificação dos Modos Raman e IR

#### 4.1 Classificação dos modos vibracionais do L-histidinato

Medidas de FT-IR e espectroscopia Raman realizados à temperatura ambiente no L-histidinato foram utilizadas para a obtenção de seus modos vibracionais. A classificação dos modos vibracionais do L-histidinato foi realizada por comparação com outros materiais e cálculos de DFT que otimizaram a estrutura da molécula e ainda forneceram as atribuições das frequências vibracionais por meio do *Potential Energy Distribution* (PED). Como vários modos estão presentes nos espectros Raman e de infravermelho de outros materiais similares sua classificação será realizada também por meio de informação da literatura. Enfatizamos que em alguns casos preferimos nos basear nas atribuições de algumas referências ao invés de usar a classificação sugerida pelo PED.

Os valores dos parâmetros estruturais calculados e experimentais também apresentam uma boa concordância como é mostrado na Tabela 4 obtida da referência [31]. Veja que para as ligações Ni-N4 e Ni-O1 o módulo da diferença entre os valores calculado e experimental é de apenas 0,07 Å e para a ligação Ni-N1 este valor é 0,08 Å. Estes valores são menores que os valores registrados para as mesmas ligações na referência [31]. No caso de ligações não metálicas existem casos de desvios ainda menores como por exemplo o da ligação C1-C2, cujo módulo da diferença do comprimento da ligação entre o calculado e experimental é 0,02 Å. Os ângulos de ligação apresentam um comportamento semelhante ao mencionado anteriormente para as ligações, sendo que os maiores desvios evidenciam-se nos ângulos relacionados com o níquel. A Figura 18, mostram a boa concordância entre a molécula no cristal e a molécula otimizada por cálculos de teoria do funcional de densidade (DFT), usando o programa Gaussian Inc. 2003 [34]. Isto mostra que é possível estudar sistemas complexos como esse por meio de cálculos de primeiros princípios através da escolha correta de bases mistas.

Tabela 4. Valores calculados e experimentais das ligações e dos ângulos entre as ligações das unidades atômicas constituintes do L-histidinato.

Átomos envolvidos	Comprimento de ligação (Å)			Átomos envolvidos	Ângulos (°)		
	Calc	Exp	Dif		Calc	Exp	Dif
Ni1-O1	2,06	2,13	0,07	O1-Ni1-N1	78	78	0
Ni1-N1	2,16	2,08	0,08	O1-Ni1-N2	88	85	3
Ni1-N2	2,13	2,10	0,03	O1-Ni1-O3	107	101	6
Ni1-O3	2,06	2,10	0,05	O1-Ni1-N4	174	178	4
Ni1-N4	2,16	2,08	0,07	O1-Ni1-N5	88	89	1
Ni1-N5	2,13	2,08	0,05	Ni1-O1-C1	117	110	7
O1-C1	1,29	1,27	0,02	N1-Ni1-N2	88	90	2
O2-C1	1,23	1,26	0,03	N1-Ni1-O3	174	179	5
N1-C2	1,48	1,48	0,00	N1-Ni1-N4	98	101	3
N2-C4	1,39	1,39	0,00	N1-Ni1-N5	97	93	4
N2-C5	1,32	1,32	0,00	Ni1-N1-C2	105	106	1
N3-C5	1,36	1,34	0,02	N2-Ni1-O3	88	90	2
N3-C6	1,38	1,37	0,02	N2-Ni1-N4	97	97	0
C1-C2	1,56	1,52	0,04	N2-Ni1-N5	173	173	0
C2-C3	1,54	1,54	0,00	Ni1-N2-C4	126	126	0
C3-C4	1,50	1,48	0,02	Ni1-N2-C5	122	126	4
C4-C6	1,37	1,36	0,01	O3-Ni1-N4	78	80	2
O3-C7	1,29	1,27	0,02	O3-Ni1-N5	88	88	0
O4-C7	1,23	1,24	0,01	Ni1-O3-C7	116	112	4
N4-C8	1,48	1,49	0,00	N4-Ni1-N5	88	89	1
N5-C10	1,39	1,39	0,01	Ni1-N4-C8	105	105	0
N5-C11	1,32	1,33	0,00	Ni1-N5-C10	126	126	0
N6-C11	1,36	1,35	0,00	Ni1-N5-C11	123	127	4
N6-C12	1,38	1,37	0,02	O1-C1-O2	128	124	4
C7-C8	1,56	1,54	0,02	O1-C1-C2	115	119	4
C8-C9	1,54	1,54	0,00	O2-C1-C2	117	117	0
C9-C10	1,50	1,49	0,02	N1-C2-C1	109	109	0
C10-C12	1,37	1,37	0,00	N1-C2-C3	110	110	0
				N5-C10-C9	122	123	1
				N5-C10-C12	109	108	1
				N5-C11-N6	110	110	0
				C11-N6-C12	108	108	0
				N6-C12-C10	106	107	1
				C7-C8-C9	111	113	2
				C8-C9-C10	115	116	1
				C9-C10-C12	129	129	0
Átomos envolvidos	Ângulos diedrais(Å)						
	Calc	Exp	Diff				
C1 C2 C3 C4 C7 C8 C9 C10	-50	-47	-3,00				
N1 C2 C1 O1 N4 C8 C7 O3	-21	-14	-7,00				
C8 C9 C10 N5 C2 C3 C4 N2	-33	-33	0,00				

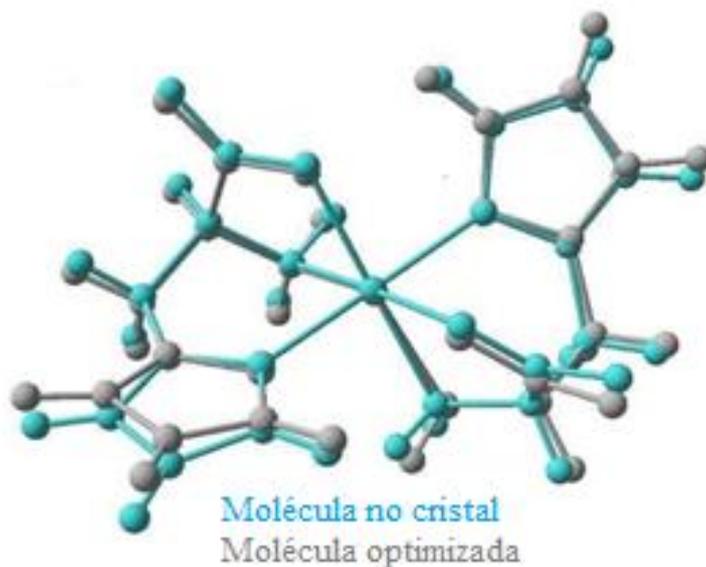


Figura 18. Sobreposição da molécula no cristal em azul com relação a molécula otimizada por cálculos de DFT.

Para o cálculo da otimização da estrutura e das frequências de vibração do L-histidinato, não foi utilizada a água, pois isso traria um custo computacional maior. Assim consideramos apenas 39 átomos por molécula e os 111 modos normais de vibração obtidos nos cálculos estão devidamente classificados como mostra a Tabela 5, em que se observa na quinta coluna uma análise detalhada da distribuição da energia potencial do L-histidinato fornecida pelo PED, porém a classificação mais aceitável encontra-se na sexta coluna. A Tabela 5 indica ainda os valores de frequência calculados, os valores de frequência com escala, os valores de frequência Raman experimentais, os valores de frequência do infravermelho experimentais distribuídos nas quatro colunas iniciais respectivamente. A enumeração dos átomos é mostrada na Figura 19.

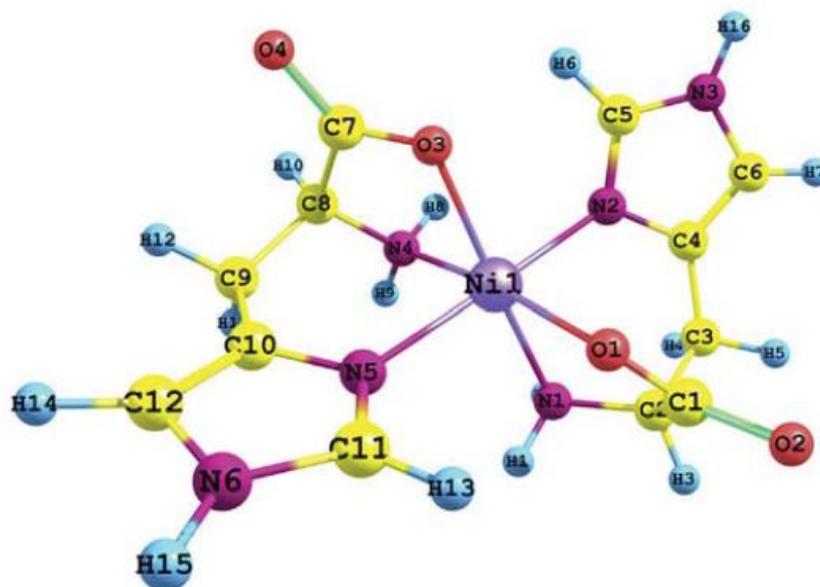


Figura 19 Molécula de L-histidinato com enumeração dos átomos.

A Figura 20 mostra o espectro Raman do L-histidinato bem como as frequências calculadas escalonadas na região espectral entre 50 e 600  $\text{cm}^{-1}$ . Nos aminoácidos a região com frequência inferior a 200  $\text{cm}^{-1}$  é denominada região dos modos da rede ou modos externos. Em alguns casos observa-se modos de torção do  $\text{CO}_2$  com frequência inferior a 200  $\text{cm}^{-1}$ . Na L-valina [35] um modo em 185  $\text{cm}^{-1}$  recebeu esta denominação. Na L-leucina [36] a mesma vibração foi observada em 175  $\text{cm}^{-1}$ . Nesta região não esperava-se que os cálculos fornecessem uma boa classificação uma vez que foi considerada apenas a molécula. De qualquer forma consideraremos a possibilidade de os modos experimentais Raman em 171 e 182  $\text{cm}^{-1}$  também terem contribuições da torção do  $\text{CO}_2$ ,  $\tau(\text{CO}_2)$ .

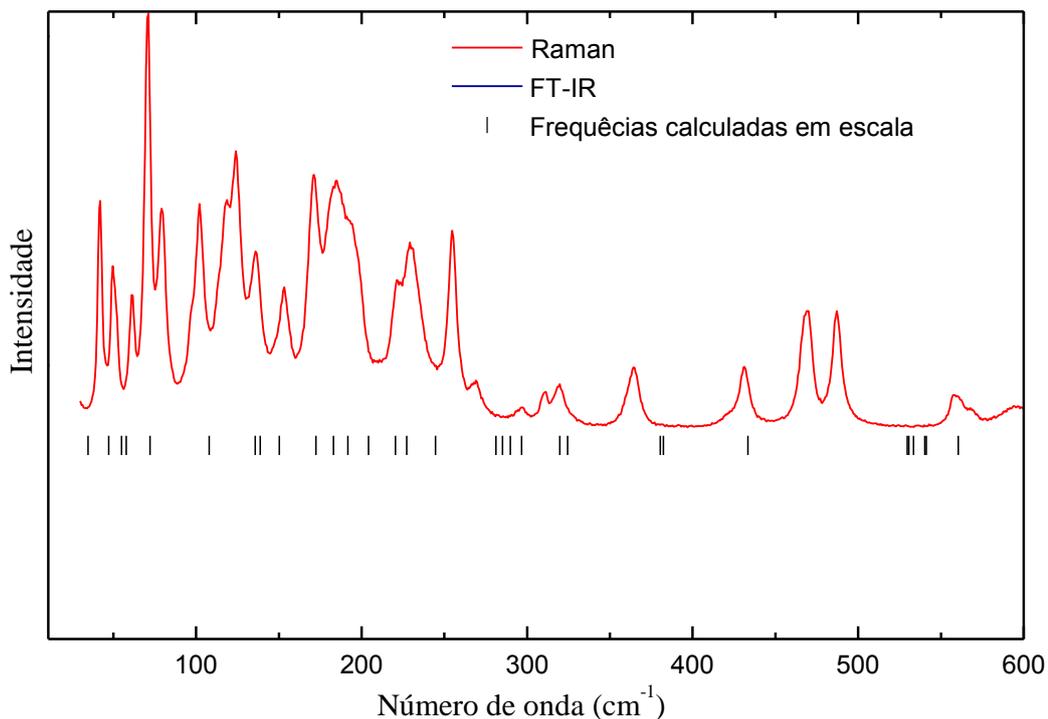


Figura 20. Espectro Raman do L-histidinato e as frequências calculadas escalonadas na região espectral entre 50 e 600  $\text{cm}^{-1}$ .

A região entre 200 e 600  $\text{cm}^{-1}$  é bastante complicada uma vez que além dos modos do esqueleto e das unidades  $\text{CO}_2$  e  $\text{NH}_3$  ainda temos os modos de estiramento e deformação provenientes das ligações com os metais. Na Figura 20 temos uma banda assimétrica em torno de 230  $\text{cm}^{-1}$  composta por dois modos que o PED atribuiu a uma torção do esqueleto e a uma combinação de deformações do esqueleto e da ligação NiNC. Acreditamos que a classificação de deformação da ligação com o metal seja conveniente para os dois modos. No composto de serina com níquel [37] os autores atribuem uma banda em 240  $\text{cm}^{-1}$  à deformação  $\delta(\text{NiON})$ . Para o modo seguinte (com frequência em torno de 250  $\text{cm}^{-1}$ ) presumimos que se trate da deformação NiOC,  $\delta(\text{NiOC})$ , pois tanto na serina quanto na glicina complexadas com níquel [37,38] modos com frequências próximas a esta receberam esta denominação.

Os quatro próximos modos (com frequências Raman experimentais: 269, 297, 310 e 319  $\text{cm}^{-1}$ ) foram classificadas pelo PED como torções e deformações da estrutura e estão em acordo com a classificação de vários artigos. O modo Raman de valor experimental 364  $\text{cm}^{-1}$  com o valor escalonado 380  $\text{cm}^{-1}$  foi classificado pelo PED como deformação da unidade (O2C7C8),  $\delta(\text{OCC})$  porém, Ramos et al. [38], através de cálculos de DFT, classificaram um modo Raman de valor escalonado 362  $\text{cm}^{-1}$  presente na trans-bis(glicina) níquel(II) como  $\nu(\text{NiO})$ . Em complexos de asparagina e glutamina com cobre [39] os estiramentos do metal com o oxigênio foram atribuídos a modos com frequências em 357 e 378  $\text{cm}^{-1}$ .

O cálculo do PED mostrou que as frequências Raman em 558 e 567  $\text{cm}^{-1}$  (com valores escalonados em 541 e 560  $\text{cm}^{-1}$ ) estão relacionadas à torção do  $\text{NH}_3$ ,  $\tau(\text{NH}_3)$ . Contudo, vale a pena destacar que em espectros Raman de aminoácidos, frequências entre 500 e 550  $\text{cm}^{-1}$  são geralmente associadas com vibrações do tipo *rocking* do  $\text{CO}_2$ ,  $r(\text{CO}_2)$  [14,40], de forma que neste trabalho será considerada correta a classificação oriunda da literatura. Na verdade a classificação deste dubleto como *rocking* do  $\text{CO}_2$ ,  $r(\text{CO}_2)$  é bem coerente, pois a molécula de L-histidinato possui dois grupos carboxílicos que formam ligações com átomos diferentes o que poderia gerar uma pequena diferença nos valores de frequência dos grupos carboxílicos surgindo no espectro um dubleto.

Iniciamos a análise da Figura 21, que mostra o espectro Raman e IR do L-histidinato bem como as frequências calculadas escalonadas na região espectral entre 600 e 1200  $\text{cm}^{-1}$ , pelo modo Raman experimental em 629  $\text{cm}^{-1}$  com valor calculado em 634  $\text{cm}^{-1}$ . Esse modo consiste em uma vibração complexa, em grande parte por torções do anel imidazol,  $\tau(\text{ImR})$ . Kumar et. al. [41], também classificaram um modo em 621  $\text{cm}^{-1}$  na L-histidina como deformação do anel imidazol. Na L-histidina hidrocloreídrica monohidratada [42] a mesma vibração foi associada com o modo em 618  $\text{cm}^{-1}$ .

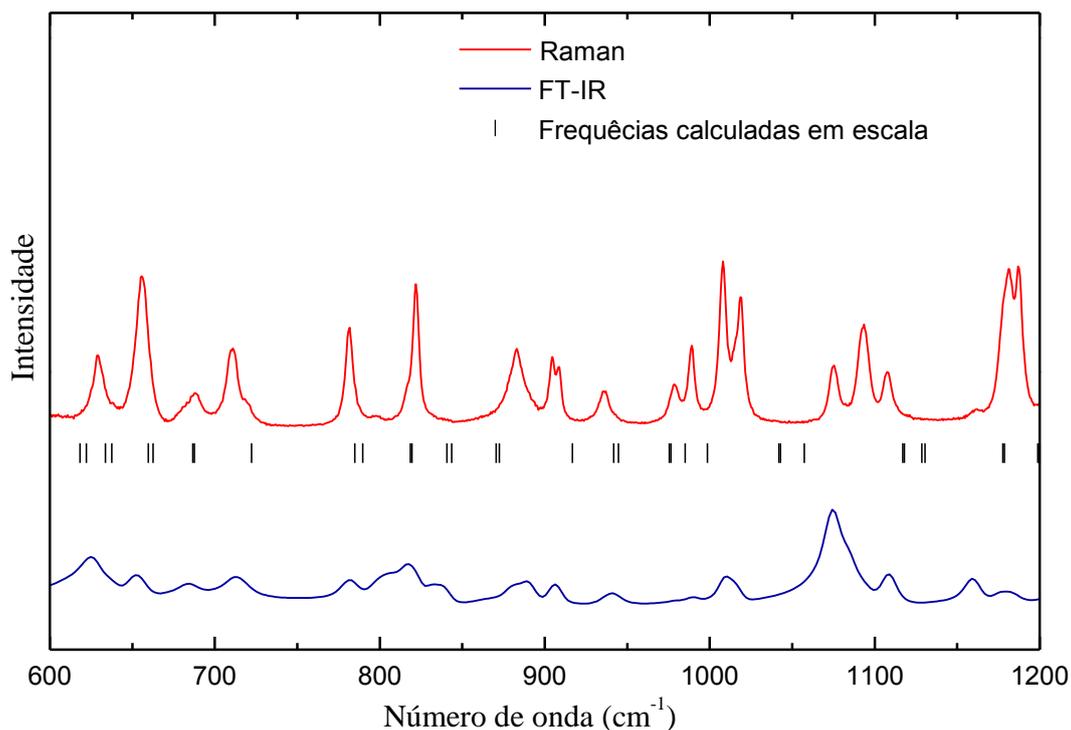


Figura 21. Espectro Raman e IR do L-histidinato bem como as frequências calculadas escalonadas na região espectral entre 600 e 1200  $\text{cm}^{-1}$ .

Entre 680 e 782  $\text{cm}^{-1}$  temos cinco modos Raman (com frequências experimentais 680, 687, 711, 720 e 782  $\text{cm}^{-1}$ ) que segundo o PED alguns têm contribuições do  $\text{CO}_2$ . Acreditamos que todos possam receber essa classificação uma vez que concordam com dados da literatura. Anbucheziyan et al. [43] indicaram o modo FTIR localizado em 691  $\text{cm}^{-1}$  como deformação do  $\text{CO}_2$ ,  $\delta(\text{CO}_2)$ . No composto L-metioninato Cu(II) [44] e na L-histidina perclorato [45], modos em 776 e 770  $\text{cm}^{-1}$  também receberam esta classificação.

No intervalo de frequência entre 780 e 1150  $\text{cm}^{-1}$  pode-se observar na, Figura 21, quatorze modos cujas frequências experimentais podem ser vistas na Tabela 5. Nesta região são esperadas vibrações relacionadas ao anel imidazol bem como estiramentos das unidades CC e CN. Wagner et al. [46] identificaram duas bandas Raman, da L-prolina de Cobre(II), localizadas em 992 e 1049  $\text{cm}^{-1}$  como  $\nu(\text{CC})$ . Ao estudarem a histamina complexada com cobre Torreggiane et al. [47] classificaram modos entre 940 e 995  $\text{cm}^{-1}$  como oriundos de deformações do anel imidazol e ainda modos em 1020 e 1094  $\text{cm}^{-1}$  como estiramentos CN,  $\nu(\text{CN})$ . Destacamos que nesta região nossos cálculos estão em boa concordância com os dados experimentais e as identificações estão corretas para

muitos destes modos. Finalizando esta região vemos um dublete em cerca de  $1190\text{ cm}^{-1}$  que segundo o PED advém de deformações do  $\text{CH}_2$ .

A Figura 22 mostra os espectros Raman e IR do L-histidinato bem como as frequências calculadas escalonadas na região espectral entre  $1200$  e  $1750\text{ cm}^{-1}$ . Bem Ahmed et al. [48] ao estudarem a L-histidina clorídrica monohidratada por DFT classificaram a banda Raman encontrada em  $1291\text{ cm}^{-1}$  (com valor calculado  $1293\text{ cm}^{-1}$ ) como estiramento simétrico do ( $\text{CO}_2$ ),  $\nu_s(\text{CO}_2)$ . Já um estudo realizado na L-histidina hidrocloreídrica monohidratada [49], atribuiu ao modo Raman em  $1273\text{ cm}^{-1}$  a um estiramento simétrico do ( $\text{CO}_2$ ),  $\nu_s(\text{CO}_2)$ . Assim, o modo Raman posicionado em  $1293\text{ cm}^{-1}$  recebeu a mesma atribuição. A banda Raman experimental posicionada em  $1304\text{ cm}^{-1}$ , também foi identificada como estiramento simétrico do ( $\text{CO}_2$ ),  $\nu_s(\text{CO}_2)$ .

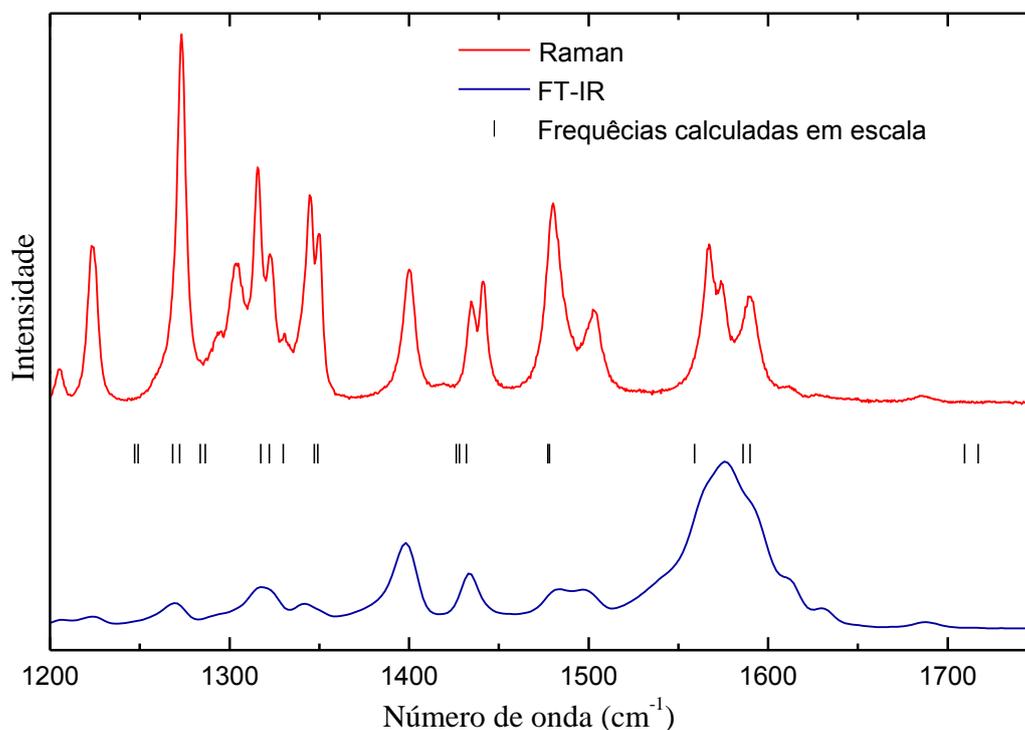


Figura 22. Espectros Raman e IR do L-histidinato bem como as frequências calculadas escalonadas na região espectral entre  $1200$  e  $1750\text{ cm}^{-1}$ .

Duas bandas Raman de valor experimental  $1435$  e  $1441\text{ cm}^{-1}$  foram classificadas pelo PED como deformações tipo *scissoring* do ( $\text{CH}_2$ ),  $sc(\text{CH}_2)$ . Esta classificação está de acordo com a atribuição dada a modos em  $1429$  e  $1456\text{ cm}^{-1}$  no sulfamato de L-

histidina [50] e no tetrafluorborato [51] de L-histidina. Na região espectral entre 1500 e 1600  $\text{cm}^{-1}$  são esperados modos associados com o estiramento do  $\text{CO}_2$ ,  $\nu(\text{CO})$ , e ainda deformações do  $\text{NH}_2$ ,  $\delta(\text{NH}_2)$ . O modo Raman experimental em 1567  $\text{cm}^{-1}$  apresenta, segundo o PED, uma maior contribuição do estiramento  $\text{CC}$ ,  $\nu(\text{CC})$ , no entanto ele será identificado, juntamente com o modo Raman de frequência experimental em 1575  $\text{cm}^{-1}$ , como estiramento antissimétrico do  $\text{CO}_2$ ,  $\nu_a(\text{CO}_2)$ , o que está de acordo com a classificação adotada para os modos Raman encontrados em 1581, 1570 e 1579  $\text{cm}^{-1}$  nas referências [37,44,52], respectivamente, cuja classificação dada aos mesmos foi estiramento antissimétrico do  $\text{CO}_2$ ,  $\nu_a(\text{CO}_2)$ . O modo Raman experimental em 1590  $\text{cm}^{-1}$  pode ser identificado como deformação do  $\text{NH}_2$ ,  $\delta(\text{NH}_2)$  uma vez que o nosso PED o atribuiu a um modo tipo *scissoring* exatamente do  $\text{NH}_2$ ,  $\text{sc}(\text{NH}_2)$ , aceitaremos esta classificação. Foi observado ainda um modo com valor de frequência Raman em 1688  $\text{cm}^{-1}$ . O valor indicado pelo cálculo *ab initio* para esta frequência é 1709  $\text{cm}^{-1}$ , sendo a mesma classificada pelo PED como estiramento do  $\text{CO}$ ,  $\nu(\text{CO})$  para o modo Raman. No espectro de infravermelho foi observada uma banda muito larga e intensa que podemos atribuir a cinco modos vibracionais, com frequências, 1629, 1610, 1589, 1576 e 1539  $\text{cm}^{-1}$ . Essas são vibrações típicas de espectros de materiais orgânicos e sempre são atribuídas a estiramentos da carbonila.

Os espectros Raman e IR da última região entre 2800 e 3500  $\text{cm}^{-1}$  estão apresentados na Figura 23. No intervalo de frequência entre 2800 e 3200  $\text{cm}^{-1}$  são encontrados dez modos Raman e cinco IR dos quais apenas um centrado em 3031  $\text{cm}^{-1}$  não teve correspondente Raman. Nesta região do espectro são esperados modos de estiramentos das unidades  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{NH}$  e  $\text{NH}_2$  e estiramentos do anel imidazol. Nossos cálculos se mostraram bons e tomamos os resultados do PED como as devidas atribuições.

A classificação referente aos estiramentos da água foi realizada exclusivamente com a comparação com a literatura uma vez que nos cálculos DFT não foi considerada a molécula de água. Em geral, nos aminoácidos hidratados os modos com maior frequência são atribuídos os modos de estiramento da água e os com frequência um pouco menos aos estiramentos  $\text{NH}$ . Em nossa amostra acreditamos não ser este o caso uma vez que esta classificação não seria consistente com os resultados de altas temperaturas.

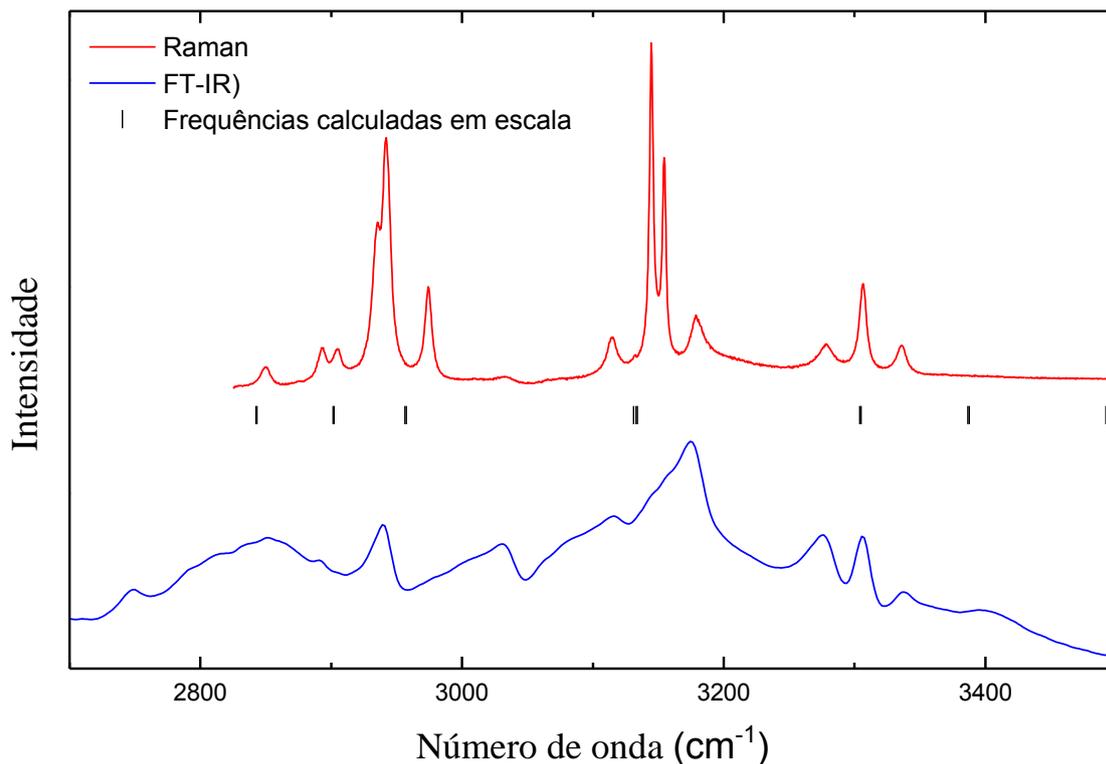


Figura 23. Espectros Raman e IR do L-histidinato bem como as frequências calculadas escalonadas na região espectral entre 2800 e 3500  $\text{cm}^{-1}$

Num composto de coordenação da L-prolina ( $\text{Cu(L-pro)}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}$ ) [46], essa classificação também foi invertida. Para tal composto um modo IR em  $3448 \text{ cm}^{-1}$  foi classificado como estiramento do NH e um em  $3234 \text{ cm}^{-1}$  foi atribuído ao estiramento OH da água. Já na referência [53] os autores atribuíram um modo IR com frequência  $3394 \text{ cm}^{-1}$  na dinitrato de histidina ao estiramento do NH,  $\nu_a(\text{NH})$  e um outro Raman em  $3328 \text{ cm}^{-1}$  ao estiramento OH. Desta forma, seguindo as referências [46,53], os modos Raman localizados em  $3282$ ,  $3311$  e  $3340 \text{ cm}^{-1}$  (com correspondência no infravermelho  $3275$ ,  $3306$  e  $3340 \text{ cm}^{-1}$ ) foram classificados como estiramento simétrico da água,  $\nu_s(\text{H}_2\text{O})$ , estiramento antissimétrico da água  $\nu_a(\text{H}_2\text{O})$ ,  $\nu_a(\text{H}_2\text{O})$  e estiramento do NH,  $\nu(\text{NH})$ . Os modos não discutidos no texto podem ser observados na tabela 5.

Tabela 5 Valores experimentais e calculados das frequências Raman, do FT-IR, das atribuições calculadas pelo PED e ainda a classificação adotada para os modos vibracionais. Os números entre parentes indicam o percentual de contribuição para a vibração.

Raman		FT-IR		Atribuição do PED	Classificação
$\omega_{\text{calc}}$	$\omega_{\text{scal}}$	$\omega_{\text{exp}}$	$\omega_{\text{exp}}$		
36	34	42		$\delta(\text{N2Ni1N5})$ (34) + $\tau(\text{C5N2Ni1N5})$ (16) + $\gamma(\text{Ni1C10C11N5})$ (16)	Rede
49	47	50		$\tau(\text{O1C1C2C3})$ (13) + $\tau(\text{O2C7C8C9})$ (12) + $\tau(\text{N3C5N2Ni1})$ (15) + $\tau(\text{N2Ni1N5C10})$ (11) + $\gamma(\text{Ni1C10C11N5})$ (12)	Rede
57	55	52		$\tau(\text{O2C7C8C9})$ (15) + $\tau(\text{C8C9C10N5})$ (12) + $\gamma(\text{C9N5C12C10})$ (12)	Rede
60	57	61		$\tau(\text{C2C3C4N2})$ (13) + $\gamma(\text{C3N2C6C4})$ (13)	Rede
75	73	71		$\tau(\text{N3C5N2Ni1})$ (16) + $\tau(\text{N2Ni1N5C10})$ (33) + $\gamma(\text{Ni1C10C11N5})$ (11)	Rede
112	108	79		$\tau(\text{C5N2Ni1N5})$ (19)	Rede
112	108	97		$\delta(\text{Ni1N5C11})$ (12) + $\tau(\text{C5N2Ni1N5})$ (13) + $\tau(\text{C2C3C4N2})$ (10) + $\tau(\text{N2Ni1N5C10})$ (15)	Rede
141	136	102		$\nu(\text{Ni1N2})$ (14) + $\tau(\text{O2C7C8C9})$ (12)	Rede
144	138	118		$\nu(\text{Ni1N2})$ (11) + $\nu(\text{Ni1N5})$ (19) + $\delta(\text{N2Ni1N5})$ (12)	Rede
156	150	124		$\delta(\text{N2Ni1N5})$ (23)	Rede
179	173	136		$\delta(\text{C5N2Ni1})$ (13) + $\delta(\text{Ni1N5C11})$ (17)	Rede
190	183	153		$\delta(\text{C5N2Ni1})$ (14) + $\delta(\text{C8C9C10})$ (10)	Rede
199	191	171		$\nu[(\text{Ni1N2})+(\text{NiN5})]$ (10) + $\delta[(\text{C1C2C4})+(\text{C2C3C4})]$ (11) + $\delta[(\text{C11N5Ni1})+(\text{C5N2Ni1})]$ (12)	Rede / $\tau(\text{CO}_2)$
212	204	182		$\delta(\text{C1C2C3})$ (11) + $\delta(\text{C7C8C9})$ (10) + $\tau(\text{C1C2C3C4})$ (13) + $\tau(\text{C7C8C9C10})$ (11)	Rede / $\tau(\text{CO}_2)$
229	221	187		$\nu(\text{Ni1N2})$ (40) + $\nu(\text{Ni1N5})$ (42)	$\nu(\text{NiN})$
236	228	196		$\delta(\text{C1C2C3})$ (19) + $\delta(\text{C7C8C9})$ (17)	$\delta(\text{CCC})$
254	244	223		$\tau(\text{C1C2C3C4})$ (10)	$\delta(\text{NiNC})$
292	281	231		$\delta(\text{C3C4C6})$ (12) + $\delta(\text{Ni1N5C11})$ (11)	$\delta(\text{NiNC})$
296	285	255		$\tau(\text{C1C2C3C4})$ (15) + $\tau(\text{C7C8C9C10})$ (12)	$\delta(\text{NiOC})$

Tabela 5 Valores experimentais e calculados das frequências Raman, do FT-IR, das atribuições calculadas pelo PED e ainda a classificação adotada para os modos vibracionais. Os números entre parentes indicam o percentual de contribuição para a vibração.

Raman		FT-IR		Atribuição do PED	Classificação
$\omega_{\text{calc}}$	$\omega_{\text{scal}}$	$\omega_{\text{exp}}$	$\omega_{\text{exp}}$		
301	290	269		$\delta(\text{C3C4C6})$ (16) + $\delta(\text{C9C10C12})$ (23)	$\delta(\text{CCC})$
308	297	297		$\delta(\text{C3C4C6})$ (23) + $\delta(\text{C9C10C12})$ (17)	$\delta(\text{CCC})$
332	320	310		$\tau(\text{C7C8C9C10})$ (10) + $\gamma(\text{N4C9C7C8})$ (20)	$\gamma(\text{NCCC})$
337	325	319		$\tau(\text{C1C2C3C4})$ (10) + $\gamma(\text{N1C3C1C2})$ (16)	$\gamma(\text{NCCC})$
395	380	364		$\delta(\text{O2C7C8})$ (22) + $\delta(\text{N4C8C7})$ (16)	$\nu(\text{NiO})$
397	382			$\delta(\text{O1C1C2})$ (20) + $\delta(\text{N1C2C1})$ (13)	$\delta(\text{OCC})$
450	433	424		$\delta(\text{O2C7C8})$ (15) + $\delta(\text{C8C9C10})$ (13)	$\delta(\text{OCC})$
450	434	431		$\delta(\text{O1C1C2})$ (14) + $\delta(\text{C2C3C4})$ (14)	$\delta(\text{OCC})$
550	529	469		$\tau(\text{H16N3C6C4})$ (29) + $\tau(\text{H15N6C12C10})$ (35)	$\tau(\text{HNCC})$
551	530	487		$\tau(\text{H16N3C6C4})$ (33) + $\tau(\text{H15N6C12C10})$ (28) + $\tau(\text{C4C6N3C5})$ (14)	$\tau(\text{HNCC})$
554	533			$\nu(\text{C1C2})$ (11) + $\nu(\text{C7C8})$ (18)	$\nu(\text{CC})$
561	540			$\nu(\text{C1C2})$ (17) + $\nu(\text{C7C8})$ (12)	$\nu(\text{CC})$
562	541	558		$\tau(\text{H2N1C2C3})$ (13) + $\tau(\text{H9N4C8C9})$ (14)	$r(\text{CO}_2)$
582	560	567		$\tau(\text{H2N1C2C3})$ (14) + $\tau(\text{H9N4C8C9})$ (11)	$r(\text{CO}_2)$
642	618	596		$\nu(\text{C3C4})$ (10) + $\nu(\text{C9C10})$ (12)	$\nu(\text{CC})$
646	622			$\nu(\text{C3C4})$ (11) + $\tau(\text{C4C6N3C5})$ (12)	$\tau(\text{CCNC})$
658	634	629	624	$\tau(\text{H16N3C6C4})$ (12) + $\tau(\text{H15N6C12C10})$ (12) + $\tau(\text{C6N3C5N2})$ (19)	$\tau(\text{ImR})$
662	638			$\tau(\text{H15N6C12C10})$ (10) + $\tau(\text{N5C11N6C12})$ (10) + $\tau(\text{C6N3C5N2})$ (16)	$\tau(\text{CNCN})$
685	659	656	653	$\tau(\text{N5C11N6C12})$ (18) + $\tau(\text{C6N3C5N2})$ (12)	$\tau(\text{NCNC})$
688	662			$\tau(\text{N5C11N6C12})$ (13) + $\tau(\text{C6N3C5N2})$ (10)	$\tau(\text{NCNC})$
713	686			$\tau(\text{H7C6C4C3})$ (10) + $\tau(\text{H14C12C10C9})$ (10) + $\gamma(\text{O2C2O1C1})$ (12) + $\gamma(\text{O4C8O2C7})$ (12)	$\delta(\text{CO}_2)$
714	688	687	684	$\tau(\text{H7C6C4C3})$ (10) + $\gamma(\text{O2C2O1C1})$ (13) + $\gamma(\text{O4C8O2C7})$ (12)	$\delta(\text{CO}_2)$
750	722	711	713	$\tau(\text{H7C6C4C3})$ (65) + $\tau(\text{C4C6N3C5})$ (14)	$\delta(\text{CO}_2)$

Tabela 5 Valores experimentais e calculados das frequências Raman, do FT-IR, das atribuições calculadas pelo PED e ainda a classificação adotada para os modos vibracionais. Os números entre parentes indicam o percentual de contribuição para a vibração.

Raman		FT-IR		Atribuição do PED	Classificação
$\omega_{cal}$	$\omega_{scal}$	$\omega_{exp}$	$\omega_{exp}$		
750	722	720		$\tau(\text{H14C12C10C9}) (65) + \tau(\text{C10C12N6C11}) (13)$	$\delta(\text{CO}_2)$
815	785	782	782	$\delta(\text{O2C1O1}) (10) + \delta(\text{O4C7O2}) (14)$	$\delta(\text{CO}_2)$
820	790			$\delta(\text{O2C1O1}) (15) + \delta(\text{O4C7O2}) (11)$	$\delta(\text{CO}_2)$
			803		
850	818			$\tau(\text{H6C5N2Ni1}) (81)$	$\tau(\text{HCNNi})$
851	820	822	817	$\tau(\text{H13C11N6C12}) (76)$	$\tau(\text{HCNC})_{anel}$
873	840			$\nu(\text{C7C8}) (14) + \delta(\text{O4C7O2}) (15)$	$\delta(\text{CO}_2)$
876	844		834	$\nu(\text{C1C2}) (14) + \delta(\text{O2C1O1}) (14)$	$\delta(\text{CO}_2)$
904	870	883		$\nu(\text{N1C2}) (13) + \nu(\text{N4C8}) (12)$	$\nu(\text{CN})$
906	872			$\nu(\text{N1C2}) (12) + \nu(\text{N4C8}) (13)$	$\nu(\text{CN})$
952	917	905	878	$\delta(\text{C10C12N6}) (15) + \delta(\text{C12N6C11}) (65)$	$\delta(\text{CNC})_{anel}$
952	917	909		$\delta(\text{C4C6N3}) (15) + \delta(\text{C6N3C5}) (65)$	$\delta(\text{CNC})_{anel}$
978	942	936	906	$\nu(\text{C2C3}) (10) + \nu(\text{C8C9}) (15)$	$\nu(\text{CC})$
981	944			$\nu(\text{C2C3}) (15) + \nu(\text{C8C9}) (10)$	$\nu(\text{CC})$
1013	976		941	$\delta(\text{N5C11N6}) (29)$	$\delta(\text{NCN})$
1014	976	979		$\delta(\text{N3C5N2}) (29)$	$\nu(\text{CC})$
1023	985	989	990	$\tau(\text{H2N1C2C3}) (11) + \tau(\text{H8N4C8C9}) (14) + \tau(\text{H9N4C8C9}) (19)$	$\nu(\text{CC})$
1037	998	1008	1010	$\tau(\text{H1N1C2C3}) (16) + \tau(\text{H2N1C2C3}) (22) + \tau(\text{H9N4C8C9}) (13)$	$\nu(\text{CN})$
1082	1042	1016		$\nu(\text{N1C2}) (19) + \nu(\text{N4C8}) (19)$	$\nu(\text{CN})$
1083	1043	1019		$\nu(\text{N1C2}) (19) + \nu(\text{N4C8}) (18)$	$\nu(\text{NC})$
1098	1057			$\nu(\text{N3C6}) (17) + \nu(\text{N6C12}) (23) + \delta(\text{H7C6N3}) (12) + \delta(\text{H14C12N6}) (16)$	$\nu(\text{NC})$
1098	1057	1075	1075	$\nu(\text{N3C6}) (23) + \nu(\text{N6C12}) (17) + \delta(\text{H7C6N3}) (16) + \delta(\text{H14C12N6}) (12)$	$\nu(\text{NC})$
1160	1117	1093		$\nu(\text{N6C11}) (39) + \delta(\text{H15N6C12}) (24)$	$\nu(\text{NC})$

Tabela 5 Valores experimentais e calculados das frequências Raman, do FT-IR, das atribuições calculadas pelo PED e ainda a classificação adotada para os modos vibracionais. Os números entre parentes indicam o percentual de contribuição para a vibração.

Raman		FT-IR		Atribuição do PED	Classificação
$\omega_{cal}$	$\omega_{scal}$	$\omega_{exp}$	$\omega_{exp}$		
1161	1118	1108	1107	$\nu(N3C5)$ (39) + $\delta(H16N3C6)$ (23)	$\nu(NC)$
1172	1129			$\delta(H1N1C2)$ (10) + $\delta(H8N4C8)$ (22) + $\delta(H10C8C9)$ (18)	$\delta(HNC)$
1174	1131			$\delta(H1N1C2)$ (22) + $\delta(H8N4C8)$ (10) + $\delta(H3C2C3)$ (20) + $\delta(H10C8C9)$ (10)	$\delta(HNC)$
			1159		
1223	1178			$\delta(H10C8C9)$ (11) + $\delta(H11C9C10)$ (26) + $\tau(H12C9C10N5)$ (10)	$\delta(HCC)$
1224	1179	1180	1179	$\delta(H3C2C3)$ (11) + $\delta(H4C3C4)$ (26) + $\tau(H5C3C4N2)$ (10)	$\delta(CH_2)$
1245	1199	1188		$\delta(H13C11N6)$ (18) + $\delta(H14C12N6)$ (27) + $\delta(H11C9C10)$ (18)	$\delta(CH_2)$
1246	1200	1205	1206	$\delta(H6C5N3)$ (18) + $\delta(H7C6N3)$ (26) + $\delta(H4C3C4)$ (19)	$\delta(HCN)$
1295	1247	1224	1224	$\nu(N3C6)$ (10) + $\nu(N6C12)$ (14)	$\nu(CN)$
1297	1249			$\nu(N3C6)$ (14) + $\nu(N6C12)$ (10)	$\nu(CN)$
1317	1269		1269	$\nu[(O1C1)+(O2C7)]$ (16) + $\delta[(H1N1C2)+(H8N4C8)]$ (12)	$\nu_s(CO_2)$
1321	1272	1273		$\nu[(O1C1)+(O2C7)]$ (10) + $\delta[(H1N1C2)+(H8N4C8)]$ (15)	$\delta(HNC)$
1333	1283	1293		$\nu(O2C7)$ (10) + $\tau(H10C8C7O2)$ (12)	$\nu_s(CO_2)$
1336	1287	1304		$\nu(O1C1)$ (10) + $\tau(H3C2C1O1)$ (14)	$\nu_s(CO_2)$
1368	1317	1316	1318	$\nu(O2C7)$ (12) + $\tau(H3C2C1O1)$ (14) + $\tau(H10C8C7O2)$ (17)	$\tau(HCCO)$
1373	1322	1323		$\nu(O1C1)$ (13) + $\nu(O2C7)$ (10) + $\tau(H3C2C1O1)$ (13)	$\nu(OC)$
1381	1330			$\nu(N5C11)$ (16)	$\nu(NC)$
1381	1330	1331		$\nu(N2C5)$ (16)	$\nu(NC)$
1399	1347	1345	1343	$\delta(H10C8C9)$ (12) + $\tau(H11C9C10N5)$ (12)	$\delta(HCC)$
1401	1349	1350		$\delta(H3C2C3)$ (11) + $\tau(H4C3C4N2)$ (12)	$\tau(HCCN)$
1481	1426	1400	1397	$sc(H12C9H11)$ (66)	$sc(CH_2)$
1483	1428			$\nu(N3C5)$ (11) + $\delta(H16N3C6)$ (12) + $sc(H5C3H4)$ (56)	$sc(CH_2)$
1486	1432	1435	1434	$\nu(N6C11)$ (23) + $\delta(H15N6C12)$ (38) + $sc(H12C9H11)$ (14)	$sc(CH_2)$
1487	1432	1441		$\nu(N3C5)$ (19) + $\delta(H16N3C6)$ (32) + $sc(H5C3H4)$ (24)	$sc(CH_2)$
1534	1477	1481	1483	$\nu(N2C5)$ (12) + $\nu(N5C11)$ (32) + $\delta(H13C11N6)$ (19)	$\nu(NC)$

Tabela 5 Valores experimentais e calculados das frequências Raman, do FT-IR, das atribuições calculadas pelo PED e ainda a classificação adotada para os modos vibracionais. Os números entre parentes indicam o percentual de contribuição para a vibração.

Raman		FT-IR		Atribuição do PED	Classificação
$\omega_{cal}$	$\omega_{scal}$	$\omega_{exp}$	$\omega_{exp}$		
1535	1478	1502	1496	$\nu(N2C5)$ (32) + $\nu(N5C11)$ (12) + $\delta(H6C5N3)$ (19)	$\nu(NC)$
1618	1559	1567		$\nu(C10C12)$ (56) + $\nu(C9C10)$ (10) + $\delta(H14C12N6)$ (10)	$\nu_a(CO_2)$
1619	1559			$\nu(C4C6)$ (56) + $\nu(C3C4)$ (10) + $\delta(H7C6N3)$ (10)	$\nu(CC)$
1647	1586	1575	1576	$sc(H2N1H1)$ (22) + $sc(H9N4H8)$ (54)	$\nu_a(CO_2)$
1651	1590	1590		$sc(H2N1H1)$ (54) + $sc(H9N4H8)$ (21)	$sc(NH_2)$
1628					
1775	1709	1688	1688	$\nu(O2C1)$ (38) + $\nu(O4C7)$ (41)	$\nu_a(CO_2)$
1783	1717			$\nu(O2C1)$ (40) + $\nu(O4C7)$ (37)	$\nu_a(CO_2)$
2992	2842	2833		$\nu(C9H11)$ (96)	$\nu(CH)$
2993	2844	2852	2852	$\nu(C3H4)$ (96)	$\nu(CH)$
3054	2902	2895	2893	$\nu(C2H3)$ (21) + $\nu(C8H10)$ (77)	$\nu(CH)$
3055	2902	2906		$\nu(C2H3)$ (77) + $\nu(C8H10)$ (21)	$\nu(CH)$
3112	2956	2936	2940	$\nu(C9H12)$ (97)	$\nu(CH)_{anel}$
3113	2957	2943		$\nu(C3H5)$ (97)	$\nu(CH)$
3296	3131	2977		$\nu(C11H13)$ (35) + $\nu(C12H14)$ (64)	$\nu(CH)_{anel}$
3031					
3296	3131	3119	3114	$\nu(C5H6)$ (24) + $\nu(C6H7)$ (75)	$\nu(CH)$
3298	3133	3149		$\nu(C11H13)$ (64) + $\nu(C12H14)$ (35)	$\nu(CH)_{anel}$
3299	3134	3159		$\nu(C5H6)$ (75) + $\nu(C6H7)$ (24)	$\nu(CH)$
3478	3304	3184	3174	$\nu_s(N1H_2)$ (97)	$\nu_s(NH_2)$
3479	3305	3282	3275	$\nu_s(N4H_2)$ (97)	$\nu_s(H_2O)$
3565	3386	3311	3306	$\nu_{ant}(N1H_2)$ (99)	$\nu_a(H_2O)$
3566	3388	3340	3340	$\nu_{ant}(N4H_2)$ (100)	$\nu_a(NH)$
3676	3493	-		$\nu(N6H15)$ (93)	$\nu(NH)$
3677	3493	-		$\nu(N3H16)$ (93)	$\nu(NH)$

## 4.2 Conclusões

Experimentos de espectroscopia Raman e FT-IR à temperatura ambiente foram realizadas no cristal de L-histidinato com o objetivo de classificar os modos vibracionais por comparação com outros trabalhos existentes na literatura. Também foram realizados cálculos de DFT para otimizar a estrutura molecular e obter as frequências vibracionais. A distribuição da energia potencial PED foi calculada pelo programa Veda. A otimização da estrutura cristalográfica da molécula foi muito precisa mostrando assim que é possível estudar computacionalmente sistemas complexos como este através da escolha de bases mistas apropriadas. Assim pode-se concluir que este trabalho contribui para um melhor entendimento das propriedades vibracionais destes complexos formados por metais e aminoácidos que são usados como modelo para estudar as interações metal-proteína.

## Capítulo 5

### Estudos a altas temperaturas

#### 5.1 Propriedades vibracionais do L-histidinato a altas temperaturas

Quando submetida a variações de temperaturas, a matéria pode apresentar mudanças em sua estrutura. Assim, pode-se utilizar esta variação como uma importante ferramenta de estudo da estabilidade de materiais. A espectroscopia Raman pode ser utilizada para caracterizar a matéria, esteja ela no estado sólido, líquido ou gasoso e pode ainda fornecer informações sobre os modos normais de vibração, conformação molecular, ligações de hidrogênio e polimorfismo [54].

Nesta seção serão discutidos os resultados referentes aos experimentos de espectroscopia Raman realizados no L-histidinato variando-se a temperatura de 23 a 150 °C. Neste experimento foram obtidos doze espectros Raman em um intervalo espectral de 50 a 3500  $\text{cm}^{-1}$ . Também será discutida a variação do número de onda em função da temperatura de forma que o objetivo desta seção é mostrar como se dá o comportamento da estabilidade do L-histidinato sob o ponto de vista do espalhamento Raman.

#### 5.2 Região de 50 a 300 $\text{cm}^{-1}$

A Figura 24 mostra os espectros Raman do L-histidinato para vários valores de temperatura no intervalo compreendido entre 40 e 300  $\text{cm}^{-1}$ . Esta região é de fundamental importância, pois contém a região dos modos externos, 40-200  $\text{cm}^{-1}$ , que está relacionada a vibrações de baixa energia, ou seja, corresponde às ligações intermoleculares. Qualquer mudança na célula unitária certamente será acompanhada de mudanças na região dos modos externos. Observando a evolução dos espectros Raman na Figura 24 para o intervalo de temperatura de 23 a 125 °C, percebe-se que à medida que a temperatura aumenta tem-se uma queda na intensidade relativa das bandas Raman. Verifica-se ainda um pequeno deslocamento dos modos vibracionais para menores números de onda acompanhado de um alargamento dos mesmos. Porém, essas mudanças não são suficientes para serem interpretadas como uma transição de fase estrutural em 125 °C, pois todos os modos vibracionais ainda estão presentes no espectro como mostra a Figura

25. Quando a temperatura supera  $125^{\circ}\text{C}$ , percebe-se que o espectro apresenta mudanças significativas como desaparecimento de modos e mudança na curva de frequência por temperatura.

O estudo do comportamento das bandas observadas entre  $40$  e  $200\text{ cm}^{-1}$  nos fornece um melhor entendimento do comportamento do L-histidinato a altas temperaturas. Na Figura 24, o primeiro modo, que centrado em  $59\text{ cm}^{-1}$ , tem intensidade bastante baixa mesmo à temperatura ambiente, e desaparece em  $125^{\circ}\text{C}$ . Comportamento semelhante ocorre com os dois próximos modos (com frequência em  $69$  e  $77\text{ cm}^{-1}$ ) que, embora não desapareçam completamente, têm intensidade muito baixa nos espectros acima de  $125^{\circ}\text{C}$ . Na região entre  $90$  e  $140\text{ cm}^{-1}$  existem quatro modos para temperaturas mais baixas que  $125^{\circ}\text{C}$  e apenas três acima deste valor. O restante da região dos modos internos ( $140 - 200\text{ cm}^{-1}$ ) também apresenta quatro modos dos quais três desaparecem em temperaturas superiores a  $125^{\circ}\text{C}$ .

Quanto aos modos compreendidos entre  $200$  e  $300\text{ cm}^{-1}$ , podemos destacar o comportamento de três bandas mais intensas centradas em  $223$ ,  $231$  e  $255\text{ cm}^{-1}$ . O modo localizado em  $223\text{ cm}^{-1}$  desaparece enquanto que os modos em  $231$  e  $255\text{ cm}^{-1}$  exibem uma forte descontinuidade associada a um deslocamento para menores números de onda quando a temperatura supera o valor de  $125^{\circ}\text{C}$ . Estes modos foram classificados como deformações da ligação com os íons metálicos e a alteração nestes modos indica que estes desempenham papel importante na mudança de estrutura do material. A diferença entre os espectros a partir de  $125^{\circ}\text{C}$  reproduz-se de forma clara na Figura 25, na qual temos a evolução do número de onda em função da temperatura. Os coeficientes dos ajustes lineares para esta região são apresentados na Tabela 6. De forma geral, verifica-se que no intervalo de frequência entre  $40$  e  $300\text{ cm}^{-1}$ , muitos dos modos vibracionais vão perdendo intensidade até desaparecerem em  $125^{\circ}\text{C}$ . Assim, nesta região, em  $130^{\circ}\text{C}$ , um novo espectro completamente diferente daquele de temperatura inferior aparece. Diante de mudanças tão acentuadas nos espectros Raman para temperaturas superiores a  $125^{\circ}\text{C}$ , acredita-se existência de uma transição de fase estrutural no L-histidinato.

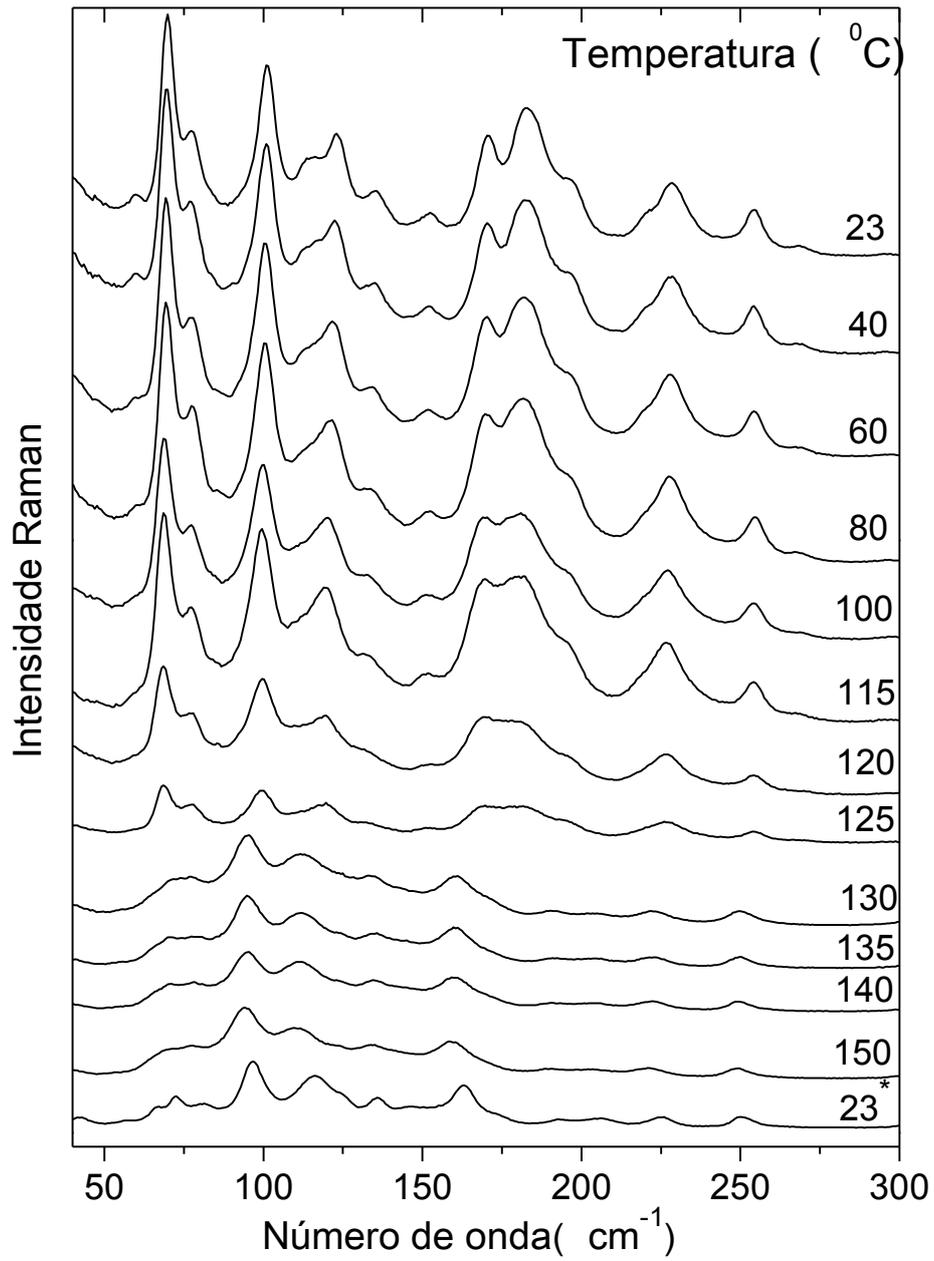


Figura 24. Espectros Raman na região espectral entre 50 e 300  $\text{cm}^{-1}$ , para os diversos valores de temperaturas.

Analisando o espectro obtido após a amostra retornar à temperatura ambiente percebe-se que essa amostra não recupera a fase inicial, de forma que a transição de fase sofrida pelo L-histidinato pode ser considerada irreversível. Devido à grande diminuição na quantidade de modos vibracionais após a transição, acredita-se que o material passa para uma fase de maior simetria e uma das possibilidades é a ortorrômbica, pois na estrutura monoclínica temos  $\beta = 90,01^{\circ}(1)$ , ou seja, naturalmente bem próxima do valor para a estrutura ortorrômbica.

Antes de discutir a região dos modos internos, far-se-á um breve comentário sobre a estabilidade da matéria. Quando se varia a temperatura em um material, ele pode sofrer uma transição de fase ou permanecer estável, de modo que quando existe uma transição de fase, ela pode ser reversível ou irreversível. Quando uma transição de fase é irreversível, após o aquecimento a amostra não mantém as mesmas propriedades vibracionais que possuía antes do experimento. Já para o caso de uma transição reversível, tem-se que a amostra reproduz as mesmas propriedades vibracionais que possuía antes do experimento. No caso de cristais orgânicos, pode-se citar o caso da taurina que sofre uma transição de fase reversível com histerese de aproximadamente 20 K [15]. Outro bom exemplo de transição de fase reversível ocorre no cristal da L-metionina com a variação da pressão, que também apresenta uma certa histerese de cerca de 0,8 GPa [55]. Pode-se citar o caso da L-histidina hidrocloreídrica monohidratada L-HICLM que sofre uma transição de fase reversível entre 2,68 e 3,05 GPa [17]. Como exemplo de transições de fase irreversíveis, cita-se a cafeína anidra que sofre uma transição de fase em torno de 146 °C [12]. Quanto à estabilidade, há o exemplo da L-histidina [56], que mantém-se estável em pressões de até 7 GPa. Diante de tudo isso, conclui-se que um cristal pode sofrer transição de fase mediante variação de parâmetros termodinâmicos como temperatura e pressão.

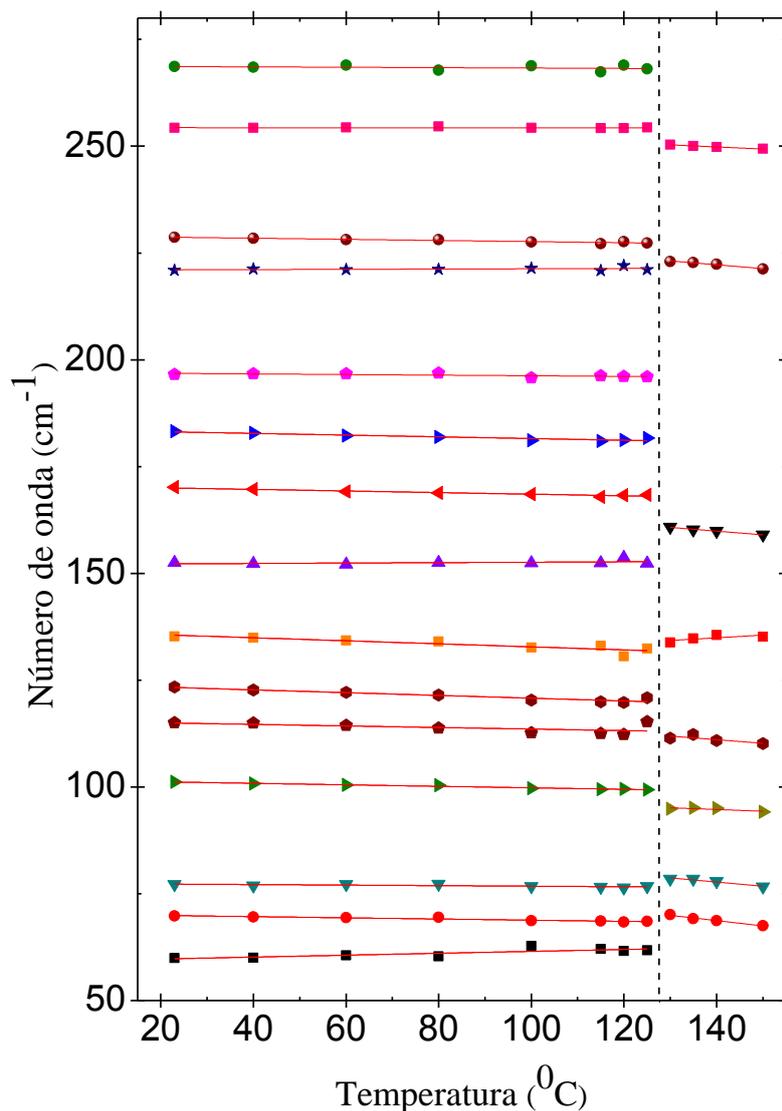


Figura 25. Gráfico do número de onda em função da temperatura no cristal de L-histidinato na região espectral entre 50 e 300  $\text{cm}^{-1}$ .

### 5.3 Região de 300 a 600 $\text{cm}^{-1}$

Agora há a discussão sobre a região dos modos internos do L-histidinato a altas temperaturas. Na região acima de 200  $\text{cm}^{-1}$  observam-se as vibrações das unidades que juntas formam a molécula do L-histidinato. Assim, no caso de rearranjo destas unidades na célula unitária, tem-se mudanças nos espectros Raman que representam estas regiões. Para o L-histidinato, a região dos modos internos será considerada de 200 a 3500  $\text{cm}^{-1}$ . Neste capítulo iremos dividir este intervalo em 4 partes, com o objetivo de detalhar melhor a evolução dos espectros Raman com o aumento da temperatura.

A Figura 26 mostra os espectros Raman na região compreendida entre 300 e 600  $\text{cm}^{-1}$  em diversos valores de temperatura. Nessa região percebe-se que no intervalo de temperatura entre 23 e 125  $^{\circ}\text{C}$ , as bandas Raman sofrem uma queda nas intensidades relativas e ainda um deslocamento em torno de suas posições a temperatura ambiente. Aqui, vale destacar que o deslocamento sofrido pelas bandas Raman ocorre tanto para maiores quanto para menores frequências. Esses deslocamentos podem ser observados de forma mais clara através da Figura 27, que mostra a evolução linear dos modos Raman em função da temperatura.

A Figura 26 mostra ainda o espectro Raman na temperatura de 130  $^{\circ}\text{C}$  que apresenta uma série de alterações em relação ao espectro da temperatura de 125  $^{\circ}\text{C}$ . O primeiro modo desta região centrado em 310  $\text{cm}^{-1}$  sofre uma forte descontinuidade que tem início em 80  $^{\circ}\text{C}$ . Pode-se citar ainda a queda na intensidade e desaparecimento de alguns modos como aqueles centrados em 424, 431 e 487  $\text{cm}^{-1}$ . Essa região apresenta dois modos muito interessantes centrados em 558 e 567  $\text{cm}^{-1}$ , que correspondem ao *rocking* do  $\text{CO}_2$  r( $\text{CO}_2$ ). Analisando a evolução desses modos, verifica-se um aumento na largura de linha à medida que a temperatura aumenta. Outro destaque para esse dupletto é a queda na intensidade até que o de maior frequência desaparece em 125  $^{\circ}\text{C}$ . Já o de menor frequência, 558  $\text{cm}^{-1}$ , apresenta uma descontinuidade deslocando-se para maiores números de onda. Outros modos dessa região apresentam comportamento semelhante àqueles discutidos anteriormente.

Diante de todo o exposto, pode-se concluir que a região entre 300 e 600  $\text{cm}^{-1}$  é caracterizada por uma série de modificações nos espectros Raman. Estas modificações contribuem para fortalecer a hipótese da ocorrência de uma transição de fase na temperatura de 125  $^{\circ}\text{C}$ . Os coeficientes dos ajustes lineares para esta região são apresentados na Tabela 6.

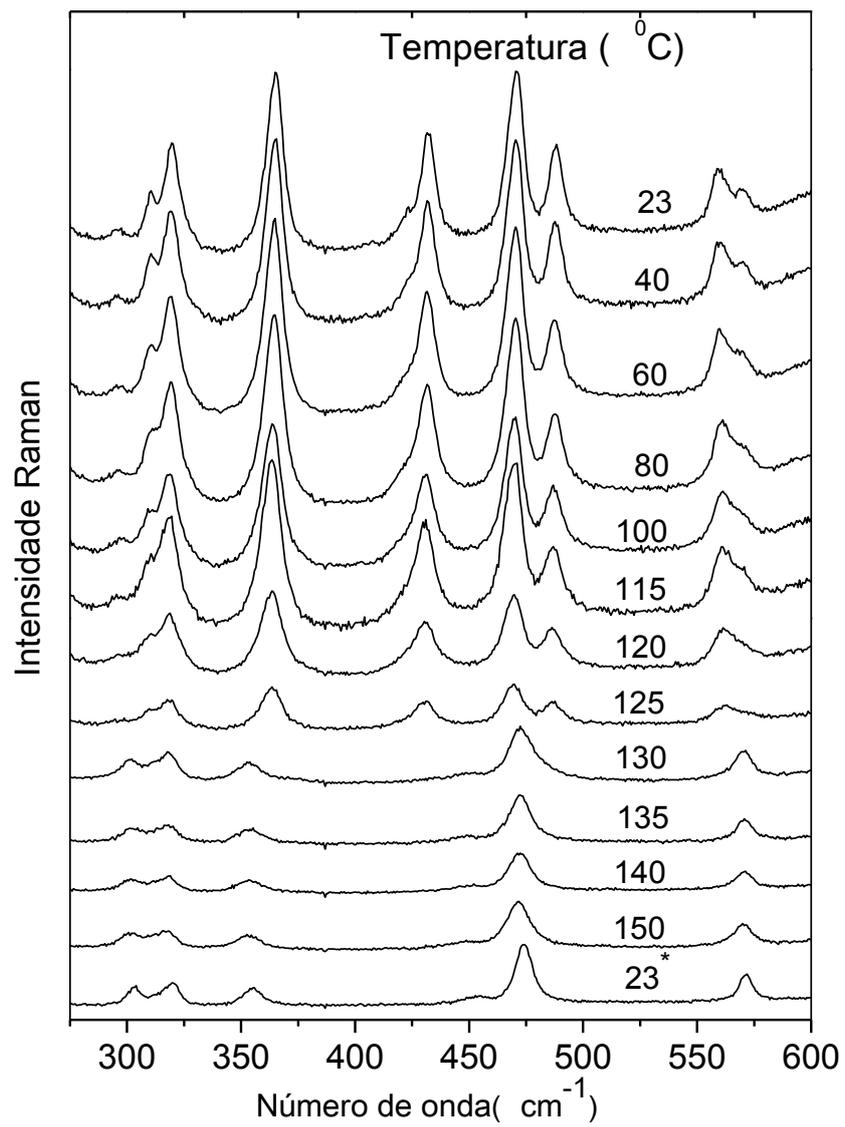


Figura 26. Espectros Raman na região espectral entre 300 e 600 cm<sup>-1</sup>, para diversos valores de temperaturas.

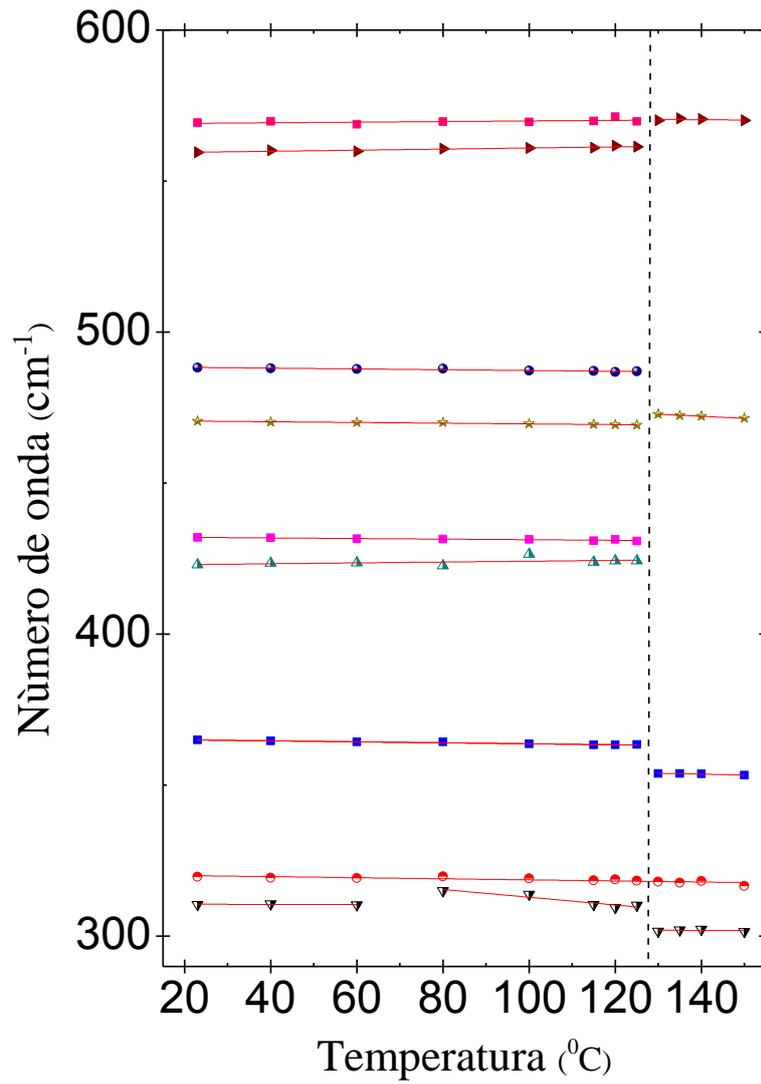


Figura 27. Gráfico do número de onda em função da temperatura no cristal de L-histidinato na região espectral entre 300 e 600  $\text{cm}^{-1}$ .

## 5.4 Região de 600 a 1150 $\text{cm}^{-1}$

Continuando a discussão sobre os modos internos do L-histidinato, a Figura 28 apresenta a evolução dos espectros Raman para os vários valores de temperatura no intervalo de frequência de 600 a 1150  $\text{cm}^{-1}$ . Uma característica marcante dessa região é sem dúvida a grande quantidade de modos vibracionais e a variação na intensidade relativa das bandas Raman. Outro aspecto importante é a redução no número de modos vibracionais nos espectros para temperaturas superiores a 125  $^{\circ}\text{C}$ . Isso não ocorre apenas nessa região, pois este comportamento tem se repetido em todas as regiões estudadas até então.

Os dois primeiros modos desta região apenas perdem intensidades com o aumento da temperatura. Já os dois dubletos (classificados como deformações do  $\text{CO}_2$ ) em torno de 700  $\text{cm}^{-1}$  além de perder intensidade tornam-se apenas um a partir de 130  $^{\circ}\text{C}$ . Comportamento semelhante ao dubleto em torno de 1000  $\text{cm}^{-1}$  que foi classificado como estiramento CN,  $\nu(\text{CN})$ . Os demais modos desta região perdem intensidade com o aumento da temperatura e alguns apresentam descontinuidades em 130  $^{\circ}\text{C}$  como é visto na Figura 29. Por fim, cita-se o fato de que o espectro obtido após o resfriamento da amostra não recupera a forma inicial, confirmando que a transição de fase é interpretada como irreversível. Os coeficientes dos ajustes lineares referentes a esta região são mostrados na Tabela 6.

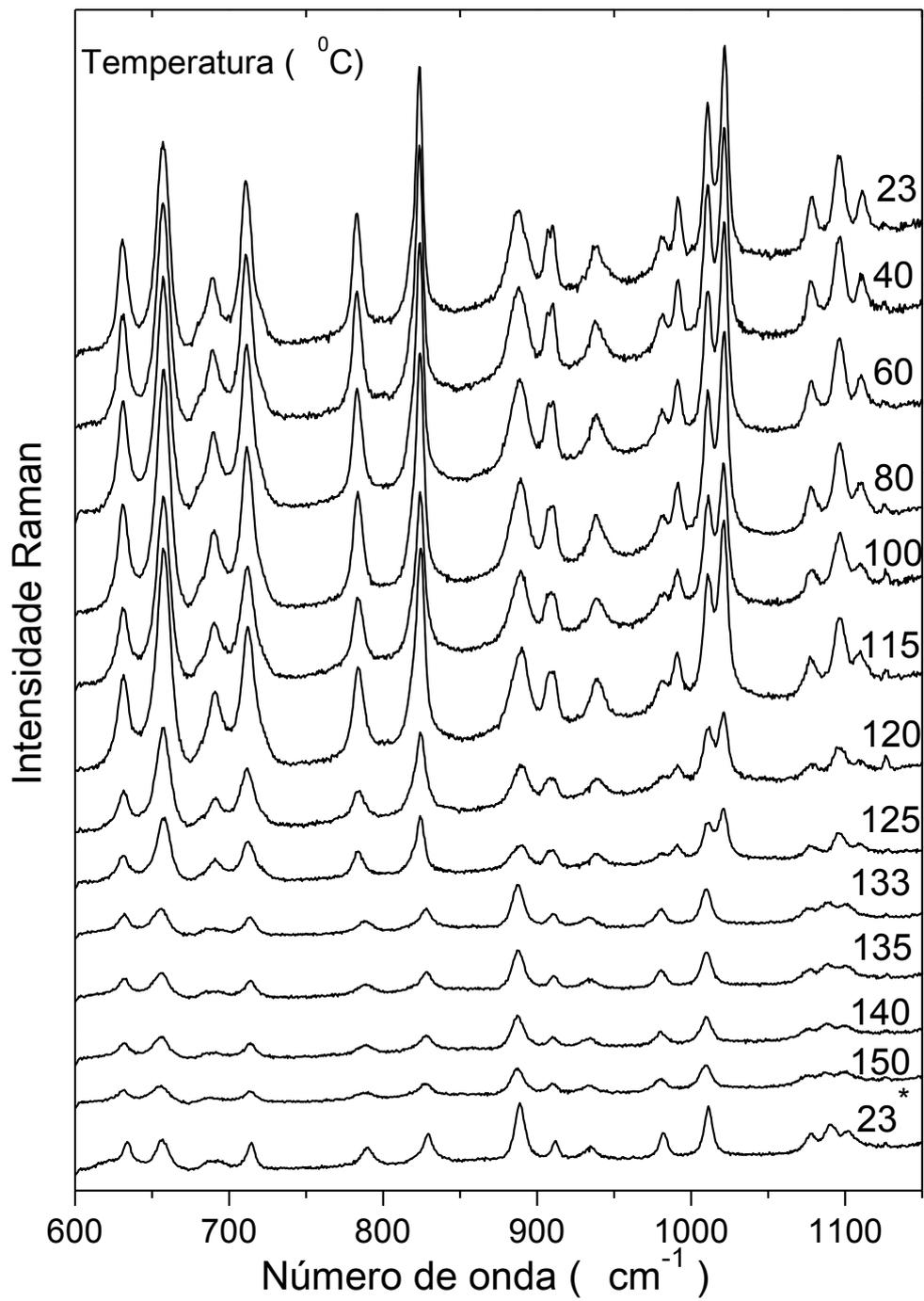


Figura 28. Espectros Raman na região espectral entre 600 e 1150 cm<sup>-1</sup>, para os diversos valores de temperatura.

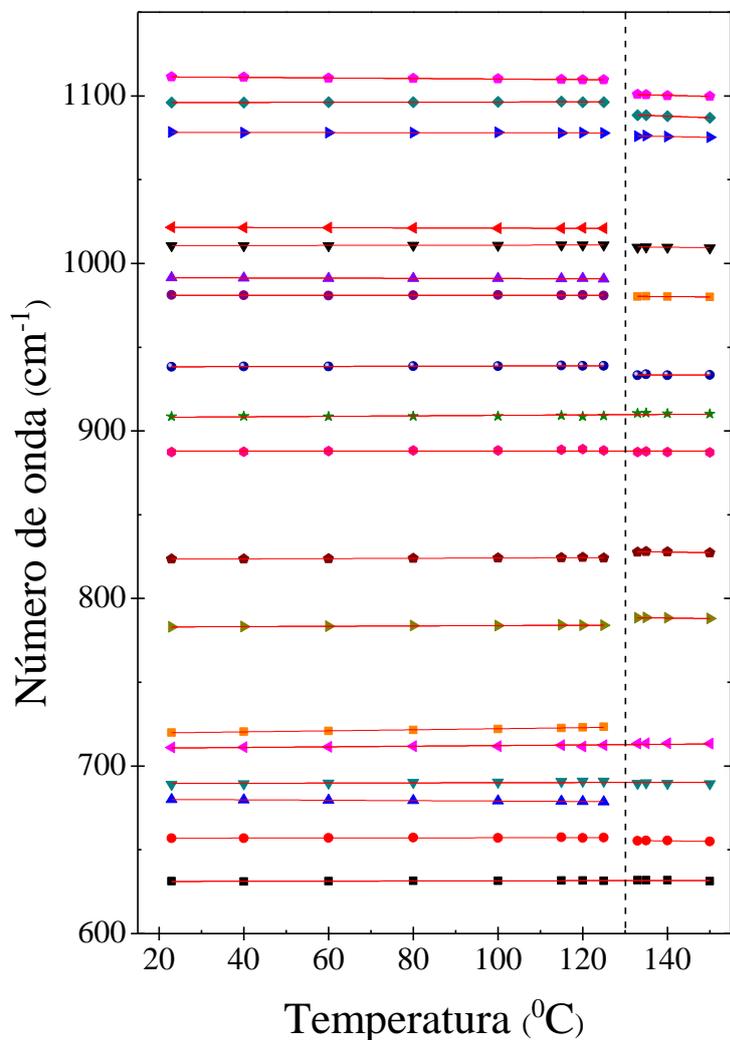


Figura 29. Gráfico do número de onda em função da temperatura no cristal de L-histidinato na região espectral entre 600 e 1150  $\text{cm}^{-1}$ .

### 5.5 Região de 1150 a 1650 $\text{cm}^{-1}$

Os espectros desta região podem ser visualizados na Figura 30 onde é possível acompanhar a evolução dos modos vibracionais em função da temperatura. Essa região é uma das que mais apresentou mudanças. Com frequência menor que 1200  $\text{cm}^{-1}$  temos dois modos que após 130  $^{\circ}\text{C}$  tornam-se apenas um com uma forte descontinuidade na frequência. Em torno de 1300  $\text{cm}^{-1}$  temos oito modos que após a temperatura superar 130

$^{\circ}\text{C}$  diminuem para apenas cinco. Muitos destes modos estão associados ao estiramento simétrico do  $\text{CO}_2$ . Entre  $1440$  e  $1500\text{ cm}^{-1}$  vemos 4 modos no espectro de  $23\text{ }^{\circ}\text{C}$  e apenas 3 nos espectros de temperaturas maiores que  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Por fim vemos em torno de  $1600\text{ cm}^{-1}$  3 modos relacionados ao estiramento antissimétrico do  $\text{CO}_2$  e ao *scisoring* do  $\text{NH}_2$  que também são reduzidos a dois após  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Todas essas mudanças citadas anteriormente também estão bem representadas na Figura 31, que mostra a evolução dos modos vibracionais com a temperatura.

Tantas mudanças até agora fazem dessa região um ótimo sensor para indicar mudanças na estrutura cristalina. Comparando a queda na intensidade relativa das bandas dessa região com as regiões anteriores, percebe-se que ela apresenta-se menos acentuada à medida que a temperatura aumenta. Contudo, observa-se uma acentuada queda de intensidade quando comparamos os espectros nas temperaturas de  $120$  e  $125\text{ }^{\circ}\text{C}$  dessa região. Todos esses fatos descritos acima contribuem com a ideia de que o L-histidinato sofre uma transição de fase estrutural na temperatura de  $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Os coeficientes dos ajustes lineares para essa região podem ser vistos na Tabela 6.

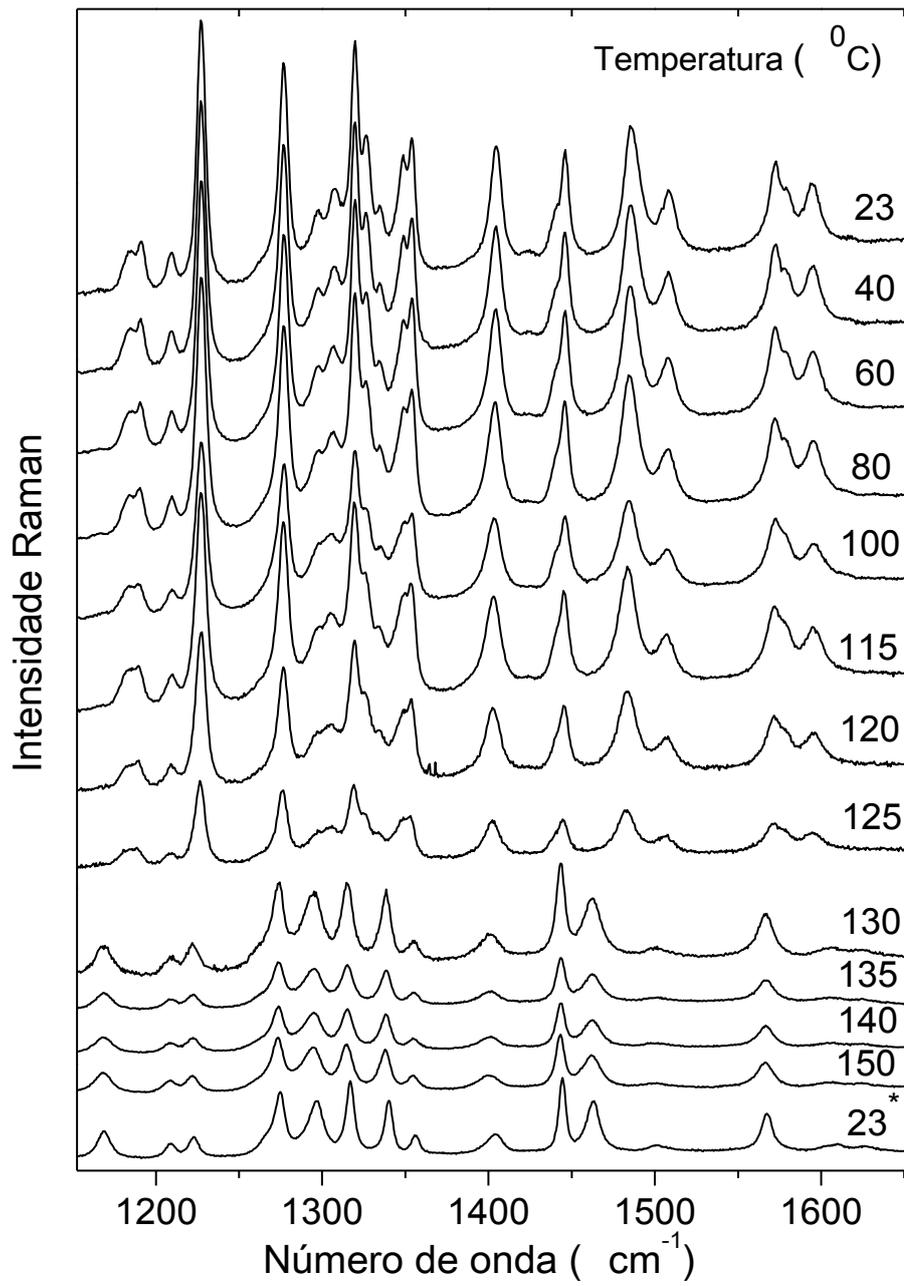


Figura 30. Espectros Raman na região espectral entre 1150 e 1650  $\text{cm}^{-1}$ , para os diversos valores de temperatura.

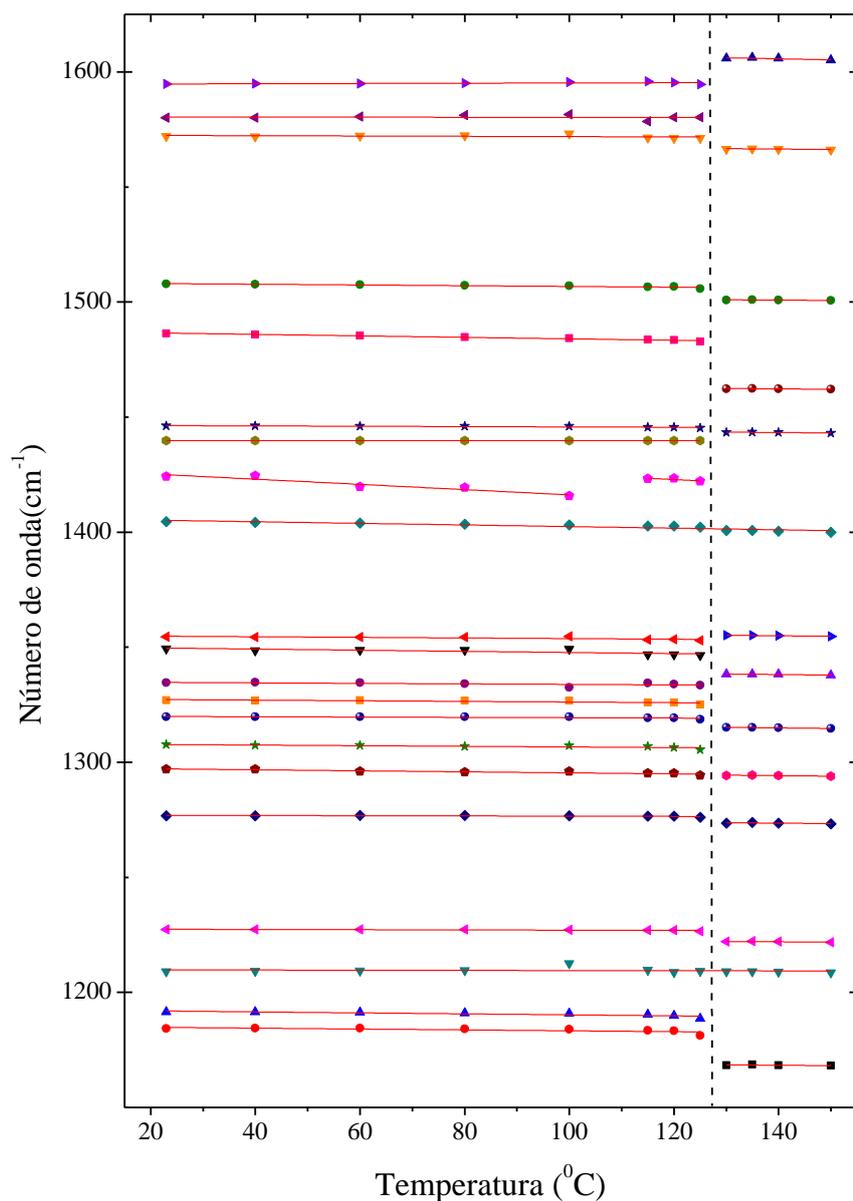


Figura 31. Gráfico do número de onda em função da temperatura no cristal de L-histidinato na região espectral entre 1150 e 1650  $\text{cm}^{-1}$ .

## 5.6 Região de 2850 a 3000 $\text{cm}^{-1}$

Uma característica marcante deste intervalo de frequência é sem dúvida a grande intensidade de duas bandas ativas no Raman, além de um reduzido número de modos vibracionais, apenas seis, como mostra a Figura 32. Inicia-se a análise do modo centrado em  $2852 \text{ cm}^{-1}$ , que, apesar da baixíssima intensidade acima da temperatura de  $125 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , não desaparece, como pode ser visto de forma mais clara através da Figura 33. Em seguida verifica-se o desaparecimento de dois modos em  $2895$  e  $2906 \text{ cm}^{-1}$  e o surgimento de um

modo em  $2919\text{ cm}^{-1}$ . Dos três modos de estiramento restantes dessa região, dois deles,  $2942\text{ e }2983\text{ cm}^{-1}$ , desaparecem, enquanto o modo em  $2950\text{ cm}^{-1}$ , que também representa um estiramento do CH, possui uma frequência que sofre uma significativa descontinuidade. Como característica comum às outras regiões, também elenca-se a queda da intensidade relativa dos modos, o desaparecimento e o surgimento de modos vibracionais, como se pode ver claramente nas Figuras (32-33). Os coeficientes dos ajustes lineares podem ser vistos na Tabela 6.

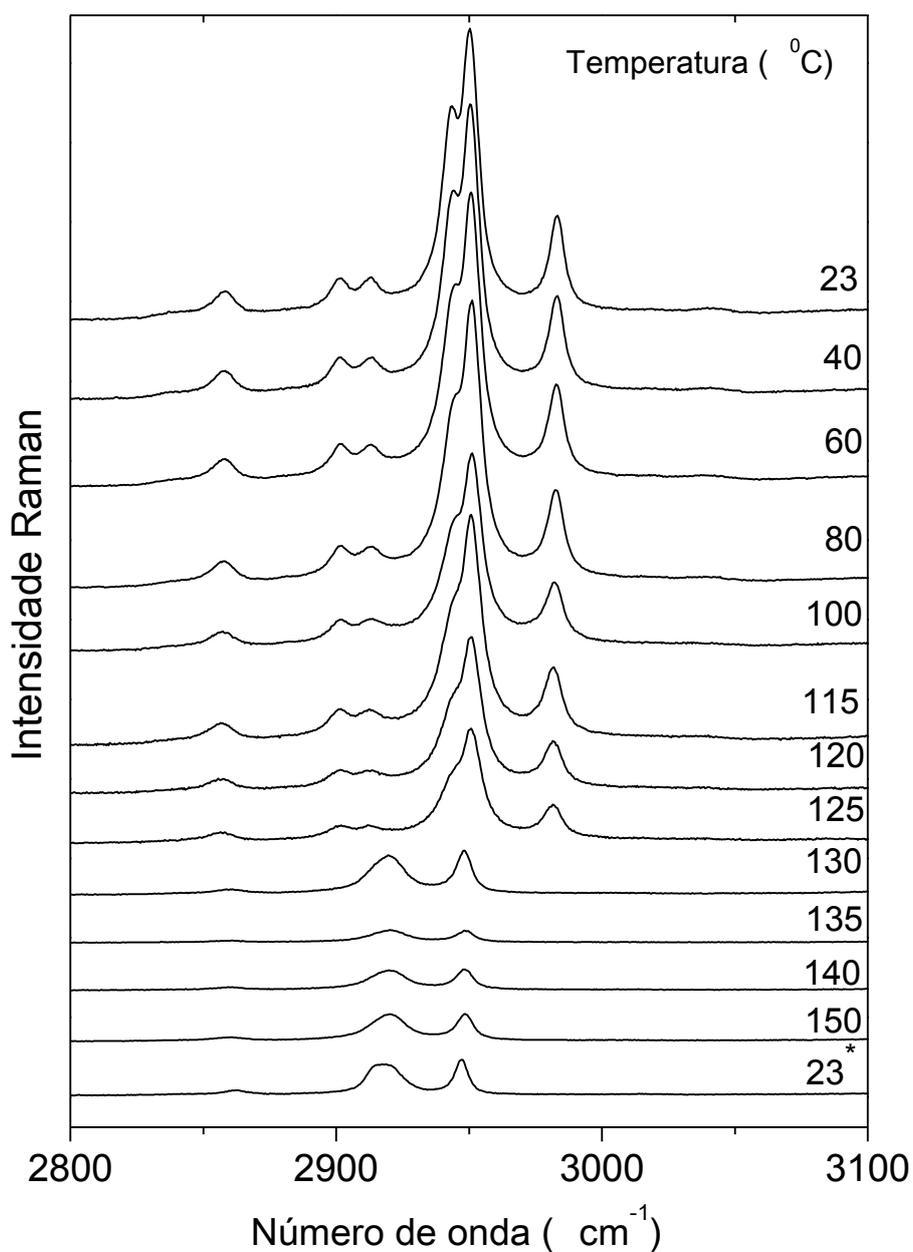


Figura 32. Espectros Raman na região espectral entre  $2800\text{ e }3100\text{ cm}^{-1}$ , para os diversos valores de temperatura.

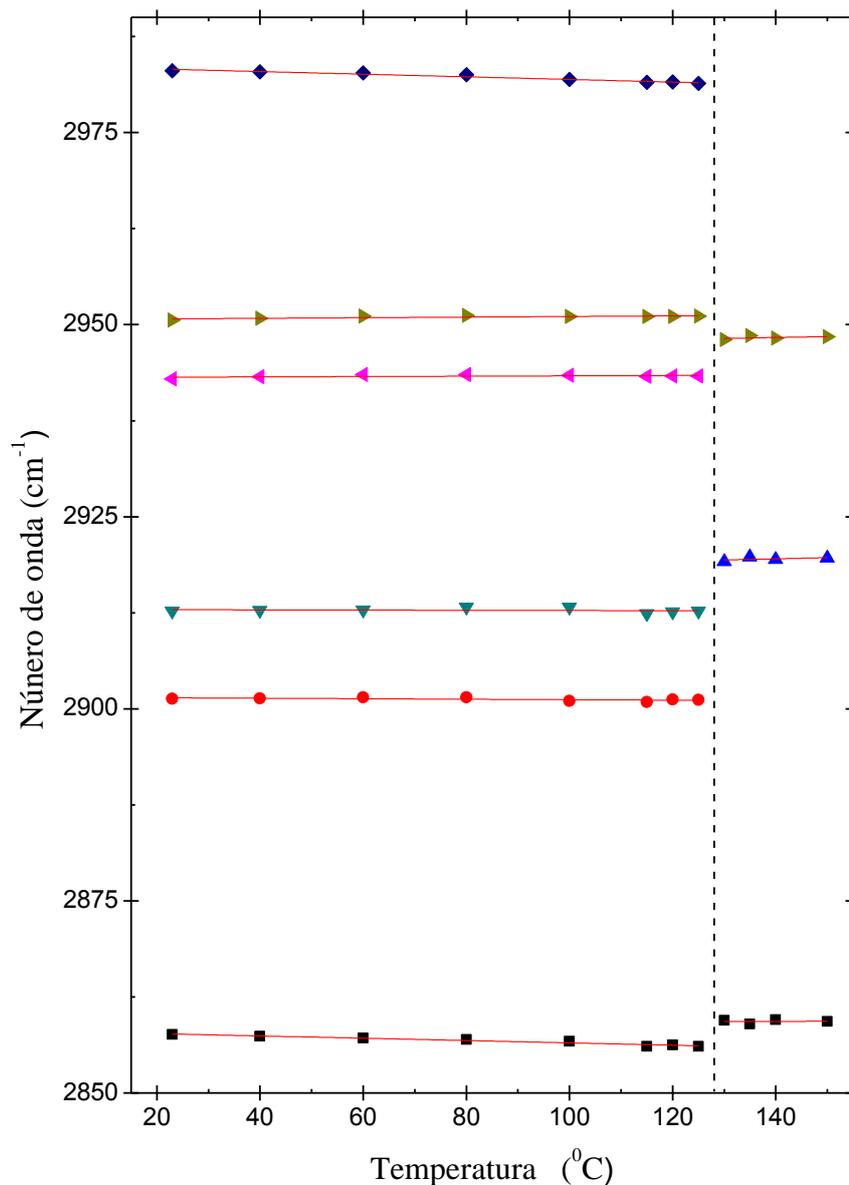


Figura 33. Gráfico do número de onda em função da temperatura no cristal de L-histidinato na região espectral entre 2800 e 3100  $\text{cm}^{-1}$ .

### 5.7 Região de 3100 a 3500 $\text{cm}^{-1}$

Agora apresentam-se os resultados oriundos da última região, 3100 - 3500  $\text{cm}^{-1}$ , do experimento a altas temperaturas. Assim como a região dos modos externos, essa região também apresenta um importante papel no estudo das propriedades vibracionais do L-histidinato, como mostram as Figuras (34-35). Essa região, assim como a anterior, também é composta por poucos modos de estiramento como pode ser visto na Figura 34

que apresenta os espectros desta região. Entre 3100 e 3200  $\text{cm}^{-1}$  são vistos quatro modos nos espectros de temperatura ambiente, mas apenas dois nos espectros de temperatura superiores a 130  $^{\circ}\text{C}$ . O antepenúltimo e o penúltimo modos dessa região, localizados em 3282 e 3311  $\text{cm}^{-1}$  foram classificados como estiramento simétrico e antissimétrico da água respectivamente. Acompanhado a evolução dos espectros nota-se que estes modos desaparecem nos espectros de temperaturas superiores a 125  $^{\circ}\text{C}$ , como mostra a Figura 35. Esses modos de estiramento têm um papel importante pois o L-histidinato apresenta água em sua estrutura. Observa-se que as medidas de DSC indicaram uma transição de fase deste material em torno de 140  $^{\circ}\text{C}$  como será visto mais adiante. Já as medidas de TG, indicaram uma perda de massa em torno de 5%, o que representa exatamente o percentual de massa de água por molécula de histidinato. Desse modo, conclui-se que após a temperatura de 125  $^{\circ}\text{C}$ , o L-histidinato sofre uma transição de fase devido à saída da água. O fato de a temperatura de transição ser maior no DSC é explicado por dois motivos. O primeiro é que no experimento de espectroscopia Raman a altas temperaturas, a amostra é aquecida de forma gradual a cada valor de temperatura desejada, permanecendo na mesma temperatura por algum tempo, e isso não ocorre no DSC, no qual o aquecimento é contínuo. O segundo motivo diz respeito ao termopar, usado para aferir a temperatura da amostra. Ele não está localizado exatamente no *spot* do laser, criando assim um gradiente de temperatura, que pode levar a uma medida da temperatura de transição diferente daquela registrada no DSC. Como exemplo, de uma transição semelhante podemos citar um estudo de altas temperaturas na cafeína anidra [12]. Os coeficientes dos ajustes lineares podem ser vistos na Tabela 6.

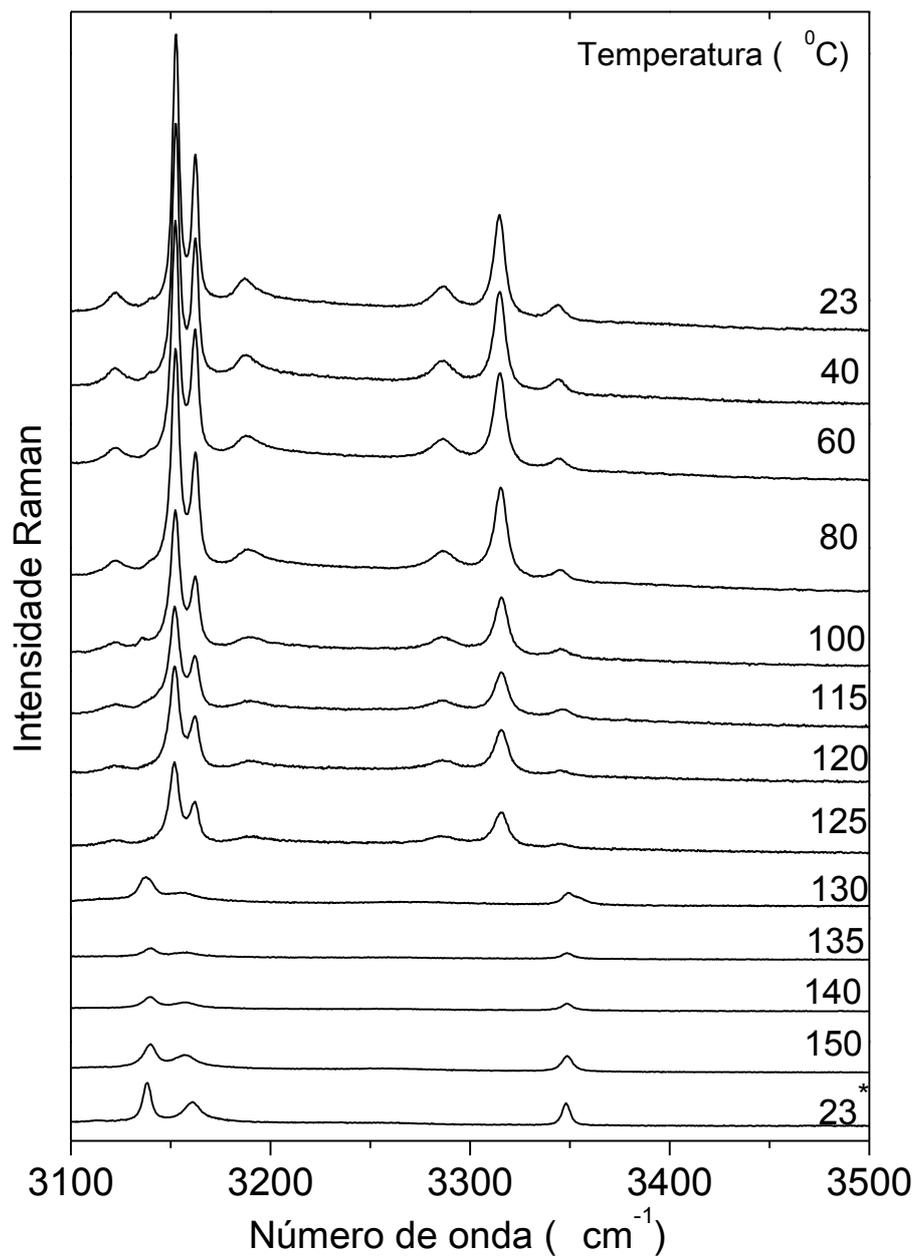


Figura 34 Espectros Raman na região espectral entre 3100 e 3500  $\text{cm}^{-1}$ , para os diversos valores de temperatura.

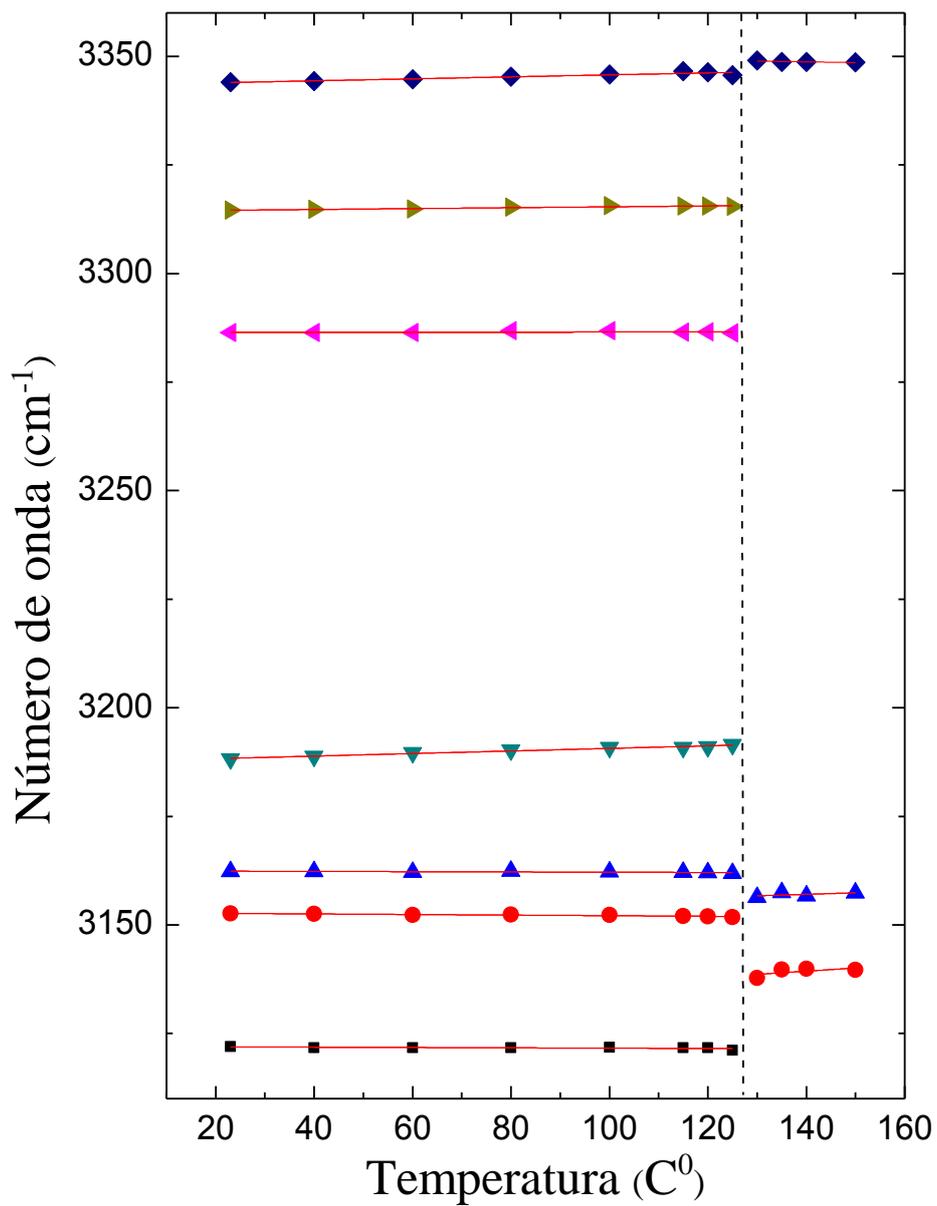


Figura 35 Gráfico do número de onda em função da temperatura no cristal de L-histidinato na região espectral entre 3100 e 3500  $\text{cm}^{-1}$ .

Tabela 6. Coeficientes dos ajustes lineares ( $\omega = \omega_0 + \alpha T$ ) para os modos Raman em função da temperatura do cristal de L-histidinato na região espectral entre 40 e 3500  $\text{cm}^{-1}$

Modo $\omega(23^{\circ} \text{C})$	Valores de $\omega$ e $\alpha$ para $25 \leq T \leq 125^{\circ} \text{C}$		Valores de $\omega$ e $\alpha$ para $125 \leq T \leq 140^{\circ} \text{C}$		Modo $\omega(130^{\circ} \text{C})$
	$\omega_0$	$\alpha$	$\omega_0$	$\alpha$	
59	59	0,0220			
69	70	-0,0138	86	-0,1237	70
77	77	-0,0062	91	-0,0983	78
101	101	-0,0175	100	-0,0403	95
115	115	-0,0182	121	-0,0845	111
123	124	-0,0324	123	0,0034	120
135	136	-0,0354	126	0,0631	134
152	152	0,0048			
170	170	-0,0187	153	-0,0525	146
183	183	-0,0200	172	-0,0876	161
196	196	-0,0071	197	-0,0456	191
220	220	0,0032			
228	228	-0,0131			
254	254	-0,0002	235	-0,0905	223
268	268	-0,0045	256	-0,0489	250
310	310	-0,0036	303	-0,0065	302
319	320	-0,0177			
364	365	-0,0163	357	-0,0291	354
422	423	0,0140			
432	432	-0,0097			
470	470	-0,0118	481	-0,0670	472
488	488	-0,0131			
559	559	0,0181	572	-0,0107	570
569	569	0,0101			
631	631	0,0045			
657	657	0,0033			
680	681	-0,0319			
689	689	0,0060			
711	710	0,0189			
720	718	0,0471			
783	783	0,0100	792	-0,0290	788
823	823	0,0089	832	-0,0313	827
887	888	0,0009			
908	908	0,0142			
938	938	0,0055	934	-0,0096	933
981	981	0,0001	982	-0,0175	980
991	991	-0,0058			
1010	1010	0,0038	1015	-0,0389	1009
1021	1021	-0,0059			
1078	1078	-0,0032	1082	-0,0451	1075
1096	1095	-0,0033	1101	-0,0961	1088
1111	1111	-0,0163	1108	-0,0619	1101
1184	1185	-0,0189	1170	-0,0177	1169
1191	1192	-0,0214			

Tabela 06. Coeficientes dos ajustes lineares ( $\omega = \omega_0 + \alpha T$ ) para os modos Raman em função da temperatura do cristal de L-histidinato na região espectral entre 40 e 3500  $\text{cm}^{-1}$

Modo $\omega(23^\circ \text{C})$	Valores de $\omega$ e $\alpha$ para $25 \leq T \leq 125^\circ \text{C}$		Valores de $\omega$ e $\alpha$ para $125 \leq T \leq 140^\circ \text{C}$		Modo $\omega(130^\circ \text{C})$
	$\omega_0$	$\alpha$	$\omega_0$	$\alpha$	
1209	1209	-0,0035			
1227	1227	-0,0051	1224	-0,0150	1222
1276	1277	-0,0047	1233	-0,2279	1264
1296	1297	-0,0219	1276	-0,0188	1273
1307	1308	-0,0136			
1319	1320	-0,0070	1297	-0,0214	1315
1326	1327	-0,0137	1318	-0,0256	1315
1334	1334	-0,0110			
1349	1350	-0,0248	1357	-0,0197	1355
1354	1355	-0,0133			
1404	1405	-0,0349			
1224	1427	-0,1134			
1439	1439	0,0000			
1446	1446	0,0075	1447	-0,0172	1443
1486	1487	-0,0323	1464	-0,1727	1462
1507	1508	-0,0160	1502	-0,0129	1501
1572	1572	-0,0006	1568	-0,0172	1567
1580	1580	-0,0031			
1594	1594	0,0055	1612	-0,0450	1604
2857	2858	-0,0150	2858	0,0027	2859
2901	2901	-0,0032			
2912	2912	-0,0013			
2942	2943	0,0022	2917	0,0151	2919
2950	2950	0,0040	2946	0,0118	2948
2983	2983	-0,0171			
3121	3121	-0,00375	3128	0,0739	3137
3152	3152	-0,0067	3152	0,0355	3156
3162	3162	-0,0029			
3188	3187	0,0294			
3286	3286	0,0008			
3314	3314	0,0101			
3344	3343	0,0227	3343	0,0227	3349

## 5.8 Discussões sobre as transições

Voltando a analisar a estrutura do L-histidinato tentaremos explicar a redução no número de modos observada em várias regiões dos espectros. Cada molécula faz uma ligação com moléculas vizinhas através dos nitrogênios dos anéis, sendo uma com o átomo de oxigênio de uma molécula vizinha (2,714 Å) e outra com um oxigênio da água (2,866 Å). Diferenças também ocorrem com as ligações do grupo carboxílico. Em uma molécula o oxigênio do CO<sub>2</sub> que se liga à molécula de água é o oxigênio que também está ligado ao níquel (2,889 Å) enquanto que a outra ligação do CO<sub>2</sub> (da molécula adjacente) com a molécula de água faz-se com o oxigênio oposto ao níquel (2,77 Å) também temos pequenas variações em alguns ângulos das duas moléculas de histidina. Estas pequenas diferenças nas ligações explicam o aparecimento de dubletos (com frequências em torno de 325, 475, 575, 1000, 14000 e 1575 cm<sup>-1</sup>) uma vez que a frequência dos modos destas unidades seriam ligeiramente diferentes. A Figura 16 é apresentada novamente aqui.

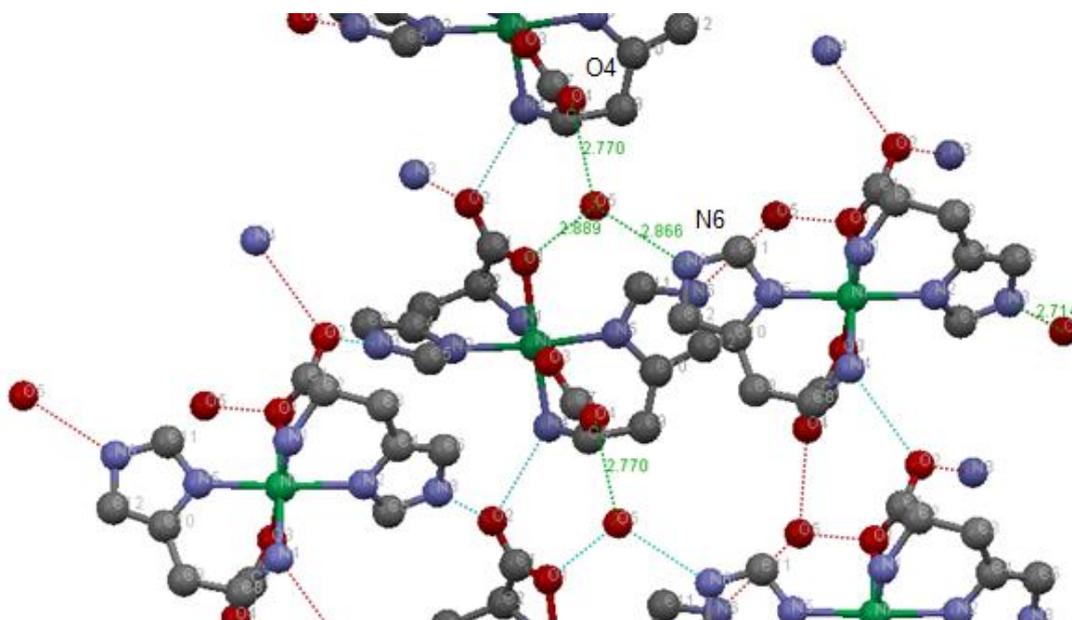


Figura 16. Fragmento da estrutura com detalhe para algumas ligações

Ao perder a molécula de água uma possibilidade para a estrutura seria o nitrogênio N6 se ligar ao oxigênio O4 da molécula vizinha. Esta ligação aproximaria as duas moléculas tornando as ligações N6-O4 iguais e aumentando a interação tanto entre os anéis quanto com os átomos ligados ao níquel. Desta forma a molécula se deformaria deixando as ligações com o Ni mais “parecidas” passando a estrutura para uma configuração mais simétrica (passando para um grupo espacial mais simétrico) e assim as frequências tenderiam a ser iguais e assim os dubletos colapsariam em um só modo. Observando-se os parâmetros de rede pode-se ver que esta ideia não é tão absurda uma vez que o ângulo  $\beta$  já é próximo de  $90^\circ$  e atingindo este valor a estrutura passaria para uma estrutura ortorrômbica ou ainda se o coeficiente de expansão ao longo do eixo c for maior que o do eixo b, de forma que em algum momento teríamos ter uma igualdade entre estes parâmetros, ( $b = c$ ), transformando estrutura de monoclinica em tetragonal.

Sem as moléculas de água as moléculas de histidinato formariam menos ligações e diminuiriam também o número de modos externos. Sem sombra de dúvida se a molécula de água não pertence mais à estrutura os modos de estiramento da mesma desaparecem. A Figura 36 (a) mostra a molécula de L-histidina na forma pura, já a Figura 36 (b) mostra a estrutura do L-histidinato onde não são mostrados os átomos de hidrogênio pois são difíceis de serem detectados por medidas de raios-X, mas observando a molécula podemos inferir a posição destes átomos. Veja ainda que as moléculas de histidina no L-histidinato apresentam-se distorcidas se comparadas com a forma pura.

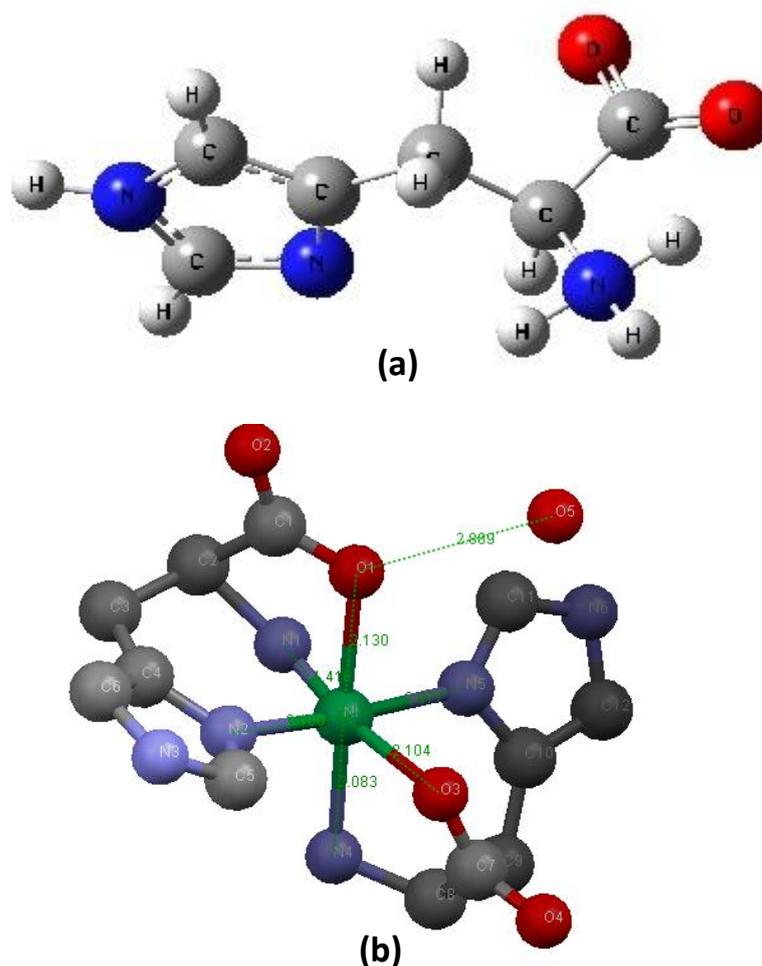


Figura 36. Moléculas de L-histidina na forma pura em (a) e L-histidinato em (b).

outros dois ao carbono C3. Como nem o átomo N1 e nem o C3 participam das ligações com outras moléculas os hidrogênios estão mais “livres”. Contudo, depois da saída da água as moléculas de L-histidinato se aproximariam e os hidrogênios do N1 sofreriam mais a influência das moléculas vizinhas, provocando o aumento da frequência. Uma outra argumentação para a diminuição de modos observada seria a diminuição ligações do próprio metal. Em vários complexos metálicos de aminoácidos observamos que o metal só faz 4 ligações, como mostra as referências [57,58], então no caso do L-histidinato o níquel, após a saída da água, faria apenas quatro ligações e assim o número de modos se reduziria.

## 5.9 Análise Térmica

A amostra de L-histidinato foi submetida ao experimento de calorimetria diferencial de varredura DSC e de análise termogravimétrica TG simultaneamente, no qual a taxa de aquecimento foi de 5 °C/min em um intervalo de temperatura de 25 a 500 °C, como mostra a Figura 37.

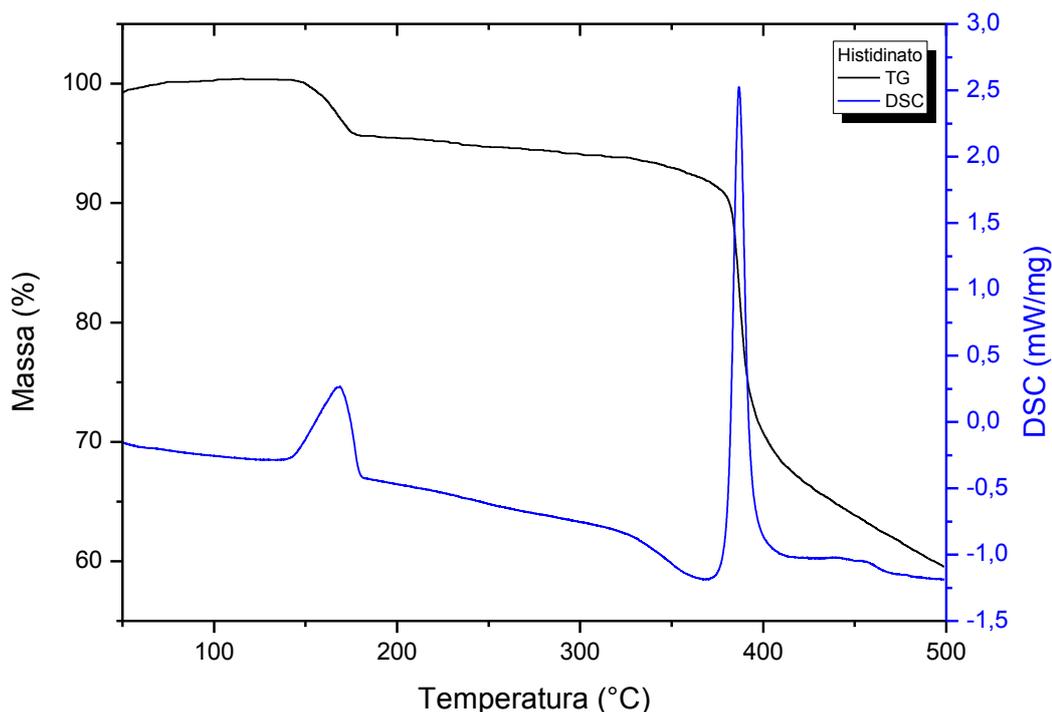


Figura 37. Resultados dos experimentos de análise térmica nos cristais de L-histidinato.

Observe-se que a curva de DSC apresenta um evento endotérmico com *onset* em torno de 140 °C indicando uma transição de fase já evidenciada por espectroscopia Raman. Também no valor de temperatura próximo de 140 °C, a curva de TG indica uma perda de massa do L-histidinato de 5%, o que corresponde exatamente à massa de água presente na molécula de L-histidinato conforme discutido anteriormente. Este último resultado é de grande importância, pois o mesmo indica que a transição de fase se dá pela saída da água da estrutura do L-histidinato. Para a temperatura em torno de 375 °C, podemos observar a degradação da amostra de L-histidinato.

## 5.10 Conclusões

O cristal de L-histidinato foi submetido à variação de temperatura desde a temperatura ambiente até a temperatura de 150 °C e estudado por espectroscopia Raman. Após aquecimento do cristal retornou a temperatura ambiente e então foi registrado um espectro Raman do mesmo. Observando a evolução dos espectros Raman até a temperatura de 125 °C, percebe-se uma acentuada queda na intensidade relativa dos modos vibracionais seguido de mudanças em alguns valores de número de onda, porém estas mudanças não são suficientes para afirmar que a amostra de L-histidinato sofreu transição de fase. Porém, quando a temperatura supera 125 °C pode-se observar mudanças significativas como desaparecimento e surgimento de vários modos vibracionais em todas as regiões espectrais. Associado a isto pode-se acrescentar fortes descontinuidades nos gráficos da temperatura versus número de onda na temperatura de 125 °C. Dentre o desaparecimento de modos podemos destacar o desaparecimento dos modos centrados em 3282 e 3311  $\text{cm}^{-1}$  que representam os estiramentos simétrico e antissimétricos da água, confirmado assim a transição de fase estrutural sofrida pela amostra de L-histidinato devido a saída da água. Medidas de análise térmica confirmam a ocorrência da transição de fase inferida pelas observações de espectroscopia Raman.

## Capítulo 6

### Estudos em baixas temperaturas

Neste capítulo serão discutidos os resultados obtidos pelos experimentos de espectroscopia Raman realizados na amostra de L-histidinato onde foram obtidos 11 espectros em região espectral entre 40 e 3500  $\text{cm}^{-1}$ . As mudanças observadas nos espectros do L-histidinato a baixas temperaturas são muito sutis quando comparadas às mudanças observadas nos experimentos realizados a altas temperaturas e altas pressões. O aparato experimental utilizado neste experimento foi descrito no Capítulo 02.

#### 6.1 Região entre 40 e 300 $\text{cm}^{-1}$

A Figura 38 apresenta os espectros Raman do L-histidinato em vários valores de temperaturas na região espectral entre 40 e 300  $\text{cm}^{-1}$ . À medida que a temperatura diminui pode-se observar mudanças no perfil das bandas Raman, ficando mais estreitas e ganhando intensidade como pode-se ver nas bandas 3, 21 e 22, enquanto as bandas 1 e 2 sofrem o efeito inverso, perdem intensidade, porém não desaparecem no espectro a 18 K. Outro efeito que foi observado é o deslocamento das bandas Raman para a região de maiores números de onda à medida que a temperatura diminui. Estes efeitos também foram observados na L-histidina [13] quando submetida a experimentos de espectroscopia Raman a baixas temperaturas. Na verdade isso é bem comum nestes experimentos. Olhando de forma detalhada observa-se na Figura 38, na região dos modos da rede 40 a 200  $\text{cm}^{-1}$ , percebe-se o surgimento de três bandas, assinaladas com os números 8, 12 e 15 em valores de temperaturas inferiores a 250 K. O fato de estes modos terem aparecidos não é conclusivo para afirmar que o cristal de L-histidinato sofreu uma transição de fase pois tais modos já poderiam estar presentes porém imperceptíveis em temperaturas superiores a 250 K. Ainda relacionado aos modos externos pode-se destacar a evolução não linear dos modos 3, 4, 9, 10, 13, 14 e 24 com a temperatura como é mostrado na Figura 39, que mostra a evolução do número de onda em função da temperatura. A equação utilizada nos ajustes não lineares pode ser encontrada na referência [59]. O restante da região, 200 a 300  $\text{cm}^{-1}$  apresenta comportamento semelhante como o surgimento dos modos 21 e 22 de baixa intensidade aproximadamente em 183 e 217 K respectivamente e ainda comportamento não linear dos modos com a temperatura. Diante do exposto anteriormente pode-se sugerir que o L-histidinato permaneceu estável

em todo intervalo de temperatura. Os coeficientes dos ajustes lineares são mostrados na Tabela 7.

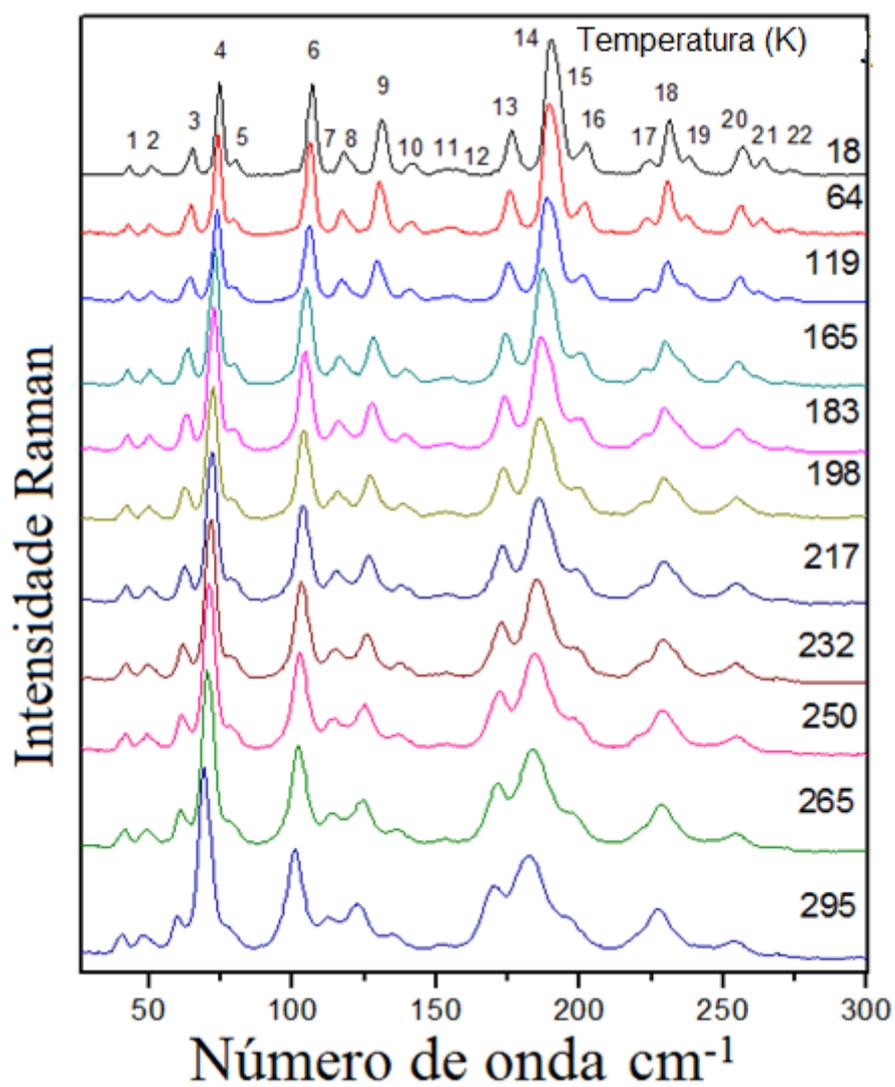


Figura 38. Espectros Raman na região espectral entre 40 e 300  $\text{cm}^{-1}$ , para os diversos valores de temperatura.

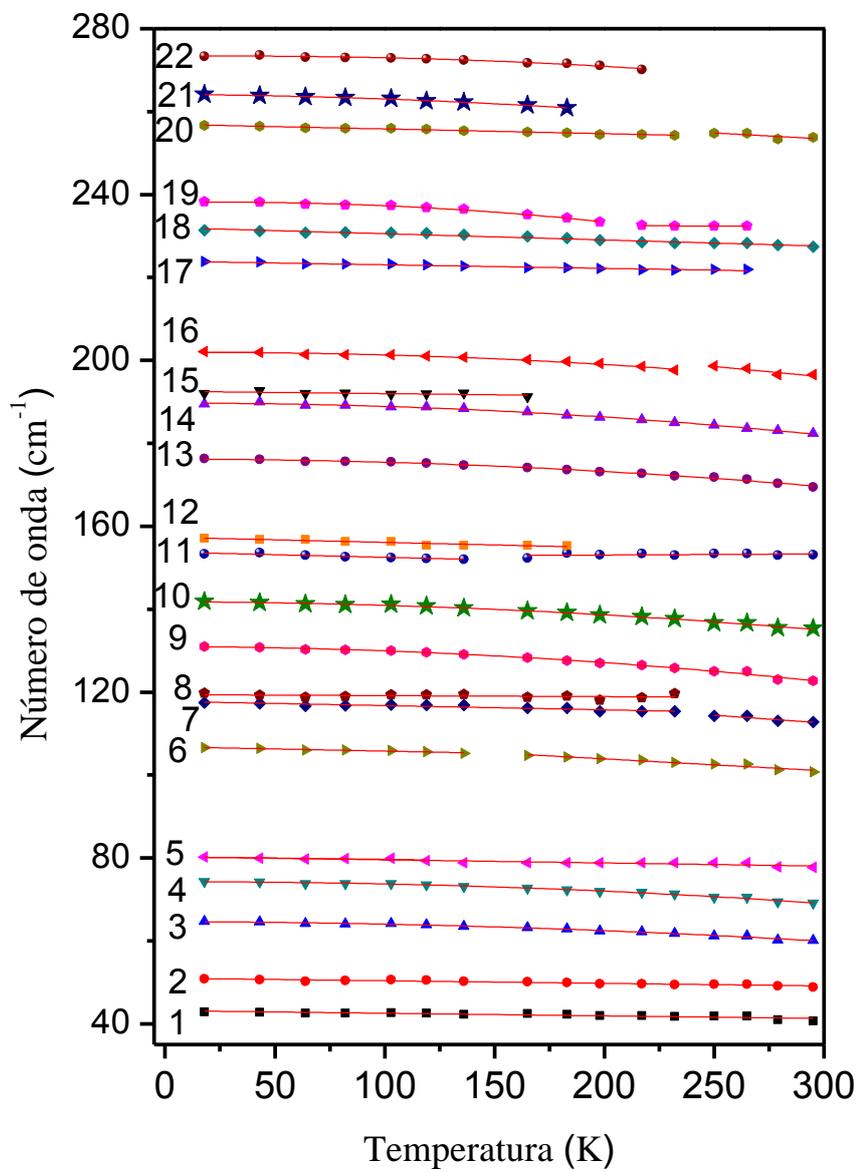


Figura 39. Gráfico do ajuste linear das frequências dos modos do L-histidinato em função da temperatura na região espectral entre 40 e 300  $\text{cm}^{-1}$ .

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

A Figura 40 mostra os espectros Raman no intervalo espectral entre 300 e 600  $\text{cm}^{-1}$ . No espectro em 295 K pode-se observar bandas Raman relativamente largas que diminuem a largura de linha a medida que a temperatura diminui. Observa-se ainda um aumento na intensidade das bandas Raman aumentando a qualidade dos espectros a medida que a temperatura aproxima-se de 18K. Dos modos que aparecem a temperatura de 295 K, todos estão presentes no espectro de mais baixa temperatura a 18 K. Em particular pode-se citar o comportamento dos modos 31 e 32 que vão ganhando intensidade à medida que a temperatura diminui. Estes modos foram classificados como  $r(\text{CO}_2^-)$ . Outro aspecto relevante é o surgimento de um modo, identificado como o número 25, na temperatura de 198 K, que vai ganhando intensidade até a temperatura de 18 K. Como este modo apareceu ao lado de um modo bem mais largo há a possibilidade de este modo já está presente mesmo na temperatura ambiente. Quanto ao comportamento das frequências pode-se observar na Figura 41 uma descontinuidade em algumas bandas acompanhadas de um pequeno deslocamento para maiores números de onda. Os coeficientes dos ajustes lineares são fornecidos na Tabela 7.

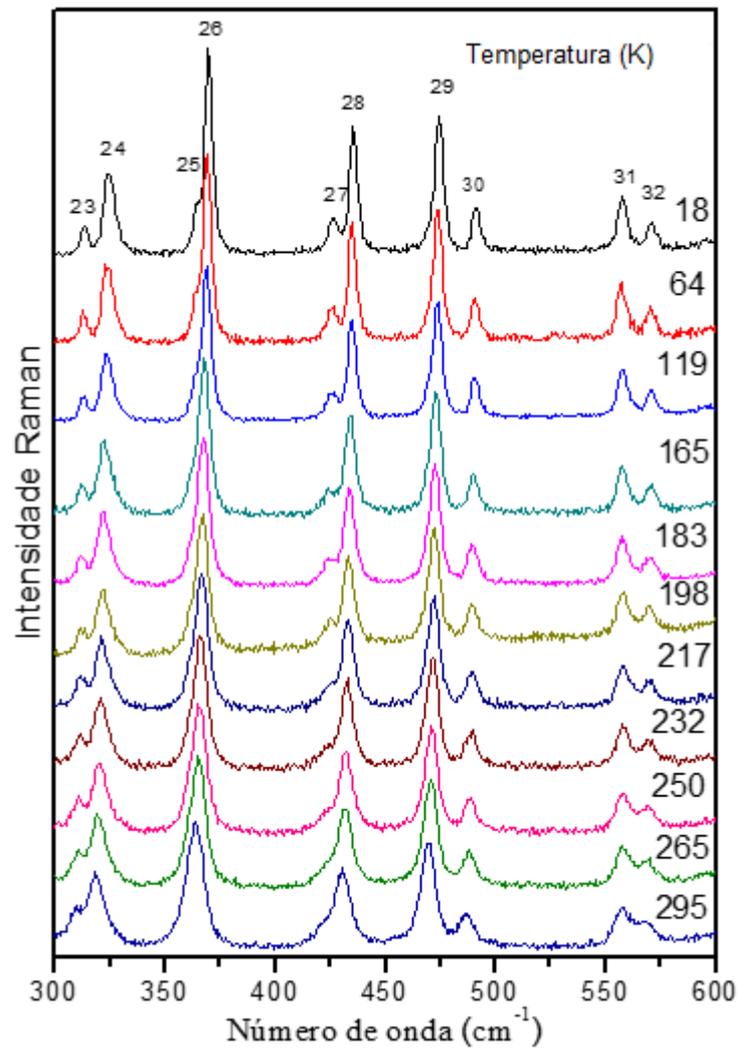


Figura 40. Espectros Raman na região espectral entre 300 e 600  $\text{cm}^{-1}$ , para os diversos valores de temperatura.

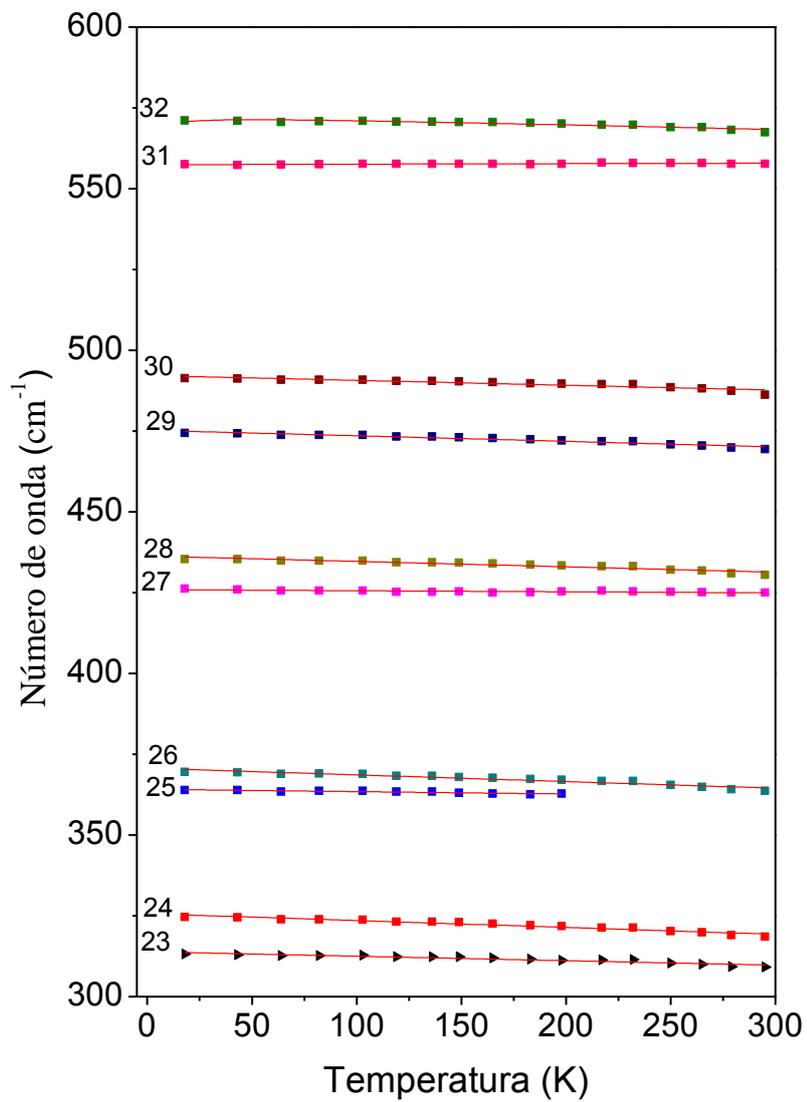
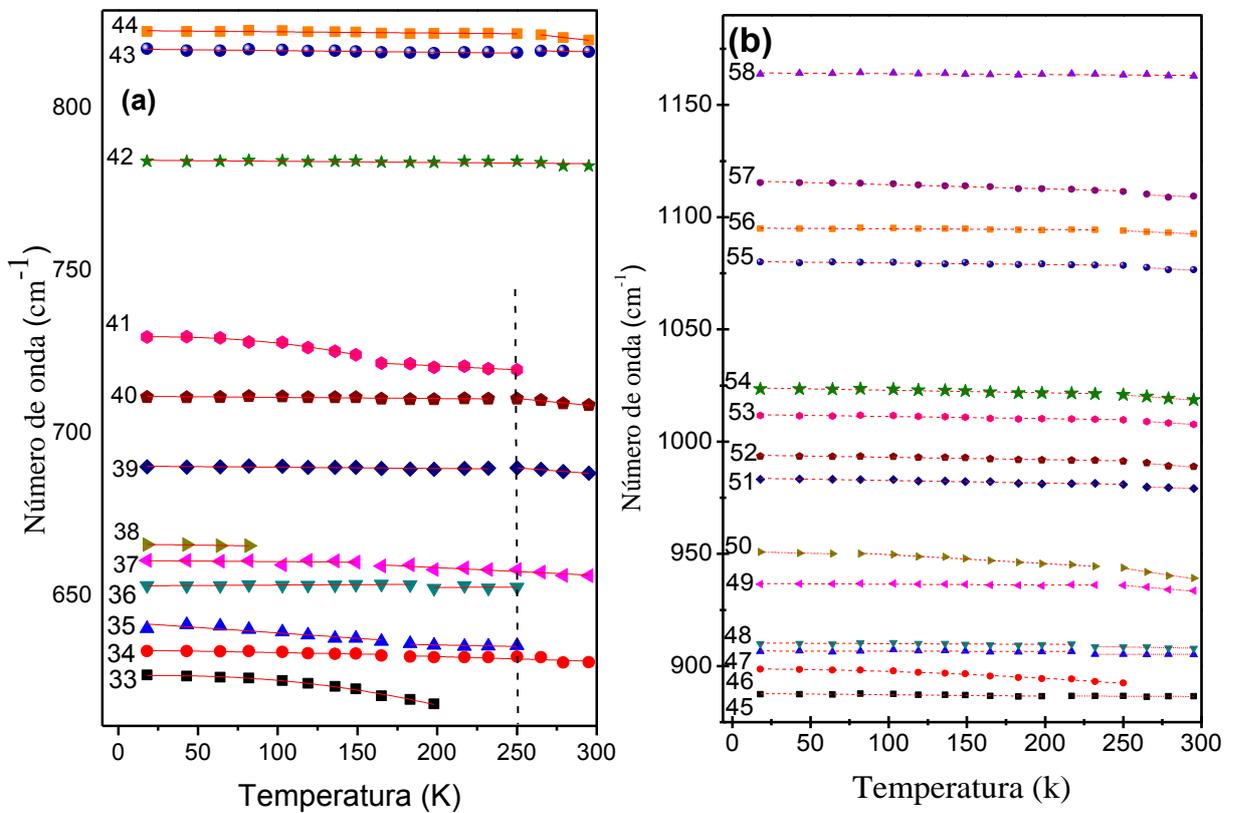
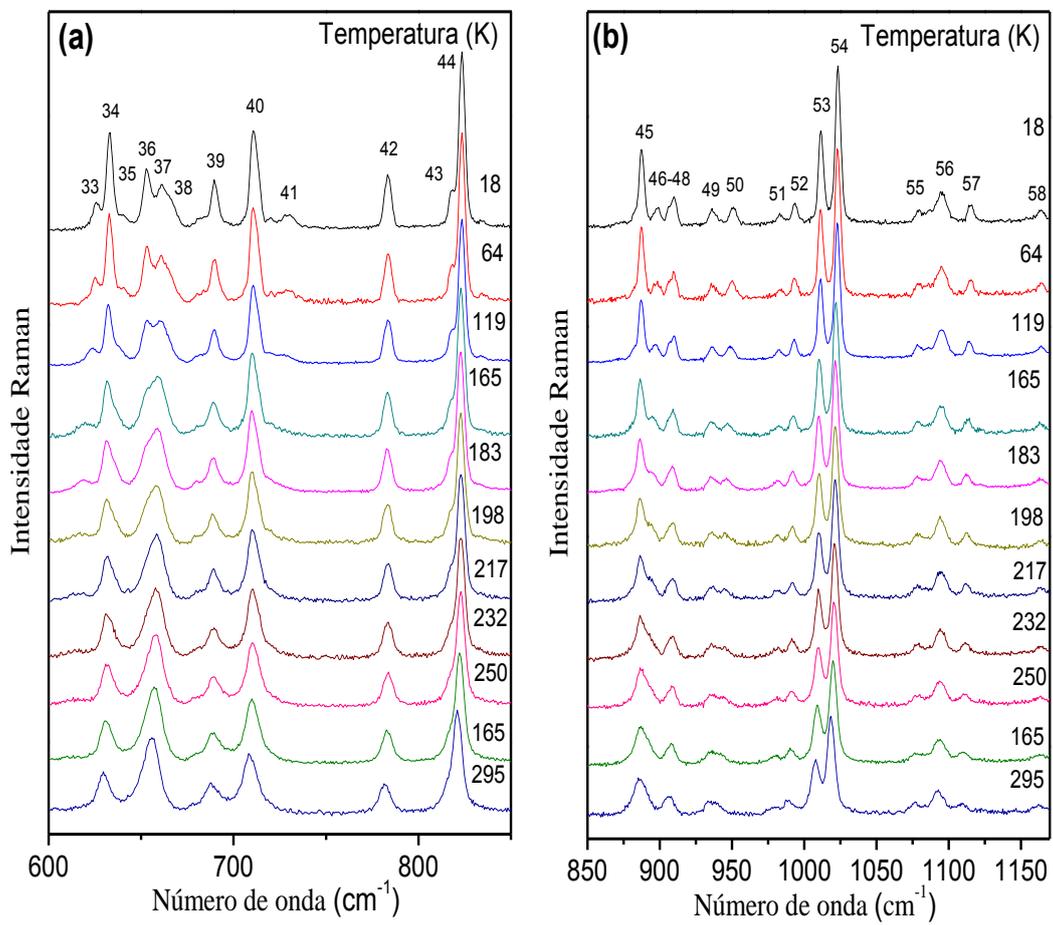


Figura 41. Gráfico do ajuste linear das frequências dos modos do L-histidinato em função da temperatura na região espectral entre 300 e 600  $\text{cm}^{-1}$ .

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

O intervalo de frequência desta região foi dividido em duas figuras. A Figura 42 (a) corresponde ao intervalo espectral entre 600 e 850  $\text{cm}^{-1}$ , já a Figura 42 (b) corresponde ao intervalo espectral entre 850 e 1200  $\text{cm}^{-1}$ . Assim como na região anterior todos os modos que aparecem na temperatura de 295 K estão presentes nos espectros a temperatura de 18 K. Nesta região encontramos as mudanças mais significativas. Na região entre 600 e 675  $\text{cm}^{-1}$  vemos dois modos simétricos em 295 K que foram classificados como torções das unidades  $\tau((\text{CNCN}) + (\text{ImR}))$  e estiramento CC,  $\nu(\text{CC})$ , respectivamente, mas em 18K estão presente seis modos. Embora alguns tenham baixa intensidade é certo que não estavam presentes na temperatura ambiente. Vale destacar o surgimento do modo assinalado com o número 33, em aproximadamente 200 K, que exibe forte anarmonicidade. Também nas outras regiões é possível observar uma diminuição na largura de linha e um aumento na intensidade a medida que a amostra é resfriada. Pode-se ainda citar que os modos marcados com os números 48 e 55, que correspondem a respiração do anel imidazol, apresentam um coeficiente de ajuste linear praticamente nulo. Este comportamento também foi observado nos modos relacionados a respiração do anel imidazol nos experimentos realizados a altas temperaturas. As Figuras 43 (a) e 43 (b) mostram a evolução do número de onda com a temperatura para todos os modos desta região. Os coeficientes dos ajustes lineares podem ser vistos na Tabela 7.



## 6.4 Região entre 1200 e 1600 $\text{cm}^{-1}$

A Figura 44 (a) e a Figura 44 (b) mostram os espectros Raman para diversos valores de temperatura na região espectral entre 1200 e 1600  $\text{cm}^{-1}$ . Esta região apresenta pouca variação na intensidade relativa e ainda pequenos deslocamentos das bandas Raman como mostram a Figuras 44 (a) e (b). Dos modos presentes nesta região na temperatura de 295 K todos podem ser vistos na temperatura de 18 K. Percebe-se ainda o surgimento de três modos de baixa intensidade marcados com os números 61, 76 e 78 mas que não nos permitem dizer se já não estavam presentes em mais altas temperaturas. Os modos identificados como os números 59, 66, 67 e 68 apresentam descontinuidade em torno de 250 K. Já os modos 59, 61, 65, 71 e 77 apresentam anarmonicidade não linear. Observa-se ainda um leve estreitamento na largura de linha das bandas Raman desta região. Estas mudanças indicam estabilidade do L-histidinato como a variação da temperatura. A Figura 45 mostra o gráfico da frequência versus temperatura para esta região. Os coeficientes dos ajustes lineares podem ser vistos na Tabela 7.

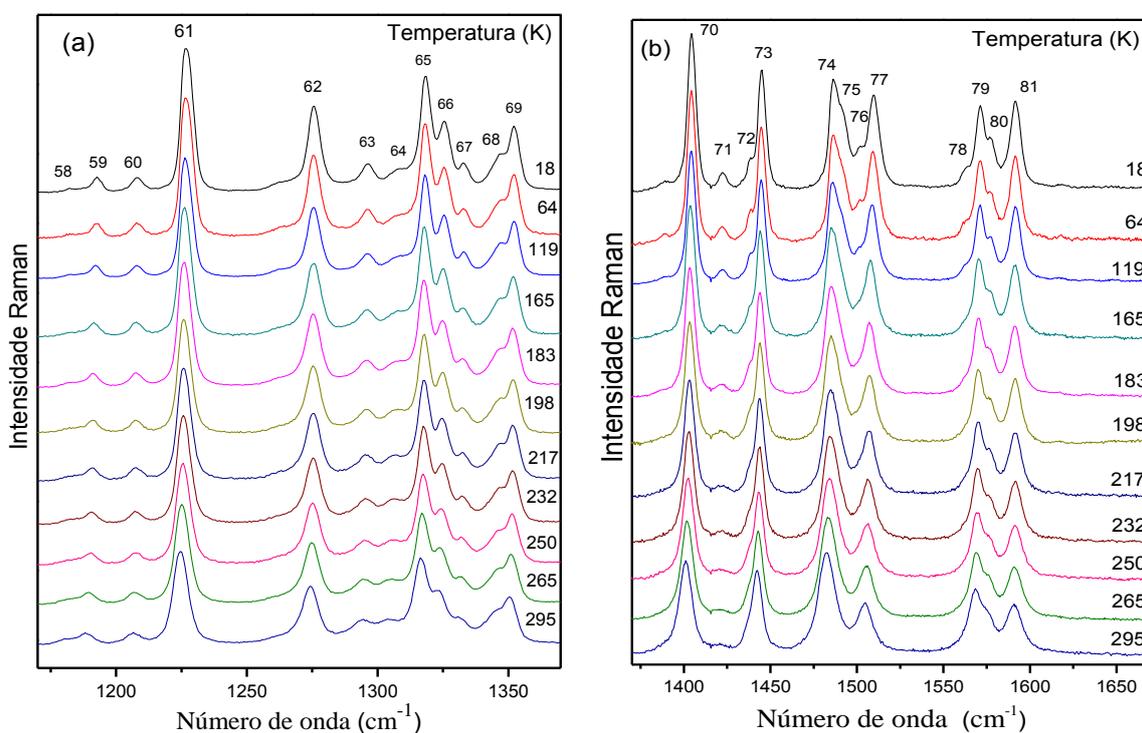


Figura 44. Espectros Raman do L-histidinato para vários valores de temperatura, (a) na região espectral entre 1200 e 1400  $\text{cm}^{-1}$ , (b) na região espectral entre 1400 e 1600  $\text{cm}^{-1}$ .

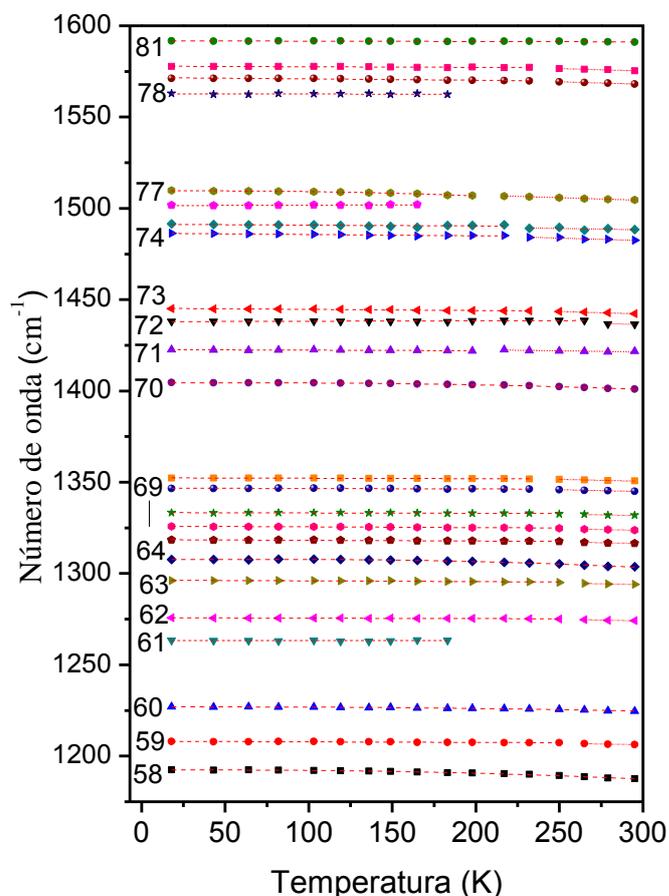


Figura 45. Gráficos dos ajustes lineares das frequências dos modos do L-histidinato em função da temperatura na região espectral entre 1200 e 1600  $\text{cm}^{-1}$ .

### 6.5 Região entre 2800 e 3500 $\text{cm}^{-1}$

A Figura 46 (a) e a Figura 46 (b) mostram os espectros Raman para diversos valores de temperatura na região espectral entre 2800 e 3500  $\text{cm}^{-1}$ . Esta região é caracterizada pela presença de estiramentos das unidades CH,  $\text{NH}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . De maneira geral observa-se uma diminuição na largura de linha acompanhada de aumento na intensidade juntamente com deslocamento das bandas Raman para maiores números de onda. Diferentemente das outras regiões não observamos o desdobramento de modos. Olhando a Figura 46 observamos uma certa descontinuidade, em torno de 250 K, de alguns modos, como por exemplo; 82, 83, 86, 87, 88, 93, 94 e 95. Isto vem a corroborar com o fato de que o L-histidinato sofre transição de fase conformacional em torno da

temperatura de 250 K quando submetido a experimentos de espectroscopia Raman a baixas temperaturas. A Figura 47 mostra a evolução do número de onda em função da temperatura.

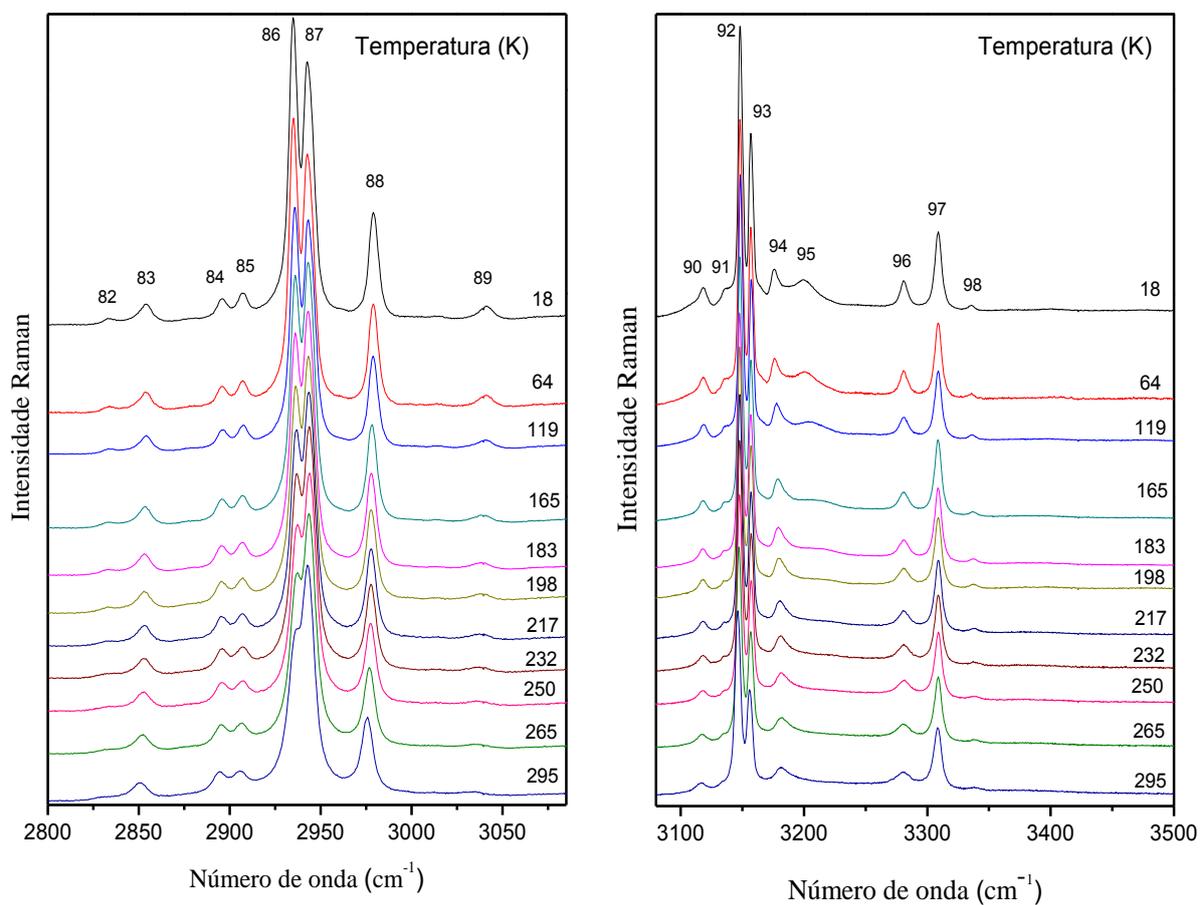


Figura 46. Espectros Raman do L-histidinato para vários valores de temperatura (a) na região espectral entre 2800 e 3100  $\text{cm}^{-1}$  e (b) na região espectral entre 3100 e 3500  $\text{cm}^{-1}$ .

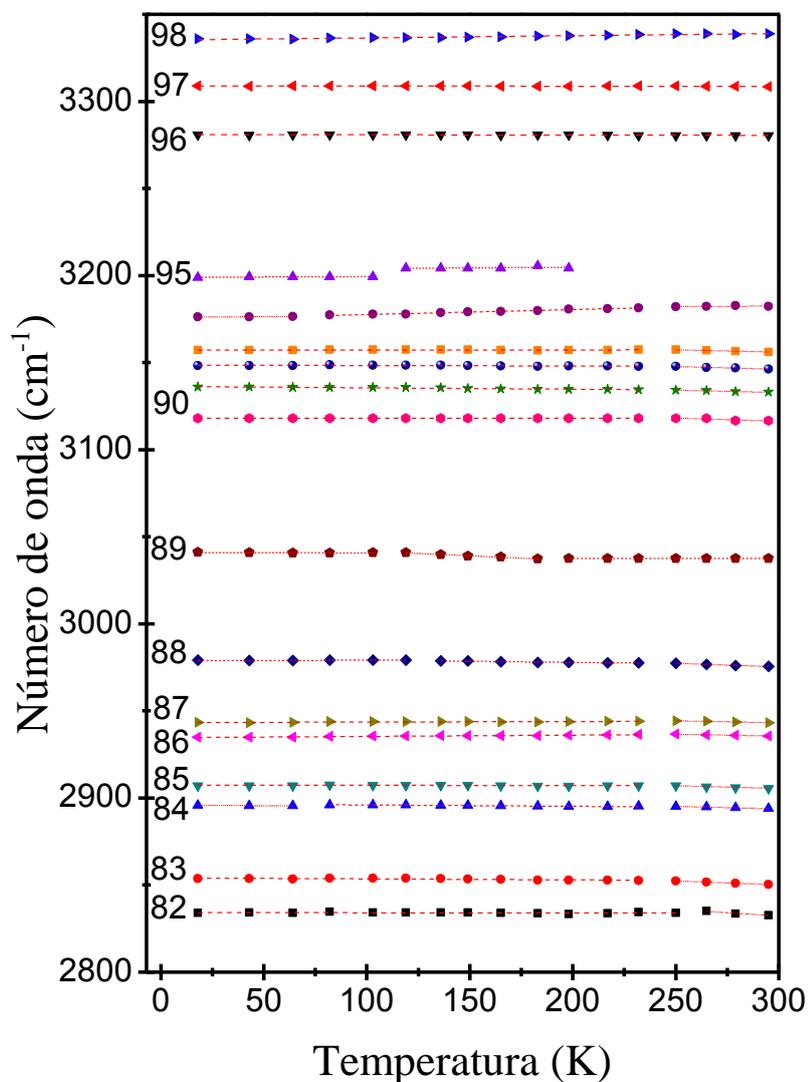


Figura 47. Gráfico do ajuste linear das frequências dos modos do L-histidinato em função da temperatura na região espectral entre 2800 e 3500  $\text{cm}^{-1}$ .

Vale ressaltar que a L-histidina também sofre uma transição de fase em baixas temperaturas. No trabalho da referência [13] os autores associaram descontinuidades nos gráficos de  $\omega \times T$  de alguns modos internos em torno de 165 K a uma transição de fase conformacional sofrida pelo cristal de L-histidina. Esta transição foi confirmada por medidas de DSC. Como o L-histidinato apresentou descontinuidades nas curvas dos

ajustes das frequências de alguns modos internos e também o aparecimento de modos acredita-se que o L-histidinato também sofre uma transição de fase conformacional na temperatura em torno de 250 K. Acreditamos ainda que mesmo existindo átomos de níquel na estrutura de nosso cristal, o mecanismo da transição deve ser semelhante ao da L-histidina uma vez que os modos externos não foram afetados e o intervalo de temperatura é próximo nos dois casos. Os coeficientes dos ajustes podem ser vistos na Tabela 7.

Tabela 7. Coeficientes dos ajustes lineares ( $\omega = \omega_0 + \alpha T$ ) e exponenciais referencia [59], para os modos Raman em função da temperatura do cristal de L-histidinato na região espectral entre 40 e 3500  $\text{cm}^{-1}$ .

Ordem	$\omega(295\text{ K})$	$\omega(18\text{ K})$	$\omega_0$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
1	41		43	-0,0062		
2	49		51	-0,0061		
3	60		73		-30	-13
4	69		83		-33	14
5	77		80	-0,0075		
6	101		107	-0,0201		
7	113		124	-0,0405		
8		119	119	-0,0019		
9	123		140		-31,102	13,577
10	135		149		-24,287	10,592
11	154		152	0,0012		
12		155	157	-0,0113		
13	169		183		-19,442	8,437
14	182		198		-26,841	11,658
15		191	192	-0,0056		
16	196		206		-12,480	5,37
17		222	223	-0,0086		
18	227		232	-0,0150		
19		232	243		-14,080	5,998
20	253		256	-0,0102		
21		260	267		-6,356	2,642
22		270	277		-9,880	4,2102
23	309		313	-0,01385		
24	318		325	-0,0213		
25	356		365	-0,0234		
26	363		370	-0,0206		
27		425	426	-0,0042		
28	430		436	-0,0167		
29	469		475	-0,0177		
30	486		492	-0,01508		
31	557		557	0,0015		
32	567		574		-6,883	2,814
33		616	635		-18,256	6,888

Tabela 7. Coeficientes dos ajustes lineares ( $\omega = \omega_0 + \alpha T$ ) e exponenciais referencia [59], para os modos Raman em função da temperatura do cristal de L-histidinato na região espectral entre 40 e 3500  $\text{cm}^{-1}$ .

<b>Ordem</b>	<b><math>\omega(295\text{ K})</math></b>	<b><math>\omega(18\text{ K})</math></b>	<b><math>\omega_0</math></b>	<b><math>\alpha</math></b>	<b><math>\beta</math></b>	<b><math>\gamma</math></b>
34	629		633	-0,0122		
35	633		638	-0,0176		
36	650		668	-0,0612		
37	656		663	-0,0224		
38		665	665	-0,0068		
39	687		698	-0,0378		
40	708		722	-0,0461		
41		719	737		-13,461	4,634
42	782		783	-0,0037		
43	817		819	-0,0065		
44	820		837	-0,0555		
45	886		887	-0,0026		
46		892	904		-8,952	3,0754
47	905		905	-0,00125		
48	908		911	-0,0106		
49	933		947	-0,04627		
50	939		969	-0,01043		
51	979		985	-0,02161		
52	989		1004	-0,0533		
53	1008		1020	-0,0444		
54	1018		1033	-0,0503		
55	1076		1080	-0,0356		
56	1092		1101	-0,0301		
57	1109		1117	-0,0272		
58	1163		1164	-0,0037		
59	1187		1197		-8,677	3,0231
60	1206		1211	-0,0166		
61	1224		1229		-3,5239	1,1836
62		1263	1263	0,0002		
63	1274		1279	-0,0179		
64	1294		1299	-0,0175		
65	1303		1314		-11,106	4,027
66	1316		1321	-0,0184		
67	1323		1329	-0,0200		
68	1332		1337	-0,0179		
69	1345		1351	-0,0208		
70	1351		1356	-0,0212		
71	1401		1409		-7,801	2,700
72	1422		1425	-0,0128		
73	1436		1439	-0,0109		
74	1442		1449	-0,0260		
75	1482		1490	-0,0289		
76		1502	1501	+0,0022		
77	1504		1513		-5,8777	1,5488
78		1562	1562	-0,0002		

Tabela 7. Coeficientes dos ajustes lineares ( $\omega = \omega_0 + \alpha T$ ) e exponenciais referencia [59], para os modos Raman em função da temperatura do cristal de L-histidinato na região espectral entre 40 e 3500  $\text{cm}^{-1}$ .

Ordem	$\omega(295\text{ K})$	$\omega(18\text{ K})$	$\omega_0$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
79	1568		1575	-0,0253		
80	1575		1584	-0,0297		
81	1591		1591	-0,0018		
82	2837		2834	-0,2735		
83	2850		2854	-0,0104		
84	2894		2896	-0,0056		
85	2906		2907	-0,0041		
86	2935		2934	0,0053		
87	2943		2943	0,0015		
88	2976		2979	-0,0118		
89	3037		3041	-0,0168		
90	3116		3118	-0,0029		
91	3133		3136	-0,0103		
92	3146		3148	-0,0059		
93	3156		3157	0,0022		
94	3182		3175	0,0260		
95	3209		3197	-0,0428		
96	3280		3280	-0,0014		
97	3308		3208	-0,0008		
98	3338		3335	0,0125		

## 6.6 Conclusões

O cristal de L-histidinato foi investigado em baixas temperaturas desde 295 a 18K. De forma geral observa-se um deslocamento das bandas Raman de alguns modos para maiores números de onda. Percebe-se ainda um aumento na intensidade das bandas acompanhado de um estreitamento das mesmas. Este estreitamento está relacionado com a diminuição dos efeitos anarmônicos devido a diminuição da temperatura. Algumas mudanças mais significativas foram observadas em algumas regiões dos espectros como o surgimento de alguns modos e também foram observadas descontinuidades nos gráficos  $\omega \times T$  para a frequência de alguns modos. Assim, acredita-se que o L-histidinato sofra uma mudança conformacional de suas moléculas na temperatura em torno de 250 K.

## Capítulo 7

### Estudos em Função da Pressão

Neste capítulo serão discutidos os resultados referentes aos experimentos de espectroscopia Raman variando a pressão de 0,1 a 9,5 GPa. Os espectros foram obtidos por meio do equipamento descrito no Capítulo 2. Vale destacar que foram consideradas apenas três regiões, distribuídas nos intervalos de 50 a 300  $\text{cm}^{-1}$ , 350 a 700  $\text{cm}^{-1}$  e 3000 a 3500  $\text{cm}^{-1}$ , pois nas outras regiões os modos provenientes do nujol encobriam os modos vibracionais da amostra. Devemos informar ainda que foram feitos dois experimentos a altas pressões no L-histidinato a fim de melhorar a relação sinal-ruído. O primeiro experimento, que será denominado por experimento 1, apresenta um total de 18 espectros, incluindo o espectro tomado após a descompressão da amostra. Já o segundo, denominado por experimento 2, apresenta apenas 5 espectros obtidos com um maior tempo de aquisição e em valores de pressão escolhidos a fim de melhorar a visualização de possíveis transições de fase. Assim, inicia-se a discussão pela região onde encontram-se os modos da rede.

#### 7.1 Região espectral entre 50 e 300 $\text{cm}^{-1}$

A região espectral compreendida entre 50 e 200  $\text{cm}^{-1}$  é conhecida como região dos modos externos ou ainda região dos modos da rede como já comentado no capítulo anterior. Diante disto, pode-se afirmar que qualquer transição de fase sofrida no L-histidinato terá repercussão nessa região. Como exemplo da importância desta região na identificação de transições de fase, citam-se as 4 transições de fase sofridas pelo ácido glutâmico quando submetido a pressões de até 21,5 GPa [60].

A Figura 48(a) apresenta os espectros Raman do cristal de L-histidinato tal como observados no primeiro experimento. A primeira modificação aparente nos espectros dessa região é o desaparecimento do primeiro e do quinto modo (centrados em 61 e 115  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, e marcados com setas) em 0,8 GPa. Essa modificação sugere que o cristal de L-histidinato sofre uma transição de fase nesse intervalo de pressão. Seguindo adiante no espectro podemos ver que o segundo modo, que é o mais intenso dessa região, perde intensidade durante a compressão e juntamente com o terceiro praticamente

desaparecem em 3,2 GPa, quando também vemos o aparecimento de três modos de baixa intensidade em torno de  $50\text{ cm}^{-1}$ . Esses dois fatos indicam que o cristal está sofrendo uma nova transição de fase entre 2,6 e 3,2 GPa. Para maiores valores de pressão dentre esses três modos, apenas o central ganha intensidade. Os cinco modos restantes da Figura 48(a) apresentam um comportamento semelhante: perdem intensidade, ficam mais largos e se deslocam para maiores valores de frequência com o aumento da pressão. Para valores de pressão maiores que 5,0 GPa, apenas o último foi ajustado. Já analisando a Figura 48(b), que apresenta os espectros obtidos no segundo experimento, vemos que em 1,6 GPa aparece um modo, marcado com um asterisco; além disso, o padrão do espectro Raman em 4,3 GPa é totalmente diferente do padrão em 2,5 GPa. Essas mudanças nos modos internos reforçam a hipótese de que o material esteja sofrendo duas transições de fase com a pressão; a primeira entre 0,4 e 0,8 GPa, e a segunda entre 2,6 e 3,2 GPa. Ressalta-se o fato que a fase inicial é recuperada no espectro tomado após a descompressão, indicando uma reversibilidade do processo.

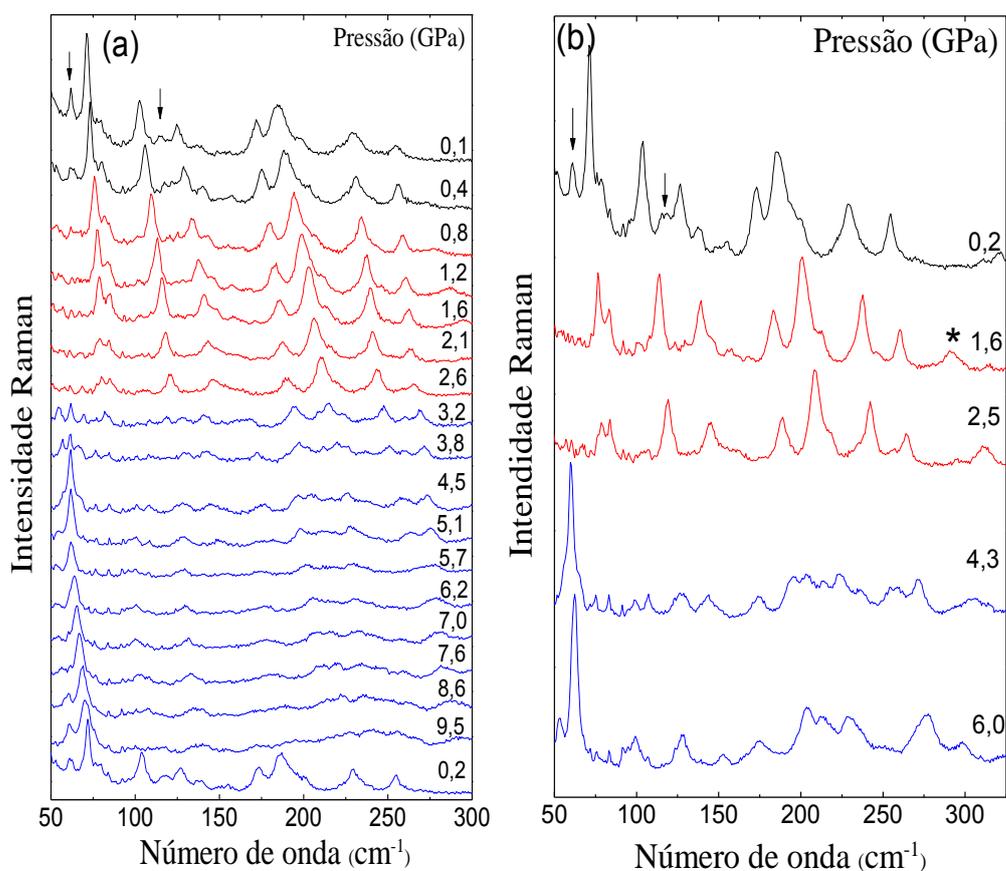


Figura 48. (a) Espectros Raman (experimento 1) do L-histidinato para vários valores de pressão na região entre 50 e  $300\text{ cm}^{-1}$  obtidos no experimento 1. (b) Espectros Raman (experimento 2) do L-histidinato para vários valores de pressão na região entre 50 e  $300\text{ cm}^{-1}$  obtidos no experimento 2.

A Figura 49 mostra o comportamento da frequência dos modos em função da pressão para essa região do espectro. Nela verifica-se o desaparecimento do primeiro e do quinto modos, na ordem crescente de frequência, fato este relacionado com a primeira transição de fase que inicia-se em uma pressão de 0,4 GPa. Acompanhando o aumento da pressão na Figura 46, destaca-se ainda o desaparecimento do segundo, terceiro e do sexto modos que definem o início da segunda transição, que ocorre a partir do valor de pressão de 2,6 GPa. Também é possível citar o surgimento de alguns modos em pressões superiores a 2,6 GPa. Os coeficientes dos ajustes lineares e quadráticos para esta região são apresentados na Tabela 8.

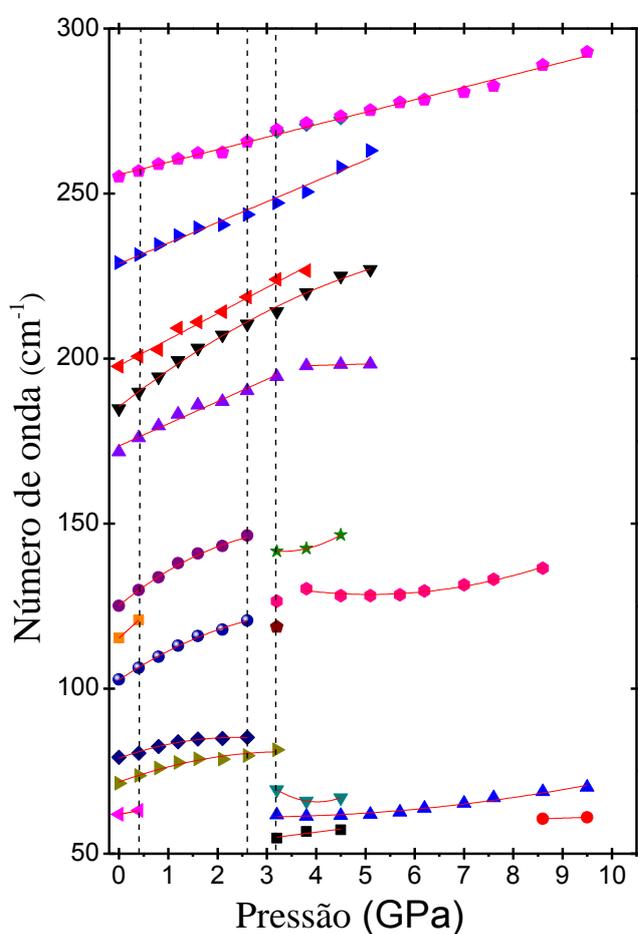


Figura 49. Gráfico do ajuste das frequências dos modos do L-histidinato em função da pressão na região espectral entre 50 e 300  $\text{cm}^{-1}$ .

## 7.2 Região espectral entre 340 e 700 $\text{cm}^{-1}$

Dando continuidade ao nosso estudo do L-histidinato iremos agora discutir os resultados relacionados à região espectral compreendida entre 340 e 700  $\text{cm}^{-1}$  mostrados na Figura 50. De acordo com medidas feitas fora da célula de pressão é possível observar uma grande quantidade de modos vibracionais nesta região. Porém, quando o material é colocado na célula de pressão temos uma perda na qualidade do sinal, o que dificulta observar modos de baixa intensidade. Apenas no experimento 2 identificamos os seis modos desta região. Desta forma iremos discutir a evolução de seis dos modos vibracionais presentes nesta região. De uma forma geral olhando a Figura 50(a) (experimento 1) podemos mencionar um deslocamento bastante acentuado de algumas de suas bandas.

O primeiro modo desta região, centrado em 365  $\text{cm}^{-1}$ , apresenta um deslocamento para a região de maiores números de onda, como mostra a Figura 50(a), chegando a desaparecer dos espectros cujo valor de pressão é superior a 5,1 GPa. Quanto a evolução deste modo com a pressão podemos perceber uma forte descontinuidade quando a pressão atinge 2,6 GPa. Um comportamento similar ao primeiro modo pode ser atribuído ao segundo e ao quarto modo na ordem crescente de número de onda desta região, centrados respectivamente em 432 e 487  $\text{cm}^{-1}$ . Estes modos perdem intensidade até desaparecerem nos valores de pressão de 2,6 e 1,6 GPa, respectivamente. Já o terceiro modo, centrado em 469  $\text{cm}^{-1}$ , que segundo o PED, foi identificado como torção da unidade HNCC,  $\tau(\text{HNCC})$ , sofre deslocamento para maiores números de onda e se divide em dois na pressão de 1,6 GPa onde cada ramo sofre descontinuidade em 2,6 e 4,5 GPa. O modo em torno de 559  $\text{cm}^{-1}$  não foi ajustado devido à sua baixíssima intensidade, porém, na Figura 50(b), (experimento 2), podemos observá-lo de forma clara até o valor de pressão de 6,0 GPa. De acordo com a Figura 50(a), em torno de 650  $\text{cm}^{-1}$  observam-se dois modos que começam a se dividir em 3,2 GPa. Em 5,1 GPa observa-se claramente quatro modos e mesmo alguns tendo baixa intensidade ainda estão presentes nos espectros obtidos para maiores valores de pressão. O desaparecimento dos modos bem como seus desdobramentos e descontinuidades também estão bem representados na Figura 51, onde encontramos os ajustes das frequências para esta região espectral. Os coeficientes dos ajustes lineares e quadráticos para esta região são apresentados na Tabela 8.

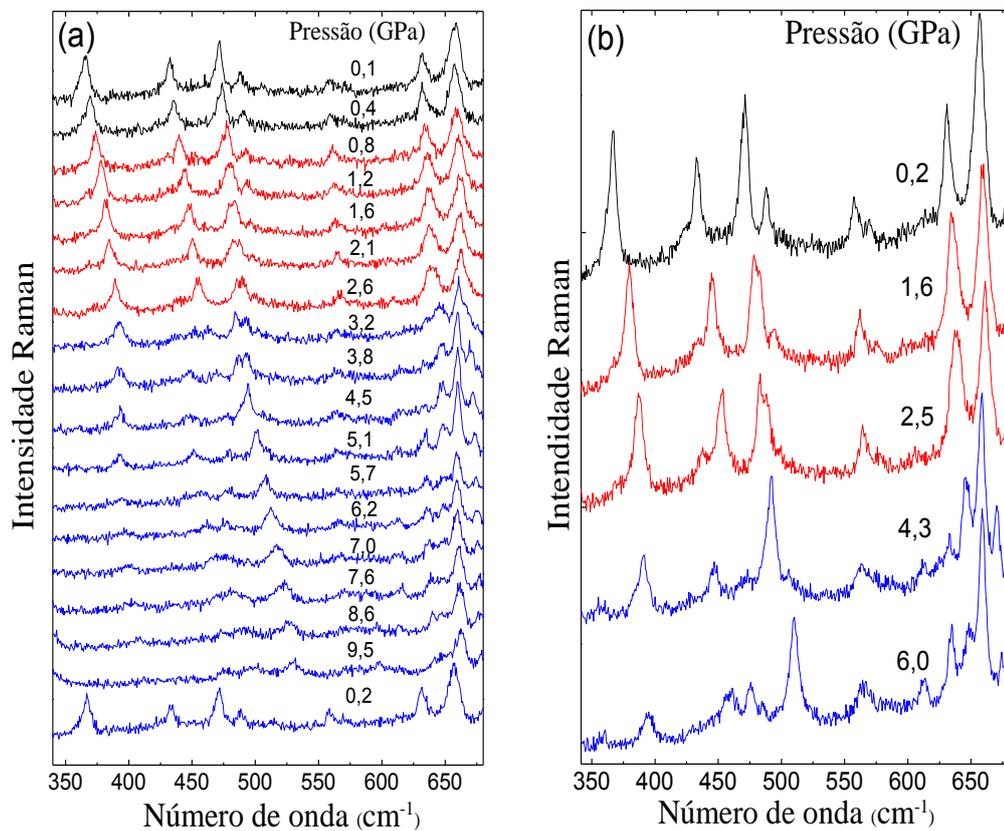


Figura 50. Espectros Raman (experimento 1) do L-histidinato para vários valores de pressão na região entre 350 e 700 cm<sup>-1</sup>; espectros Raman (experimento 2) do L-histidinato para vários valores de pressão na região entre 350 e 700 cm<sup>-1</sup>.

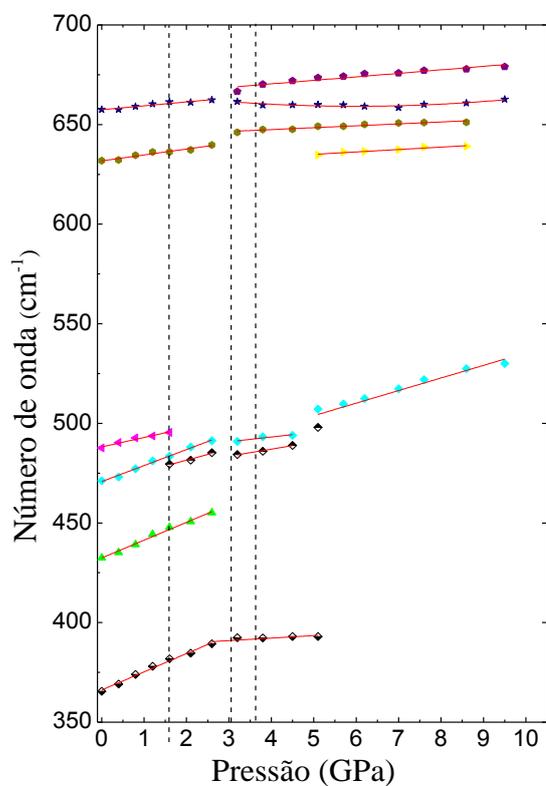


Figura 51. Gráfico do ajuste linear das frequências dos modos do L-histidinato em função da pressão na região espectral entre 350 e 700 cm<sup>-1</sup>.

### 7.3 Região espectral entre 3100 a 3350 cm<sup>-1</sup>

Na região mostrada na Figura 52(a) (experimento 1) encontra-se a evolução dos espectros Raman no intervalo entre 3100 a 3350 cm<sup>-1</sup> para pressões de até 9,5 GPa. A mesma é caracterizada pela presença dos estiramentos das unidades CH e NH e da água, uma vez que nosso material é monohidratado.

Nessa região as modificações dos espectros são menos intensas que nas anteriores na primeira transição. Das 5 bandas observadas no espectro à pressão de 0,1 GPa, a de maior intensidade centrada em 3145 cm<sup>-1</sup>, que, de acordo com o PED, representa um estiramento da unidade CH,  $\nu(\text{CH})$ , sofre uma grande descontinuidade entre 2,6 e 3,2 GPa, como é mostrado na Figura 52(a). A banda, também de alta intensidade, centrada em 3155 cm<sup>-1</sup>, diminui sua intensidade até 2,6 GPa, e em 3,2 GPa, apresenta um *splitting*, marcado com um asterisco, e ganha intensidade até 3,8 GPa, quando começa a perder intensidade e no espectro de 9,5 GPa é praticamente imperceptível. Como não obtivemos nenhum espectro entre 2,6 e 3,2 GPa não pudemos acompanhar o comportamento do modo marcado com o asterisco. Vemos ainda um modo de baixa intensidade em torno de 3200 cm<sup>-1</sup> no espectro de 0,1 GPa, que é melhor visto na Figura 52(b). Esse modo, também em 3,2 GPa, ganha intensidade, e em 7,6 GPa, divide-se em dois. Em torno de 3300 cm<sup>-1</sup> temos os modos de estiramento da água,  $\nu(\text{H}_2\text{O})$ , que além de perderem intensidade e ficarem mais largos tem dependência bastante linear com a pressão especialmente para valores maiores que 3,2 GPa. Das duas bandas restantes, aquela centrada em 3278 cm<sup>-1</sup>, também de baixa intensidade, não foi ajustada em todos os pontos de pressão, mas em 3,2 GPa também ganha intensidade. Já a última banda centrada em 3306 cm<sup>-1</sup>, que corresponde ao estiramento simétrico do NH,  $\nu_s(\text{NH})$ , vai perdendo intensidade e ficando mais larga à medida que a pressão aumenta. Na Figura 53, vemos que a frequência deste modo foi ajustada por uma reta até 2,6 GPa e sofre uma descontinuidade passando a ter um comportamento parabólico com a pressão. A Figura 53 mostra o ajuste das frequências experimentais dos modos em função da pressão para os modos dessa região. Tantas mudanças citadas reforçam nossa suposição de que o material sofra as referidas transições de fase citadas anteriormente. Os coeficientes dos ajustes lineares e quadráticos para esta região são apresentados na Tabela 8.

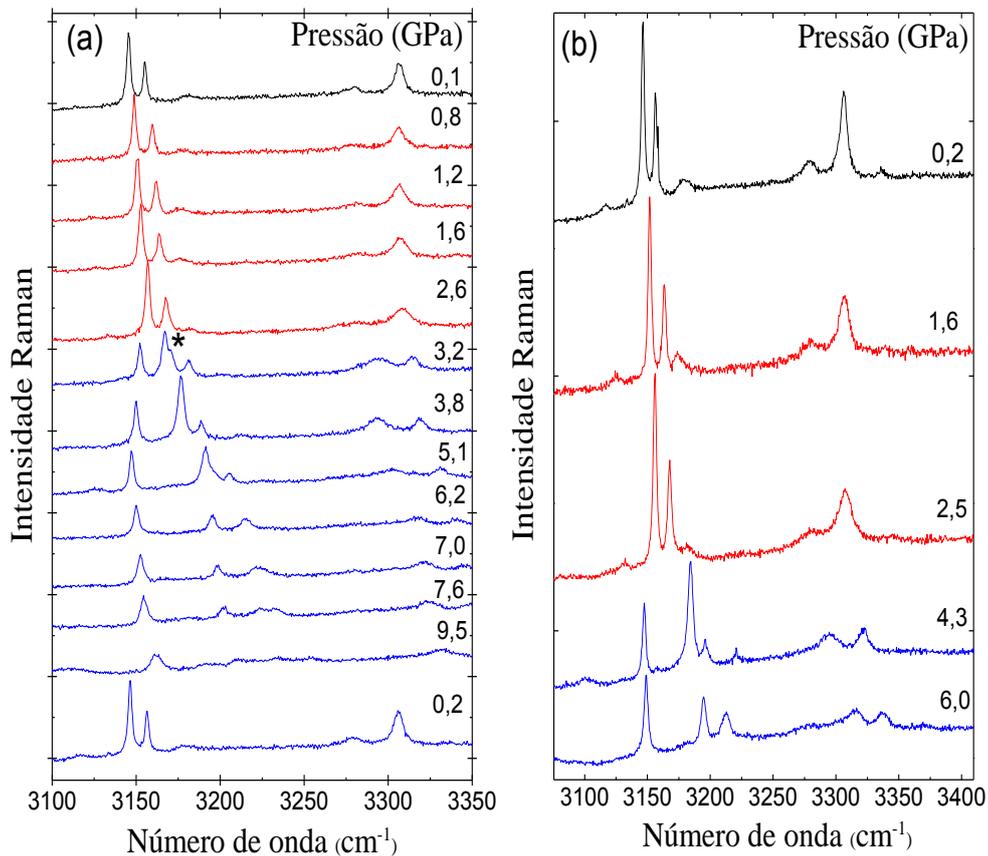


Figura 52. Espectros Raman (experimento 1) do L-histidinato para vários valores de pressão na região entre 3100 e 3350 cm<sup>-1</sup>; espectros Raman (experimento 2) do L-histidinato para vários valores de pressão na região entre 3100 e 3400 cm<sup>-1</sup>.

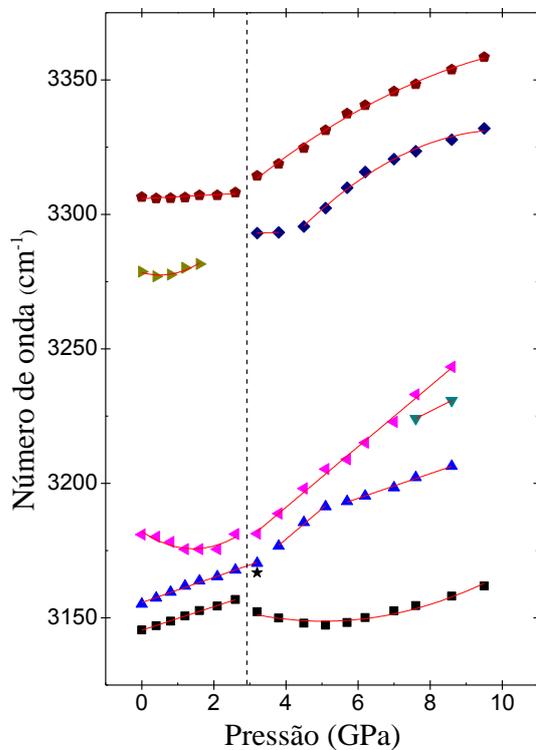


Figura. 53 Gráfico do ajuste das frequências dos modos do L-histidinato em função da pressão na região espectral entre 3150 e 3350 cm<sup>-1</sup>.

Tabela 8 Coeficientes dos ajustes lineares ( $\omega = \omega_0 + \alpha p$ ) e quadráticos ( $\omega = \omega_0 + \beta p + \gamma p^2$ ), para os modos Raman em função da temperatura do cristal de L-histidinato na região espectral entre 50 e 3500  $\text{cm}^{-1}$ .

$\omega(0,1\text{GPa})$	Fase I $0,1 \leq P \leq 0,4$				Fase II $2,6 \leq P \leq 3,2$			
	$\omega_0$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\omega_0$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\alpha$	$\beta$	$\Gamma$
62	61	2,97			49	1,90		
71	71		5,34	-0,787	62		-1,072	0,2038
79	78		5,34	-1,13	153		-43,87	5,45
102	102		9,88	-1,16	146		-6,88	0,6767
115	115	13,61						
125	125		12,39	-1,65				
171	173		6,73	-1,69	180		0,6767	3,55
185	185		11,64	-0,679				
197	197	7,88			196	0,4376		
229	228	6,27						
255	255	3,78						
365	366	9,15			387	1,260		
432	432	8,93						
471	472	6,33			470	5,75		
487	488	4,70			483	2,38		
631	631	2,96			629	1,209		
657	657	1,96			643	0,957		
3145	3145	4,36			3166		-7,138	0,708
3155	3155	4,67			3133	11,38		
3180	3182		-8,99	3,14	3145	11,27		
3278	3278		-3,74	3,70	3291	0,4444		
3306	3305	0,718			3274		13,88	-0,533
					3166	4,58		
					3172	6,72		
					3215		23,08	-1,144

## 7.4 Conclusões

A amostra de L-histidinato foi submetida a variação de pressão hidrostática nos regimes de compressão e descompressão no intervalo entre 0,1 e 9,5 GPa, e suas propriedades vibracionais monitoradas por espectroscopia Raman. O experimento mostrou que o cristal de L-histidinato sofreu duas transições de fase estruturais. A primeira transição de fase é devida ao desaparecimento de dois modos, na região dos modos externos, centrados em 61 e 115  $\text{cm}^{-1}$  seguido de perda de intensidade e deslocamento de alguns modos. A segunda transição de fase aconteceu no intervalo de pressão entre 2,6 e 3,2 GPa, devido ao surgimento de três modos em valores de frequência próximos a 50  $\text{cm}^{-1}$ . Outras mudanças relacionadas a segunda transição foram observadas, dentre elas podemos citar: descontinuidades bastante acentuadas nas curvas de número de onda versus pressão, perda de intensidade em alguns modos e ganho de intensidade em outros e ainda comportamentos não lineares nos dados  $\omega(p)$ . O espectro obtido após a descompressão é idêntico aquele obtido no início do experimento sugerindo que as transições de fase são reversíveis.

## Capítulo 8

### Conclusões e Perspectivas

Este capítulo consiste em um apanhado geral dos resultados obtidos mediante realização de diversos experimentos sobre a amostra de L-histidinato ( $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Tais experimentos possuem o objetivo de caracterizá-la e ainda estudar a estabilidade da amostra de L-histidinato quando submetida a condições diversas de temperatura e pressão.

A amostra de L-histidinato foi sintetizada a partir do método de evaporação lenta do solvente em temperatura controlada de 303K. A estrutura do L-histidinato foi confirmada por refinamento Reitveld, com ( $R_{wp} = 12,7\%$ ), utilizando o difratograma obtido por experimentos de difração de raios-X. Assim, o L-histidinato apresenta estrutura monoclinica, grupo espacial  $P2_1$  ( $C_2^2$ ) e parâmetros de rede  $a = 29,406(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 8,2675(9) \text{ \AA}$ ,  $c = 6,3136,6(6) \text{ \AA}$  e ângulo  $\beta = 90,01^\circ$  (1).

Espectros Raman e FT-IR a temperatura ambiente foram utilizados na classificação de alguns dos modos vibracionais da amostra de L-histidinato, por meio de comparação com outros trabalhos da literatura. Já a outra parte foi classificada usando os resultados obtidos por meio de cálculos de DFT utilizando o programa Gaussian. Calculou-se ainda o PED através do programa VEDA.

Nos experimentos de espectroscopia Raman a altas temperaturas, o intervalo espectral variou de 50 a  $3500 \text{ cm}^{-1}$  e a temperatura foi aumentada desde a temperatura ambiente até  $150^\circ\text{C}$ . Neste experimento mudanças como a queda na intensidade relativa das bandas, aumento na largura de linha e deslocamento das frequências Raman indicaram que o L-histidinato sofre uma transição de fase estrutural. Esta transição, de fato, foi confirmada quando a temperatura ultrapassou  $125^\circ\text{C}$ . O desaparecimento de seis modos na região dos modos da rede confirma a transição de fase estrutural sofrida pelo L-histidinato. Outra conclusão importante desta transição é que a mesma se dá mediante a saída de água da estrutura do L-histidinato. Veja os modos centrados em  $3282$  e  $3311 \text{ cm}^{-1}$  que representam os estiramentos da água desaparecem nos espectros a temperaturas superiores a  $125^\circ\text{C}$ . Uma outra confirmação da transição de fase sofrida pelo L-histidinato se deu por meio de experimentos de análise térmica onde o DSC indicou uma

transição de fase em 140 °C e o TG indicou uma perda de massa de 5% neste valor de temperatura. Aqui vale destacar que 5% representa exatamente a massa de água presente na molécula de L-histidinato.

Para os experimentos a baixas temperaturas o cristal de L-histidinato foi submetido a uma variação de 295 a 18K. Os espectros Raman foram obtidos no intervalo espectral de 40 a 3500  $\text{cm}^{-1}$ . De maneira geral verifica-se deslocamentos de algumas bandas Raman para maiores números de onda acompanhado de estreitamento das mesmas. Estes estreitamentos estão relacionados com a diminuição dos efeitos enarmônicos devido a diminuição da temperatura. O surgimento de modos e descontinuidades nos ajustes da frequência em função da temperatura sugerem a ocorrência de uma transição de fase conformacional na temperatura em torno de 250 K.

Nos experimentos de espectroscopia Raman variando a pressão entre 0,1 e 9,5 GPa, no intervalo espectral de 50 a 3500  $\text{cm}^{-1}$  podemos observar duas transições de fase estruturais com uma possível reversibilidade. A primeira transição de fase estrutural se deu principalmente pelo desaparecimento de dois modos da rede centrados em 61 e 115  $\text{cm}^{-1}$ , no intervalo de pressão de 0,4 a 0,8 GPa. A segunda transição de fase estrutural é estabelecida no intervalo de pressão entre 2,6 e 3,2 GPa, com o desaparecimento do segundo modo seguida do surgimento de três modos em torno de 50  $\text{cm}^{-1}$ . Outros fatores como descontinuidades, aumento na largura de linha, perda de intensidade, desaparecimento e surgimento de modos vibracionais encontrados ao longo dos espectros Raman, colaboram com a argumentação das duas transições de fase estruturais. A reversibilidade da transição vem do fato de o espectro tirado após a descompressão ser igual ao espectro tirado no início do experimento.

Como perspectivas pretende-se realizar experimentos de difração de raios-X na amostra de L-histidinato após aquecimento e comparar com um raio-X de amostra de L-Histidinato desidratado afim de obter mais uma confirmação da transição de fase. Um outro ponto a ser investigado é o comportamento do cristal para pressões superiores a 10 GPa. Estudos comparativos com outros aminoácidos complexados com níquel podem contribuir para um melhor entendimento desses materiais e constituir uma nova linha de pesquisa.

## Referências

1. WEIL, J. H. **Bioquímica Geral**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2000.
2. TURRELL, G. **Infrared and Raman Spectra of Crystals**. Academic Press. London. 1972.
3. TAYLOR, R.; KENNARD, O.; VERSICHEL, W. **Acta Cryst.** , v. 40, p. 280, 1984.
4. KRETSINGER, R. H.; COTTON, F. A.; BRAYN, R. F. **Acta Cryst**, v. 18, p. 651, 1963.
5. PANDIARANJAN, S. et al. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 36, p. 10, 2005.
6. NANDHINI, M. S. et al. **Acta Crystallographica Section E-Structure Reports Online**, v. 57, p. 633, 2001.
7. LIMA, Jr. et al. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 39, p. 1356, 2008.
8. MELO et al. **Vibrational Spectroscopy**, v. 72, p. 57, 2014.
9. GUSMÃO; G.O.M. **Propriedades espectroscópicas e térmicas da DL-mationina**. Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará. [S.l.]. 2014.
10. MACHADO, L. A. **Espectroscopia vibracional do ALA-ALA policristalino em função da temperatura**. Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará. [S.l.]. 2013.
11. PINHEIRO, G. S. **Espectroscopia Vibracional em Cristais de L-histidina**. Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará. [S.l.]. 2009.
12. MAIA, J. R. **Estudo da Cafeína Anidra sob Condições Através de Espectroscopia Raman**. Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará. [S.l.]. 2010.
13. SOUSA, G. P. et al. **Condensed Matter**, p. 137, 2013.
14. FARIA, J. L. B. et al. **Journal of Raman spectroscopy**, v. 35, p. 242, 2004.
15. LIMA, R. J. C. et al. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 32, p. 751, 2001.
16. SOUZA, J. M. et al. **Spectrochimica Acta**, v. 61, p. 1525, 2005.
17. SOUSA, G. P. et al. **Vibrational Spectroscopy**, v. 57, p. 102, 2011.
18. SILVA, B. L. et al. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 31, p. 519, 2000.
19. GONÇALVES, R. O. et al. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 40, p. 958, 2009.

20. MORENO, A. J. D. et al. **Solid State Communications**, v. 103, p. 655, 1997.
21. HOLANDA, R. O. **Propriedades vibracionais de L-glutamina sob altas pressões e sob altas temperaturas**. Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará. [S.l.]. 2010.
22. SILVA, J. H. et al. **Physica Status Solidi**, v. 246, p. 553, 2009.
23. SABINO, A. S. **Espectroscopia Raman em cristais de L-valina deuterada e L-isoleucina sob pressão**. Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará. [S.l.]. 2010.
24. FERNANDES, C. R. **Espalhamento Raman dependente da temperatura em cristais de ácido DL-aspártico**. Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará. [S.l.]. 2010.
25. MURLI, C. et al. **Physica B**, v. 23, p. 339, 2003.
26. GORYAINOV, S. V.; KOLESNIK, E. N.; BOLDYREVA, E. V. **Physica B**, v. 357, p. 340, 2005.
27. BOLDYREVA, E. V. et al. **Z. Kristallogr.**, v. 220, p. 50, 2005.
28. LIMA, R. J. C. et al. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 32, p. 27, 2001.
29. BROWN, L.; LEMAY, H.; BURSTEN, E. **Química Ciência Central**. Rio de Janeiro: LTC, 1999.
30. REMKO, M.; FITZ, D.; RODE, B. M. **Amino Acids**, v. 39, p. 1309, 2010.
31. SAKURAI, T. et al. **Acta Crystallogr., Sect. B: Struct**, v. 34, p. 660, 1977.
32. ABAGARO, B. T. . **Propriedades vibracionais de cristais de DL-leucina e L-prolina monohidratada submetidos a altas pressões**. Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará. [S.l.]. 2012.
33. PEROTTONI, C. A.; JORNADA, J. A. H. **Física aplicada e instrumentação**, v. 17, p. 39, 2004.
34. J.R.MAIA et al. **Journal of Molecular Structure**, v. 1054, p. 143, 2013.
35. LIMA, Jr. et al. **Journal Raman Spectroscopy**, v. 36, p. 1076, 2005.
36. FILHO, F. et al. **Brasilian Journal of Physics**, v. 38, 2008.
37. RAMOS, J. M. et al. **Spectrochimica acta part a**, v. 67, p. 1046, 2007.
38. RAMOS, M. et al. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 68, p. 1370, 2007.
39. BARAN, E. J. **Spectrochimica acta**, v. 66, p. 114, 2007.

40. REMEDIOS, C. M. R. et al. **J.Phy.Condens. Matter**, v. 20, p. 275209, 2008.
41. KUMAR, S. et al. **Ind.J.Phys.**, v. 84, p. 563, 2010.
42. AMANDAN, P. et al. **Opt. Mater**, v. 34, p. 1225, 2012.
43. ANBUCHIZHIYAN, M. et al. **Materials Research Bulletin**, v. 45, p. 897, 2010.
44. WAGNER, C. C. . E. J. B. **Acta Farm Bonaerense**, v. 21, p. 287, 2002.
45. PETROSYAN, A. M. **Vibr. Spectrosc**, v. 43, p. 284, 2007.
46. WAGNER, C. C.; MARIA, H. T.; ENRIQUE, J. B. **Lat. Am. J. Pharm.**, v. 27, p. 197, 2008.
47. ARMIDA, T. et al. **Joural Raman Spectroscopy**, v. 37, p. 291, 2006.
48. AHMED, A. B. et al. **Spectrochimica Acta Part A** , v. 75, p. 293, 2010.
49. ANANDAN, P. et al. **Optical Materials**, v. 34, p. 1225, 2012.
50. BEULAH, J. M. R. et al. **J. Raman Spectrosc.**, v. 30, p. 589, 1989.
51. PETROSYAN, A. M. et al. **Vibrational Spectroscopy**, v. 43, p. 284, 207.
52. MARCHEWKA, M. K. et al. **Joural of molecular structure**, v. 656, p. 265, 2003.
53. RAMOS, J. M. et al. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 97, p. 1041, 2012.
54. SILVA, J. H. **Propriedades vibracionais de cristais de L-valina**. Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará. [S.l.], p. 9. 2007.
55. LIMA, Jr. **Espectroscopia Raman dos aminoácidos L-metionina, DL-alanina e de nanotubos de carbono**. [S.l.]. 2008.
56. PINHEIRO, G. S. **Espectroscopia vibracional em cristais de L-histidina**. Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará. [S.l.]. 2009.
57. CABRAL, O. V. **spectrochimica acta** , v. 61, p. 337, 2005.
58. RAMOS, J. M. et al. **Spectrochimica acta part a** , v. 67, p. 1046, 2007.
59. BALKANSKI, M.; WALLIS R., H. **Physical Review B**, v. 28, p. 1928, 1983.
60. LIMA, C. L. **Estudo Espectroscopico de Materiais**. Departamento de Fisica, Universidade Federal do Ceará. [S.l.].