



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO  
CENTRO DE CIÊNCIAS DE BACABAL  
COORDENAÇÃO DE CIÊNCIAS NATURAIS - FÍSICA

GLÓRIA MARIA SOUSA SANTOS

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E VIBRACIONAIS DE CRISTAIS  
DE L - ASPARAGINA MONOHIDRATADA DOPADA COM COBALTO**

BACABAL – MA

2024

GLÓRIA MARIA SOUSA SANTOS

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E VIBRACIONAIS DE CRISTAIS  
DE L - ASPARAGINA MONOHIDRATADA DOPADA COM COBALTO**

Monografia apresentada à coordenação do Curso de Licenciatura em Ciências Naturais – Física, como requisito exigido para a obtenção do título de Licenciado em Física.

Orientador: Prof. Dr. Ariel Nonato Almeida de Abreu Silva.

BACABAL – MA

2024

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).  
Diretoria Integrada de Bibliotecas/UFMA

Santos, Glória Maria Sousa.

Estudo das Propriedades Estruturais e Vibracionais de Cristais de L - Asparagina Monohidratada Dopada Com Cobalto / Glória Maria Sousa Santos. - 2024.

57 p.

Orientador(a): Ariel Nonato Almeida de Abreu Silva.

Monografia (Graduação) - Curso de Ciências Naturais - Física, Universidade Federal do Maranhão, Bacabal, 2024.

1. L - Asparagina Monohidratada. 2. Espectroscopia Raman. 3. Difração de Raios - X. I. Silva, Ariel Nonato Almeida de Abreu. II. Título.

GLÓRIA MARIA SOUSA SANTOS

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E VIBRACIONAIS DE CRISTAIS  
DE L - ASPARAGINA MONOHIDRATADA DOPADA COM COBALTO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à  
Universidade Federal do Maranhão como  
requisito para obtenção do grau de licenciatura  
em Ciências Naturais – Física.

Aprovado em: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

Nota: \_\_\_\_\_

---

Prof. Dr. ARIEL NONATO ALMEIDA DE ABREU SILVA  
Coordenação do Curso de Licenciatura em Ciências Naturais – Física – UFMA – Bacabal

---

Prof. Dr. CLENILTON COSTA DOS SANTOS  
Departamento de Física - DEFIS/CCET– Física – UFMA – São Luís

---

Prof. Dr. ROSIVALDO XAVIER DA SILVA  
Coordenação do Curso de Licenciatura em Ciências Naturais – Biologia – UFMA – Codó

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por ter guiado todos os meus passos ao longo desta jornada acadêmica. Sua presença me proporcionou a sabedoria necessária para superar os desafios presentes nesta etapa da minha vida.

Agradeço também à minha família, que sempre esteve ao meu lado, me apoiando e incentivando em cada passo.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Ariel Nonato Almeida de Abreu Silva, por dedicar seu tempo e compartilhar seus conhecimentos para um melhor desenvolvimento do trabalho. Todas as dúvidas tiradas, assim como os ensinamentos repassados, contribuíram significativamente para o meu crescimento acadêmico.

Agradeço aos professores que contribuíram para o desenvolvimento do trabalho: Dr. Clenilton Costa dos Santos, pelas medidas de espectroscopia Raman; e Dr. Alan Silva de Menezes, pelas medidas de Difração de raios - X (DRX).

Agradeço aos meus professores: Dr. Diego Augusto Batista Barbosa, Dr. Guillermo Lazar Mentech, Me. Freud Sebastian Bach Carvalho Lima e Me. Célio Diniz Rodrigues, pelos ensinamentos passados em sala de aula.

Agradeço aos meus amigos, em especial Clovis, Geovane e Marcos, por toda a troca de conhecimento e todo o companheirismo compartilhado durante esta caminhada.

Por fim, agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo fornecimento da bolsa de iniciação científica e pelo incentivo à pesquisa.

## RESUMO

Os aminoácidos são unidades moleculares que constituem as proteínas. Estudá-los é fundamental para compreender como as proteínas executam papéis vitais em processos biológicos. Além disso, eles têm a capacidade única de interagir facilmente com íons de metais de transição, o que é crucial para entender como essas interações influenciam as propriedades físicas e químicas dos materiais. Sendo assim, com o objetivo de compreender melhor as interações organometálicas em sistemas complexos de aminoácidos dopados com íons de metais de transição, neste trabalho apresentamos um estudo da síntese, caracterização estrutural e vibracional da L - asparagina monohidratada dopada com cobalto. Para isso, foi realizada a síntese de cristais de L - asparagina com diferentes concentrações de  $\text{Co}^{2+}$  (5% e 7%), pelo método de evaporação lenta em solução supersaturada à temperatura ambiente. A caracterização das amostras foi realizada por duas técnicas distintas: difração de raios - X em pó e espectroscopia Raman à temperatura ambiente. Os resultados da difração de raios - X confirmam que as amostras de L - asparagina dopadas com  $\text{Co}^{2+}$  apresentam a mesma estrutura cristalina da L - asparagina pura, cristalizando - se em uma estrutura ortorrômbica com grupo espacial  $\text{P2}_1\text{2}_1\text{2}_1$ . A ausência de mudanças significativas nos picos de reflexão evidencia que os íons de  $\text{Co}^{2+}$  devem ocupar posições intersticiais dentro da estrutura da L - asparagina. A técnica de espectroscopia Raman foi empregada para compreender as interações do cobalto com estruturas intramoleculares do aminoácido. De maneira geral, observou-se que a presença do dopante provocou pequenas alterações na frequência/energia e largura de alguns modos vibracionais observados no espectro Raman. Essas alterações sugerem, principalmente, que a presença do dopante influencia as forças das pontes de hidrogênio na estrutura.

**Palavras-chave:** L - asparagina monohidratada; Espectroscopia Raman; Difração de raios - X.

## ABSTRACT

Amino acids are molecular units that constitute proteins. Studying them is crucial to understanding how proteins perform vital roles in biological processes. Additionally, they uniquely interact easily with transition metal ions, which is crucial for understanding how these interactions influence the physical and chemical properties of materials. Therefore, aiming to better understand organometallic interactions in complex systems of amino acids doped with transition metal ions, this study presents a synthesis, structural characterization, and vibrational study of L - asparagine monohydrate doped with cobalt. For this purpose, crystals of L -asparagine were synthesized with different concentrations of  $\text{Co}^{2+}$  (5% and 7%) using the slow evaporation method in a supersaturated solution at room temperature. The characterization of samples was performed using two different techniques: powder X - ray diffraction and Raman spectroscopy at room temperature. The results of X - ray diffraction confirm that the samples of L - asparagine doped with  $\text{Co}^{2+}$  exhibit the same crystalline structure as pure L - asparagine, crystallizing in an orthorhombic structure with space group  $\text{P2}_1\text{2}_1\text{2}_1$ . The absence of significant changes in reflection peaks indicates that  $\text{Co}^{2+}$  ions likely occupy interstitial positions within the structure of L - asparagine. Raman spectroscopy was employed to understand the interactions of cobalt with intramolecular structures of the amino acid. Overall, it was observed that the presence of the dopant caused slight alterations in the frequency/energy and width of some active modes in Raman. These alterations primarily suggest that the dopant affects the strengths of hydrogen bonds in the structure.

**Keywords:** L - asparagine monohydrate; Raman spectroscopy; X - ray powder diffraction.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fórmula estrutural dos aminoácidos.....	13
Figura 2 - Isomeria dos aminoácidos .....	14
Figura 3 - Fórmula estrutural da L - asparagina monohidratada.....	15
Figura 4 - Representação de uma rede bidimensional.....	16
Figura 5 - Sistemas cristalinos .....	18
Figura 6 - Molécula XeF <sub>4</sub> de grupo pontual D <sub>4h</sub> , destacando o eixo quádruplo C <sub>4</sub> , eixos de rotação (C <sub>2</sub> ) e planos de simetria horizontal (σ <sub>h</sub> ), vertical (σ <sub>v</sub> ) e dielal (σ <sub>d</sub> ) .....	20
Figura 7 - Fenômeno de difração de raios - X e a lei de Bragg.....	22
Figura 8 - Modos de vibração <i>stretching</i> simétrico (A e B) e assimétrico (C) .....	23
Figura 9 - Vibração do tipo <i>scissoring</i> .....	23
Figura 10 - Vibração do tipo <i>wagging</i> .....	24
Figura 11 - Vibração do tipo <i>twisting</i> .....	24
Figura 12 - Vibração do tipo <i>rocking</i> .....	24
Figura 13 - Espalhamento Raman (anti - Stokes e Stokes) e Rayleigh.....	26
Figura 14 - Momento de dipolo e polarizabilidade no dissulfureto de carbono e influência nos espectros do infravermelho e Raman .....	29
Figura 15 - Modelo de nuvem eletrônica da água e do dióxido de carbono mostrando vibrações ativas em IR e Raman.....	30
Figura 16 - Célula unitária da L - asparagina monohidratada em perspectiva.....	31
Figura 17 - Vista estereoscopia da célula primitiva da L - asparagina monohidratada.....	32
Figura 18 - Célula primitiva da L - asparagina monohidratada sobre o plano 010.....	32
Figura 19 - Formas catiônica, zwitteriônica e aniônica da L - asparagina monohidratada .....	34
Figura 20 - Grupos Moleculares: (A) molécula de água; (B) NH <sub>2</sub> ; (C) CO; (D) CH; (E) CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ; (F) NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> . .....	35
Figura 21 - Difratrômetro D8 Advanced.....	39
Figura 22 - Espectrômetro Horiba/Jobin -Yvon modelo T64000 .....	40
Figura 23 - Cristais de L - asparagina monohidratada pura e dopada com cobalto. Identificação dos cristais: (A) L - asparagina monohidratada pura; (B) LAMC - 5; (C) LAMC - 7.....	41
Figura 24 - Padrão experimental de difração de raios - X do pó policristalino obtido da L - asparagina monohidratada à temperatura ambiente comparado com o perfil obtido com base nas informações estruturais (CIF) da LAM.....	42
Figura 25 - Padrões de difração de raios - X à temperatura ambiente obtidos dos pós de cristais de LAM pura, LAMC - 5 e LAMC - 7. ....	43
Figura 26 - Espectro Raman da LAM.....	44

Figura 27 - Espectro Raman de cristais de L - asparagina monohidratada pura no intervalo espectral entre 80 e 225 $cm^{-1}$ à temperatura ambiente.....	46
Figura 28 - Espectro Raman de cristais de L - asparagina monohidratada pura no intervalo espectral entre 225 e 1000 $cm^{-1}$ à temperatura ambiente.....	47
Figura 29 - Espectro Raman de cristais de L - asparagina monohidratada pura no intervalo espectral entre 1000 e 1750 $cm^{-1}$ à temperatura ambiente.....	48
Figura 30 - Espectro Raman de cristais de L - asparagina monohidratada pura no intervalo espectral entre 2900 e 3500 $cm^{-1}$ à temperatura ambiente .....	49
Figura 31 - Espectros Raman de cristais de L - asparagina monohidratada pura e dopada no intervalo espectral entre 80 e 260 $cm^{-1}$ à temperatura ambiente .....	50

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Distâncias e ângulos das ligações de hidrogênio.....	33
Tabela 2: Distribuição dos modos normais de vibração em termos das representações irreduzíveis para a LAM à temperatura ambiente .....	35
Tabela 3: Modos normais de vibração da LAM no intervalo espectral de 80 a 3500 $\text{cm}^{-1}$ .....	45
Tabela 4: Posição e largura ( $\text{cm}^{-1}$ ) dos picos da amostra de LAM Pura e Dopada .....	51

## SUMÁRIO

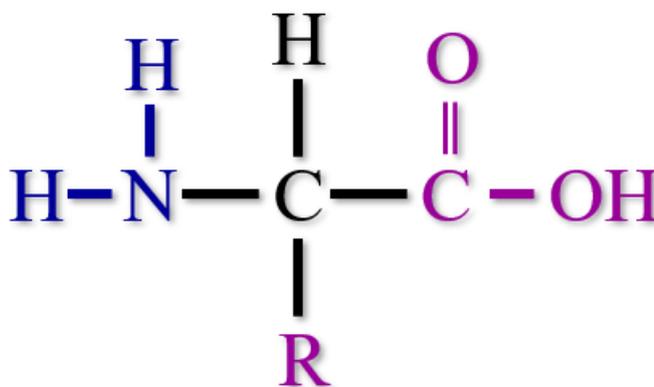
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	13
<b>2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	16
<b>2.1 Estrutura de Sólidos Cristalinos</b> .....	16
<b>2.2 Simetria: Elementos e Operações</b> .....	18
2.2.1 <i>Grupo de Simetria Pontual</i> .....	19
<b>2.3 Difração de Raios - X</b> .....	21
2.3.1 <i>Lei de Bragg</i> .....	21
<b>2.4 Modos Normais de Vibração e Espectroscopia Raman</b> .....	22
2.4.1 <i>Modos Normais de Vibração</i> .....	22
2.4.2 <i>Efeito Raman: Abordagem Quântica</i> .....	25
2.4.3 <i>Teoria Clássica do Espalhamento Raman</i> .....	26
<b>3 ESTUDO DE ESTRUTURA CRISTALINA E TEORIA DE GRUPOS DA L - ASPARAGINA MONOHIDRATADA (LAM)</b> .....	30
<b>3.1 Ligação de Hidrogênio</b> .....	30
<b>3.2 Estrutura Cristalina</b> .....	31
3.2.1 <i>L - Asparagina Monohidratada Dopada com Metais de Transição</i> .....	33
<b>3.3 Teoria de Grupo</b> .....	34
<b>3.4 Vibrações da L - Asparagina Monohidratada</b> .....	35
3.4.1 <i>Vibrações Internas da Molécula de Água</i> .....	35
3.4.2 <i>Vibrações Internas do CO</i> .....	36
3.4.3 <i>Vibrações Internas do CO<sub>2</sub><sup>-</sup></i> .....	36
3.4.4 <i>Vibrações Internas do CH</i> .....	36
3.4.5 <i>Vibrações Internas do NH<sub>2</sub></i> .....	36
3.4.6 <i>Vibrações Internas do NH<sub>3</sub><sup>+</sup></i> .....	36
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS EMPREGADOS</b> .....	37
<b>4.1 Crescimento de Cristais</b> .....	37
<b>4.2 Preparação das Amostras</b> .....	38
<b>4.3 Amostra de L - Asparagina Monohidratada Pura</b> .....	38
<b>4.4 Amostras de L - Asparagina Dopada com Cobalto</b> .....	38
4.4.1 <i>Solução com Concentração de 5% de Co</i> .....	38
4.4.2 <i>Solução com Concentração de 7% de Co</i> .....	38
<b>4.5 Medidas de Difração de Raios - X</b> .....	39
<b>4.6 Medidas de Espectroscopia Raman</b> .....	39
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	40

<b>5.1 Cristais Formados</b> .....	40
<b>5.2 Resultados Difração de Raios - X</b> .....	41
5.2.1 <i>Difração de Raios - X da L - Asparagina Pura à Temperatura Ambiente</i> .....	41
5.2.2 <i>Difração de Raios - X da L - Asparagina Dopada à Temperatura Ambiente</i> .....	42
<b>5.3 Resultados Espectroscopia Raman LAM Pura</b> .....	43
5.3.1 <i>Região Abaixo de 225 cm<sup>-1</sup></i> .....	46
5.3.2 <i>Região de Baixa Frequência (225 &lt; <math>\omega</math> &lt; 1000 cm<sup>-1</sup>)</i> .....	47
5.3.3 <i>Região de Média Frequência (1000 &lt; <math>\omega</math> &lt; 1750 cm<sup>-1</sup>)</i> .....	47
5.3.4 <i>Região de Alta Frequência (2900 &lt; <math>\omega</math> &lt; 3500 cm<sup>-1</sup>)</i> .....	48
<b>5.4 Resultados Espectroscopia Raman LAM dopada com Cobalto</b> .....	49
<b>6 CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	53
<b>7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	54

## 1 INTRODUÇÃO

Os aminoácidos são unidades moleculares que constituem as proteínas. Do agrupamento de vinte aminoácidos, é possível produzir proteínas diferentes, assim como outros tecidos presentes nos seres vivos, nas quais, suas particularidades serão estabelecidas pelo segmento de aminoácidos na cadeia. São achados nos seres vivos como alfa aminoácidos, possuindo um carbono central, intitulado carbono alfa ( $C_{\alpha}$ ), que se conecta a um grupo carboxílico (-COOH), um átomo de hidrogênio, um grupo amina (-NH<sub>2</sub>) e a um radical R (1 – 3), conforme mostra a Figura 1. Esse radical R é capaz de variar em formato, tamanho, reatividade química, carga e na capacidade de estabelecer pontes de hidrogênio. Essa versatilidade é fundamental para distinguir um aminoácido do outro (4). Quanto à polaridade do grupo R, os aminoácidos podem ser classificados em três grupos principais: apolares, polares não-carregados e polares carregados. Os aminoácidos com grupo R apolar são hidrofóbicos, compostos principalmente por hidrogênio e carbono. Incluem valina, triptofano, alanina, fenilalanina, leucina, metionina, prolina e isoleucina. Já os aminoácidos com grupo R polar não-carregado, são hidrofílicos e contêm grupos R com sulfidrilas, grupos amida e hidroxilas. Como exemplos, temos a glutamina, treonina, asparagina, tirosina, glicina, cisteína e serina. Por fim, os aminoácidos com grupo R polar carregado podem apresentar carga positiva ou negativa. Aqueles com carga positiva possuem grupos R contendo monocarboxílicos e diamino, como arginina, histidina e lisina. Os aminoácidos com carga negativa têm grupos R contendo dicarboxílicos e monoamino, como ácido glutâmico e ácido aspártico (1).

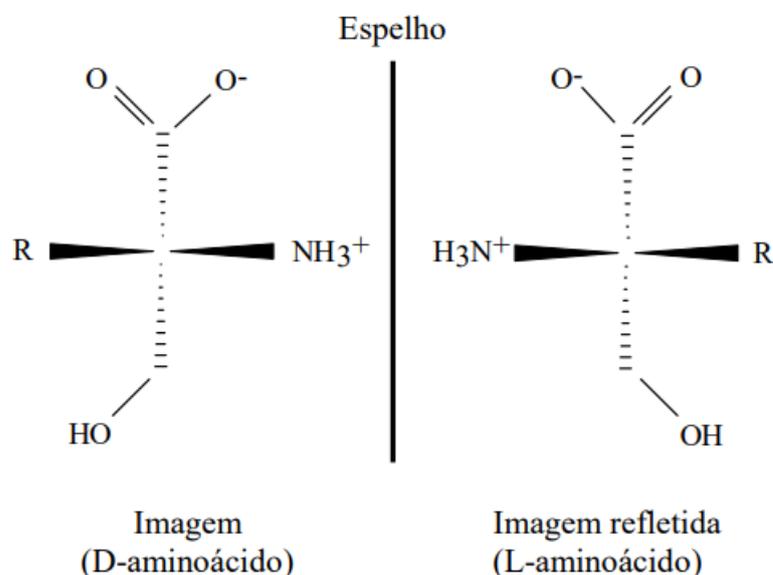
Figura 1 - Fórmula estrutural dos aminoácidos



Fonte: elaborada pela autora.

É importante notar que o carbono quiral é essencial porque está ligado a quatro grupos diferentes, o que cria a possibilidade de isomeria óptica. Isso significa que cada aminoácido pode existir em duas formas isoméricas: a forma D e a forma L (5). Essas formas são como imagens espelhadas uma da outra, mas apenas os L - aminoácidos são encontrados nas proteínas, enquanto que os D - aminoácidos fazem parte de polipeptídios presentes nas bactérias (6,7). Na Figura 2, há uma demonstração das duas formas isoméricas que um aminoácido pode apresentar.

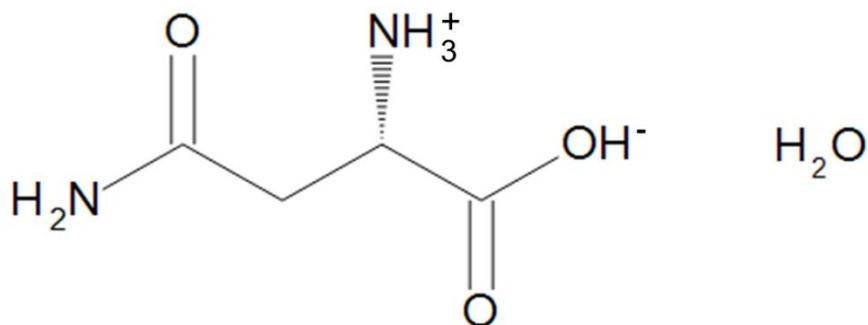
Figura 2 - Isomeria dos aminoácidos



Fonte: Universidade Federal Fluminense (8).

Dentre os aminoácidos, a asparagina executa uma significativa função no comando do metabolismo de certas funções celulares em tecidos cerebrais e nervosos, e é consumida por diversas plantas sendo um estoque de nitrogênio (9,10). Existe em duas formas isoméricas: L - asparagina e D - asparagina, sendo abordada neste trabalho na forma isomérica L, manifestada de forma monohidratada ao ser crescida em solução aquosa. O aminoácido apresenta ainda uma estrutura cristalina que expõe pontes de hidrogênio entre as moléculas de asparagina com as de água (1). Sua fórmula química é  $\text{NH}_2\text{CO}(\text{CH}_2)\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , com estrutura ortorrômbica que faz parte do grupo espacial  $P 2_1 2_1 2_1 (D_2^4)$  (11). Na Figura 3, é apresentada a fórmula estrutural da L - asparagina monohidratada.

Figura 3 - Fórmula estrutural da L - asparagina monohidratada



Fonte: LGC Limited (12).

Além dessas informações, é importante entender como os aminoácidos se comportam em diferentes ambientes, seja dissolvido em uma solução ou organizados em uma estrutura cristalina. Quando dissolvidos em um solvente, um aminoácido se torna um íon dipolar (zwitterion) no momento em que o grupo carboxílico perde o átomo de hidrogênio, enquanto que o grupo amina recebe um hidrogênio. Caso a solução esteja neutra e houver alterações no pH, esse íon dipolar pode ser modificado. A solução com pH ácido fará com que o zwitterion receba um próton, mas se a solução estiver com pH básico, ocasionará a perda de um próton (2,5). A forma aniônica (pH básico) contribui na formação de cristais de aminoácidos com metais (13).

Sendo assim, para analisar os cristais de aminoácidos, como da L - asparagina pura ou dopada com algum metal, são utilizados aparelhos de cunho experimental. Um exemplo é a difração de raios - X (DRX), que capta as propriedades estruturais dos cristais e determina os parâmetros de rede de um sistema cristalino. Outro método importante é a espectroscopia Raman, que permite identificar as energias das vibrações moleculares. Através dessa técnica, é possível obter dados detalhados sobre a configuração molecular, como também saber acerca da estabilidade desses cristais (14).

Portanto, neste trabalho será apresentado um estudo detalhado sobre o crescimento de cristais de L - asparagina monohidratada (LAM), tanto em sua forma pura quanto dopada com cobalto, cultivados através do método de evaporação lenta à temperatura ambiente. Posteriormente, esses cristais foram submetidos a análises utilizando as técnicas de difração de raios - X e espectroscopia Raman, a fim de investigar suas propriedades estruturais e vibracionais.

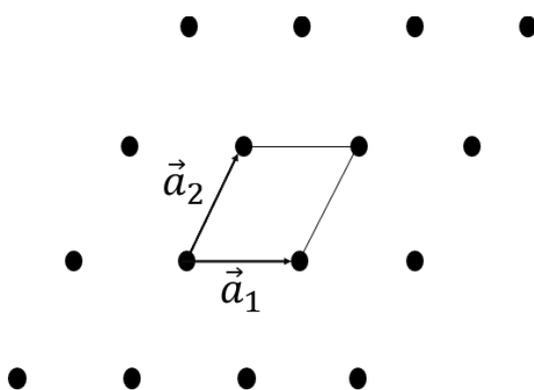
## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo, será realizada uma abordagem detalhada de conceitos relevantes para realização deste trabalho, abordando três aspectos principais: o material cristalino, a espectroscopia Raman e a difração de raios - X. Primeiramente, será explorada as propriedades de um material cristalino. Em seguida, será examinada a técnica de difração de raios - X, que permite a análise do padrão de difração da amostra, proporcionando dados cruciais sobre os parâmetros estruturais do composto em estudo. Por fim, a espectroscopia Raman será discutida como uma técnica essencial para a análise de estruturas moleculares, destacando como os espectros podem fornecer informações valiosas sobre a dinâmica vibracional das moléculas.

### 2.1 Estrutura de Sólidos Cristalinos

Um material cristalino é caracterizado pela disposição periódica de átomos ao longo de grandes distâncias atômicas. Essa ordem de longo alcance garante que, ao solidificar, os átomos se organizem em um padrão repetitivo, onde cada átomo está ligado aos seus vizinhos mais próximos. Assim, a estrutura de todos os cristais pode ser explicada usando uma rede e um conjunto de átomos, conhecido como base, nas quais os átomos estão ligados a cada ponto dessa rede (15, 16). Na Figura 4, há a representação de uma rede bidimensional.

Figura 4 - Representação de uma rede bidimensional



Fonte: elaborada pela autora.

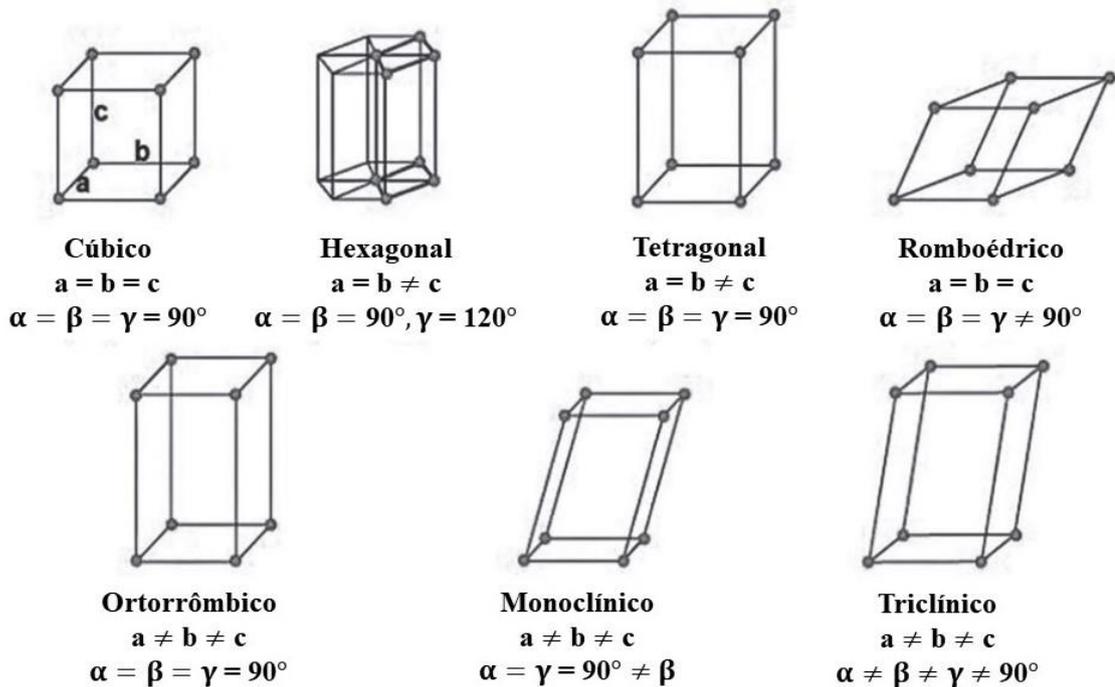
A repetição da estrutura da rede pode ser determinada por dois ou três vetores principais, denominados eixos cristalinos (16). Sendo assim, a célula unitária é, portanto, aquela que completa uma certa região graças a repetição de translações, enquanto que a célula

primitiva seria um tipo de célula unitária que possui o volume mínimo existente (15,17). Em uma rede cristalina, cada célula primitiva apresenta sempre um ponto. Caso a célula primitiva seja um paralelepípedo que apresente pontos da rede nos oito vértices, qualquer ponto da rede é partilhado por oito células, resultando em um total de pontos da rede por célula igual a 1:  $8 \times \frac{1}{8} = 1$ . Um paralelepípedo com os eixos  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  e  $\vec{a}_3$  possui um volume representado por:  $V = |\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3|$  (17).

Além dessas informações, é necessário destacar que a célula unitária apresenta seis parâmetros: os comprimentos das três arestas (a, b, c) e os três ângulos entre os eixos ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ), que são conhecidos como parâmetros de rede. Com base nessas especificações, é possível identificar sete combinações distintas que são possíveis por meio desses parâmetros, cada uma representando um sistema cristalino diferente. Esses sete sistemas cristalinos são: cúbico, hexagonal, monoclinico, ortorrômbico, romboédrico, tetragonal e triclinico, conforme pode ser visto na Figura 5. Dentro desses sete sistemas cristalinos, o sistema cúbico é o que apresenta o maior grau de simetria, devido às suas arestas iguais e ângulos retos. Por outro lado, o sistema triclinico possui o menor grau de simetria, com todas as arestas e ângulos diferentes, resultando em uma estrutura menos regular e mais complexa (15,18).

É importante ressaltar que mesmo existindo somente sete sistemas cristalinos, há catorze redes cristalinas diferentes, conhecidas como redes de Bravais. Essas redes incluem: três tipos cúbicos, um tipo hexagonal, dois tipos monoclinicos, quatro tipos ortorrômbicos, um tipo romboédrico, dois tipos tetragonais e um tipo triclinico. Na prática, todos os cristais têm um sistema cristalino, onde compostos com o mesmo sistema podem ter parâmetros de rede distintos, dependendo da composição química e do tamanho dos átomos na célula unitária (18).

Figura 5 - Sistemas cristalinos



Fonte: Simêncio (18).

## 2.2 Simetria: Elementos e Operações

A simetria é estudada em muitas áreas, sendo uma delas a física, dentro da teoria de grupos. Por meio da teoria de grupos, é possível determinar o grupo pontual de um cristal. No entanto, para entendermos sobre os grupos pontuais, é relevante apresentar sobre as operações de simetria e os elementos de simetria.

As operações de simetria levam em consideração o deslocamento de um corpo (moléculas, sólidos, cristais) de modo que seu arranjo final seja igual ao arranjo inicial. Enquanto que os elementos de simetria, referem - se a itens geométricos (pontos, retas ou plano) que realizam uma ou mais operações de simetria (19). Quanto as operações simétricas, podemos classifica-las em 5 tipos (19):

1. Identidade (E)

São operações que não modificam as configurações do sistema, quando são empregadas.

2. Inversões (i)

Trata - se de operações que transformam as coordenadas do tipo  $(x, y, z) \rightarrow (-x, -y, -z)$ .

3. Reflexões ( $\sigma$ )

São operações que modificam um ponto simétrico de acordo com outro ponto.

4. Rotações ( $C_n$ )

Operações da ordem de  $(2\pi / n)$  entorno de um eixo fixado.

### 5.Roto-reflexões ( $S_n$ )

São operações que relacionam uma rotação própria com uma reflexão presente em um plano que encontra - se fazendo um ângulo de  $90^\circ$  com o eixo de rotação.

No que se refere aos elementos de simetria nos cristais, há somente 4 tipos: Planos de simetria, Centro de simetria, Eixos próprios e Eixos impróprios.

#### 1.Planos de simetria

São elementos que separam a estrutura em partes iguais (simétricas). Podem ser (19):

- Horizontal ( $\sigma_h$ ): Plano de reflexão forma um ângulo de  $90^\circ$  com o eixo de simetria;
- Vertical( $\sigma_v$ ): Plano de reflexão e o eixo de simetria são paralelos entre si;
- Diedral ( $\sigma_d$ ): Plano de reflexão e o eixo de simetria são paralelos entre si, como também, o plano de reflexão é bissetor aos dois eixos binários que formam ângulos de  $90^\circ$  com o eixo de simetria.

#### 2.Centro de simetria

Trata - se de um centro de inversão, na qual qualquer átomo que pertencente a uma determinada molécula, apresenta um contraponto simétrico referente a este centro (19).

#### 3.Eixos próprios

Levam em consideração rotações da ordem de  $(2\pi/n)$  entorno de um eixo, na qual a molécula passa a ter uma configuração geométrica parecida com à inicial. O número  $n$  presente em  $(2\pi/n)$ , é referente ao grau de simetria da molécula (19).

#### 4.Eixos impróprios

Tornam a configuração geométrica semelhante a original no momento em que após acontecer uma rotação própria, há a formação de um ângulo de  $90^\circ$  entre uma reflexão num plano e o eixo de rotação (19).

##### 2.2.1 Grupo de Simetria Pontual

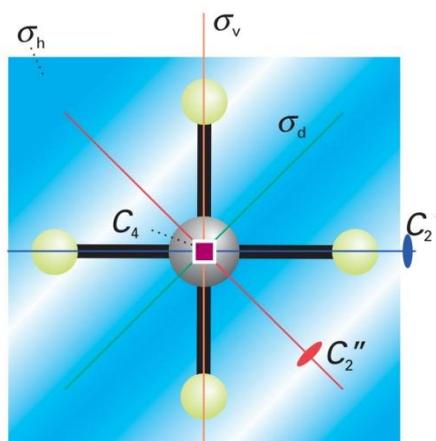
Os grupos pontuais são constituídos por elementos de simetria que devem estar de acordo com as operações de simetria de uma estrutura cristalina, por exemplo (19). Desse modo, esses grupos podem ser definidos da seguinte maneira (19):

- $C_n$ : São grupos de simetria que apresentam somente um eixo de ordem  $n$  ( $n = 1..6$ );
- $C_i$ : Grupos que possuem uma inversão e uma identidade;

- $C_{nv}$ : São grupos que possuem planos de reflexão ( $\sigma_v$ ) mais um eixo  $C_n$ , na qual ( $n = 2 \dots 6$ );
- $C_{nh}$ : Grupos que apresentam um plano de reflexão ( $\sigma_h$ ) com um eixo  $C_n$ , na qual ( $n = 1 \dots 6$ );
- $C_s(C_{1h})$ : Grupo composto por apenas os elementos [ $E, \sigma_h$ ];
- $C_{\infty v}$ : Grupo presente nas moléculas que não apresentam centro de inversão;
- $S_n$ : Grupo que apresenta uma rotação imprópria de ordem  $n$  ( $n = 4, 6$ );
- $D_n$ : Grupo que contém  $n$  eixos duplos que formam ângulos de  $90^\circ$  com o eixo principal  $C_n$ ;
- $D_{nd}$ : Grupo que apresenta o elemento  $D_n$  acompanhado de uma reflexão ( $\sigma_d$ );
- $D_{nh}$ : Grupo que apresenta o elemento  $D_n$  acompanhado de uma reflexão ( $\sigma_h$ );
- $D_{\infty h}$ : Grupo de moléculas lineares que têm centro de inversão;
- $T_d$ : Grupo que apresenta uma simetria tetraédrica com 24 elementos de simetria;
- $T_h$ : Grupo composto de uma simetria tetraédrica acompanhado de uma reflexão ( $\sigma_h$ );
- $O_h$ : Grupo que apresenta simetria octaédrica com 48 elementos de simetria;
- $I_h$ : Grupo que tem simetria icosaédrica;
- $K_h$ : Grupo que apresenta simetria esférica.

Na Figura 6, há a representação de uma molécula  $\text{XeF}_4$  que apresenta grupo pontual  $D_{4h}$ . Este grupo pontual é caracterizado por ter um eixo quádruplo  $C_4$ , com dois pares de eixos de rotação duplos ( $C_2$ ) formando ângulos de  $90^\circ$  com o eixo  $C_4$ . A presença desses elementos de simetria indica que a molécula possui planos de simetria: horizontal ( $\sigma_h$ ), vertical ( $\sigma_v$ ) e diedral ( $\sigma_d$ ) (20).

Figura 6 - Molécula  $\text{XeF}_4$  de grupo pontual  $D_{4h}$ , destacando o eixo quádruplo  $C_4$ , eixos de rotação ( $C_2$ ) e planos de simetria horizontal ( $\sigma_h$ ), vertical ( $\sigma_v$ ) e diedral ( $\sigma_d$ )



Fonte: Atkins (20).

## 2.3 Difração de Raios - X

A difração é um acontecimento típico do movimento ondulatório e é notória no momento em que uma onda é deformada por uma barreira que apresenta medidas semelhantes ao seu comprimento de onda. A barreira pode ser um anteparo que apresenta uma abertura pequena, possibilitando apenas o acesso de uma pequena porção da frente de onda. Sobre os raios - X, a difração acontece somente nas estruturas em que suas medidas são da ordem das medidas atômicas. Desse modo, a difração de raios - X retrata a interação de um feixe incidente de raios - X com os elétrons dos átomos que compõem uma amostra, sendo em um outro momento identificados os fótons difratado que compõem o feixe difratado (16, 13).

No caso dos cristais, o estudo da difração dos raios - X ocorreu inicialmente com Max von Laue, na ocasião em que ele debateu com P. P. Ewald sobre a propagação da luz em cristais, visto que este estava elaborando sua tese de doutorado referente ao assunto. A teoria proposta por Ewald constituía na ideia de osciladores pequenos estarem espaçados de forma regular e frequente em três dimensões. Além disso, Laue tinha conhecimento por meio dos experimentos de Röntgen, que o comprimento de onda dos raios - X era da ordem dos períodos de repetições das posições periódicas dos cristais. Portanto, os cristais tiveram importância na formulação da teoria de difração dos raios - X (16).

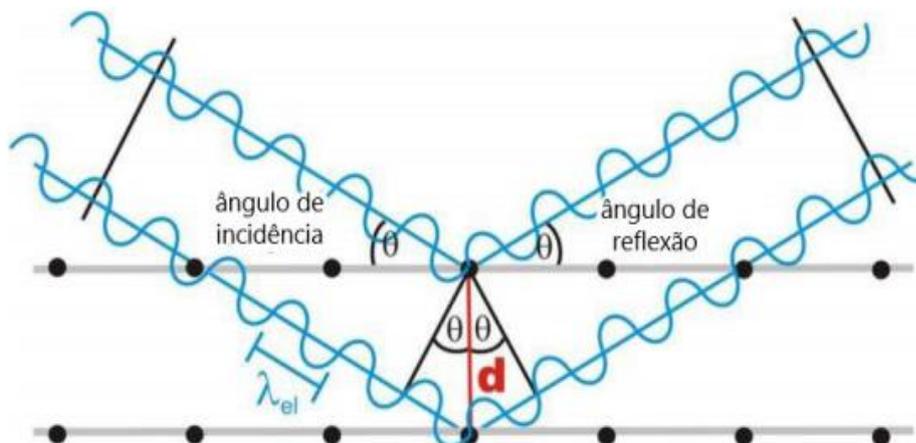
### 2.3.1 Lei de Bragg

As circunstâncias fundamentais para que aconteça a difração de raios - X em uma amostra cristalina, têm relação com a diferença de caminho produzida por esses raios e o comprimento de onda da radiação que incidiu, cabendo ressaltar que leva em consideração dois ou mais planos da amostra cristalina. A definição de propriedades essenciais de elementos no estado cristalino, tendo como exemplo os parâmetros de rede, são estabelecidas devido a medida da direção de espalhamento dos feixes difratados (21). Nesse contexto, a Lei de Bragg é expressa:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.1)$$

na qual  $n$  é um número inteiro da mesma ordem que a difração de raios - X,  $\lambda$  é referente ao comprimento de onda da radiação incidente,  $d$  corresponde a distância interplanar e  $\theta$  é o ângulo de incidência dos raios - X. Abaixo, na Figura 7, é possível visualizar a lei de Bragg.

Figura 7 - Fenômeno de difração de raios - X e a lei de Bragg



Fonte: Silva (22).

## 2.4 Modos Normais de Vibração e Espectroscopia Raman

Os átomos que constituem uma rede cristalina vibram de maneira natural ao redor de suas posições de equilíbrio. Em relação a essas vibrações, elas são quantizadas e seu quantum de energia é conhecido como fônon. A energia dos fônons é dependente do seu vetor de onda, e o entendimento da relação de dispersão de fônons é essencial no aprendizado das propriedades vibracionais de estruturas cristalinas. Essa dispersão apresenta dois tipos de modos, conhecidos como óticos e acústicos, nas quais esses modos conseguem ainda apresentar vibração transversal, deslocamento dos átomos encontra - se ortogonal à propagação da onda; ou longitudinal, movimento dos átomos, desde sua posição de equilíbrio, compatibiliza com a direção de propagação da onda (23,1).

Portanto, tendo conhecimento de que a dispersão de fônons está ligada as propriedades vibracionais de estruturas cristalinas, iniciaremos o próximo subtópico abordando sobre os modos vibracionais e as diferentes maneiras pelas quais os átomos em um cristal podem oscilar.

### 2.4.1 Modos Normais de Vibração

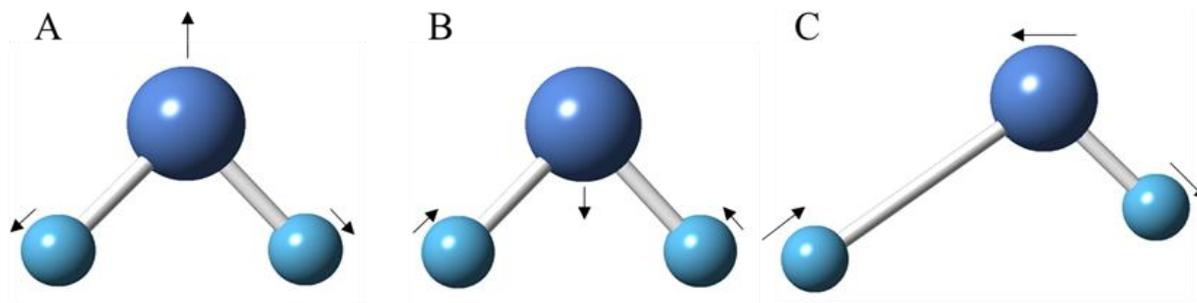
Em um sistema onde todos os componentes se movimentam possuindo a mesma frequência, há nele o que é conhecido como modo normal de vibração. As frequências são tidas como frequências naturais ou ressonantes (24).

Dessa forma, os modos vibracionais podem ser classificados em *Stretching* e *Bending*.

- *Stretching*: descreve o deslocamento dos átomos ao se aproximarem ou se distanciarem de um átomo central. Existem dois tipos principais de *stretching*: simétrico e assimétrico. No

caso dos assimétricos, o deslocamento dos átomos acontece fora de fase. Isso significa que, quando um átomo se move em direção ao átomo central, o outro se afasta. Já no simétrico, esse deslocamento acontece em fase, o que significa que eles se aproximam e se afastam do átomo central ao mesmo tempo (24). A demonstração dos estiramentos é representada pela Figura 8.

Figura 8 - Modos de vibração *stretching* simétrico (A e B) e assimétrico (C)

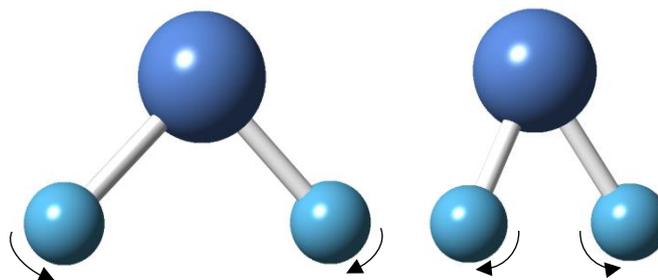


Fonte: elaborada pela autora.

• *Bending*: refere - se aos movimentos vibracionais em que a direção do movimento é perpendicular a correlação entre os átomos presentes em uma molécula (1). Os dobramentos podem ser classificados em:

1. *Scissoring*: qualifica-se sendo uma movimentação advinda dos átomos que vão na direção da alteração do ângulo, mas que permanecem no mesmo plano (1).

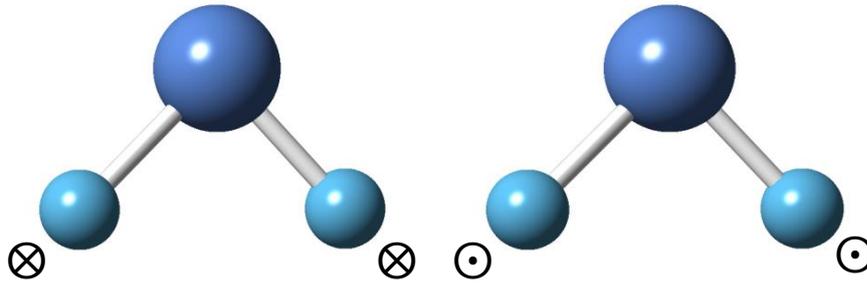
Figura 9 - Vibração do tipo *scissoring*



Fonte: elaborada pela autora.

2. *Wagging*: os átomos laterais balançam para frente e para trás em relação ao átomo central, não sendo preciso ocorrer alteração do ângulo (1).

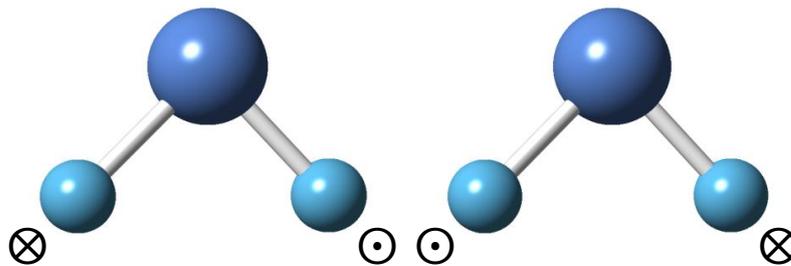
Figura 10 - Vibração do tipo *wagging*



Fonte: elaborada pela autora.

3. *Twisting*: movimentação similar ao *wagging*. Contudo, um dos átomos laterais se move para frente, enquanto o outro se move para trás em relação ao átomo central (1).

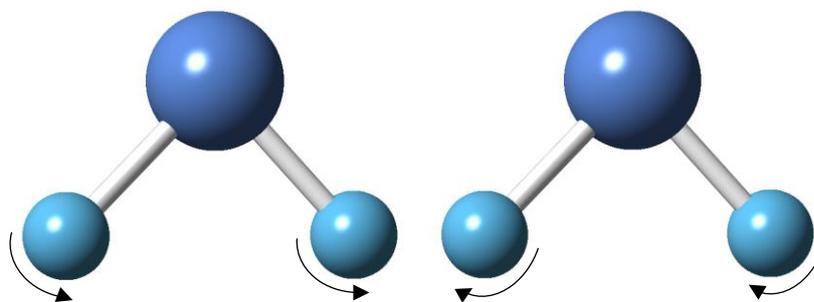
Figura 11 - Vibração do tipo *twisting*



Fonte: elaborada pela autora.

4. *Rocking*: os átomos laterais de uma molécula oscilam em fase, movendo - se no mesmo plano. Nos cristais sintetizados com aminoácidos, o *rocking* do grupo carboxílico (-COOH) cria bandas ativas no Raman com altas intensidades (1).

Figura 12 - Vibração do tipo *rocking*



Fonte: elaborada pela autora.

#### 2.4.2 Efeito Raman: Abordagem Quântica

Quando a luz, uma onda eletromagnética, incide em um meio material, há ligado a ela dois possíveis fenômenos: reflexão e transmissão. Parte dessa luz que fora a princípio transmitida, é espalhada por causa das pequenas mudanças no meio, por ele não ser homogêneo. Esse espalhamento é elástico, também chamado de espalhamento Rayleigh, quando não acontece alteração no comprimento de onda, e é inelástico, também chamado de espalhamento Raman, quando há alterações provenientes das relações estabelecidas com os átomos da rede cristalina da amostra. A luz espalhada apresenta comprimentos de ondas distintos da luz que incidiu (25, 26).

O fenômeno do espalhamento Raman foi previsto teoricamente por Smekal em 1923 e descoberto por Chandrasekhara Venkata Raman em 1928. Raman, fazendo o uso de um espectrômetro, notou que incidindo um feixe de luz monocromática sobre a matéria, a radiação tinha sua direção alterada. Através da análise do espectrógrafo, percebeu que além da radiação incidente, existiam outras linhas que se alteravam devido ao espalhamento inelástico, uma vez que haviam mudanças na direção e no comprimento de onda da radiação incidente (27).

Por causa da relação da luz com o meio, os distintos comprimentos de onda que compõem o espectro Raman possuem frequências um pouco acima ou um pouco abaixo da frequência da onda incidente, dando origem ou exterminando um ou mais fônons, no que diz respeito aos cristais (1). O efeito Raman pode ser dividido em efeito Raman de primeira e segunda ordem, sendo de primeira ordem quando um fônon é originado ou exterminado no decorrer de um processo de espalhamento, e de segunda ordem quando mais de um fônon encontra - se ligado a esse processo (11).

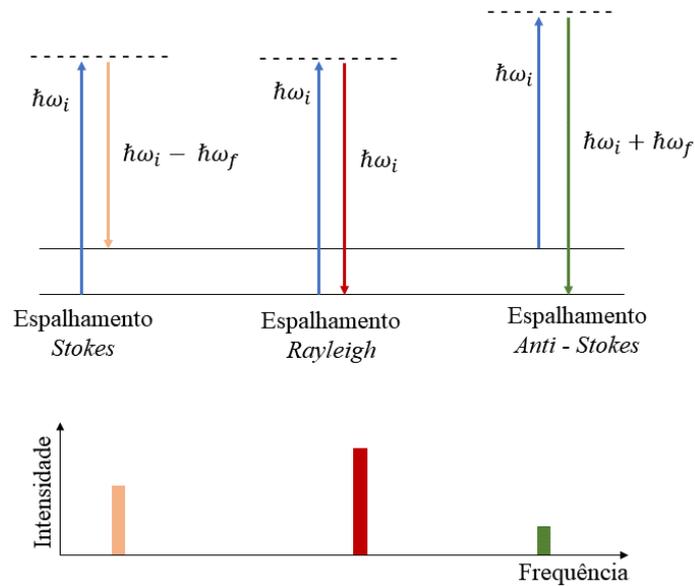
Além disso, o espalhamento Raman pode ser de Stokes ou anti - Stokes. Quando  $\omega_s = \omega_i - \omega_f$ , o espalhamento Raman é dito de Stokes, visto que a luz espalhada apresenta uma frequência inferior a incidente. Enquanto que  $\omega_s = \omega_i + \omega_f$ , o espalhamento Raman é dito de anti - Stokes, já que a luz espalhada apresenta uma frequência superior a incidente (28). Na primeira situação, a energia da radiação é absorvida pelo sistema, enquanto que na segunda há a liberação de energia, o que faz com que haja o decaimento para um estado de energia mais inferior (11). As bandas levam em consideração as leis da conservação de energia e quase - movimento (11):

$$\text{Stokes: } \hbar\omega_s = \hbar\omega_i - \hbar\omega_f \quad (2.2)$$

$$\text{anti - Stokes: } \hbar\omega_s = \hbar\omega_i + \hbar\omega_f \quad (2.3)$$

onde  $\hbar$  é a constante de Planck reduzida,  $\omega_s$  é a frequência da luz espalhada,  $\omega_i$  é a frequência da luz incidente e  $\omega_f$  frequência do fônon. A Figura 13 ilustra os níveis de energia associados aos diferentes tipos de espalhamento em um processo de espalhamento da luz pela matéria. Neste contexto, o espalhamento de Rayleigh apresenta a luz espalhada com uma frequência semelhante a luz incidente (11), característica divergente dos espalhamentos Stokes e anti - Stokes.

Figura 13 - Espalhamento Raman (anti - Stokes e Stokes) e Rayleigh



Fonte: elaborada pela autora.

#### 2.4.3 Teoria Clássica do Espalhamento Raman

A teoria clássica do espalhamento Raman consegue esclarecer as relações da luz com a matéria. Desse modo, no momento em que a luz monocromática atinge um cristal, os elétrons presentes nas nuvens eletrônicas do material movessem - se relacionados aos íons fixados nos sítios da rede. Devido a isso, é gerado um momento dipolar induzido que age sendo fonte de radiação (29). O vetor desse momento de dipolo elétrico induzido  $P$  pode ser escrito como (1)

$$\vec{P} = \alpha \cdot \vec{E} \quad (2.4)$$

na qual  $\alpha$  é a polarizabilidade da molécula e  $\vec{E}$  é o vetor campo elétrico da radiação que incidiu.  $\vec{E}$  e  $\vec{P}$  são vetores que possuem respectivamente as seguintes unidades:  $\text{Vm}^{-1}$  e  $\text{Cm}$ .

Considerando o tensor polarizabilidade, a interação entre as componentes do momento de dipolo induzido com as componentes do campo elétrico é estabelecida por meio de

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

Que resulta nas três seguintes equações lineares:

$$P_x = \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z \quad (2.6)$$

$$P_y = \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z \quad (2.7)$$

$$P_z = \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z \quad (2.8)$$

Nessas equações, a direção do campo elétrico pode ser distinta da do dipolo induzido. Desse modo, qualquer componente de  $\vec{P}$  ( $P_x, P_y, P_z$ ) é estabelecida por colaborações provenientes das três componentes do vetor campo elétrico (1).

Focando agora na polarizabilidade, podemos escreve - lá em termos da série de Taylor (1)

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right)_0 Q + \dots \quad (2.9)$$

na qual o índice zero na derivada simboliza que ela é resolvida levando em consideração os aspectos do equilíbrio,  $\alpha$  em relação ao equilíbrio é representado pelo termo  $\alpha_0$  e o termo  $Q$  é uma coordenada de vibração que está ligada as frequências vibracionais, neste caso,  $\omega$ . Podemos desconsiderar as expressões a partir da segunda ordem, devido a variação das configurações de equilíbrio serem extremamente pequenas. Por isso,

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right)_0 Q \quad (2.10)$$

Além disso, considerando o movimento harmônico simples,  $Q$  sendo dependente do tempo é representado por (1)

$$Q = Q_0 \cos(\omega t + \delta) \quad (2.11)$$

na qual  $\delta$  é um termo referente a fase e  $Q_0$  é a amplitude da coordenada de vibração. Portanto, acrescentando a equação 2.11 na equação 2.10, temos

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right)_0 Q_0 \cos(\omega t + \delta) \quad (2.12)$$

Pela equação 2.4,  $\vec{P} = \alpha \cdot \vec{E}$ . Desse modo,  $\vec{P}$  pode ser reescrito em termos do tempo, mas para isso se faz necessário utilizar o vetor campo elétrico no tempo.

Sendo o campo elétrico em relação ao tempo dado por (1)

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t) \quad (2.13)$$

podemos reescrever  $\vec{P} = \alpha \cdot \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t)$ . Logo,

$$\vec{P} = \alpha_0 [\vec{E}_0 \cos(\omega_0 t)] + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right)_0 \vec{E}_0 Q_0 [\cos(\omega_0 t)] \cos(\omega t + \delta) \quad (2.14)$$

Levando em consideração a identidade trigonométrica:  $\cos a \cos b = \frac{1}{2} [\cos(a + b) + \cos(a - b)]$ , temos que

$$\vec{P} = \alpha_0 [\vec{E}_0 \cos(\omega_0 t)] + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right)_0 \vec{E}_0 Q_0 \{\cos[\omega_0 t + (\omega t + \delta)] + \cos[\omega_0 t - (\omega t + \delta)]\} \quad (2.15)$$

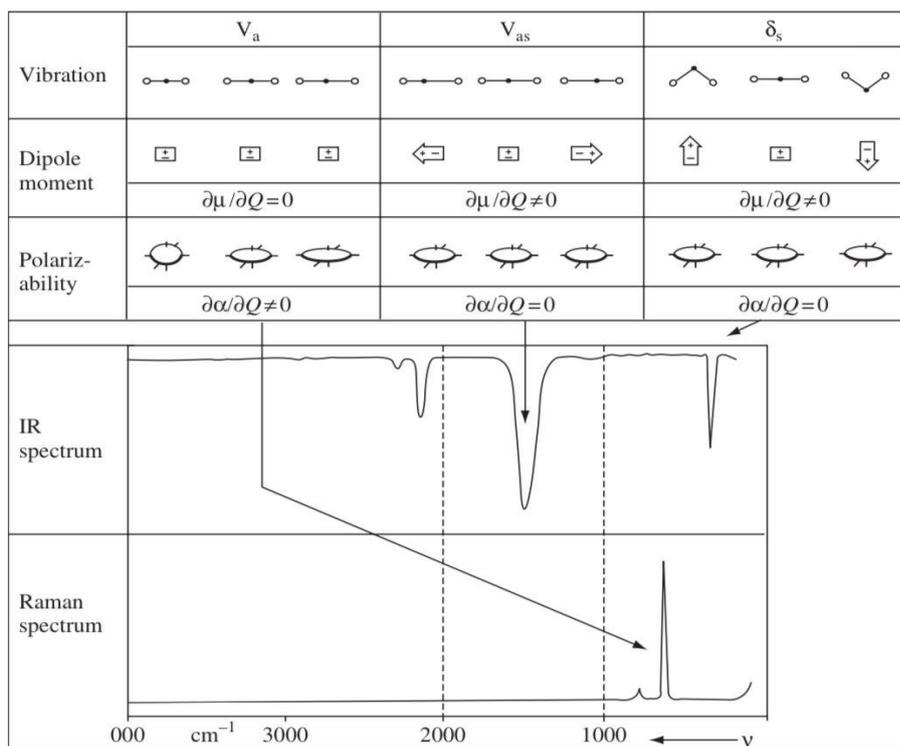
$$\vec{P} = \alpha_0 [\vec{E}_0 \cos(\omega_0 t)] + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right)_0 \vec{E}_0 Q_0 \{\cos[(\omega_0 + \omega)t + \delta] + \cos[(\omega_0 - \omega)t - \delta]\} \quad (2.16)$$

Onde o primeiro termo apresenta apenas a frequência referente a radiação incidente  $\omega_0$ , estando relacionado ao espalhamento Rayleigh. Enquanto que no segundo termo, são evidentes as frequências que originam o espalhamento Raman,  $(\omega_0 + \omega)$  está ligado ao espalhamento Raman anti - Stokes e  $(\omega_0 - \omega)$  é referente ao espalhamento Raman Stokes (1).

No entanto, para definir se uma vibração é observada no espectro Raman ou infravermelho, é necessário aplicar as regras de seleção a cada modo normal de vibração. No infravermelho, uma vibração é observada quando há uma mudança no momento de dipolo da

molécula durante essa vibração, enquanto que no Raman é observada quando há uma mudança na polarizabilidade durante a vibração (30). Portanto, para ocorrer o espalhamento Raman é preciso que  $\frac{\partial\alpha}{\partial Q} \neq 0$ , conforme mostra a Figura 14.

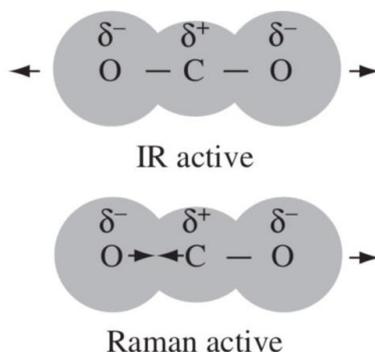
Figura 14 - Momento de dipolo e polarizabilidade no dissulfeto de carbono e influência nos espectros do infravermelho e Raman



Fonte: Fadini e Schnepel (31).

Em moléculas triatômicas, as vibrações simétricas e as deformações afetam a dispersão Raman e a absorção no infravermelho. O estiramento simétrico ocasiona grandes mudanças de polarização, o que leva a uma dispersão Raman intensa, mas que apresenta pouca ou nenhuma alteração no dipolo, resultando em pouca ou nenhuma absorção no infravermelho. Já na deformação, há uma mudança significativa no dipolo, mas na polarização essa mudança é pouca, resultando em forte absorção no infravermelho e pouca ou nenhuma dispersão Raman (32). Na Figura 15, é apresentado um modelo de nuvem eletrônica do dióxido de carbono demonstrando vibrações ativas no Raman e Infravermelho.

Figura 15 - Modelo de nuvem eletrônica da água e do dióxido de carbono mostrando vibrações ativas em IR e Raman



Fonte: Smith e Dent (32).

### 3 ESTUDO DE ESTRUTURA CRISTALINA E TEORIA DE GRUPOS DA L - ASPARAGINA MONOHIDRATADA (LAM)

Iniciaremos este capítulo abordando sobre as ligações de hidrogênio, que são essenciais na molécula de L - asparagina monohidratada, conectando a asparagina à molécula de água. Em seguida, apresentaremos em detalhes a estrutura cristalina da LAM, destacando suas propriedades distintivas. Concluiremos abordando a teoria de grupos e os modos vibracionais internos do aminoácido, fornecendo uma compreensão mais profunda de sua estrutura.

#### 3.1 Ligação de Hidrogênio

O átomo de hidrogênio estando neutro, realiza ligação covalente somente com um tipo de átomo. No entanto, em determinadas ocasiões, o átomo de hidrogênio consegue se ligar a dois átomos ao mesmo tempo, ocasionando uma ligação de hidrogênio. Esse tipo de ligação é principalmente iônica, formada com o oxigênio, nitrogênio e o flúor (17).

Sobre as formações que têm ligações de hidrogênio ( $A - H \cdots B$ ), cabe destacar alguns pontos importantes apresentados por Moreno (11) acerca do trabalho de Pimmentel e Mclellan (33), são eles:

- (a) As frequências dos estiramentos ou deformações A - H tratam - se de funções da distância de equilíbrio de A - B. No entanto, a frequência dos estiramentos se altera passando a possui valores mais baixos ao passo que a ponte de hidrogênio se torna mais forte, enquanto que em relação as deformações, as frequências vão para valores mais altos;

(b) As pontes de hidrogênio ao ficarem mais fortes, tornam mais largas as linhas do Infravermelho e dos espectros Raman dos modos de estiramento;

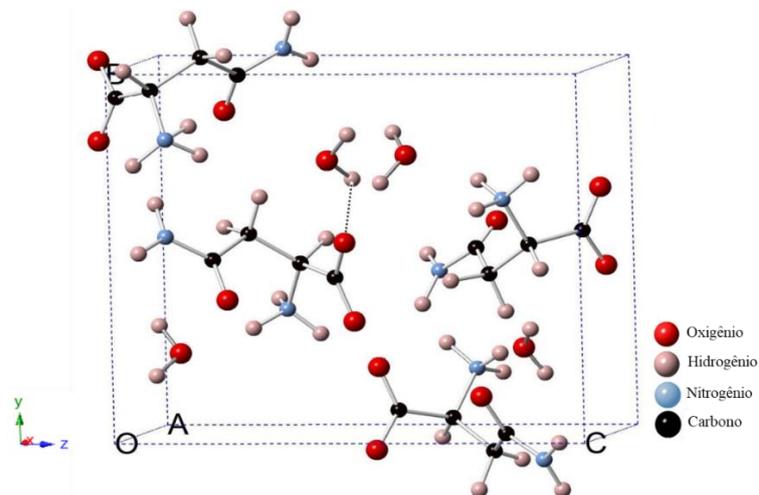
(c) As intensidades dos modos de estiramento não mudam nos espectros Raman, enquanto que no infravermelho aumenta.

### 3.2 Estrutura Cristalina

Dentre os vinte aminoácidos proteicos, a asparagina foi o primeiro a ser identificado em 1886. No entanto, apenas no ano de 1932 foi que conseguiram detectar este aminoácido nas proteínas. Quanto a L - asparagina na sua forma monohidratada, ela apresenta fórmula química  $\text{NH}_2\text{CO}(\text{CH}_2)\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , que dispõe de uma estrutura zwitteriônica em uma rede cristalina formada por sete ligações intermoleculares, que englobam todos os átomos de hidrogênio. As ligações de hidrogênio ocorrem entre as moléculas de asparagina e as moléculas de água (11, 34).

À temperatura ambiente, a LAM possui uma estrutura ortorrômbica, com grupo espacial  $\text{P2}_1\text{2}_1\text{2}_1 (D_2^4)$ , apresentando quatro moléculas por célula unitária, que ocupam sítios com simetria  $C_1$ . Por apresentar uma estrutura ortorrômbica, os parâmetros dos comprimentos das arestas são diferentes entre si, onde  $a = 5,588(1)$ ,  $b = 9,774(1)$  e  $c = 11,721(2)$  Å (1,11). Na Figura 16, há uma representação da célula unitária referente ao cristal de L - asparagina monohidratada, onde os átomos vermelhos representam o oxigênio; os rosas, o hidrogênio; os azuis, o nitrogênio; e os pretos, o carbono. Nas imagens, as ligações tracejadas de preto representam as ligações de hidrogênio.

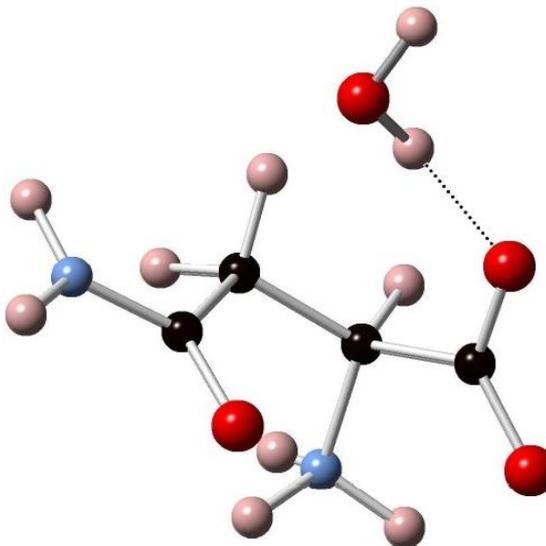
Figura 16 - Célula unitária da L - asparagina monohidratada em perspectiva



Fonte: elaborada pela autora.

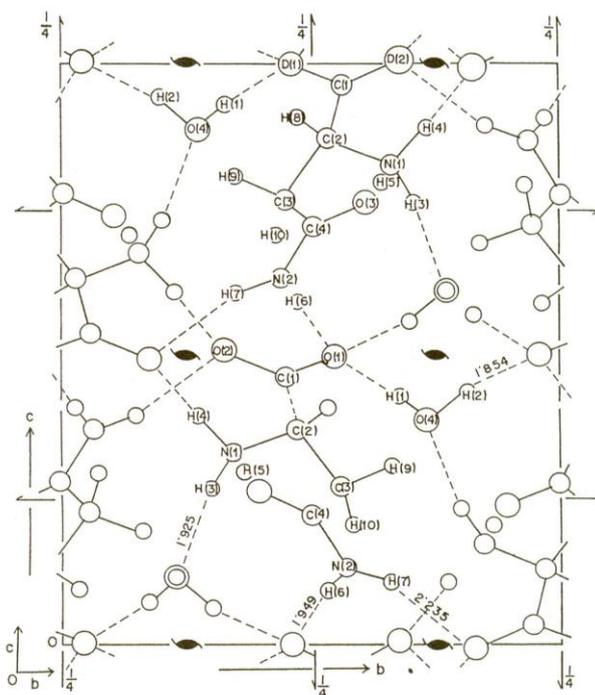
Quanto à vista estereoscopia da célula primitiva, é observada por meio da Figura 17. Encontra - se apresentada na forma zwitteriônica, com carga positiva no agrupamento amina ( $\text{NH}_3^+$ ), devido à presença de um átomo de hidrogênio a mais ligado ao nitrogênio, o que excede o número de ligações que este possa fazer. E com carga negativa no agrupamento carbonila ( $\text{COO}^-$ ), por causa da liberação de um hidrogênio (35).

Figura 17 - Vista estereoscopia da célula primitiva da L - asparagina monohidratada



Fonte: elaborada pela autora.

Figura 18 - Célula primitiva da L - asparagina monohidratada sobre o plano 010



Fonte: Moreno (11).

Além disso, analisando a Figura 18, observamos a célula primitiva da LAM sobre o plano 010, onde evidenciamos algumas distâncias das ligações de hidrogênio destacadas, são elas: 1,925, 1,949, 2,235 e 1,854 Å, feitas entre oxigênio e hidrogênio. As demais estão exibidas na Tabela 1. Nela encontramos cinco ligações do tipo N - H...O, que abrangem oxigênios de cinco moléculas distintas, formando uma rede tridimensional complexa de ligações de hidrogênio. Não há indícios de ligações de hidrogênio intramoleculares, apesar do grupo  $\text{NH}_3^+$  estar orientado de maneira que os átomos  $\text{H}_1$  e  $\text{O}_1$  se encontram em uma conformação quase eclipsada (11).

Tabela 1: Distâncias e ângulos das ligações de hidrogênio

X - H...Y	$d_{\text{X-H}}$	$d_{\text{H...Y}}$	$d_{\text{X...Y}}$	$\angle \text{H - X...Y}$
$\text{O}_4 - \text{H}_1 \dots \text{O}_1$	1,029 (14)	1,851 (14)	2,866 (10)	7,4 (0,7)
$\text{O}_4 - \text{H}_2 \dots \text{O}_1^i$	0,986 (13)	1,854 (13)	2,803 (9)	12,6 (0,8)
$\text{N}_1 - \text{H}_3 \dots \text{O}_4^{ii}$	1,043 (11)	1,925 (12)	2,839 (7)	23,2 (0,7)
$\text{N}_1 - \text{H}_4 \dots \text{O}_2^{iv}$	1,055 (10)	1,815 (12)	2,809 (7)	15,6 (0,7)
$\text{N}_1 - \text{H}_5 \dots \text{O}_3^{iv}$	1,042 (13)	1,751 (14)	2,784 (8)	6,0 (0,7)
$\text{N}_2 - \text{H}_6 \dots \text{O}_1^5$	0,992 (11)	1,949 (13)	2,935 (8)	5,1 (0,6)
$\text{N}_2 - \text{H}_7 \dots \text{O}_2^i$	1,002 (12)	2,235 (13)	3,050 (7)	29,7 (0,7)

Fonte: Moreno (11).

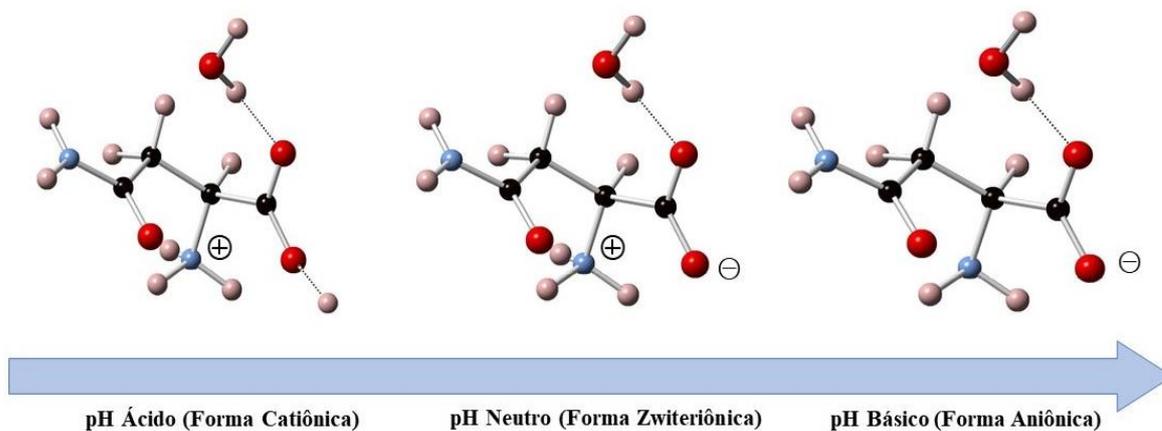
### 3.2.1 L - Asparagina Monohidratada Dopada com Metais de Transição

Os aminoácidos são necessários nos seres vivos e se misturam com facilidade aos íons metais de transição da série inicial da tabela periódica (36). Diversas vezes a combinação de cristais de aminoácidos com metais mostra indicativos que estes são propícios no tratamento de doenças, impossibilitando por exemplo, a ação de células cancerosas (37). Os metais, mesmo não sendo componentes químicos em maior quantidade nos organismos vivos, executam uma função que tem uma significativa importância na matéria viva, uma vez que, nos processos químicos presentes em seres vivos, abordam de certo modo, aquelas substâncias. Um exemplo é o ferro na constituição da hemoglobina, o que torna possível o transporte de oxigênio pelo sangue (1). Além da hemoglobina, as formações de complexos advindas das espécies orgânicas e dos cátions metálicos, são aderidas em citocromos de membranas mitocondriais e na clorofila, isto é, em várias estruturas bioquímicas (38 - 40).

Para entender como acontece as interações organometálicas na formação de sólidos cristalinos, é preciso levar em consideração algumas informações acerca do pH. Sendo assim, tendo em vista que a carga total dos aminoácidos pode sofrer alterações em termos do pH da solução, a Figura 19 ilustra que em um ambiente ácido, a LAM tem carga total positiva,

enquanto que na forma zwitteriônica ela possui carga total nula. E por fim, na forma aniônica, a carga é negativa. A forma aniônica é usada para complexar aminoácidos com íons metálicos, de acordo com o trabalho de Baldez (13).

Figura 19 - Formas catiônica, zwitteriônica e aniônica da L - asparagina monohidratada



Fonte: elaborada pela autora.

### 3.3 Teoria de Grupo

O estudo da teoria de grupos auxilia na previsão dos modos vibracionais de uma estrutura cristalina a partir das representações irreduzíveis que podem ser estabelecidas a partir das simetrias do material. A L - asparagina monohidratada à temperatura ambiente cristaliza - se em uma estrutura com simetria ortorrômbica com grupo espacial  $P2_12_12_1$  ( $D_2^4$ ). Nessa fase, a LAM apresenta 237 modos normais de vibração, que estão distribuídos em termos das representações irreduzíveis do grupo fator  $D_2$  do grupo espacial  $P2_12_12_1$ , considerando a simetria de cada sítio ocupado na estrutura. Dessa forma, utilizando a Tabela B de Rousseau, Bauman e Porto (41, pg. 269), podemos definir a contribuição de cada sítio na distribuição dos modos conforme mostrado na Tabela 2, que é simbolicamente representada de acordo com a tabela de Rousseau, Bauman e Porto (41, pg. 262) pelo grupo pontual  $D_2$ . A classificação dos modos quanto a sua atividade (Raman, Infravermelho e acústico) foi feita com base na tabela de caracteres do grupo fator  $D_2$  ((ver Tabelas E da ref. Rousseau, Bauman e Porto (41, pg. 286)). Como a estrutura cristalina da LAM não possui centro de simetria ou inversão, os modos vibracionais que são ativos no espectro Raman serão também ativos no espectro infravermelho.

Tabela 2: Distribuição dos modos normais de vibração em termos das representações irreduzíveis para a LAM à temperatura ambiente

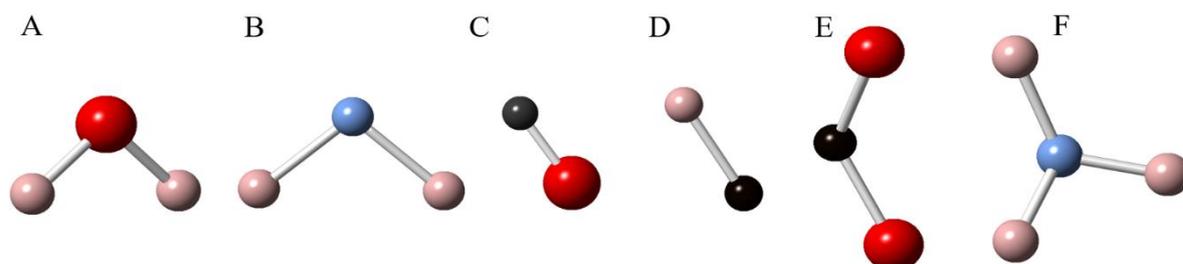
ÁTOMOS	WYCKOFF	SIMETRIA DO SÍTIO	MODOS REPRESENTATIVOS
4 C	4a	$C_1$	$12A \oplus 12B_1 \oplus 12B_2 \oplus 12B_3$
10 H	4a	$C_1$	$30A \oplus 30B_1 \oplus 30B_2 \oplus 30B_3$
2 N	4a	$C_1$	$6A \oplus 6B_1 \oplus 6B_2 \oplus 6B_3$
4 O	4a	$C_1$	$12A \oplus 12B_1 \oplus 12B_2 \oplus 12B_3$
Total			$60A \oplus 60B_1 \oplus 60B_2 \oplus 60B_3$
Acústicos			$B_1 \oplus B_2 \oplus B_3$
Raman			$60A \oplus 59B_1 \oplus 59B_2 \oplus 59B_3$
Infravermelho			$60A \oplus 59B_1 \oplus 59B_2 \oplus 59B_3$

Fonte: elaborada pela autora.

### 3.4 Vibrações da L - Asparagina Monohidratada

Como foi abordado anteriormente, um total de 237 modos Raman ativos são previstos pela teoria de grupos. Desse total, 156 modos podem ser classificados como modos internos da rede. Em relação as vibrações internas, a L - asparagina monohidratada apresenta vibrações dos grupos: CO,  $CO_2^-$ , CH,  $CH_2$ ,  $NH_3^+$  e  $NH_2$ , como também da molécula de água ( $H_2O$ ) isolada (11). Na Figura 20, são apresentados os grupos moleculares, onde os átomos vermelhos representam o oxigênio; os rosas, o hidrogênio; os azuis, o nitrogênio; e os pretos, o carbono.

Figura 20 - Grupos Moleculares: (A) molécula de água; (B)  $NH_2$ ; (C) CO; (D) CH; (E)  $CO_2^-$ ; (F)  $NH_3^+$ .



Fonte: elaborada pela autora.

#### 3.4.1 Vibrações Internas da Molécula de Água

A molécula de água livre apresenta grupo pontual  $C_{2v}$ , que pode ser decomposta em termos de três modos normais de vibração segundo a representação  $2A_1 \oplus B_1$ . Estas vibrações internas da molécula de água, podem ser especificadas em termos das seguintes nomenclaturas:  $\nu_1$  para o estiramento simétrico,  $\nu_2$  representando o dobramento/deformação angular de H – O – H e  $\nu_3$  para o estiramento assimétrico da molécula de água. Usualmente,

esses modos apresentam as seguintes frequências no espectro Raman:  $\nu_1 = 3.652$ ,  $\nu_2 = 1.595$  e  $\nu_3 = 3.576 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Além disso, em compostos hidratados o sítio de simetria da molécula de água sempre será  $C_{2v}$  ou um subgrupo desse grupo de simetria. Na L-asparagina, todas as estruturas são apresentadas em sítios  $C_1$  (11).

#### 3.4.2 Vibrações Internas do CO

A molécula de CO sendo composta por dois átomos, apresenta geometria linear e possui somente um modo interno de vibração. Este modo, calculado pela equação  $n = 3N - 5$ , equivale a um estiramento e sua frequência localiza-se entre o intervalo de 1600 e 1800  $\text{cm}^{-1}$  (11).

#### 3.4.3 Vibrações Internas do $\text{CO}_2^-$

A molécula de  $\text{CO}_2^-$ , representada pela Figura 20 (E), apresenta simetria  $D_{\infty d}$  e é decomposta em termos de quatro modos normais de vibração: dois modos de deformação e dois modos de estiramento (11).

#### 3.4.4 Vibrações Internas do CH

A molécula CH, representada pela Figura 20 (D), pertence ao grupo  $C_s$ , com um eixo  $C_1$ . Apresenta somente um modo interno de vibração (um estiramento), na qual a banda associada é estreita e se manifesta como um modo duro, devido a pouca interação do átomo de hidrogênio com os átomos próximos (11).

#### 3.4.5 Vibrações Internas do $\text{NH}_2$

O grupo amina apresenta simetria  $C_{2h}$ , localizada no sítio  $C_1$ , sendo ainda dividido em três modos de vibração. Estes modos, podem ser divididos em uma deformação e dois de estiramento, nas quais é esperada uma diminuição das frequências dos modos de estiramentos, devido as pontes de hidrogênio estabelecidas entre o hidrogênio e os oxigênios do grupo carboxílico (11).

#### 3.4.6 Vibrações Internas do $\text{NH}_3^+$

A estrutura do composto  $\text{NH}_3^+$  pode ser decomposta em termos de seis modos normais de vibrações, que são encontrados nas representações do grupo de simetria  $C_{3v}$  como  $\Gamma = 2A_1 \oplus 2E$ . Além disso, com seu formato tetragonal, a molécula de  $\text{NH}_3^+$  apresenta todos os seus hidrogênios fazendo ligações com o grupo carboxílico e com os oxigênios presentes

na água, o que ocasiona por meio destas, distorções no sítio do  $\text{NH}_3^+$ , conduzindo - o para o grupo de simetria  $C_1(11)$ .

## **4 MATERIAIS E MÉTODOS EMPREGADOS**

Neste capítulo serão abordados os procedimentos experimentais empregados para a caracterização das amostras sintetizadas. Inicialmente será discutido o método de síntese utilizado para o crescimento dos monocristais. Em seguida, será apresentada a técnica de difração de raios - X, a qual permitiu a caracterização estrutural das amostras. Por fim, será discutido a técnica de espectroscopia Raman empregada para caracterização vibracional das amostras.

### **4.1 Crescimento de Cristais**

O crescimento de cristais leva em consideração duas etapas: a nucleação e o crescimento de um sólido. A começar do surgimento de um núcleo cristalino, tem - se o desenvolvimento de uma fase estável no interior da solução, conhecida como "fase mãe". A nucleação pode ser dividida em: nucleação primária e nucleação secundária, podendo ser a primária homogênea ou heterogênea. Para a nucleação primária, quando não há nenhum sítio preferencial para a formação da fase cristalina, o mecanismo pode acontecer em algum ponto qualquer do sistema. Tal situação caracteriza uma nucleação homogênea. Todavia, se houver a presença de impurezas e grãos por exemplo, existirá sítios propícios a induzir o surgimento da fase sólida (nucleação heterogênea). Por outro lado, na nucleação secundária, o desenvolvimento de cristais vem a ser mais alto em volta de substratos em partes do sistema, sendo este processo conduzido por sementes de cristais pequenas (42 - 44).

Além disso, para a síntese de um cristal existem muitas técnicas dentre as quais pode - se destacar: convecção forçada, convecção da concentração, resfriamento da solução e evaporação lenta do solvente. No contexto deste trabalho, os cristais foram cultivados utilizando a técnica de evaporação lenta do solvente, na qual esta consiste em um método onde a pressão de vapor do solvente é superior a pressão de vapor do soluto. Os íons e as moléculas são levados a um estado de supersaturação por causa da perda de partículas que são conectadas entre si. Sendo assim, a fim de firmar um equilíbrio no sistema termodinamicamente instável, surge uma fase sólida (1,45).

## **4.2 Preparação das Amostras**

O processo começou pela dissolução cuidadosa da L - asparagina monohidratada no solvente (água destilada). Para isso, foram preparadas soluções distintas: uma contendo apenas o aminoácido puro e nas demais foi adicionado um dopante. Após a completa dissolução das soluções, as mesmas foram filtradas para remover qualquer impureza presente, garantindo assim a pureza das amostras para a cristalização. Em seguida, as soluções filtradas foram transferidas para béqueres limpos e cobertos com papel filme contendo furos. Por fim, os béqueres foram então colocados em uma capela de exaustão.

## **4.3 Amostra de L - Asparagina Monohidratada Pura**

Para a síntese da L - asparagina monohidratada pura, foi usado 0,8550 g sendo dissolvido em 30 ml de água destilada, no agitador magnético. Após esse processo, foi medido o pH da solução ( $\text{pH} \approx 4$ ), fazendo posteriormente a filtração. A solução ficou armazenada em dois béqueres de 100 ml, cobertas por papel filme, contendo 15 furos.

## **4.4 Amostras de L - Asparagina Dopada com Cobalto**

### *4.4.1 Solução com Concentração de 5% de Co*

Para a cristalização foi utilizado 0,9008 g da LAM para ser dissolvida em 30 ml de água destilada, fazendo o uso do agitador magnético aquecido. Após dissolver todo o aminoácido, foi medido o pH (aproximadamente 4), que posteriormente foi alterado para 8 ao acrescentar o hidróxido de sódio. Logo em seguida, o cobalto (0,0450 g) foi adicionado na solução para agitar junto com a L - asparagina, sem aquecer a mistura. Por fim, a solução foi filtrada e armazenada em um béquer de 100 ml, coberta por papel filme, contendo quinze furos, sendo colocada dentro da capela de exaustão.

### *4.4.2 Solução com Concentração de 7% de Co*

Para preparar a solução, foi utilizado 0,855 g de L - asparagina monohidratada e 0,060 g de cobalto, o equivalente a 7% de L - asparagina. O aminoácido e o cobalto foram dissolvidos em água destilada, com o auxílio do agitador magnético. Ao retirar a solução do agitador magnético, foi medido o pH da solução (aproximadamente 4) e esta foi filtrada e armazenada em dois béqueres, coberta por papel filme, que continha furos.

#### 4.5 Medidas de Difração de Raios - X

A análise do padrão de difração das amostras é um método eficaz para acessar informações sobre os parâmetros estruturais dos compostos em estudo. Com esse propósito, as amostras foram preparadas na forma pulverizada e acondicionadas em suportes específicos para serem analisadas por meio da técnica de difração de raios - X, à temperatura ambiente. O procedimento foi realizado utilizando o difratômetro D8 Advanced - Bruker, apresentado pela Figura 21, com detector linear LynxEye, radiação de Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), tensão de 40 kV e corrente 40 mA.

Figura 21 - Difratômetro D8 Advanced



Fonte: autora.

#### 4.6 Medidas de Espectroscopia Raman

Como já discutido anteriormente, a técnica de espectroscopia Raman permite identificar as energias das vibrações moleculares. Portanto, para determinar os espectros dos compostos foi utilizado um espectrômetro da marca Horiba/Jobin -Yvon, modelo T64000, do Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Impedância (LEVI), da UFMA, conforme mostra a Figura 22. Este equipamento opera com um detector de carga acoplada CCD (da acrossemia inglesa - *Charge-Coupled Device*), resfriado por nitrogênio líquido. A luz foi focalizada na amostra utilizando um microscópio Olympus BX41 com uma lente objetiva SLMPLN 20 $\times$  (WD = 26,5 mm). O sinal Raman foi disperso através de uma grade de 1800

gr/mm. Os espectros Raman, à temperatura ambiente, foram medidos na faixa espectral de 80 a 3500  $\text{cm}^{-1}$ .

Figura 22 - Espectrômetro Horiba/Jobin -Yvon modelo T64000



Fonte: autora.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

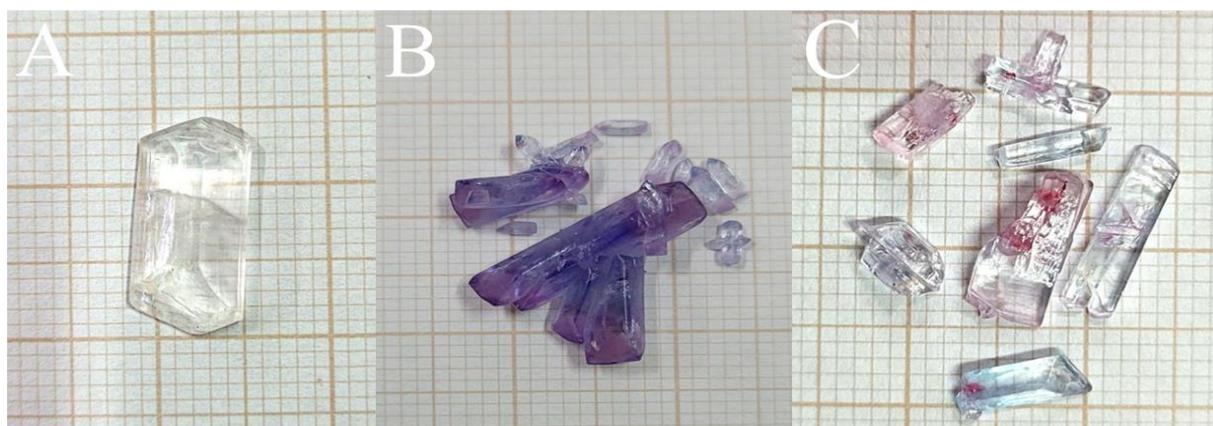
Neste capítulo, será apresentado os resultados obtidos através da síntese e caracterização dos cristais orgânicos de L - asparagina monohidratada pura e dopada com cobalto. Inicialmente, descreveremos os cristais formados durante o processo de síntese, destacando suas características visuais. Em seguida, analisaremos os perfis dos difratogramas das amostras, comparando os resultados obtidos para os cristais puros e dopados, objetivando identificar possíveis mudanças na estrutura cristalina devido à dopagem. E por fim, serão apresentados os resultados dos espectros Raman das amostras pura e dopada, que serão comparados com o intuito de visualizar diferenças nas bandas vibracionais.

### 5.1 Cristais Formados

Na Figura 23, são exibidos os cristais obtidos por meio de síntese através do método de evaporação lenta, realizados no Laboratório de Física do Centro de Ciências de Bacabal. Analisando as características dos monocristais obtidos, observam - se diferenças significativas, tanto morfológicas quanto de coloração. A L - asparagina monohidratada pura apresenta uma morfologia hexagonal e aspecto transparente. Por outro lado, as amostras dopadas com cobalto apresentam uma morfologia bastante irregular (sem definição geométrica), assim como uma coloração pouco uniforme. Conforme foi discutido anteriormente, em duas soluções foi adicionado o cobalto, uma com 5% e a outra com 7% de

Cobalto. No entanto, não sabemos quanto de dopante é encontrado em cada amostra, por isso as nomearemos como: LAMC - 5 (soluções com concentração de 5% de cobalto, pH = 8) e LAMC - 7 (soluções com concentração de cobalto 7%, pH  $\approx$  4). Neste ponto, destaca-se que a amostra LAMC - 7 revela uma coloração acentuadamente não uniforme, indicando que ocorreu uma baixa incorporação intersticial do cobalto nessa estrutura. Por outro lado, os cristais obtidos a partir da LAMC - 5 exibem uma tonalidade roxeada mais intensa, porém pouco uniforme, indicando que ocorreu uma maior incorporação de cobalto intersticial na estrutura. Dessa forma, o processo de síntese evidenciou um favorecimento da incorporação de cobalto para os cristais preparados em solução com pH mais elevado. Isto corrobora a previsão teórica que a L - asparagina com configuração aniônica, favorece a incorporação de  $\text{Co}^{2+}$  na estrutura.

Figura 23 - Cristais de L - asparagina monohidratada pura e dopada com cobalto. Identificação dos cristais: (A) L - asparagina monohidratada pura; (B) LAMC - 5; (C) LAMC - 7



Fonte: autora.

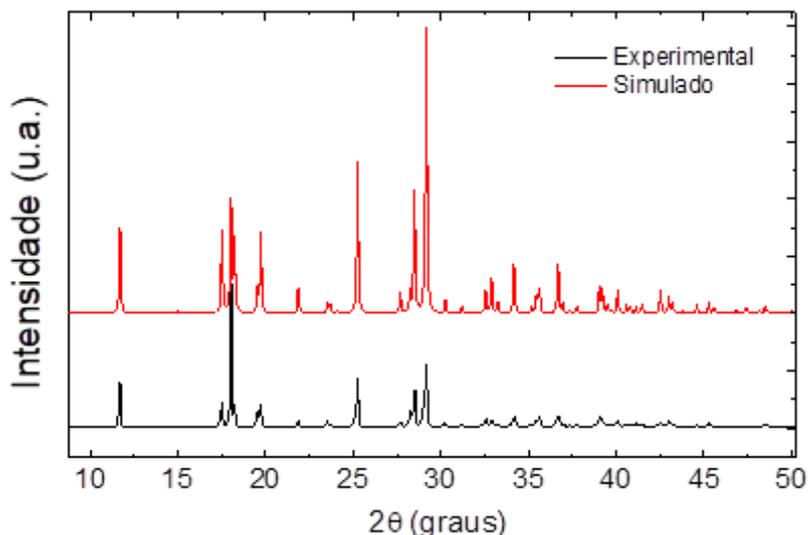
## 5.2 Resultados Difração de Raios - X

### 5.2.1 Difração de Raios - X da L - Asparagina Pura à Temperatura Ambiente

Na Figura 24, é possível observar o padrão de difração de raios - X da amostra de L - asparagina monohidratada pura à temperatura ambiente, juntamente com o difratograma simulado obtido com base nas informações estruturais (CIF – do inglês *Crystallographic Information File*) da L - asparagina monohidratada. Claramente, observamos um bom acordo entre os picos de reflexão dos dois difratogramas, o que evidencia que obtivemos o cristal de L - asparagina pura. De acordo com a *Crystallography Open Database* (46), à temperatura ambiente, a L - asparagina monohidratada cristaliza no grupo espacial  $P2_12_12_1$ , apresentando

uma estrutura ortorrômbica, com os parâmetros da célula unitária sendo:  $a = 5,593$ ,  $b = 9,827$  e  $c = 11,808$  Å.

Figura 24 - Padrão experimental de difração de raios - X do pó policristalino obtido da L - asparagina monohidratada à temperatura ambiente comparado com o perfil obtido com base nas informações estruturais (CIF) da LAM

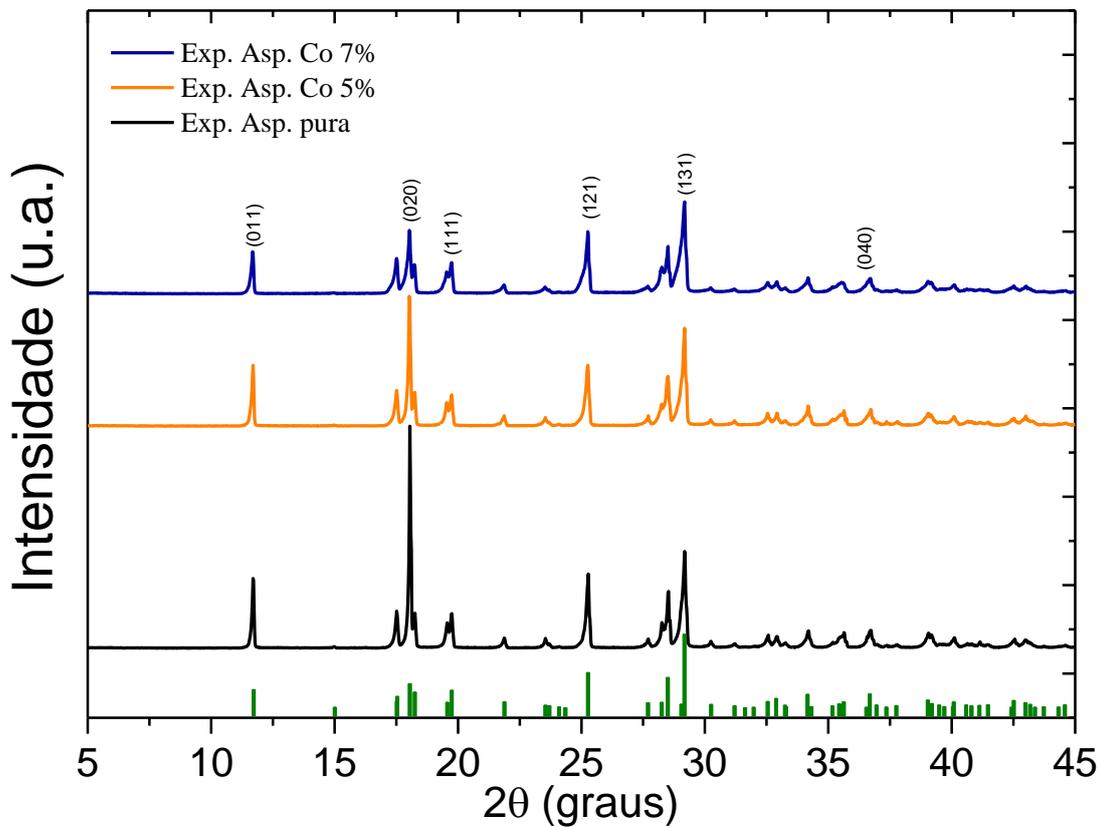


Fonte: elaborada pela autora.

### 5.2.2 Difração de Raios - X da L - Asparagina Dopada à Temperatura Ambiente

Na Figura 25, são exibidos os padrões de difração de raios - X obtidos do pó dos cristais de L - asparagina pura, LAMC - 5 e LAMC - 7. Inicialmente, observa - se que todos os difratogramas apresentam o mesmo perfil, indicando que não ocorreu transição estrutural de fase para as concentrações estudadas nesses sistemas e que todas as amostras cristalizam no grupo espacial  $P2_12_12_1$ . Por outro lado, notamos alterações na intensidade de alguns picos de reflexão, como por exemplo os picos observados em cerca de 12 e 18°, o que pode indicar efeitos de orientação preferencial dos cristalitos. Embora seja observado uma redução sistemática dessas intensidades com a concentração de cobalto, não acreditamos que essa redução seja efeito da concentração de cobalto na estrutura, uma vez que, claramente, os cristais obtidos com concentração de 5% de cobalto exibem uma coloração roxeada muito mais intensa e uniforme do que o cristal preparado com concentração de 7% de cobalto. Vale ressaltar que, embora as amostras tenham sido preparadas com concentrações distintas, não é possível afirmar a concentração molar que estes dopantes estão presentes nas amostras.

Figura 25 - Padrões de difração de raios - X à temperatura ambiente obtidos dos pós de cristais de LAM pura, LAMC - 5 e LAMC - 7.

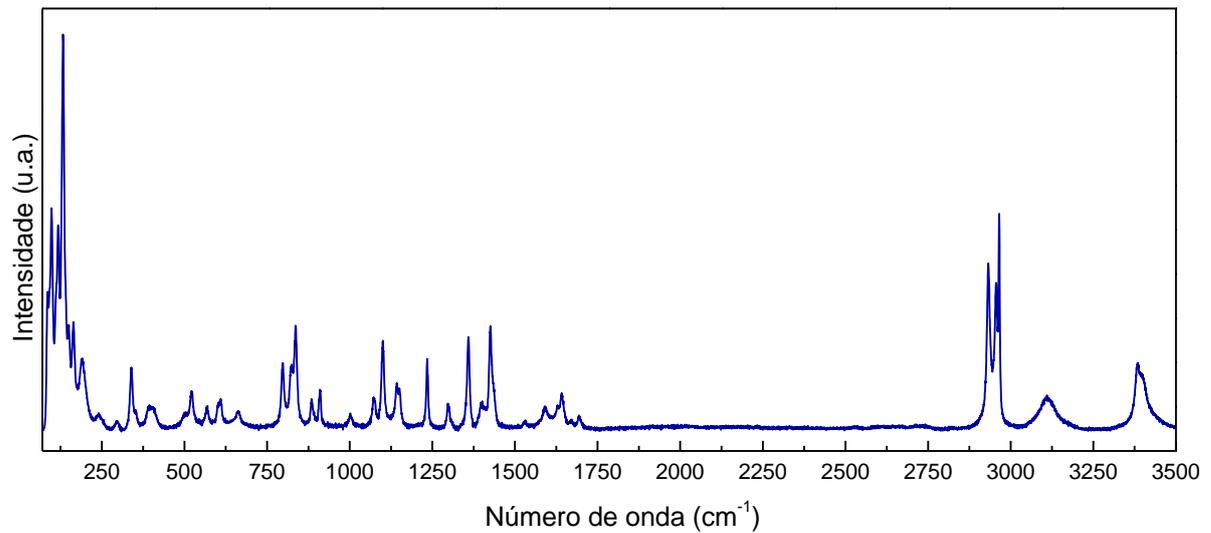


Fonte: elaborada pela autora.

### 5.3 Resultados Espectroscopia Raman LAM Pura

Nesta seção apresentaremos uma discussão sobre o espectro Raman da L - asparagina monohidratada à temperatura ambiente. A Figura 26 mostra o espectro de fônons ativos no espalhamento Raman para a LAM. O espectro de fônons ativos se estende sobre uma faixa de frequência de 80 a 3500  $\text{cm}^{-1}$ . Dos 237 modos ativos previstos pela teoria de grupos no espectro Raman, apenas 58 foram observados, os quais foram obtidos através do ajuste do espectro utilizando o programa Fityk, os quais estão listados na Tabela 3. O baixo número de modos observados pode ser ocasionado pela baixa distorção da rede, que faz com que existam muitos modos sobrepostos uns aos outros. Também, o baixo número de modos pode estar relacionado a natureza da amostra, que por ser policristalina ocasiona sobreposição de diversas bandas.

Figura 26 - Espectro Raman da LAM



Fonte: elaborada pela autora.

Para classificar os modos observados experimentalmente para a LAM, foi realizada uma revisão bibliográfica da classificação dos modos observados para a LAM na literatura. Dessa forma, realizamos a classificação dos modos baseados nos trabalhos de Bastos (1), Moreno *et al.* (10) e Pawlukojć *et al.* (47), conforme apresentado na Tabela 3. Como o espectro Raman da LAM se estende sobre uma ampla faixa de frequência, realizamos a classificação dos modos dividindo o espectro em quatro regiões, conforme a seguir:

- Região abaixo de 225 cm<sup>-1</sup>;
- Região de baixa frequência (225 <  $\omega$  < 1000 cm<sup>-1</sup>);
- Região de média frequência (1000 <  $\omega$  < 1750 cm<sup>-1</sup>);
- Região de alta frequência (2800 <  $\omega$  < 3500 cm<sup>-1</sup>).

Tabela 3: Modos normais de vibração da LAM no intervalo espectral de 80 a 3500  $cm^{-1}$ 

Nosso Trabalho	Literatura (1,10,47)	Classificação
85	82 (1,10)	$\nu(A - H \cdots O)$
91	90 (10)	$\nu(A - H \cdots O)$
98	96 (1,10)	$\nu(A - H \cdots O)$
111	109 (1)	$\nu(A - H \cdots O)$
118	118 (10)	$\nu(A - H \cdots O)$
132	131 (10)	$\nu(A - H \cdots O)$
141	138 (10)	$\nu(A - H \cdots O)$
150	149 (1)	$\delta(\text{struct})$
164	163 (1)	$\delta(\text{struct})$
190	185 (10)	$\delta(\text{struct})$
203	200 (10)	$\tau(\text{CO}_2^-)$
242	242 (47)	$\delta(\text{struct})$
295	292 (1)	$\delta(\text{struct})$
339	339 (1)	$\delta(\text{struct})$
353	348 (1)	$\delta(\text{struct})$
391	391 (1)	$\tau(\text{NH}_3^+)$
406	403 (1)	$\delta(\text{struct})$
501	507 (1)	$\delta(\text{struct})$
522	521 (10)	$\tau(\text{NH}_2)$
568	569 (10)	$\delta_s(\text{CO}_2^-)$
601	600 (1)	$\delta_s(\text{CONH}_2)$
609	607 (1)	$\delta_s(\text{CONH}_2)$
662	664 (10)	$\delta_a(\text{CONH}_2)$
797	799 (10)	$r(\text{CH}_2)$
823	823 (10)	$\gamma(\text{CO}_2^-)$
836	838 (10)	$\gamma(\text{NH}_2)$
885	887 (1)	$\nu(\text{CC})$
910	911 (1)	$\nu(\text{CC})$
1002	1004 (10)	$\nu(\text{CC})$
1073	1077 (1,10)	$\nu(\text{CN})$
1101	1102 (1)	$r(\text{NH}_3^+)$
1142	1145 (1)	$r(\text{NH}_3^+)$
1152	1152 (1)	$r(\text{NH}_2)$
1235	1236 (1)	$\tau(\text{CH}_2)$
1298	1299 (1,10)	$\omega(\text{CH}_2)$
1308	1308 (1)	$\delta(\text{CH})$
1354	1354 (47)	$\omega(\text{CH}_2), \gamma(\text{CH})$
1359	1362 (1,10)	$\delta(\text{CH})$
1397	1399 (10)	$\delta_s(\text{CH}_2)$
1404	1409 (10)	$\nu(\text{CN})$
1426	1428 (10)	$\nu_s(\text{CO}_2^-)$
1435	1435 (10)	$\delta_a(\text{CH}_2)$
1529	1534 (10)	$\delta_s(\text{NH}_3^+)$
1584	1580 (10)	$\nu_a(\text{CO}_2^-)$
1592	1594 (10)	$\delta(\text{H}_2\text{O})$
1629	1627 (47)	$\delta(\text{NH}_3^+)$
1641	1646 (1)	$\nu(\text{C} = \text{O})$
1671	1673 (10)	$\delta_a(\text{NH}_3^+)$
1695	1694 (10)	$\delta_a(\text{NH}_3^+)$
2924	2921 (10)	$\nu_s(\text{NH}_3^+)$
2932	2934 (10)	$\nu_s(\text{CH}_2)$
2956	2956 (10)	$\nu(\text{CH})$
2965	2965 (10)	$\nu_a(\text{CH}_2)$

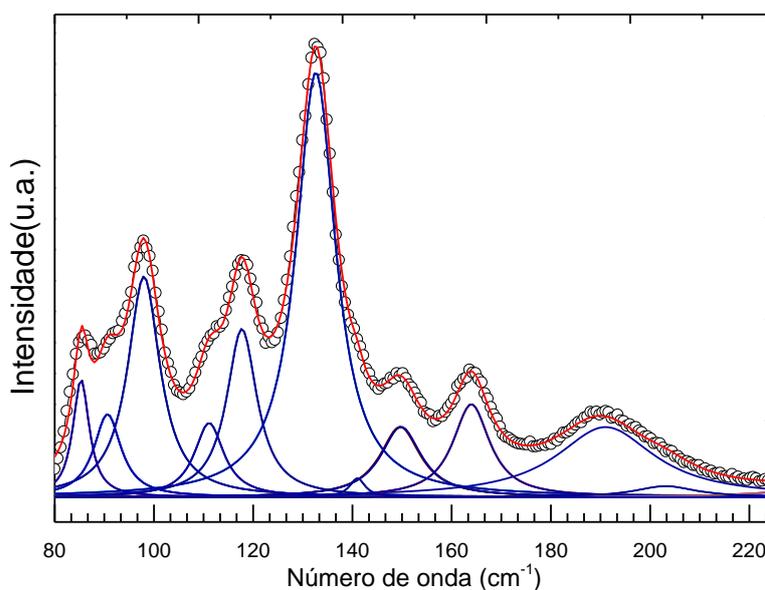
3093	3093 (10)	$\nu_a(\text{NH}_3^+)$
3114	3115 (10)	$\nu_a(\text{NH}_3^+)$
3383	3386 (1)	$\nu_a(\text{NH}_2)$
3398	3404 (10)	$\nu_s(\text{H}_2\text{O})$
3441	3441 (10)	$\nu_a(\text{H}_2\text{O})$

$\delta$ : bending;  $\delta_a$ : asymmetric bending;  $\delta_s$ : symmetric bending;  $\omega$ : wagging;  
 $r$ : rocking;  $\tau$ : twisting;  $\nu$ : stretching;  $\nu_a$ : asymmetric stretching;  $\nu_s$ : symmetric stretching;  $\gamma$ : out – of – plane bending.

### 5.3.1 Região Abaixo de $225 \text{ cm}^{-1}$

Na primeira região, abaixo de  $\leq 120 \text{ cm}^{-1}$ , o espectro Raman da LAM à temperatura ambiente apresenta um perfil similar ao de outros aminoácidos (11). Essa região é principalmente caracterizada por apresentar modos de estiramentos que podem ser influenciados pelas pontes de hidrogênio (A – H...B), conforme apresentado na Tabela 3. Logo acima de  $120 \text{ cm}^{-1}$ , destaca - se uma intensa banda observada em  $132 \text{ cm}^{-1}$  e uma banda de baixa intensidade observada em  $141 \text{ cm}^{-1}$ , que também podem ser classificadas como modos associados as pontes de hidrogênio (A – H...B). Além disso, os picos observados em  $150, 164$  e  $190 \text{ cm}^{-1}$ , são classificados como deformações da rede, e o modo observado em  $203 \text{ cm}^{-1}$  é referente a torção do  $\text{CO}_2^-$ .

Figura 27 - Espectro Raman de cristais de L - asparagina monohidratada pura no intervalo espectral entre  $80$  e  $225 \text{ cm}^{-1}$  à temperatura ambiente

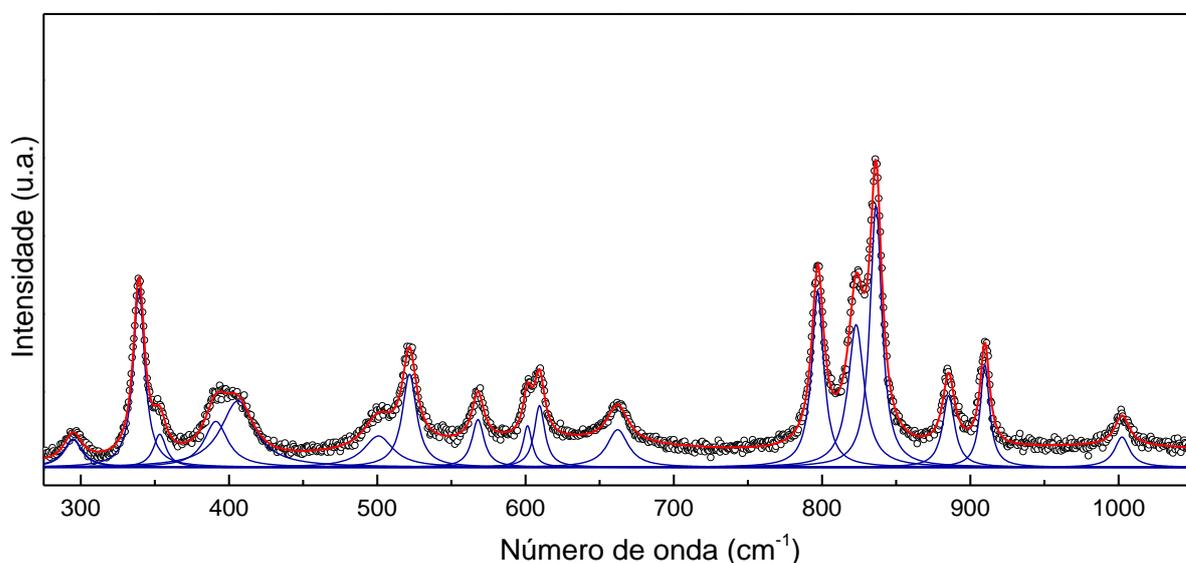


Fonte: elaborada pela autora.

### 5.3.2 Região de Baixa Frequência ( $225 < \omega < 1000 \text{ cm}^{-1}$ )

A região de baixa frequência é caracterizada por apresentar 17 modos vibracionais, classificados em torções, vibrações do tipo “rocking”, estiramentos e deformações (ver Tabela 3). Os picos identificados entre 225 e  $550 \text{ cm}^{-1}$  estão predominantemente associados a deformações estruturais, embora algumas bandas apresentem torções do  $\text{NH}_3^+$ , em  $391 \text{ cm}^{-1}$ , e do  $\text{NH}_2$ , em  $522 \text{ cm}^{-1}$ . Dentro do intervalo espectral de 550 a  $1000 \text{ cm}^{-1}$ , observa-se um pico associado ao “bending” do  $\text{CO}_2^-$  com frequência de  $568 \text{ cm}^{-1}$ . Também são identificados picos em 601, 609 e  $662 \text{ cm}^{-1}$  atribuídos a deformações na estrutura do  $\text{CONH}_2$ . Além disso, em  $797 \text{ cm}^{-1}$ , é evidenciado um pico com vibração do tipo “rocking” da estrutura de  $\text{CH}_2$ , enquanto que as deformações fora do plano são observadas nos picos 823 e  $836 \text{ cm}^{-1}$ , concernentes as moléculas do  $\text{CO}_2^-$  e  $\text{NH}_2$ , respectivamente. Por fim, outros dois picos são identificados com estiramentos CC em  $885$  e  $910 \text{ cm}^{-1}$ , divergindo dos encontrados na DL - valina em (48): 922, 946 e  $960 \text{ cm}^{-1}$ .

Figura 28 - Espectro Raman de cristais de L - asparagina monohidratada pura no intervalo espectral entre 225 e  $1000 \text{ cm}^{-1}$  à temperatura ambiente



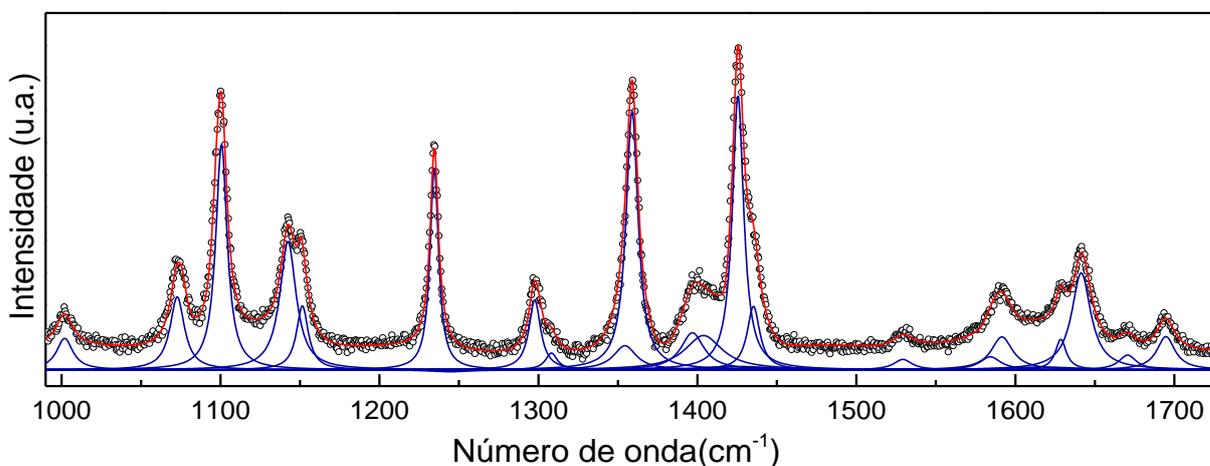
Fonte: elaborada pela autora.

### 5.3.3 Região de Média Frequência ( $1000 < \omega < 1750 \text{ cm}^{-1}$ )

A Figura 29 apresenta o espectro Raman numa região compreendida de 1000 a  $1750 \text{ cm}^{-1}$ . Os modos que aparecem em torno de 1000 a  $1500 \text{ cm}^{-1}$  são associados a estiramentos CC e CN na LAM. O modo que aparece em torno  $1002 \text{ cm}^{-1}$  foi classificado como vibrações do tipo CC, enquanto que os estiramentos CN podem ser identificados em

1.073 e 1.404  $\text{cm}^{-1}$ . Além disso, são notadas vibrações do tipo "rocking" relacionadas aos grupos do  $\text{NH}_3^+$  e  $\text{NH}_2$ . Os modos com frequências de 1.101 e 1.142  $\text{cm}^{-1}$  correspondem ao  $\text{NH}_3^+$ , enquanto que o "rocking" do  $\text{NH}_2$  é observado em 1.152  $\text{cm}^{-1}$ . Adicionalmente, observa - se: a) torção do  $\text{CH}_2$  em 1235  $\text{cm}^{-1}$ ; b) "wagging" do  $\text{CH}_2$  em 1298  $\text{cm}^{-1}$ ; c) "bending" do CH em 1308 e 1359  $\text{cm}^{-1}$ ; d) "wagging" do  $\text{CH}_2$  e deformação fora do plano do CH em 1354  $\text{cm}^{-1}$ ; e) "symmetric bending" do  $\text{CH}_2$  em 1397  $\text{cm}^{-1}$ ; f) "symmetric stretching" do  $\text{CO}_2^-$  em 1426  $\text{cm}^{-1}$ ; e g) "asymmetric bending" do  $\text{CH}_2$  em 1435  $\text{cm}^{-1}$ . Por fim, no intervalo espectral de 1500 a 1700  $\text{cm}^{-1}$ , encontram - se deformações do  $\text{NH}_3^+$  e da molécula de água, como também estiramentos do  $\text{CO}_2^-$  e do CO. São especificamente: a) "symmetric bending" do  $\text{NH}_3^+$  em 1529  $\text{cm}^{-1}$ ; b) "asymmetric stretching" do  $\text{CO}_2^-$  em 1584  $\text{cm}^{-1}$ ; c) "bending" da molécula de água em 1592  $\text{cm}^{-1}$ ; d) "bending" do  $\text{NH}_3^+$  em 1629  $\text{cm}^{-1}$ ; e) "stretching" do CO em 1641  $\text{cm}^{-1}$ ; e f) "asymmetric bending" do  $\text{NH}_3^+$  em 1671 e 1695  $\text{cm}^{-1}$ . Portanto, dos 58 modos ativos observados em todo o espectro da LAM, 21 são encontrados nessa faixa espectral, conforme mostra a Figura 29.

Figura 29 - Espectro Raman de cristais de L - asparagina monohidratada pura no intervalo espectral entre 1000 e 1750  $\text{cm}^{-1}$  à temperatura ambiente



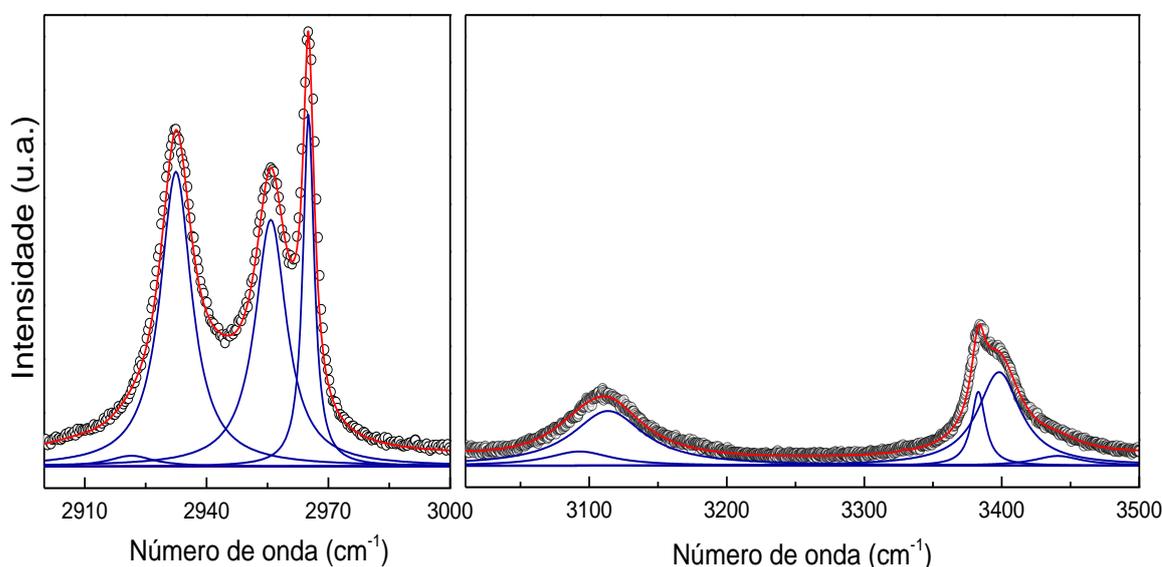
Fonte: elaborada pela autora.

#### 5.3.4 Região de Alta Frequência ( $2900 < \omega < 3500 \text{ cm}^{-1}$ )

Neste trabalho são observados 9 modos vibracionais dentro do intervalo espectral de 2900 a 3500  $\text{cm}^{-1}$ , conforme mostra a Tabela 3. Os modos compreendidos nessa região referem - se aos estiramentos das estruturas: C - H, N - H e O - H (11). Dentre esses estiramentos, a faixa é principalmente caracterizada por apresentar modos relacionados a estrutura de  $\text{NH}_3^+$ , nas quais apresentam as frequências: 2924, 3093 e 3114  $\text{cm}^{-1}$ . Além

disso, os modos observados em 2965 e 2932  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídos às vibrações de estiramento assimétrico e simétrico do grupo metileno ( $\text{CH}_2$ ), enquanto que o modo de frequência 2956  $\text{cm}^{-1}$  está associado ao estiramento simétrico do grupo CH. Por outro lado, os picos observados em 3383, 3398 e 3441  $\text{cm}^{-1}$  correspondem, respectivamente, aos modos de estiramento do  $\text{NH}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , sendo o pico localizado em 3441  $\text{cm}^{-1}$  referente a um estiramento assimétrico de  $\text{H}_2\text{O}$ , enquanto que o pico de frequência 3398  $\text{cm}^{-1}$  refere - se ao estiramento simétrico. Os modos observados em 3383 e 3398  $\text{cm}^{-1}$  não são encontrados em cristais de aminoácidos como a L - isoleucina (49) e L - valina (50).

Figura 30 - Espectro Raman de cristais de L - asparagina monohidratada pura no intervalo espectral entre 2900 e 3500  $\text{cm}^{-1}$  à temperatura ambiente



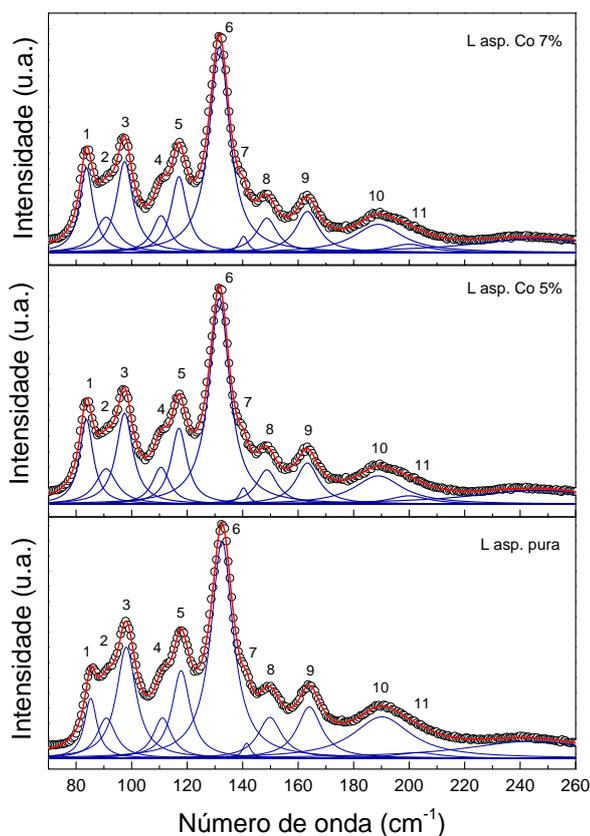
Fonte: autora.

#### 5.4 Resultados Espectroscopia Raman LAM dopada com Cobalto

A fim de compreender o impacto da dopagem de cobalto em pequenas concentrações (< 7%) sobre as propriedades vibracionais da L - asparagina monohidratada, nós realizamos uma cuidadosa análise das mudanças do perfil do espectro Raman das amostras dopadas comparado ao espectro Raman da amostra pura. Essa análise inclui as mudanças observadas nas frequências/energias dos fônons e a largura das bandas. Essa abordagem nos permite obter *insights* sobre a localização do íon de  $\text{Co}^{2+}$  na estrutura da L - asparagina, isto é, se ele está complexado a estrutura ou ocupando uma posição intersticial (defeito). Assim, na Figura 31, são apresentados os espectros Raman das amostras dopadas: LAMC - 5 e LAMC - 7, juntamente com o espectro Raman da amostra pura. Como pode ser observado na Figura 31, centramos o nosso estudo na região de 80 a 260  $\text{cm}^{-1}$ , por se tratar de uma região

caracterizada por modos de deformação da estrutura e pontes de hidrogênio (A – H...B). Geralmente, essas regiões são sensíveis a presença de dopantes conforme evidenciado no trabalho de Bastos (1). Na Tabela 4, estão apresentados os parâmetros obtidos através do ajuste dos espectros nessa região; posição/frequência e larguras. Como pode ser observado na Figura 31, não foram evidenciadas mudanças significativas no perfil dos espectros Raman das amostras de L - asparagina dopadas com  $\text{Co}^{2+}$ , conforme esperado. No entanto, na faixa espectral de 80 a 100  $\text{cm}^{-1}$ , nota - se pequenas alterações na intensidade de alguns picos das amostras dopadas em comparação com a amostra pura. Inicialmente, observamos um pequeno aumento da intensidade do modo em aproximadamente 85  $\text{cm}^{-1}$ . Em seguida observamos uma sutil redução da intensidade do modo identificado em aproximadamente 98  $\text{cm}^{-1}$ . É possível ainda visualizar uma diminuição maior no pico observado em aproximadamente 190  $\text{cm}^{-1}$ .

Figura 31 - Espectros Raman de cristais de L - asparagina monohidratada pura e dopada no intervalo espectral entre 80 e 260  $\text{cm}^{-1}$  à temperatura ambiente



Fonte: elaborada pela autora.

Tabela 4: Posição e largura ( $cm^{-1}$ ) dos picos da amostra de LAM Pura e Dopada

Pico	Posição Pura	Largura Pura	Posição Co 5%	Largura Co 5%	Posição Co 7%	Largura Co 7%
#1	85,24	5,49	83,68	5,89	83,77	5,76
#2	90,86	8,30	90,79	9,31	91,03	8,44
#3	98,06	8,54	97,45	7,26	97,54	7,31
#4	111,06	7,96	110,55	7,53	110,26	6,79
#5	117,81	7,94	117,03	6,99	116,91	7,19
#6	132,53	9,64	131,60	8,98	131,64	9,17
#7	141,42	3,53	140,31	3,83	140,31	4,87
#8	149,79	10,34	148,72	9,15	148,86	8,94
#9	164,05	10,74	163,32	10,07	164,43	11,17
#10	190,16	25,24	188,85	21,13	189,47	22,32
#11	203,11	19,96	199,90	17,49	201,00	11,17

Fonte: elaborada pela autora.

Além disso, de forma geral, observou - se uma redução sistemática na frequência/energia dos fônons em relação a concentração de cobalto, conforme mostrado na Tabela 4. Particularmente, os picos observados em aproximadamente 85 e 190  $cm^{-1}$ , apresentaram uma maior redução em sua frequência. Bastos (1) discute que o aumento na frequência das vibrações dos modos da LAM indica um enfraquecimento das pontes de hidrogênio. Dessa forma, em tese, os nossos resultados sugerem um fortalecimento das pontes de hidrogênio, já que observamos as frequências serem reduzidas. Por outro lado, cabe destacar que de acordo com o modelo que descreve a frequência de uma molécula diatômica em termos de sua constante de força, percebemos uma relação diretamente proporcional entre a frequência/energia do fônons e a constante de força da molécula (51). Assim, teoricamente, espera - se que as reduções na frequência/energia das pontes de hidrogênio deveriam causar um enfraquecimento dessas ligações.

Outro indicador do fortalecimento ou enfraquecimento das pontes de hidrogênio é o comportamento da largura dos modos. Conforme discutido anteriormente, o fortalecimento das pontes de hidrogênio deve causar um aumento acentuado na largura dos modos de estiramento do tipo (A - H...B) (11). Nós observamos um pequeno incremento na largura dos modos observados em aproximadamente 85, 90 e 141  $cm^{-1}$  aumentaram com a incorporação do  $Co^{2+}$ , o que pode indicar o fortalecimento das pontes de hidrogênio desses modos. No entanto, apesar de ser observado um aumento na largura desses modos, existem outros mecanismos que podem ser associados com o aumento da largura do modo, por exemplo: o efeito intersticial do  $Co^{2+}$  deve impactar no comprimento das ligações dos grupos amina e carboxila, distorcendo locais na estrutura, influenciando no tempo de vida dos fônons na rede,

e, portanto, são observados picos alargados no espectro Raman. Por outro lado, para os demais modos, observamos uma diminuição sutil em suas larguras de banda, o que indica um enfraquecimento das pontes de hidrogênio.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Portanto, neste trabalho, realizamos o estudo da síntese, caracterização estrutural e vibracional de cristais de L - asparagina monohidratada pura e dopada com íon  $\text{Co}^{2+}$ . Os cristais foram sintetizados pelo método de evaporação lenta em uma solução supersaturada, levando em consideração as quantidades molares estequiométricas dos reagentes, a fim de obter cristais com as seguintes concentrações: L - asparagina pura, L - asparagina dopada com 5% de  $\text{Co}^{2+}$  e L - asparagina dopada com 7% de  $\text{Co}^{2+}$ .

Para determinar a estrutura cristalina das amostras, foram realizadas medidas de difração de raios - X em pó à temperatura ambiente. A análise dos difratogramas não evidenciou transição de fase estrutural em nenhum dos sistemas investigados para concentrações menores que 7%. Além disso, não foram identificados picos advindos de fases espúrias devido à dopagem com cobalto. Portanto, constatou-se que todas as amostras apresentam a mesma estrutura cristalina com simetria ortorrômbica pertencente ao grupo espacial  $P2_12_12_1$ . Estes resultados preliminares sugerem que os íons de  $\text{Co}^{2+}$  devem ocupar posições intersticiais dentro da estrutura da L - asparagina e, portanto, não houve evidência de complexação da estrutura orgânica com o íon metálico.

Por outro lado, para investigar os impactos da dopagem com  $\text{Co}^{2+}$  sobre as propriedades vibracionais da L - asparagina monohidratada, empregamos a técnica de espectroscopia Raman à temperatura ambiente. Os resultados indicam, de maneira geral, uma ligeira redução na frequência/energia dos fônons devido aos efeitos da dopagem de cobalto. Foram observadas alterações nos modos relacionados às pontes de hidrogênio na estrutura da L - asparagina. De acordo com o modelo que descreve a frequência de uma molécula diatômica em termos da constante de força, teoricamente, espera - se que as reduções observadas na frequência/energia dos fônons estejam associadas ao enfraquecimento das ligações formadas através de pontes de hidrogênio na estrutura. Outro indicador do fortalecimento e/ou enfraquecimento dessas pontes está relacionado ao comportamento da largura dos modos. Em geral, alguns modos apresentaram uma diminuição em suas larguras de banda, o que confirma o enfraquecimento das pontes de hidrogênio devido ao efeito da dopagem. Portanto, as alterações observadas nas frequências e larguras sugerem que os íons de  $\text{Co}^{2+}$  produzem efeitos que são percebidos principalmente nos modos de baixa frequência associados às pontes de hidrogênio na estrutura da L - asparagina.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- <sup>1</sup> BASTOS, I.C.V.B. **Crescimento de cristais de L - asparagina monohidratada dopada com metais de transição e propriedades vibracionais a altas temperaturas.** Tese de Doutorado – UFC, Fortaleza, 2006.
- <sup>2</sup> JÚNIOR, J.A.L. **Espectroscopia Raman dos aminoácidos L – metionina e DL – alanina e de nanotubos de carbono.** Tese de Doutorado – UFC, Fortaleza 2018.
- <sup>3</sup> LIMA, P.D. **Crescimento e caracterização de cristais do aminoácido isoleucina nas formas L e DL.** Monografia – UFC, Fortaleza, 2018.
- <sup>4</sup> MOTTA, V.T. **Introdução à bioquímica. Bioquímica.** 2 ed. Medbook, 2011, p. 1 – 26.
- <sup>5</sup> MACÊDO, A.R.S. **Propriedades estruturais e magnéticas do cristal de Ni (II) (L – Treonina)<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>.** Dissertação de Mestrado em Física – UFMA, São Luís, 2015.
- <sup>6</sup> AMELUNG, W.; ZHANG, X.; FLACH, K.W. Amino acids in grassland soils: climatic effects on concentrations and chirality. **Geoderma**, vol. 130, pp 207 – 217, 2006.
- <sup>7</sup> SERAFIN, S.V.; *et al.* **Analytical Chemistry**, 5480 – 5487, 2005.
- <sup>8</sup> Universidade Federal Fluminense. Apostila bioquímica atualizada com prática de titulação, 2011. Disponível em: <http://gcm.uff.br/wp-content/uploads/sites/95/2017/02/Apostila.pdf>. Acesso em: 04 de agosto de 2023.
- <sup>9</sup> CASADO, J.; RAMÍREZ, F. J.; NAVARRETE, J. T. L. Vibrational Spectra and assignments of amino acid L-asparagine. **Journal of Molecular Structure**, vol. 349, pp 57 - 60, 1995.
- <sup>10</sup> MORENO, A.J.D.; *et al.* Raman scattering studies of monohydrated L- asparagine. **Brazilian Journal of Physics**, vol. 29, num 2, pp 380-387, june, 1999.
- <sup>11</sup> MORENO, A. J. D. **Estudo de transições de fase por espectroscopia Raman em monocristais de L-asparagina monohidratada.** Tese de Doutorado – UFC, outubro 1996.
- <sup>12</sup> LGC Limited. Asparagine Monohydrate (L-Asparagine Monohydrate), 2023. Disponível em: <https://www.lgcstandards.com/ES/en/Asparagine-Monohydrate-L-Asparagine-Monohydrate-/p/MM0765.00>. Acesso em: 04 de agosto de 2023.
- <sup>13</sup> BALDEZ, T. S. **Estudo estrutural, térmico e vibracional do cristal de BIS (L – ALANINATO) de Níquel (II) DI – HIDRATADO.** Dissertação de Mestrado em Ciências dos Materiais – UFMA, Imperatriz, 2016.
- <sup>14</sup> SILVA, B. L.; *et al.* Polarized Raman Spectra and Infrared Analysis of Vibrational Modes in L – Treonine Crystals. **Brazilian Journal of Physic**, vol. 28, no 1, 1998.
- <sup>15</sup> CALLISTER JR., W. D. **Ciência e engenharia de materiais: Uma introdução.** LTC, 5ed., 2002.
- <sup>16</sup> LIMA, S. C. **Estudo da técnica de Difração de Raios X.** Monografia – UEFS, Feira de Santana, 2006.

- <sup>17</sup> KITTEL, C. **Introdução à Física do Estado Sólido**. 8ª ed. Tradução Ronaldo Sérgio de Biasi – Rio de Janeiro: LTC, 2013.
- <sup>18</sup> SIMÊNCIO, É. C. A. **Ciências dos Materiais**. Londrina: Editora e Distribuidora Educacional S.A., 2016.
- <sup>19</sup> MATOS, H. L.L. **Determinação de estrutura local em cristais de alta simetria dopado com íon Eu<sup>3+</sup>**. Dissertação de Mestrado em Física – Universidade Federal de Sergipe, 2014.
- <sup>20</sup> ATKINS, P. *et al.* **Inorganic Chemistry**. 5ª ed. New York: 2010. 824p. ISBN 978–1–42–921820–7.
- <sup>21</sup> CULLITY, B.D. **Elements of X – Ray Diffraction**. 2ª ed. Addison – Wesley Publishing Company, 1978.
- <sup>22</sup> SILVA, R. F. A Difração de Raios X: uma Técnica de Investigação da estrutura Cristalina de Materiais. **Revista Processos Químicos**, p. 73 – 82, Jan/Jun, 2020. Disponível em: <https://pdfs.semanticscholar.org/7df1/d2495bf9cc880a0b5e2e1ce757d411af4303.pdf>. Acesso em: 15 de fevereiro de 2024.
- <sup>23</sup> PEREIRA, A. P.G. **Estudo da Interação Elétron – Fônon em Nanotubos de Carbono por Espectroscopia Raman Ressonante**. Dissertação de Mestrado em Física – Universidade Federal de Minas Gerais, 2009.
- <sup>24</sup> RÊGO, F. S. C. **Medidas de espectroscopia Raman em cristais de DL – Valina a altas pressões**. Dissertação de Mestrado em Física – UFC, Fortaleza, 2015.
- <sup>25</sup> MARTIN, R.M.; FALICOV, L.M. **In Light scattering in Solids I**. Springer, pages 79–145, 1983.
- <sup>26</sup> FERRARO, J. R.; NAKAMOTO, K.; BROWN, C. W. **Introductory Raman spectroscopy**. 2ª edição. Elsevier, 2003.
- <sup>27</sup> HÖFELMANN, K. C. G. **Espectroscopia Raman por Transformada de Fourier e análise de molhabilidade nos filmes finos de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H)**. Dissertação Mestrado em Física - Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, 2013.
- <sup>28</sup> ASHCROFT, N.W. **Solid State Physics**. Saunders College Publishing, USA, 1976.
- <sup>29</sup> JOYA, M.R. **Efeitos anarmônicos e transições de fase em  $Pb_{1-x}La_xTiO_3$ : estudo por espalhamento Raman dos efeitos de substituição catiônica, temperatura e pressão hidrostática**. Dissertação de Doutorado em Física – UFSCar – São Carlos, 2008.
- <sup>30</sup> AMARAL, I.R. **Propriedades estruturais e vibracionais de carbonatos fosfatos isoestruturados (sidorenkitas)**. Dissertação de Mestrado em Física da Matéria Condensada–UFC, Fortaleza, 2017.
- <sup>31</sup> FADINI, A.; SCHNEPEL, F.M. **Vibrational Spectroscopy: Methods and Applications**. Ellis Horwood Ltd, Chichester, 1989.
- <sup>32</sup> SMITH, E; DENT, G. **Modern Raman Spectroscopy – A Practical Approach**. John Wiley & Sons Ltd, 2005. 210p. ISBN 0-471-49668-5 e ISBN 0-471-49794-0.
- <sup>33</sup> PIMENTEL, G.C.; MCLELLAN, A.L. **The Hydrogen Bond**. Reinhold, New York, 1960.

- <sup>34</sup> SILVA, J. A. F. (2012). **Propriedades Vibracionais da L - asparagina monohidratada sob pressões de até 30 GPa**. Tese de doutorado, em Física - Universidade Federal do Ceará - Fortaleza, 2012.
- <sup>35</sup> SOUSA, J.C.F. **Estudo térmico e vibracional dos cristais de  $\beta$  = alanina pura e dopada com prata**. Dissertação de Mestrado em Ciências dos Materiais – UFMA, Imperatriz, 2016.
- <sup>36</sup> KHATIB, A.; AQRA, F. Nickel complexes of Alanine Having Preference for One Chiral Form over Another upon Crystallization. **Bull. Korean Chem. Soc.**, v.30, n.9, p. 2017 – 2020, 2009.
- <sup>37</sup> RODRIGUES, L. S. **Síntese e caracterização do cristal L – Valinato de Cobre (II) Monohidratado**. Dissertação de Mestrado em Ciências dos Materiais – UFMA, Imperatriz, 2018.
- <sup>38</sup> MAIA, J.R.; *et al.* FT – IR and Raman spectra and DFT calculations on bis (L – histidinato) nickel (II) monohydrate. **Journal of Molecular Structure**, 2013, p.143 – 149.
- <sup>39</sup> KHATIB, A.; AQRA, F., DEAMER, D., OLIVER, A. Crystal Structure of [Bis (L – Alaninato) Diaqua] Nickel (II) Dihydrate. **Research Letters in Inorganic Chemistry**, v.2009, p.1 – 5, 2009.
- <sup>40</sup> WILKINS, P.C.; WILKINS, R. G. **Inorganic Chemistry in Biology**, 46 ed, Oxford University Press, 1997.
- <sup>41</sup> ROUSSEAU, D.L.; BAUMAN, R.P.; PORTO, S.P.S. Normal Mode Determination in Crystals. **Journal of Raman Spectroscopy**, vol.10, pp. 253 – 290, 1981.
- <sup>42</sup> MULLIN, J. W. **Crystallization**. Reino Unido: 2001.
- <sup>43</sup> LIU, X. Y. "Heterogeneous nucleation or homogeneous nucleation?" **J. Chem. Phys.**, vol. 112, no. 22, pp. 9949-9955, 2000.
- <sup>44</sup> DIRKSEN, J. A.; RING, T. A. "Fundamentals of Crystallization: Kinetic Effects on Particle Size Distributions and Morphology." **Chem. Eng. Sci.**, vol. 46, no. 10, pp. 2389- 2427, 1991.
- <sup>45</sup> NETO, J.G.O. **Síntese e caracterização do cristal ternário de 1,10-fenantrolina e glicina complexado com cobre (II) para o uso em antitumorais**. Dissertação de Mestrado em Ciências dos Materiais – UFMA, Imperatriz, 2019.
- <sup>46</sup> BDEC. Crystallography Open Database. Disponível em: <http://www.crystallography.net/cod/5000003.html>.
- <sup>47</sup> PAWLUKOJĆ, A.; *et al.* INS, IR, RAMAN, H NMR and DFT investigations on dynamical properties of l-asparagine. **Vib. Spectrosc.**, vol. 72, pp. 1-7, may 2014.
- <sup>48</sup> PAIVA, F.M. de. **Propriedades vibracionais de cristais de valina e ácido glutâmico monohidratado na forma DL**. Dissertação de Doutorado – UFC, Fortaleza, 2017.
- <sup>49</sup> ALMEIDA, F. M. de. **Propriedades Vibracionais de Cristais de L – Isoleucina e Transição de Fase em Cristais de L – histidina HCl.H<sub>2</sub>O**. Tese de Doutorado – UFC, janeiro 2005.
- <sup>50</sup> LIMA JÚNIOR, J.A. de. **Propriedades Vibracionais de Cristais de L – Valina**. **Dissertação de Mestrado** – UFC, fevereiro 2004.

<sup>51</sup> FERNANDES, C.R. **Espectroscopias raman e infravermelho em cristais de aminoácidos: os casos da L - valina e do ácido L - glutâmico.** Tese de Doutorado em Física - UFC, Fortaleza, 2015.