



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS SOCIAIS, DA SAÚDE E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

ALEXANDRE SARAIVA COSTA

**INVESTIGAÇÃO TEÓRICA E EXPERIMENTAL DAS PROPRIEDADES
ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS E TÉRMICAS DO CRISTAL DE MALONATO DE
L-FENILALANINA L-FENILALANINIUM**

Imperatriz – MA
2020

ALEXANDRE SARAIVA COSTA

**INVESTIGAÇÃO TEÓRICA E EXPERIMENTAL DAS PROPRIEDADES
ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS E TÉRMICAS DO CRISTAL DE MALONATO DE
L-FENILALANINA L-FENILALANINUM**

Dissertação submetida à coordenação do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, da Universidade Federal do Maranhão, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Área de concentração: Ciências Exatas e da Terra

Orientador: Prof. Dr. Pedro de Freitas Façanha Filho

Co-Orientador: Prof. Dr. José Gadelha da Silva Filho

Imperatriz – MA
2020

Ficha de identificação da obra elaborada pela Biblioteca

Saraiva Costa, Alexandre.

INVESTIGAÇÃO TEÓRICA E EXPERIMENTAL DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS E TÉRMICAS DO CRISTAL DE MALONATO DE L-FENILALANINA L-FENILALANINIUM / Alexandre Saraiva Costa. - 2020.

129 p.

Coorientador(a): José Gadelha da Silva Filho. Orientador(a): Pedro de Freitas Façanha Filho. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais/ccsst, Universidade Federal do Maranhão, Imperatriz, 2020.

1. Espectroscopia Raman. 2. Malonato de Lfenilalanina L-fenilalaninium. 3. Temperatura. 4. Teoria do Funcional da Densidade.



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO

Fundação Instituída nos termos da lei nº 5.152, de 21/10/1966- São Luis-MA
Centro de Ciências Sociais, da Saúde e Tecnologia - CCSST
Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais – PPGC

Membros da comissão julgadora da defesa da dissertação de mestrado do aluno **Alexandre Saraiva Costa**, apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PPGCM).

Imperatriz, 16 de setembro de 2020.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Pedro de Freitas Façanha Filho (Orientador do Candidato)

PPGCM/UFMA

Prof. Dr. José Gadelha da Silva Filho (Co-Orientador do candidato)

PPGCM/UFMA

Prof. Dr. Adenilson Oliveira dos Santos

PPGCM/UFMA

Prof. Dr. Alexandre Magno Rodrigues Teixeira

URCA

*Aos meus velhos e indivisíveis Avôhai's,
Francisco Barbosa Costa e Maria Lidia Nascimento Costa
pela educação, amor, apoio durante toda a caminhada,
e por todos os momentos antológicos.*

*“Pelo poder da verdade,
eu, enquanto vivo,
conquistarei o Universo”
(Christopher Marlowe)*

AGRADECIMENTOS

Ao Ser Superior que rege as Leis divinas e cósmicas.

À minha família, aos meus pais e avós, por todo o carinho e apoio durante toda a minha jornada, aos meus irmãos e irmãs que vieram me ajudando e incentivando a sempre seguir meus sonhos.

À minha esposa Jhessica Brenda, pelo o companheirismo e apoio durante a minha trajetória acadêmica e pessoal. À minha filha Ana Cecília por ser minha maior conquista e uma das minhas maiores motivações a continuar e persistir.

À Universidade Federal do Maranhão (UFMA) e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PPGCM) por fornecerem os recursos e materiais que viabilizaram o desenvolvimento desta pesquisa.

Ao professor Dr. Pedro de Freitas Façanha Filho pela orientação, sugestões, conselhos, companheirismo e disposição para o desenvolvimento e enriquecimento do trabalho desenvolvido. Além de um grande professor e amigo, uma inspiração a seguir.

Ao professor Dr. José Gadelha da Silva Filho pela co-orientação, companheirismo, amizade, sugestões e disposição para o aprimoramento da pesquisa científica realizada. Sou grato pelo ensinamentos dos cálculos teóricos, quanto ao uso de *softwares* que possibilitaram a análise das caracterizações realizadas e compreensão dos resultados teóricos obtidos.

Aos professores: Dr. Adenilson Oliveira dos Santos; Dra. Luzeli M. Silva; Dr. Paulo Roberto da Silva Ribeiro; Dr. Pedro F. F. Filho; Dr. Alysson Steimacher por ministrarem as disciplinas de Ciências de Materiais, Metodologia da Pesquisa Científica, Química de Materiais, Introdução ao Crescimento de Cristais e Técnicas de Preparação e Caracterização de Materiais, pela disposição e ensinamentos que auxiliaram no desenvolvimento dos discentes para um bom desempenho profissional e de pesquisa científica.

Ao Ronaldo Silva, Jorge Danilo, Larissa Hellen, Ellen Karolyne, Alana Câmara Rilleands Alves, Jhonatan Oliveira, Carlos Alberto, Cristian Neres, Leonardo, Juan Francisco e Gilson Cortez pela amizade no Laboratório de Espectroscopia Raman (LER) e pelo apoio quanto à compreensão do amplo universo de conhecimento da Espectroscopia Raman, quanto ao auxílio no processo de síntese e caracterização de materiais

Ao Laboratório de Espectroscopia Raman (LER) onde foi realizado o processo de síntese dos materiais e caracterização vibracional por Espectroscopia Raman.

Ao Laboratório de difração de raios-X (LDRX) e ao professor Dr. Alan Menezes da UFMA-São Luís pela disponibilidade na realização das medidas de difração de raios-X.

Ao Laboratório de Espectroscopia Ótica e Fotérmica II (LEOF II) pela realização das medidas de Espectroscopia FTIR a temperatura ambiente.

Ao Laboratório de Análise Térmica (LAT) onde foram realizadas as análises térmicas (TG/DTA e DSC) e a medição do pH das soluções.

Agradeço também aos meus amigos de turma: Gleison Lopes, Ian Felipe, Jessica, Andreza, Sasha, Shelton, Leonardo, Juan, Gabriel e Marina pela companhia no processo de aprendizagem das disciplinas do mestrado e pela parceria prestada nessa jornada.

Aos meus amigos e colegas de mestrado: João Neto, Ronaldo Andrade, Lais Costa, Floriano Guimarães, Otávio Cândido, Raychiman Douglas, Henrique, Carliana, Kamila, Ingryd, Beatriz, Brenda, Douglas, Emanuela e aos demais que por ventura não citei, mas tenho grande apreço.

Agradeço a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela assistência financeira e ao Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho (CENAPAD-SP), pelo suporte computacional (proj780)

RESUMO

Neste trabalho foi investigado as propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais do ambiente cristalino do sal malonato de L-fenilalanina *L-fenilalaninium*. A síntese do composto ocorreu pelo método da evaporação lenta do solvente com razão 2:1; o valor do pH medido foi de 2,61 em condições ambientes de temperatura e pressão. A caracterização estrutural por difração de raios-X em pó, combinado com o método Rietveld de refinamento, confirmou que o material cristalizou em um sistema monoclinico com grupo espacial P21, contendo duas moléculas por célula unitária $Z=2$ e com os seguintes parâmetros de rede: $a= 14,08 \text{ \AA}$, $b= 5,53 \text{ \AA}$, $c= 14,65 \text{ \AA}$ e ângulo $\beta= 107,39^\circ$. O volume da célula unitária obtido após o refinamento foi de 1089.5 \AA^3 . Os parâmetros estruturais, comprimentos e ângulos de ligação, analisados via DFT foram descritos de maneira satisfatórias com o funcional de troca e correlação LDA. As propriedades vibracionais foram analisados por meio da teoria do funcional da densidade (DFT) e das técnicas de espectroscopia FTIR e Raman. Além disso, para atribuição das bandas vibracionais utilizamos a abordagem computacional de cálculos com o pacote quantum_ESPRESSO. As caracterizações por análises térmicas Termogravimetria (TGA), Termogravimetria derivada (DTG), Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) indicam decomposição das moléculas a partir de 120°C e um grande pico endotérmico em torno de 185°C referente à decomposição do material, e sugerem que o material possui cinco estágios de decomposição. O objetivo principal deste trabalho é investigar as propriedades estruturais e vibracionais via DFT com os com base nos funcionais B3LYP, B3LYP/PCM e LDA empregando o pacote quantum-ESPRESSO. O estudo vibracional em altas temperaturas, indicou que o material não apresenta transição de fase até o ponto de fusão, demonstrando apenas pequenas modificações para menores números de onda e diminuição da intensidade relativa, evidenciando a decomposição dos grupos funcionais NH_3 e CO_2 .

Palavras-chave: Espectroscopia Raman. Malonato de L-fenilalanina *L-fenilalaninium*. Temperatura. Teoria do Funcional da Densidade.

ABSTRACT

In this work, the structural, electronic and vibrational properties of the crystalline environment of the L-phenylalanine L-phenylalaninium malonate salt were investigated. The synthesis of the compound occurred by the method of slow evaporation of the solvent with a 2: 1 ratio; the pH value measured was 2.61 under ambient conditions of temperature and pressure. The structural characterization by powder X-ray diffraction, combined with the Rietveld refinement method, confirmed that the material crystallized in a monoclinic system with space group P21, containing two molecules per unit cell $Z = 2$ and with the following network parameters : $a = 14.08 \text{ \AA}$, $b = 5.53 \text{ \AA}$, $c = 14.65 \text{ \AA}$ and angle $\beta = 107.39^\circ$. The volume of the unit cell obtained after refinement was 1089.5 \AA^3 . The structural parameters, lengths and bond angles, analyzed via DFT were described satisfactorily with the LDA exchange and correlation functional. The vibrational properties were analyzed using the density functional theory (DFT) and FTIR and Raman spectroscopy techniques. In addition, to assign the vibrational bands we use the computational approach of calculations with the quantum-ESPRESSO package. Characterizations by thermal analysis Thermogravimetry (TGA), Derivative thermogravimetry (DTG), Differential Thermal Analysis (DTA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC) indicate decomposition of the molecules from 120°C and a large endothermic peak around 185°C regarding the decomposition of the material, and suggest that the material has five stages of decomposition. The main objective of this work is to investigate the structural and vibrational properties via DFT with those based on the functional B3LYP, B3LYP / PCM and LDA using the quantum-ESPRESSO package. The vibrational study at high temperatures, indicated that the material does not present a phase transition until the melting point, showing only small modifications for smaller wave numbers and a decrease in the relative intensity, showing the decomposition of the NH_3 and CO_2 groups.

Keywords: Raman Spectroscopy. L-phenylalanine *L-phenilalaninium* malonate. Temperature. Functional Density Theory.

ATIVIDADES DESENVOLVIDAS

❖ **Patentes submetidas:**

- OLIVEIRA NETO, J. G. ; MARQUES, J. V. ; SILVA NETO, O. C. ; RODRIGUES, J. A. O ; COSTA, A. S. ; ABREU, K. R. . **CRISTAL DE L-TREONINA DOPADO COM CLORETO DE NEODÍMIO III PARA USO EM DISPOSITIVOS ÓPTICOS**. 2019, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR1020190200952, título: "**CRISTAL DE L-TREONINA DOPADO COM CLORETO DE NEODÍMIO III PARA USO EM DISPOSITIVOS ÓPTICOS**", Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 26/09/2019

❖ **Resumos publicados em anais de congresso:**

- MOREIRA, J. D. R; COSTA, A. S; SILVA, R; SILVA FILHO, J. G; FAÇANHA FILHO, P. F. **Síntese e Estudo das Propriedades Vibracionais por Espectroscopia Raman de Cristais de L Fenilalanina com Ácido Fumárico**. Em: *VI Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman*, 2019.
- COSTA, A. S; MOREIRA, J. D. R; SILVA, R; SILVA FILHO, J. G; FAÇANHA FILHO, P. F. **Crescimento, caracterização térmica e vibracional do cristal malonato de L fenilalanina**. Em : *VI Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman*, 2019.
- DOS SANTOS, C. A. A. S; COSTA, A. S; SILVA FILHO, J. G; DOS SANTOS, A. O; LIMA, R. J. C; FREIRE, P. T. C; FAÇANHA FILHO, P. F. **Estudo por Espectroscopia Raman em baixo número de onda de cristais de L tirosina hibrobromídrica submetidos a pressões extremas**. Em : *VI Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman*, 2019.
- COSTA, A. S; NETO, J. G. O; FAÇANHA FILHO, P. F. **Synthesis and Characterization of L-Leucine Oxalate Crystals by Raman Spectroscopy in Function of Temperature**. Em: *XVIII Brazil MRS Meeting*, 2019.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Rede, base e estrutura cristalina.....	3
Figura 2 - Processos de nucleação para cristais.....	5
Figura 3 - Diagrama de Saturação-Supersaturação.	7
Figura 4 - Estrutura geral dos aminoácidos.....	8
Figura 5 - Quiralidade em aminoácidos	9
Figura 6 - Estrutura molecular dos ácidos dicarboxílicos.	10
Figura 7 - Empacotamento das moléculas do sal MAFF.	11
Figura 8 - Morfologia e acoplamento das moléculas para o sal MAFF.	12
Figura 9 - Representação da Difração de raios-X e Lei de Bragg.....	18
Figura 10 - Modos vibracionais para moléculas não lineares	21
Figura 11 - (a) Chandrasekhara Venkata Raman. (b) Kariamanickam Srinivasa Krishnan....	23
Figura 12 - Espalhamento Raman e Rayleigh	25
Figura 13 - Curva termogravimétrica TG.....	28
Figura 14 - Curva termogravimétrica derivada DTG.....	29
Figura 15 - Curva obtida pela técnica DTA	30
Figura 16 - Difratorômetro modelo Empyrean da PANalitical	32
Figura 17 - Espectrômetro triplo Trivista 557 da Princeton Instruments.....	33
Figura 18 - Mini forno de alumínio e controlador de temperatura Lakeshore Modelo 335....	34
Figura 19 - Espectrômetro Vertex 70v da Bruker	35
Figura 20 - Analisador térmico DTG-60 da Shimadzu Instruments	35
Figura 21 - Analisador térmico DSC-60 da Shimadzu Instruments.....	36
Figura 22 - (a) Curvas de concentração do ácido malônico versus pH para os três estados de protonação com os respectivos valores de pKa ; (b) formula estrutural dos três estados de protonação.	39
Figura 23 - (a) Curvas de concentração do aminoácido fenilalanina versus pH para os três estados de protonação com os respectivos valores de pKa ; (b) formula estrutural dos três estados de protonação.....	40
Figura 24 - sal MAFF	41
Figura 25 - (a) Difratorograma de raios-X refinado pelo método de Rietveld para o sal de MAFF, (b) Célula unitária monoclinica do sal MAFF e (c) supercélula 2x1x2 do sal MAFF ao longo do plano <i>ac</i>	42

Figura 26 - Estruturas otimizadas da molécula do malonato de L-fenilalanina L-fenilalanium (1:2) obtidas no cálculo em (a) fase gás e (b) PCM.	44
Figura 27 - Nomenclatura de átomos da estrutura molecular MAFF (1:2).....	44
Figura 28 - Mapa de potencial eletrostático da estrutura molecular MAFF calculada em (a) fase gás e (b) com PCM.	49
Figura 29 - Energia dos orbitais de fronteira do MAFF calculados em fase gás e com PCM.	52
Figura 30 - Espectros de absorção óptica experimental (linha preta) e calculados com TDDFT/B3LYP para o sistema MAFF. Os resultados teóricos foram obtidos para a estrutura molecular MAFF em fase gás (linha vermelha) e com PCM (linha azul). O espectro experimental	53
Figura 31 - Orbitais moleculares associados aos níveis eletrônicos do MAFF calculado em fase gás e com PCM.....	55
Figura 32 - Primeira zona de Brillouin associada ao cristal monoclinico MAFF. As letras em preto e azul indicam os pontos de alta simetria na rede recíproca do material e a célula unitária no espaço real, respectivamente.	63
Figura 33 - Estrutura eletrônica de bandas e densidade de estados eletrônicos do cristal MAFF plotados no intervalo de energia (a) entre -20,0 e 10,0 eV e (b) em torno do gap principal de energia.	64
Figura 34 - Densidade de estados cristal MAFF projetada na contribuições eletrônicas do (a) ânion malônico, (b) fenilalanina zwitteriônica e (c) fenilalanina catiônica.....	65
Figura 35 - Densidade de carga parcial do (a) orbital mais baixo não ocupado do cristal (LUCO) e (b) orbital mais alto ocupado do cristal (HOCO). As isosuperfícies apresentam o mesmo limiar de $3e-05 e/\text{Å}^3$	66
Figura 36 - Nomenclatura de átomos utilizadas para a atribuição vibracional.	67
Figura 37 - (a) Espectro infravermelho e (b) Raman experimental (em vermelho) e calculado (em azul) da molécula de Malonato de L-fenilalanina na região espectral entre 5 e 250 cm^{-1}	68
Figura 38 - (a) Espectro infravermelho e (b) Raman experimental (em vermelho) e calculado (em azul) da molécula de Malonato de L-fenilalanina L-fenilalaninium na região espectral entre 250 e 1200 cm^{-1}	70
Figura 39 - (a) Espectro infravermelho e (b) Raman experimental (em vermelho) e calculado (em azul) da molécula de Malonato de L-fenilalanina L-fenilalaninium na região espectral entre 1250 e 1800 cm^{-1}	74

Figura 40 - (a) Espectro infravermelho e (b) Raman experimental (em vermelho) e calculado (em azul) da molécula de Malonato de L-fenilalanina L-fenilalaninium na região espectral entre 2800 e 3300 cm^{-1}	77
Figura 41 - Curva TG/DTG e DTA do sal MAFF.	80
Figura 42 - Curva DSC do sal MAFF	81
Figura 43 - (a) Espectro Raman do sal MAFF em função da temperatura para região R1(50-350 cm^{-1}). (b) Comportamento do número de onda em função da temperatura para os modos vibracionais presentes na região R1(50-350 cm^{-1}).	83
Figura 44 - (a) Espectro Raman do sal MAFF em função da temperatura para região R2(350-1050 cm^{-1}). (b) Comportamento do número de onda em função da temperatura para os modos vibracionais presentes na região R2(350-1050 cm^{-1}).	85
Figura 45 - (a) Espectro Raman do sal MAFF em função da temperatura para região R3(1150-1700 cm^{-1}). (b) Comportamento do número de onda em função da temperatura para os modos vibracionais presentes na região R1(1100-1650 cm^{-1}).	88
Figura 46 - (a) Espectro Raman do sal MAFF em função da temperatura para região R4(2850-3200 cm^{-1}). (b) Comportamento do número de onda em função da temperatura para os modos de vibração do sal MAFF na região R4(2850-3200 cm^{-1}).....	90
Figura 47 - Espectros Raman do sal MAFF experimental e calculados via DFT para a região dos modos externos (até 250 cm^{-1}).	102
Figura 48 - Espectros Raman do sal MAFF experimental e calculados via DFT para a região compreendida de 250 a 1200 cm^{-1}	103
Figura 49 - Espectros Raman do sal MAFF experimental e calculados via DFT para a região compreendida de 1200 a 1800 cm^{-1}	104
Figura 50 - Espectros Raman do sal MAFF experimental e calculados via DFT para a região compreendida de 2850 a 3300 cm^{-1}	105
Figura 51 - Espectros infravermelho do sal MAFF experimental e calculados via DFT para a região compreendida de 0 a 1200 cm^{-1}	106
Figura 52 - Espectros infravermelho do sal MAFF experimental e calculados via DFT para a região compreendida de 1200 a 1800 cm^{-1}	107
Figura 53 - Espectros infravermelho do sal MAFF experimental e calculados via DFT para a região compreendida de 2600 a 3300 cm^{-1}	108

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comprimentos e ângulos das ligações de hidrogênio.....	11
Tabela 2 - Dados cristalográficos	43
Tabela 3 - Comprimentos de ligação medidos experimentalmente e calculados com funcional B3LYP (fase gás e PCM) para o sistema MAFF.....	45
Tabela 4 - Ângulos de ligação medidos experimentalmente e calculados com funcional B3LYP (fase gás e PCM) para o sistema MAFF.....	46
Tabela 5 - Ângulos diedros medidos experimentalmente e calculados com funcional B3LYP (fase gás e PCM) para o sistema MAFF.....	47
Tabela 6 - Cargas de Mulliken (e) da estrutura molecular MAFF calculadas em fase gás e com PCM.....	50
Tabela 7 - Energias de excitação vertical do sistema MAF, calculadas através de TD-DFT/B3LYP com e sem modelo de polarização contínua (PCM), comprimentos de onda (λ_{calc}), força de oscilador (f) e principais contribuições para os estados excitados do sistema MA.....	53
Tabela 8 - Parâmetros de rede (em Å), ângulo e volume da célula unitária (em Å ³) da amostra de MAFF, iniciais e calculados.	56
Tabela 9 - Comprimentos de ligação experimentais e calculados com DFT/LDA do sal MAFF.	1
Tabela 10 - Comprimentos de ligação de hidrogênio (em Å) e ângulos de ligação (em °) do sal MAFF obtidos a partir da análise experimental	60
Tabela 11 - Comprimentos de ligação de hidrogênio (em Å) e ângulos de ligação (em °) do sal MAFF obtidos a partir da análise estrutural (LDA)	61
Tabela 12 - atribuição das bandas identificadas na região compreendida de 5 a 250 cm ⁻¹	69
Tabela 13 - atribuição das bandas identificadas na região compreendida de 250 a 1200 cm ⁻¹	72
Tabela 14 - atribuição das bandas identificadas na região compreendida de 1250 a 1800 cm ⁻¹	75
Tabela 15 - atribuição das bandas identificadas na região compreendida de 2800 a 3300 cm ⁻¹	78
Tabela 16 - Decomposição das moléculas do sal MAFF	80

Tabela 17 - Coeficientes de ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha T$) para os modos Raman do sal MAFF para região espectral R1(50-350 cm ⁻¹).	84
Tabela 18 - Coeficientes de ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha T$) para os modos Raman do sal MAFF para região espectral R2(350-1050 cm ⁻¹).	86
Tabela 19 - Coeficientes de ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha T$) para os modos Raman do sal MAFF para região espectral R3(1150-1650 cm ⁻¹).	89
Tabela 20 - Coeficientes de ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha T$) para os modos Raman do sal MAFF para região espectral R4(2850-3200 cm ⁻¹).	91
Tabela 21 - atribuição das bandas identificadas para a molécula isolada sem PCM.....	109
Tabela 22 - atribuição das bandas identificadas para a molécula isolada com PCM	110

SUMÁRIO

ATIVIDADES DESENVOLVIDAS.....	X
1 INTRODUÇÃO	1
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	3
2.1 Sólidos cristalinos: Conceitos fundamentais e fatores determinantes	3
2.1.1 <i>Nucleação</i>	4
2.2 Aminoácidos e ácidos dicarboxílicos	7
2.3 Malonato de L-fenilalanina L- <i>fenilalaninium</i> (MAFF).....	10
2.4 Teoria do Funcional da Densidade (DFT).....	12
2.5 Difração de raios-X em pó e método Rietveld	16
2.6 Vibrações moleculares	20
2.7 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	21
2.8 Espectroscopia Raman	22
2.9 Análises Térmicas (TG – DTA, DSC)	27
2.9.1 <i>Termogravimetria (TG)</i>	27
2.9.2 <i>Análise térmica diferencial (DTA)</i>	29
2.9.3 <i>Calorimetria exploratória diferencial (DSC)</i>	30
3 METODOLOGIA.....	31
3.1 Síntese do sal de Malonato de L-fenilalanina L- <i>fenilalaninium</i> (MAFF).....	31
3.2 Caracterização do Cristal	31
3.2.1 <i>Difração de raios-X</i>	31
3.2.2 <i>Refinamento (método Rietveld)</i>	32
3.2.3 <i>Espectroscopia Raman</i>	33
3.2.4 <i>Espectroscopia Raman em função da temperatura</i>	33
3.2.5 <i>Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier</i>	34
3.2.6 <i>Análises Térmicas TG/DTA e DSC</i>	35
3.3 Modelagem Computacional	36
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
4.1 Obtenção do sal de Malonato de L-fenilalanina L- <i>fenilalaninium</i>	38
4.2 Caracterização do sal malonato de L-fenilalanina L- <i>fenilalaninium</i>	41
4.2.1 <i>Difração de Raios-X e Refinamento pelo método Rietveld</i>	41
4.3 Propriedades estruturais e eletrônicas do MAFF	43
4.3.1 <i>Comprimentos de ligação e ângulos</i>	44

4.3.2 Potencial eletrostático molecular	48
4.3.3 Análise populacional das cargas de Mulliken.....	50
4.3.4 Análise dos orbitais de fronteira	51
4.3.5 Espectros de absorção	52
4.4 Propriedades eletrônicas e estruturais do cristal MAFF.....	56
4.4.1 Parâmetros de rede	56
4.4.2 Comprimento de ligação e ângulos.....	57
4.4.3 Ligações de hidrogênio	60
4.4.4 Primeira zona de Brillouin.....	62
4.4.5 Estrutura de bandas e densidade de estados.....	63
4.5 Espectroscopia Raman e infravermelho do MAFF à temperatura e pressão ambiente	67
4.5.1 Região espectral entre 5 a 250 cm^{-1}	67
4.5.2 Região espectral entre 250 e 1200 cm^{-1}	70
4.5.3 Região espectral entre 1250 e 1800 cm^{-1}	73
4.5.4 Região espectral entre 2800 e 3300 cm^{-1}	76
4.6 Análises térmicas TG/DTA e DSC	79
4.7 Caracterização por Espectroscopia Raman em função da temperatura.....	81
4.7.1 Região 1	82
4.7.2 Região 2	85
4.7.3 Região 3	87
4.7.4 Região 4	89
5 CONCLUSÕES.....	92
6 PERSPECTIVAS.....	93
REFERÊNCIAS	94
APÊNDICE A – Espectros Raman	102
APÊNDICE B – Espectros Infravermelho	106
APÊNDICE C – Atribuições vibracionais.....	109

1 INTRODUÇÃO

Aminoácidos são moléculas orgânicas fundamentais na manutenção dos organismos vivos. De maneira geral, essas estruturas funcionam como blocos elementares de estruturas peptídicas e proteicas, desempenhando diversas funções estruturais e fisiológicas no metabolismo celular [1]. Os aminoácidos se ligam uns aos outros por uma reação de condensação, formando uma ligação amida (especificamente chamado de ligação peptídica). As moléculas compostas a partir da ligação peptídica entre apenas dois aminoácidos são conhecidas como dipeptídeos, enquanto moléculas formadas por três aminoácidos são chamados de tripeptídeos. Moléculas formadas com muitos aminoácidos são chamadas de polipeptídeo e com poucos aminoácidos são chamadas de oligopeptídeo [1][2].

Os aminoácidos formadores das proteínas fazem parte de um mesmo grupo de vinte aminoácidos, apresentam a mesma estrutura básica. Esta estrutura é composta por um átomo de carbono central, denominado carbono alfa ($C\alpha$) que está quimicamente ligado a três grupos moleculares: um grupo amina (NH_2), um grupo carboxila ($COOH$) e um grupo lateral R, que diferencia os aminoácidos primários [3][4].

A L-fenilalanina é um aminoácido hidrofóbico e aromático produzido naturalmente pela degradação biológica da proteína no organismo. É usado como precursor pelo cérebro para produzir dopamina e noradrenalina que transmitem sinais entre o cérebro e as células nervosas; funciona como antidepressivo; regulador de apetite; estimula o sistema nervoso central e influencia na capacidade de memória a curto prazo. É constituída por um anel fenil (anel aromático) com uma cadeia lateral receptora de elétrons $-COOH$ e uma cadeia lateral doadora de elétrons NH_2 . A ocorrência desses conjuntos receptores-doadores influencia na atividade óptica dos cristais [5][6][7].

Sais de aminoácidos com ácidos carboxílicos têm despertado muito interesse tecnológico nos últimos anos [1]. Os ácidos dicarboxílicos, em particular, são compostos orgânicos que contêm dois grupos carboxilas ($COOH$) associados a um radical (R) que pode ser aromático ou alifático. Na forma cristalina, estes complexos podem exibir interessantes propriedades físicas, com grande potencial de aplicação em óptica não-linear [2][8][9]. Estas estruturas podem ser usadas na conversão de frequências (devido às suas propriedades de geração de segundo harmônico (GSH) e modulação eletro-óptica) [5][6][10]. Cada um desses

materiais cristalinos possuem características próprias que permitem diversas aplicações, como na indústria farmacêutica, por exemplo [11].

Trabalhos experimentais têm investigado as propriedades térmicas, químicas, físicas, estruturais e vibracionais de cristais de sais constituídos de ácidos dicarboxílicos e aminoácidos [12][13][14][15]. De acordo com dados de difração de raios-X, o sistema cristalino do sal de malonato de L-fenilalanina *L-fenilalaninium* (MAFF) é composto por moléculas de L-fenilalanina interagindo com íons de ácido malônico, formando assim uma rede molecular composta por camadas duplas, ligadas por interações de hidrogênio [16][17]. A unidade molecular básica do cristal consiste em duas moléculas de L-fenilalanina (uma na forma zwitteriônica e outra na forma catiônica) e o ânion malonato [16].

Desse modo, o objetivo deste trabalho é investigar as propriedades estruturais, térmicas e vibracionais do sal MAFF através de experimentos de difração de raios-X, espectroscopia Raman/infravermelho e técnicas termogravimétricas. Além disso, realizamos cálculos baseados na teoria do funcional da densidade (DFT, do inglês: *Density Functional Theory*) para investigar as propriedades eletrônicas do composto e interpretar os modos normais de vibração observados experimentalmente.

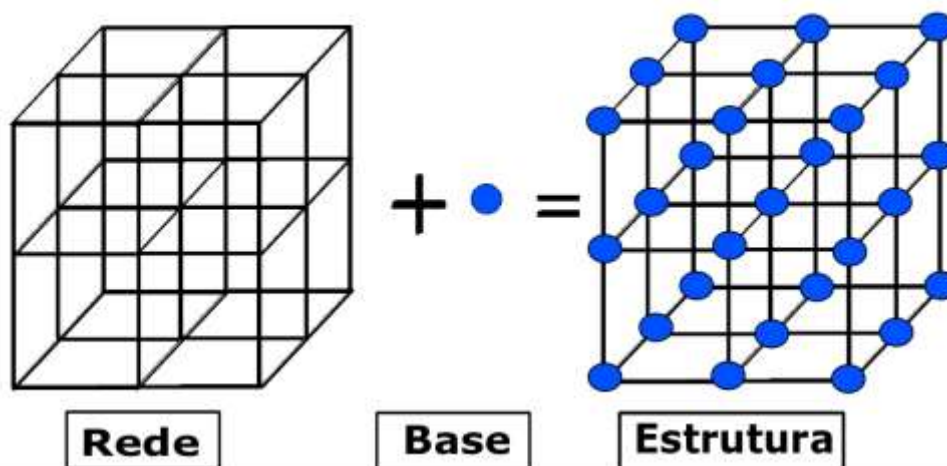
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo será feita uma revisão teórica com a finalidade de auxiliar a compreensão dos procedimentos técnicos e experimentais, bem como, possibilitar uma descrição dos conceitos e ideias essenciais para o entendimento dos resultados apresentados e discutidos em capítulos posteriores.

2.1 Sólidos cristalinos: Conceitos fundamentais e fatores determinantes

Sólidos cristalinos possuem uma rede rígida de átomos, moléculas ou íons; organizados de forma específica para cada substância. Um cristal exibe uma estrutura interna regular denominada de estrutura cristalina, que é descrita em termos de uma rede com um grupo de átomos ligados a cada ponto desta rede. Este grupo de átomos é denominado de base cristalina; quando repetido no espaço, forma a estrutura cristalina [18][19]. A Figura 1 ilustra a estrutura cristalina.

Figura 1 - Rede, base e estrutura cristalina



Fonte: Adaptado de Kittel (2005) [19].

A definição de cristal compreende um vasto conjunto de formas de arranjo molecular em uma estrutura cristalina. No entanto, há um número limitado a 230 grupos espaciais pertencentes aos 7 sistemas cristalinos possíveis para a formação de um cristal. De acordo com o aspecto geométrico, natureza das moléculas envolvidas e interação química existente entre as mesmas, é possível conceituar o que são sais, polimorfos e cocrystalais [19][20].

Um sal orgânico constitui um sólido cristalino contendo pelo menos dois íons [21][22]. Em soluções aquosas, os sais se formam quando o ácido transfere um próton ou parte dele (H^+) para uma base metálica, ou a uma molécula de aminoácido que apresenta comportamento similar a um cátion metálico [19]. Neste contexto, a base (cátion) neutraliza o ácido (ânion) durante a reação química; este procedimento, resulta em uma mudança de interação determinada pela permuta das ligações de hidrogênio de $O-H\cdots N$ para $^-\ddot{O}\cdots H-N^+$ (observada em sais de aminoácidos com ácidos dicarboxílicos) [21][22].

Um conceito importante no estudo de cristais orgânicos e inorgânicos é o de polimorfismo. Um polimorfo pode ser atribuído às diferentes formas cristalinas em que uma mesma substância pode ser encontrada. Um exemplo clássico de polimorfismo é o do carbono, que apresenta as diferentes formas cristalinas grafite e diamante [21][23]. É importante notar que diferentes polimorfos podem apresentar propriedades físico-químicas particulares, tais como taxa de dissolução, solubilidade, morfologia, propriedades mecânicas e ópticas. Dependendo do protocolo de cristalização, diferentes polimorfos podem ser encontrados em temperatura e pressão ambiente. Em particular, o efeito de polimorfismo foi verificado para diversos cristais de aminoácidos quando submetidos a condições extremas de temperatura e pressão [24][25].

Cocristais são sólidos cristalinos homogêneos compostos por dois ou mais constituintes eletricamente neutros na mesma rede cristalina [23]. Entretanto, o termo cocristal é atribuído somente a materiais preparados a partir de reagentes sólidos em condições ambiente, o que exclui hidratos [21][22].

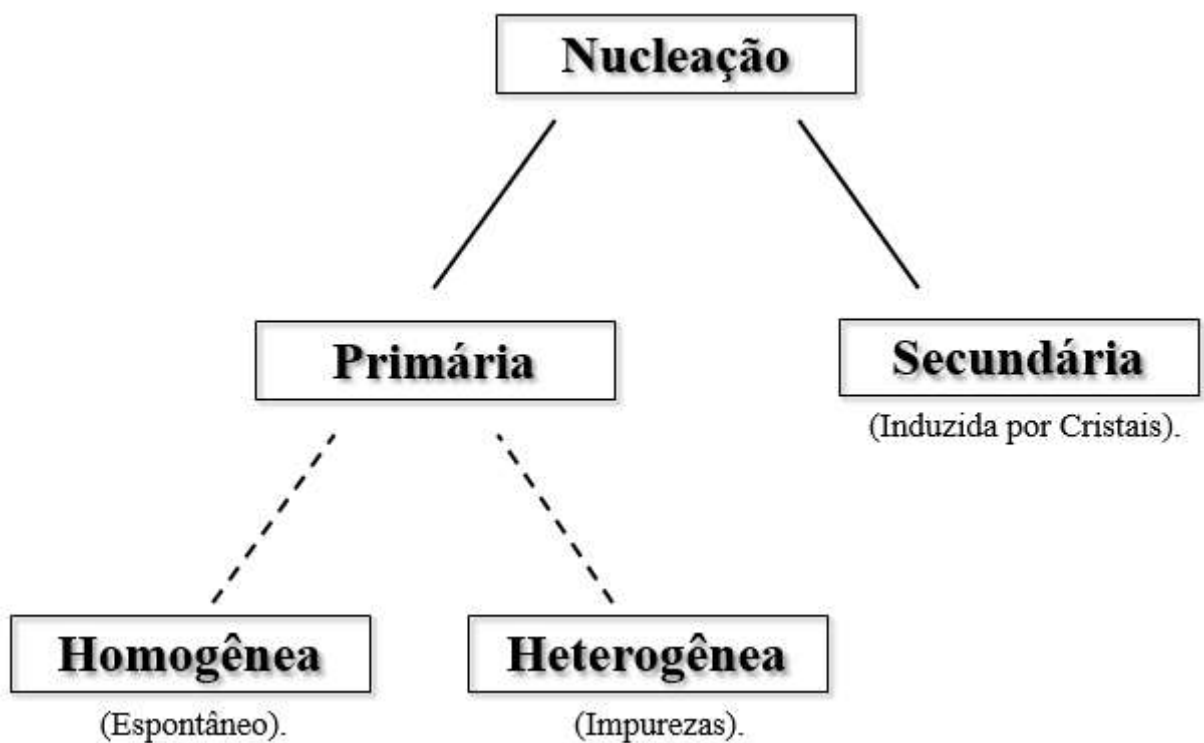
2.1.1 Nucleação

É de fundamental importância discutir como a estrutura cristalina é formada. O processo de desenvolvimento dos cristais envolve duas etapas principais: a nucleação e o crescimento de uma fase sólida. A partir da formação de um núcleo cristalino tem-se a formação de uma fase estável denominada “fase mãe” [19].

A nucleação é dividida em etapas. Inicialmente, partículas aglomeram-se aleatoriamente para a formação de embriões, que pode ser dissolvidos devido à instabilidade dos mesmos. Entretanto, ao atingir um tamanho crítico (considerando-se que o raio crítico é alcançado), há a formação de agrupamentos de núcleos (núcleos estáveis que se agregam para a formação de *clusters*) dando início a fase de crescimento cristalino [18][19].

O processo de nucleação pode ainda ser subdividido em duas etapas: primária (homogênea ou heterogênea) e secundária, a Figura 2 apresenta este segmento. Para a nucleação primária, o processo pode ocorrer em qualquer ponto do sistema, e denominada homogênea se a formação dos núcleos ocorrer sem a presença de uma impureza na solução ou heterogênea se a mesma for induzida pela presença de impurezas. A nucleação secundária ocorre devido à indução de pequenas sementes cristalinas [19].

Figura 2 - Processos de nucleação para cristais.



Fonte: Adaptado de Mullin (2001) [20].

O processo de formação de núcleos ocorre rapidamente em regiões locais de supersaturação, no entanto, muitos embriões denominados “sub-núcleos” não atingem a maturidade devido a extrema instabilidade. Por outro lado, se os sub-núcleos crescerem além de um determinado tamanho crítico, passarão a tonar-se estáveis nas condições de supersaturação [19].

Um fator determinante para o processo de nucleação é a variação de energia livre de Gibbs (ΔG), a qual apresenta, um termo definido como a energia livre superficial (ΔG_s) entre uma partícula sólida e o soluto em solução, somada a outro termo definido como energia livre

volumétrica (ΔG_v). Sendo que (ΔG_s) é considerada positiva e de magnitude proporcional a r^2 , enquanto, (ΔG_v) em solução supersaturada é considerado negativo e de magnitude proporcional a r^3 [19]. Somando-se as duas contribuições, a curva resultante alcançará um valor máximo para ΔG . Neste ponto $\frac{d\Delta G}{dr} = 0$. Assumindo a formação de núcleos esféricos com raio (r), a energia livre de Gibbs pode ser expressa de acordo com as seguintes equações:

$$\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_v = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4\pi r^3}{3} \Delta G_v, \quad (1)$$

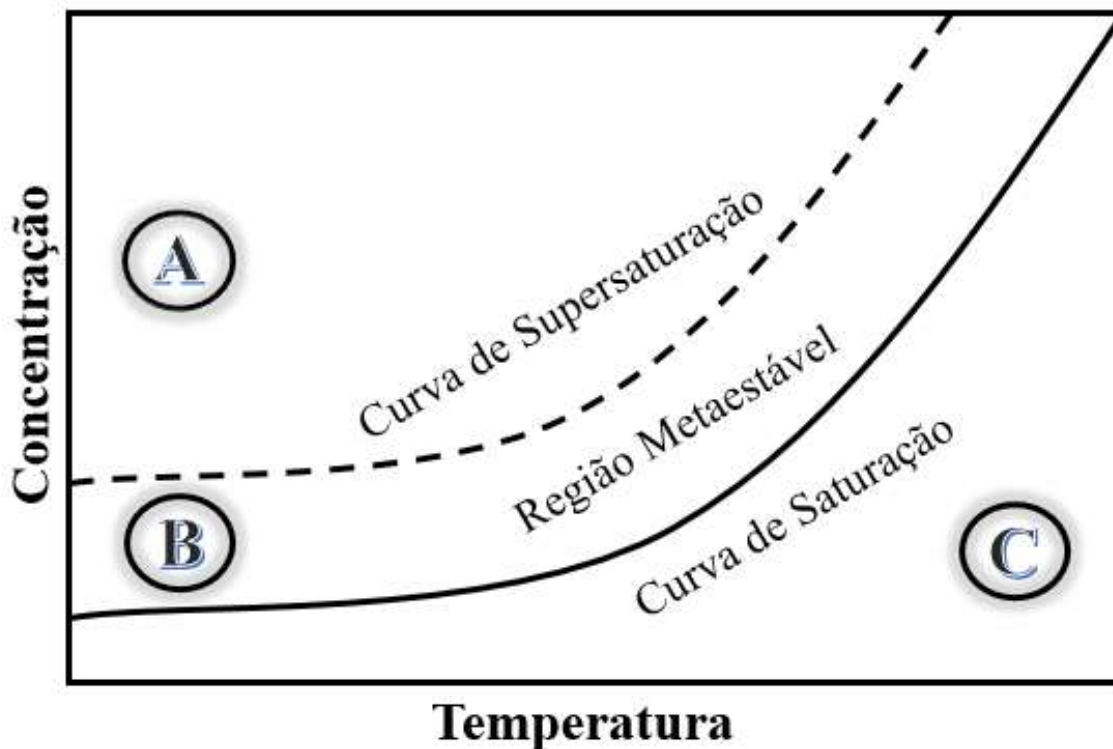
$$\frac{d\Delta G}{dr} = 8\pi r \gamma + 4\pi r^2 \Delta G_v = 0, \quad (2)$$

onde γ é a tensão interfacial entre a superfície cristalina em desenvolvimento e a solução supersaturada. Nessa perspectiva, a evolução para uma estrutura cristalina em uma solução depende se o valor do raio é maior ou igual àquele que corresponde ao ponto máximo do valor de ΔG . Sendo assim, para que haja um núcleo estável é preciso que este alcance um tamanho mínimo denominado raio crítico (r_c). Quando o raio crítico (r_c) é alcançado, o valor de ΔG é máximo e sua taxa de variação em relação ao raio é nula, assim, um núcleo estável e o cluster terá uma probabilidade grande de evoluir para um cristal. A taxa de nucleação (J), definida como o número de núcleos formados por unidade de volume e tempo [19], pode ser expressa pela seguinte expressão,

$$J = A \exp\left(\frac{-\Delta G}{kT}\right) = A \exp\left(\frac{-16\pi\gamma^3 v^2}{3(kT)^3 (\ln S)^2}\right), \quad (3)$$

na qual k é a constante de Boltzmann igual a $1,38 \times 10^{-23}$ J/K, T equivale à temperatura (K), v é o volume molecular (cm^3) e S é o grau de saturação. O valor de S é dado pela razão entre a concentração da solução (c) e a concentração da solução no equilíbrio (c^*). Assim, fatores como tensão interfacial (γ), temperatura (T) e grau de saturação (S) interferem na taxa de nucleação (J). Deste modo, uma solução saturada está em equilíbrio termodinâmico com a fase sólida a uma certa temperatura, deste modo, é possível alcançar uma temperatura específica a partir do resfriamento de uma solução concentrada. A Figura 3 ilustra uma representação esquemática entre supersaturação e cristalização espontânea.

Figura 3 - Diagrama de Saturação-Supersaturação.



Fonte: Adaptado de Mullin (2001) [20].

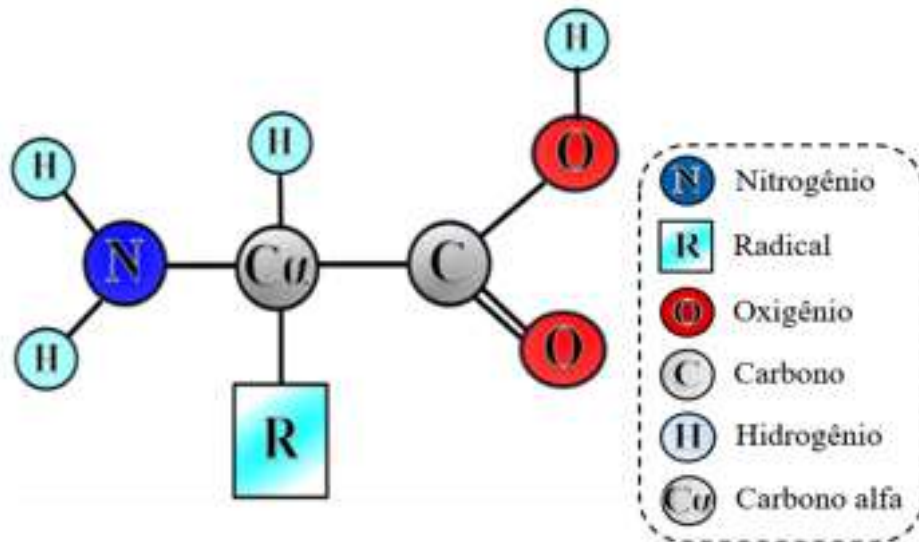
Na Figura 3, a curva tracejada representa a curva de supersaturação, onde, acima da mesma ocorre a cristalização espontânea, entretanto, sua posição no diagrama é afetada pela intensidade de agitação, histórico térmico da solução e impurezas presentes na mesma. O diagrama é dividido em três zonas, sendo elas uma bem definida e outras duas variáveis. A zona (A) é denominada de zona supersaturada (instável ou lábil), onde a cristalização espontânea é provável. Enquanto a zona (B) é a zona metaestável onde a cristalização espontânea é improvável, no entanto, ao se acrescentar uma semente, pode ocorrer o processo de nucleação (nucleação secundária). A zona (C) denomina-se zona insaturada onde a cristalização não é possível.

2.2 Aminoácidos e ácidos dicarboxílicos

De acordo com o conceito químico, os aminoácidos classificam-se como uma família de compostos orgânicos cuja molécula possui um átomo de carbono central, denominado carbono alfa ($C\alpha$), o qual é quimicamente ligado a um grupo amina (NH_2), um grupo carboxila

(COOH), um hidrogênio (H) e um radical (R). Este último, pode ser uma cadeia lateral aromática ou alifática responsável por diferenciar os aminoácidos uns dos outros [1]. A Figura 4 ilustra a estrutura geral dos aminoácidos.

Figura 4 - Estrutura geral dos aminoácidos.



Fonte: Adaptado de Fleck e Petrosyan (2014) [1].

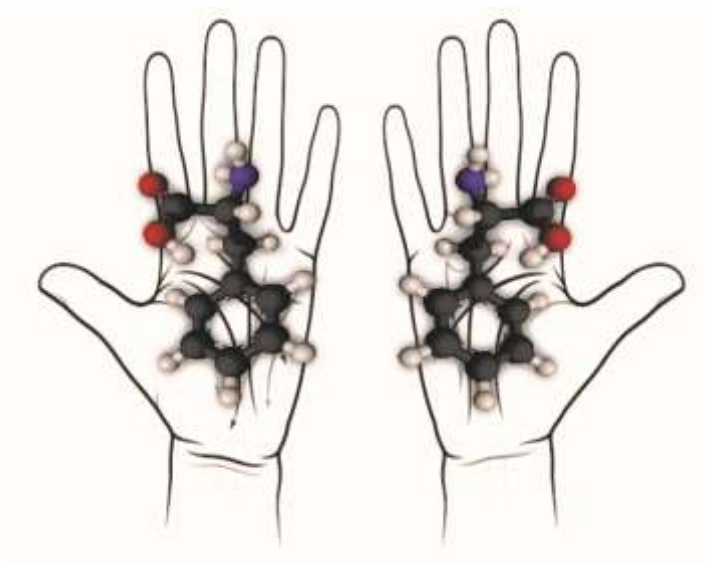
Os aminoácidos desempenham papel fundamental para a formação das proteínas, são suas combinações que produzem as estruturas essenciais para a existência dos seres vivos. Além disto, também participam de uma ampla variedade de reações nos organismos. Desta forma, os aminoácidos apresentam grande importância para a manutenção das funções biológicas nos organismos vivos [1].

A probabilidade de existência de mais de 500 aminoácidos na natureza é altamente válida devido à diversificação do radical (R). Sendo assim, o número de aminoácidos é vasto, uma vez que uma variedade de radicais (R) podem ligar-se ao carbono alfa (Cα). Vale ressaltar que 20 deles apresentam grande importância para a atividade biológica, uma vez que os mesmos são as unidades básicas para a formação de proteínas e peptídeos [1].

Entre os 20 aminoácidos constituintes das proteínas, aqueles que não são produzidos pelo organismo são denominados aminoácidos essenciais (fenilalanina, histidina e leucina, por exemplo) enquanto os demais são classificados como não essenciais (glicina, arginina e asparagina, por exemplo). Deste conjunto de aminoácidos, 8 são apolares (entre eles alanina e

leucina) e 12 são polares (treonina, arginina e histidina, por exemplo) [1]. Todas as biomoléculas apresentam homoquiralidade, isto é, seus aminoácidos constituintes são todos levógiros (exceto a glicina) [3]. Um conceito interessante associado ao estudo dos aminoácidos é a quiralidade. Um aminoácido apresenta quiralidade quando sua estrutura molecular não pode ser sobreposta a sua imagem especular. Isso ocorre quando o carbono $C\alpha$ é ligado a quatro grupos diferentes de átomos. Com exceção da glicina, todos os vinte aminoácidos padrões são quirais [1]. Assim, os aminoácidos apresentam dois enantiômeros, comumente referidos como levógiro L e dextrógiro D os quais são imagens especulares um do outro, como pode ser ilustrado na Figura 5.

Figura 5 - Quiralidade em aminoácidos



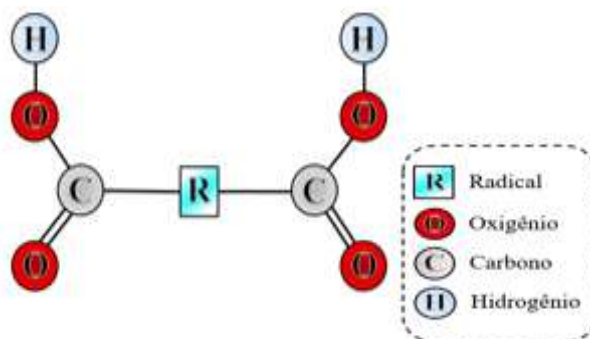
Fonte: Adaptado de Fleck e Petrosyan (2014) [1]

Uma característica importante dos aminoácidos quirais é o fato de serem opticamente ativos, sendo assim, eles alteram o plano de polarização da luz quando a mesma passa por um cristal ou solução de um composto quiral. Neste contexto, a forma dextrógira D polariza a luz em sentido horário e a levógira L em sentido anti-horário.

Quanto aos ácidos dicarboxílicos, estes são compostos orgânicos que contêm duas carboxilas (COOH) associadas a um radical (R) que pode ser aromático ou alifático [26]. A Figura 6 ilustra a estrutura molecular dos ácidos dicarboxílicos. Tais ácidos possuem em suas extremidades duas carboxilas, como é possível observar na ilustração acima, o que os tornam

solúveis em água, diferente dos ácidos monocarboxílicos que os dão origem quando oxidados [3]. Entre os ácidos dicarboxílicos podem-se citar os ácidos malônico e o fumárico.

Figura 6 - Estrutura molecular dos ácidos dicarboxílicos.

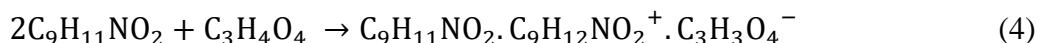


Fonte: Adaptado de Fleck e Petrosyan (2014) [1]

O ácido malônico ou ácido propanodióico ($C_3H_4O_4$) apresenta duas moléculas por célula unitária e pertence ao sistema cristalino triclinico quando sintetizado pelo método da evaporação lenta do solvente à temperatura ambiente [27][28]. O ácido fumárico ou ácido trans-butenodióico ($C_4H_4O_4$), por exemplo, é o isômero trans ou uma das conformações do ácido butenodióico, a forma cis é denominada de ácido maleico ou ácido cis-butenodióico [29][30].

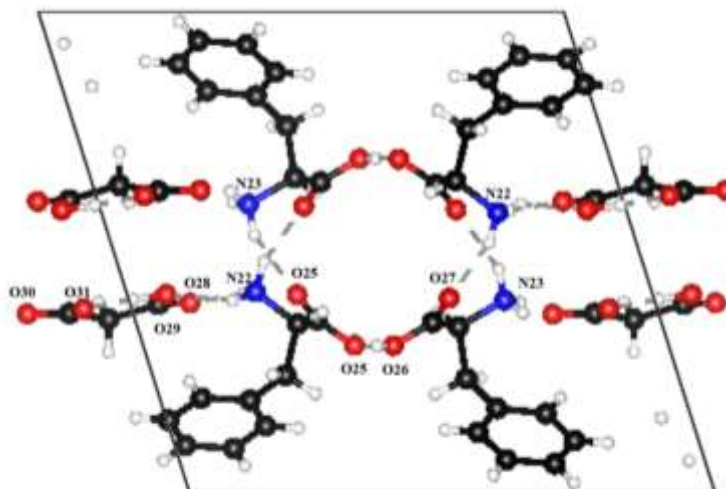
2.3 Malonato de L-fenilalanina *L-fenilalaninium* (MAFF)

O estudo óptico sobre cristais de malonato de L-fenilalanina *L-fenilalaninium* (MAFF) reportado por meio do teste óptico não linear (NLO, do inglês: *Nonlinear Optics*) um fenômeno de geração de segundo harmônico, com eficiência de 0,38 vezes do que o cristal KDP [17]. Além disso, a interação química responsável por possibilitar a formação do sal é descrita na equação 4.



A Figura 7 ilustra o empacotamento das moléculas. As linhas tracejadas em azul indicam as ligações de hidrogênio. As moléculas de fenilalanina F e F^+ estão ligadas por um *syn-syn* carboxil-carboxilato ($-COO^- \dots HOOC-$). Não há interações F-F ou F^+-F^+ diretamente ligadas a hidrogênio. O ânion malônico é plano, exceto os átomos de metileno [16].

Figura 7 - Empacotamento das moléculas do sal MAFF.



Fonte: Adaptado de Alagar et al (2005)[16]

A Tabela 1 mostra os comprimentos de ligações de hidrogênio e ângulos delimitado entre as ligações presentes nas moléculas contidas na célula unitária do sal de malonato de L-fenilalanina *L-fenilalaninium*; considerando que D simboliza o átomo doador e A é o átomo aceptor.

Tabela 1 - Comprimentos e ângulos das ligações de hidrogênio

<i>Ordem de Arranjo dos elementos D – H...A</i>	Comprimento da ligação D – H (Å)	Comprimento da ligação H...A (Å)	Distância entre D e A (Å)	Ângulo entre D – H e H...A (°)
<i>O29 – H...O28</i>	1,04 (4)	1,41 (4)	2,413 (4)	160 (4)
<i>N23 – H...O30</i>	0,89	2,35	3,167 (5)	152
<i>N22 – H...O28ⁱ</i>	0,89	1,90	2,699 (4)	148
<i>N22 – H...O29ⁱⁱ</i>	0,89	2,06	2,889 (4)	154
<i>N22 – H...O27ⁱⁱⁱ</i>	0,89	1,90	2,757 (3)	160
<i>N23 – H...O30^{iv}</i>	0,89	2,12	3,005 (4)	174
<i>N23 – H...O25^v</i>	0,89	2,05	2,864 (3)	152
<i>O26 – H...O24^{vi}</i>	0,91 (8)	1,53 (8)	2,429 (4)	175 (6)

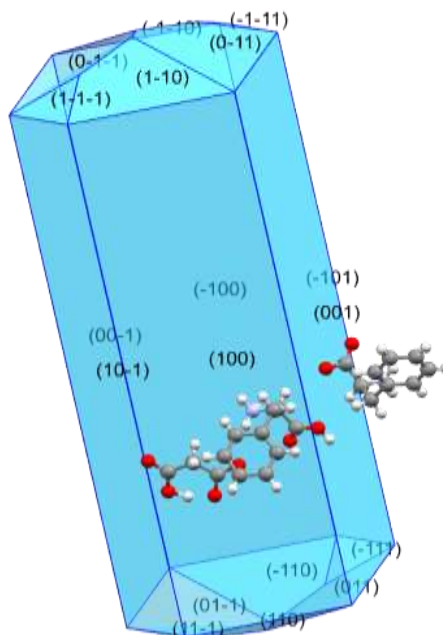
Fonte: Adaptado de Alagar et al (2005) [16].

Na Tabela 1 acima, por exemplo, *N22 – H...O29ⁱⁱ* indica uma ligação de hidrogênio com átomo de nitrogênio N22 como doador e O29 como aceptor, o sobrescrito ii acima de O29 corresponde ao código de simetria que possibilita a identificação deste átomo na célula unitária.

Quanto às suas coordenadas dentro da célula unitária, pode-se descrevê-los como: (i) $x, y, z + 1$; (ii) $x, y - 1, z + 1$; (iii) $-x + 1, y - (1/2), -z + 1$; (iv) $x, y - 1, z$; (v) $-x + 1, y + (1/2), -z + 1$; (vi) $x, y + 1, z$.

Nessa perspectiva, o sal MAFF cristaliza em um sistema monoclinico com grupo espacial $P2_1$ contendo duas moléculas por célula unitária, obtendo os seguintes parâmetros de rede, $a = 14,031 \text{ \AA}$, $b = 5,508 \text{ \AA}$, $c = 14,601 \text{ \AA}$; ângulo $\beta = 107,412^\circ$ e volume de célula unitária $V = 1076,7 \text{ \AA}^3$ [16]. Além disso, baseando-se no formato e na sua morfologia, o sal dispõe de dezoito planos morfológicos predominantes, ilustrado na Figura 8, são eles (1-1-1), (0-1-1), (1-10), (-1-10), (0-11), (-1-11), (10-1), (00-1), (100), (-100), (001), (-101), (11-1), (01-1), (110), (-110), (011) e (-111). O crescimento depende de diversos fatores podendo favorecer planos específicos durante a formação dos primeiros núcleos até o desenvolvimento completo do cristal [19].

Figura 8 - Morfologia e acoplamento das moléculas para o sal MAFF.



Fonte: Adaptado GSAS

2.4 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

Nos anos 90, a química computacional popularizou-se devido ao desenvolvimento de estudos de sistemas químicos realizados através de técnicas computacionais, baseando-se na aplicação de teorias implementadas em programas de simulações capazes de elucidar estruturas

eletrônicas a partir de modelagem molecular [31][32]. Há uma grande variedade de métodos de cálculos computacionais, desde métodos clássicos, que têm como base a mecânica clássica e os métodos quânticos, que se fundamentam na mecânica quântica podendo ser classificados em métodos semi-empíricos (implementados usando algumas aproximações), métodos Ab-initio (primeiros princípios) e métodos DFT (Teoria do Funcional da Densidade) [32]. Este último método citado tem sido a base de cálculos da estrutura eletrônica na Física do estado sólido devido ao menos custo computacional e precisão [31].

O objetivo da química computacional é utilizar de métodos aproximativos capazes de solucionar a equação de onda de Schrödinger multieletrônica e multinuclear. Do ponto de vista simplificado, essa equação descreve o movimento de uma partícula quântica de massa m sob influência de uma energia potencial $V(x)$ [32][33]. De maneira simplificada, esta equação em uma dimensão pode ser descrita como demonstrado na equação 5 a seguir.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + V(x)\Psi = E\Psi, \quad (5)$$

onde E é a energia eletrônica, Ψ é a função de onda multieletrônica, \hbar é a constante de Planck, $1,05457 \times 10^{-34}$ J.s, m é a massa do elétron, $9,10938 \times 10^{-31}$ kg, o termo $\partial^2 \Psi / \partial x^2$ corresponde à segunda derivada da função Ψ em função do espaço e V diz respeito à energia potencial do sistema. No entanto, é impossível resolvê-la, exceto em casos especificamente simples.

A expressão $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)$ que aparece do lado esquerdo da equação de Schrödinger é habitualmente descrito como H , o hamiltoniano do sistema. Assim a equação pode ser escrita de uma forma mais simples, $H\Psi = E\Psi$. Para a resolução desta equação associada a um sistema multieletrônico e multinuclear, se faz necessário a utilização da aproximação de Born-Oppenheimer (BO). Esta aproximação, leva em consideração o fato de que núcleo atômico apresenta uma massa muito maior que a massa dos elétrons, permitindo desacoplar o movimento eletrônico do nuclear e encontrar soluções que descrevem o estado fundamental dos elétrons do sistema. Com isto em mente, o hamiltoniano eletrônico, H , equivalente a energia eletrônica total do sistema, pode ser descrito pela equação 6 a seguir.

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^{Ne} \nabla_i^2 - \sum_i^{Ne} \sum_l^{Nn} \frac{Z_l e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{Li}} + \sum_{i \neq j}^{Ne} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (6)$$

Mesmo para moléculas simples, a solução analítica para a equação 6 se torna impossível, por este motivo a química computacional vem se desenvolvendo e implementando métodos aproximativos, como Hartree-Fock e a teoria do funcional da densidade, capazes de proporcionar resultados cada vez mais próximos daqueles verificados experimentalmente [31].

A teoria do funcional da densidade tem alcançado bons resultados em diversas áreas da ciência e tecnologia. Este êxito se dá pela capacidade do método de usar a densidade eletrônica para descrever os efeitos de interação eletrônica em um sistema de muitos corpos [34]. O método tem como precursor o modelo estatístico implementado por Thomas e Fermi em 1927 para encontrar de forma aproximada a distribuição dos elétrons nos átomos. Posteriormente, com o surgimento dos teoremas de Kohn e Hohenberg, em 1964, foi demonstrado que a partir da densidade eletrônica seria possível descrever a complicação física por trás das interações entre os elétrons, e determinar tudo sobre o sistema [32][34].

Neste sentido, para sistemas maiores, com N elétrons, a função de onda depende de todas as coordenadas $3N$ desses elétrons, enquanto a densidade eletrônica é uma função que depende somente de 3 coordenadas para a sua dedução. Deste modo, o DFT tem sido mais útil para sistemas com muitos elétrons [34].

Posteriormente o método foi modificado por Kohn e Sham, a qual ficou conhecido como teoria de Kohn-Sham (KS), em que a função de onda dos orbitais não é considerada uma aproximação de onda exata, mas uma propriedade definida com precisão de qualquer sistema eletrônico, na qual é determinado pela densidade. Este é formulado com uma expressão simples, equação 7, para a energia do estado fundamental [35].

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad [7]$$

Na qual T_s é a energia cinética de referência sem interação, ρ é a densidade eletrônica, V_{ne} é a energia potencial do elétron e do núcleo, J representa a energia clássica de repulsão elétron-elétron e E_{xc} é a energia de troca e correlação que leva em consideração todas as interações elétron-elétron.

Uma das primeiras adversidades em cálculos DFT foi conceder uma descrição precisa das energias de ligação e geometrias das moléculas. Deste modo, numerosos esquemas têm sido desenvolvidos para a obtenção de formas aproximadas do funcional de troca e correlação. A expressão exata do funcional E_{cx} não é conhecida, assim, para que seja possível utilizar as equações de Kohn-Sham é necessário determinar uma boa aproximação do termo de troca e correlação. Uma das primeiras formulações aproximadas do funcional de troca e correlação se refere ao LDA (*Local Density Approximation*), nomeadamente a aproximação da densidade local. Embora LDA forneça boas geometrias para sistemas fracamente ligados, costuma superestimar a força associada as ligações químicas, subestimando os comprimentos de ligação em sólidos e moléculas. Contudo, com o desenvolvimento do funcional de gradiente generalizado GGA (*Generalized Gradient Approximation*) por Becke, Parr, Perdew e Langreth, foi possível realizar uma descrição dos comprimentos de ligação de maneira mais precisa por meio do método DFT [31][35].

É importante notar que a descrição das barreiras de reação não é precisa para os funcionais LDA/GGA. Assim, para obter uma descrição mais adequada da estrutura eletrônica dos materiais é necessário descrever corretamente a tanto a geometria de equilíbrio e as interações fracas presentes no sistema, bem como os estados de transição. Existem diferentes tipos de funcionais de gradientes generalizado, podendo-se citar dois exemplos populares: Perdew86 (P86) [36] e Lee-Yang-Parr (LYP) [37]. A combinação entre diferentes tipos de funcionais de troca e correlação locais (LDA e/ou GGA) com o funcional de energia não local de Fock E_x^{HF} gera os chamados funcionais híbridos [34].

Com a introdução de dados experimentais surgiu o funcional híbrido B3LYP, que inclui 3 parâmetros empíricos (a_1 , a_2 e a_3) para controlar a hibridização entre o funcional de troca E_x^{HF} com os funcionais de correlação LDA (Vosko Wilk e Nussair) e de troca GGA (Becke 88) [38]. Este funcional tem sido amplamente utilizado na análise de propriedades elétricas e vibracionais de diversos compostos, produzindo resultados teóricos de energia de formação com variações em torno de 1,3 kcal/mol dos correspondentes experimentais [36][37].

Funções de base são utilizadas para a expansão aproximada de uma função desconhecida, como exemplo, a descrição dos orbitais atômicos de Kohn-Sham. Podemos citar dois tipos de funções de base utilizadas em cálculos de estrutura eletrônica, sendo eles: Funções Tipo Slater – FTS e Funções Tipo Gaussiana – FTG. As Funções Tipo Slater são apropriadas para cálculos de propriedades físicas de sistemas atômicos, no entanto não permitem uma

resolução computacional e analítica eficaz das integrais de dois elétrons que contenha mais de um centro. As Funções Tipo Gaussiana podem ser escritas em termos de coordenadas cartesianas ou em termos de coordenadas polares. A vantagem de utilizar GTF é a eficácia nos cálculos das integrais multicêntricas e o produto de duas Gaussianas em centros diferentes corresponde a uma única função Gaussiana centrada num ponto entre os dois centros [39][40].

Entretanto, um conjunto de base mínima no qual apenas uma função é utilizada para descrever cada orbital atômico do sistema não é suficiente, uma vez que cálculos precisos necessitam de um conjunto extenso de base. Desse modo, a dobra de todas as funções de base formam uma base chamada Double Zeta – DZ, com três funções de base formam uma base chamada Triple Zeta – TZ, e assim sucessivamente. Quanto maior a base, menos restrições à localização dos elétrons no espaço.

2.5 Difração de raios-X em pó e método Rietveld

Em 1895, o físico Wilhelm Conrad Roentgen (1845-1923 d.C.) trabalhando em seu laboratório na Universidade de Würzburg descobriu a existência dos raios-X. Ao estudar descargas elétricas em um tubo de raios catódicos, Roentgen notou um estranho fenômeno que ali ocorrera. Raios catódicos que escapavam do interior do tubo iluminavam uma placa de vidro coberta com platinocianeto de bário (um material fosforescente) que se encontrava a distância de um metro desse tubo. Logo em seguida, cobriu o aparelho com papelão preto e percebeu que tal fenômeno ainda se repetia. Intrigado com este acontecimento colocou um livro entre o tubo e placa, no entanto, o local continuava luminescente [41].

Roentgen concluiu que os responsáveis por esse fenômeno não poderiam ser os raios catódicos produzidos, pois eles possuíam uma capacidade de penetração no ar de somente uns poucos centímetros. Portanto, o tubo emitia raios muito mais potentes, ainda desconhecidos e que podiam até perpassar o corpo humano, metais, camadas espessas de madeiras e sensibilizar filmes fotográficos [42].

Devido o desconhecimento de suas propriedades, Roentgen denominou este fenômeno de “radiação X”. A natureza dos raios-X, ainda era desconhecida e diversas hipóteses foram levantadas para tentar explicá-los, entre elas: os raios-X eram ondas eletromagnéticas transversais de curto comprimento de onda, análogos aos raios-ultravioleta; para Roentgen

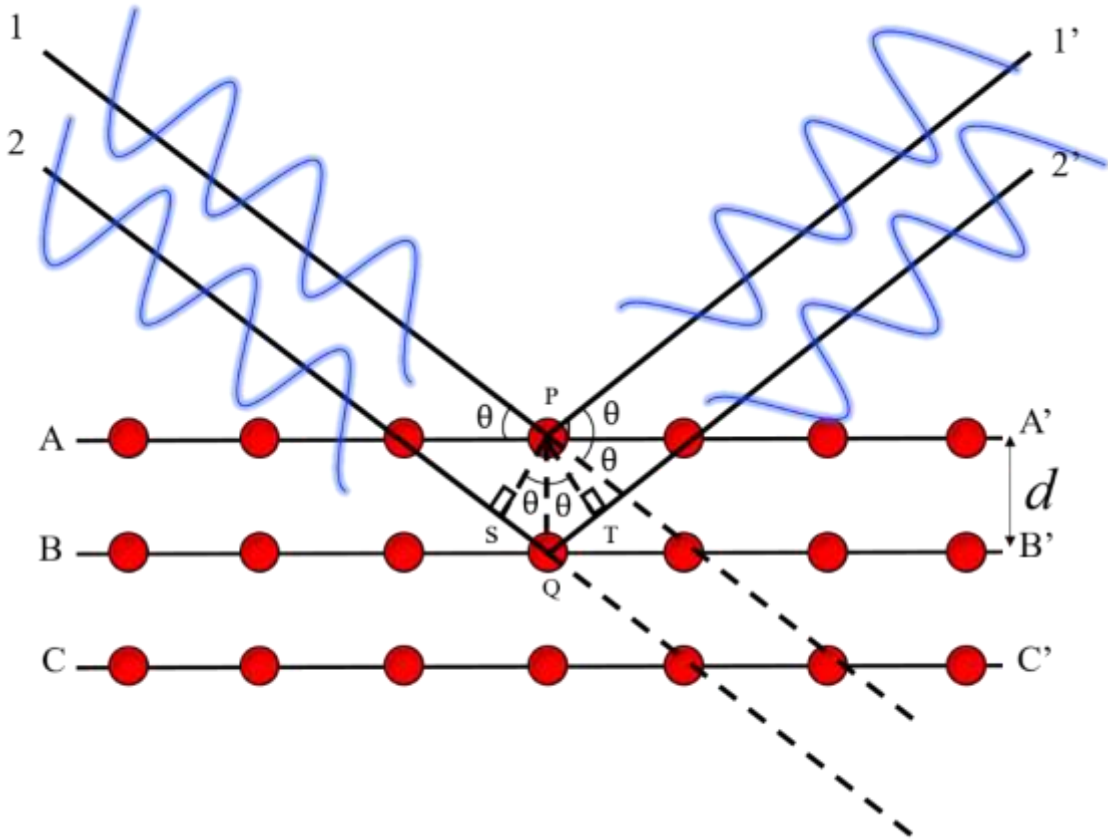
esses raios seriam ondas eletromagnéticas longitudinais; a radiação X corresponderia a pulsos não periódicos de radiação eletromagnética; os raios-X eram de caráter corpuscular parecidos com os raios catódicos, porém modificados. Dentre todas essas suposições chegou-se à conclusão que a primeira hipótese era a mais adequada [43][44].

Compreende-se que os raios-X é uma radiação eletromagnética com frequência superior a radiação ultravioleta, ou seja, maiores que 10¹⁸ Hz propagando-se com a velocidade da luz. Por ser uma onda eletromagnética, esses raios estão sempre sujeitos aos fenômenos da difração, reflexão, interferência e polarização. A partir disso, estudos da estrutura interna cristalina começaram a ser feitos por meio do processo de difração [44].

Em 1913, o físico inglês William Lawrence Bragg e o seu pai, o químico, matemático e físico inglês William Henry Bragg, desenvolveram a lei de Bragg para interferência construtiva ao estudar a difração e reflexão dos raios-X em sólidos cristalinos. A difração trata-se de um evento ondulatório relativo à reorientação das frentes de onda que passam por um orifício cuja dimensão é da mesma ordem de grandeza de seu comprimento de onda da radiação incidente no intervalo de aproximadamente na faixa de 0,5 a 2,5 Å [42][44][45].

O processo de interferência, se relaciona ao fenômeno de difração, e pode ser classificado como: interferência construtiva, na qual há uma sobreposição de ondas resultando em um incremento momentâneo e a interferência destrutiva, na qual há uma superposição de ondas resultando na redução da amplitude [42]. Deste modo, para que ocorra interferência construtiva entre um feixe refletido por um átomo presente em um determinado plano A e outro feixe refletido em um átomo de um plano adjacente B, a uma certa distância (d), é necessário que a diferença de caminho entre esses feixes seja um múltiplo inteiro do comprimento da onda eletromagnética refletida (λ). Ou seja, todos os planos que presentes no material cristalino podem difratar, portanto, ocorrerá difração apenas os planos que contribuem com o fenômeno de interferência construtiva [46]. Este comportamento é descrito por Henry Bragg e William Lawrence Bragg, Lei de Bragg, a qual se baseia no modelo de difração de raios-X retratado na Figura 9.

Figura 9 - Representação da Difração de raios-X e Lei de Bragg.



Fonte: Adaptado de Cullity (2013) [43].

Na Figura 9, três planos paralelos A, B e C formados por átomos são demonstrados em linhas horizontais, na qual A-B e B-C estão separados por um espaçamento interplanar d_{hkl} , o subscrito representa os índices de Miller. Os raios 1 e 2, são dispersos pelos átomos P e Q, e a diferença de caminho para os raios 1P1' (representado pelo segmento de reta SQ) e 2Q2' (representado pelo segmento de reta QT) é demonstrado na equação 8.

$$\overline{SQ} + \overline{QT} = d_{hkl} \sin\theta + d_{hkl} \sin\theta = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (8)$$

Os raios dispersos 1' e 2' estarão completamente em fase se essa diferença de caminho SQ e QT for igual a um número inteiro (n) de comprimentos de onda (λ), ou seja, $Q+QT=n\lambda$ [46], o que é expresso na Equação 9. Além disso, esta equação indica a condição essencial que deve ser atendida para que ocorra a difração, satisfazendo a Lei de Bragg.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (9)$$

A difração de raios-X pode ser aplicada para a caracterização de materiais por meio das estruturas cristalinas constituintes. Quando um material cristalino é irradiado por um feixe de raios-X, uma impressão digital é gerada sob forma de picos de difração (difratograma). Os padrões de difração obtidos por meio de análise em um difratômetro podem ganhar maior veracidade quando os mesmos passam por uma simulação de padrão de difração baseado nos dados disponíveis da literatura, tal como o método *Rietveld* [47].

O método Rietveld é uma das principais ferramentas utilizadas no refinamento de estruturas cristalinas, desenvolvido por Hugor Rietveld, a partir do método dos mínimos quadrados exposto na Equação 10. Este método tem por finalidade minimizar o quadrado do resíduo obtido pela diferença entre os difratogramas obtido experimentalmente com um determinado difratograma calculado disposto na literatura [47][48].

$$S_y = \sum_{i=1}^N \frac{(Y_{i_{obs}} - Y_{i_{calc}})^2}{Y_{i_{obs}}}, \quad (10)$$

onde S_y é a quantidade que a ser minimizada, i é o passo analisado, N é o número de pontos de dados obtidos a partir do processo de construção do difratograma experimental, $Y_{i_{obs}}$ é a intensidade observado no i -ésimo passo e $Y_{i_{calc}}$ refere-se a intensidade calculada para o i -ésimo passo [48][49]. Deste modo, quando menor for o valor de S_y , mais ajustado estará os difratogramas de um material.

O acompanhamento da qualidade do ajuste entre o perfil de difração experimental e calculado é dado pelas Equações 11, 12 e 13 [50], denominadas funções de perfil. Há três funções de perfil fundamentais, sendo elas: o R perfil – R_p (*profile R-factor*); o R perfil ponderado – R_{wp} (*weighted profile R-factor*) e o R esperado – R_{esp} (*expected R-factor*).

$$R_p = \frac{\sum_i |Y_{i_{obs}} - Y_{i_{calc}}|}{\sum_i Y_{i_{obs}}}, \quad (11)$$

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (Y_{i_{obs}} - Y_{i_{calc}})^2}{\sum_i w_i (Y_{i_{obs}})^2}}, \quad (12)$$

$$R_{esp} = \sqrt{\left[\frac{N-P}{\sum_i^N w_i (Y_{i_{obs}})^2} \right]}, \quad (13)$$

Em que, w_i representa o peso estatístico, N simboliza o número de pontos experimentais e P corresponde ao número de parâmetros ajustados [50]. Os parâmetros das funções de perfil R_p e perfil ponderado R_{wp} são os mais significativos, e para ser considerável aceitável, o R_{wp} deve ser inferior a 10%. No entanto, há outro parâmetro que se dá pela razão entre R_{wp} e R_p , demonstrado na equação 14, conhecido como precisão de ajuste (*Goodness of fit*) representado pela a letra S. Seu valor apresenta boa qualidade quando o mesmo se encontra entre 1 a 1,5.

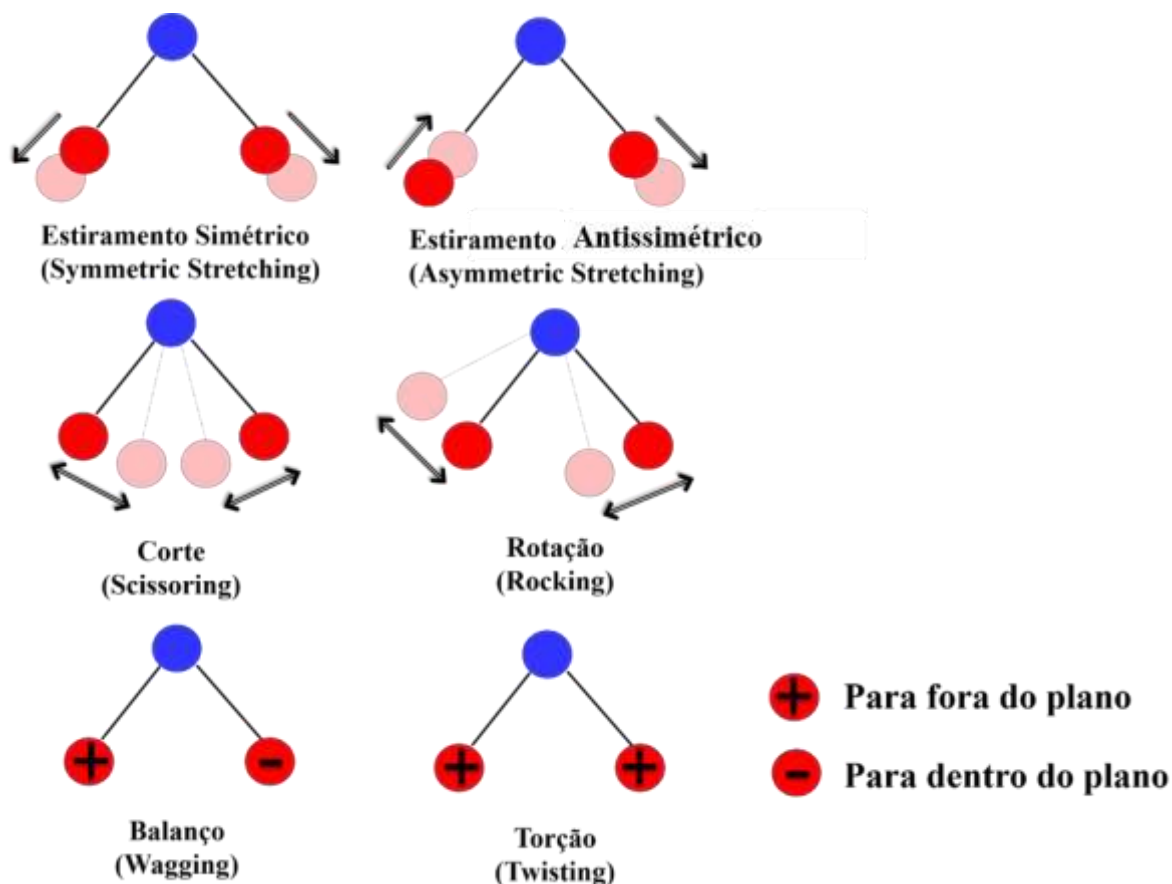
$$S = \frac{R_{wp}}{R_{esp}}, \quad (14)$$

2.6 Vibrações moleculares

No que diz respeito às vibrações moleculares, pode-se utilizar um modelo clássico da molécula em que os núcleos são representados por pontos massivos. As forças internucleares que mantêm as moléculas unidas, são similares às exercidas em molas sem massa que tendem a restaurar ângulos ou comprimentos de ligação a determinados valores de equilíbrio [51][52][53].

Uma molécula com N átomos possui em princípio 3N graus de liberdade. Contudo, cada átomo presente na molécula pode descrever 3 movimentos translacionais associados as três direções espaciais (x,y e z). Além disso, o conjunto dos movimentos atômicos pode originar também rotações sobre o centro de massa da molécula ao longo das três direções espaciais. Assim, no caso de moléculas não lineares devem existir 3N – 6 graus de liberdade vibracionais (3N-5 se for linear). Este número de graus de liberdade vibracionais está diretamente associado à quantidade de modos normais de vibrações independentes [53]. Os principais tipos vibracionais e aspectos geométricos de vibrações em átomos e moléculas não lineares podem ser visto na Figura 10.

Figura 10 - Modos vibracionais para moléculas não lineares



Fonte: Adaptado de Colthup [53]

A Figura 10 servirá de subsídio para a atribuição dos modos normais de vibração presentes nos espectros por espectroscopia no infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR, do inglês: *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) e Raman. Cada modo tem sua simbologia e indica que: em deformações ou dobramentos (*Bending* - δ) as posições atômicas não são alteradas, mas pode ocorrer vibrações dentro e/ou fora do plano, bem como mudança entre os ângulos; estiramento (*Stretching* - ν) são movimentos que podem ocorrer de forma simétrica ou antissimétrica, e refere-se a movimentos de flexão que os átomos realizam quando ligados a um átomo central; balanço (*wagging* - ω); torção (*twisting* - τ); corte ou tesoura (*Scissoring* - s) e rotação (*rocking* - r).

2.7 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

O estudo das propriedades vibracionais pode indicar informações importantes sobre o comportamento das ligações químicas, identificação de um composto, composição de uma

determinada amostra e, servir para confirmar resultados obtidos por meio de caracterizações estruturais, tais como transições de fase [53][54]. Esta análise pode ser feita por diversas técnicas, tais como a Espectroscopia Raman, que será mostrada na próxima seção, e a Espectroscopia no Infravermelho. Esta última, trata-se de espectroscopia de absorção, em que a energia absorvida se encontra na região do infravermelho do espectro.

Para que a radiação no infravermelho seja absorvida pela molécula, se faz necessário que a frequência da radiação incidente seja igual à frequência vibracional molecular. Além disso, a unidade molecular precisa sofrer variações no momento de dipolo durante a sua vibração. O feixe de radiação no infravermelho utilizado em medidas espectroscópicas possui uma faixa de frequência compreendida entre 4000 e 400 cm^{-1} . Esta técnica é bastante útil para a identificação dos grupos funcionais presentes nos compostos. Sendo assim, uma vibração de um determinado grupo em um composto, terá sempre a mesma frequência característica [53]. As atribuições podem ser classificadas e atribuídas de acordo com a Figura 10 da seção anterior.

A espectroscopia no infravermelho não traz informações espectroscópicas de forma direta, entretanto, as intensidades obtidas são convertidas por transformada de Fourier. Desse modo, a Espectroscopia no Infravermelho por Transformado de Fourier (FTIR) é um aprimoramento da técnica espectroscopia no infravermelho. Em vez de variar a frequência infravermelha para coletar dados, se faz uso de feixes eletromagnéticos que geram um padrão de interferência denominado de interferograma. Posteriormente, os dados são convertidos por meio da representação do domínio da frequência, chamada transformada de Fourier. Tendo como vantagem que todos os sinais da fonte de excitação alcançam o detector simultaneamente, tornando possível a obtenção do espectro de uma só vez e, com essa economia de tempo, torna-se possível aumentar o número de varreduras para aumentar a razão do sinal. Deste modo, após a aplicação da função matemática, as informações de todas as frequências são obtidas de forma simultânea, tornando a técnica mais rápida e eficaz [52][53].

2.8 Espectroscopia Raman

As frequências vibracionais e rotacionais das moléculas podem ser estudadas por espectroscopia Raman, bem como por espectroscopia infravermelha, como visto na seção anterior. O efeito Raman baseia-se no espalhamento inelástico de uma radiação monocromática, em que a radiação espalhada possui frequência menor ou maior que a incidente. Este efeito foi formulado teoricamente, em 1923, pelo físico teórico Adolf G.S. Smekal e, posteriormente,

confirmado experimentalmente, em 1928, pelos físicos indianos Chandrasekhara Venkata Raman e Kariamanickam Srinivasa Krishnan, retratados na Figura 11 [55][56][57].

Por outro lado, outros efeitos de espalhamentos de radiação eletromagnética já eram conhecidos, entre eles: o efeito Tyndall, que consiste no espalhamento da radiação por partículas (fumaça ou névoa, por exemplo), e o espalhamento Rayleigh, onde as moléculas dispersam a luz. Esta dispersão pode ser vista como uma colisão elástica entre o fóton incidente e a molécula. Deste modo, uma vez que a energia rotacional e vibracional da molécula é inalterada em uma colisão elástica, a frequência do fóton espalhado é a mesma que a do fóton incidente [55][57].

Figura 11 - (a) Chandrasekhara Venkata Raman. (b) Kariamanickam Srinivasa Krishnan



Fonte: Adaptado de Singh (2002) [55]

Para a realização do experimento utilizaram um espectroscópio de bolso, o olho humano como detector da radiação espalhada e a luz solar como fonte de excitação [56]. A obtenção de resultados era muito lenta devido à baixa intensidade da radiação policromática, assim, afim de estabilizar a frequência para o espalhamento em diferentes moléculas, viu-se a necessidade da utilização de uma fonte de radiação monocromática. Deste modo, um dos principais responsáveis pelo uso da radiação monocromática para o estudo das vibrações moleculares foi

o físico brasileiro Sérgio Pereira da Silva Porto [58]. Nesse sentido, em uma análise Raman, a amostra é irradiada com uma fonte intensa de radiação monocromática, com frequência de radiação muito maior que as frequências vibracionais, mas menor que as frequências eletrônicas.

O efeito Raman pode ser visto como uma colisão inelástica entre a molécula e o fóton incidente, no qual a energia rotacional ou vibracional é alterada por uma quantidade ΔE_m [57][59]. Como resultado da colisão, a energia vibracional ou rotacional da molécula é alterada por uma quantidade ΔE_m . Para que a energia possa ser conservada (princípio da conservação da energia), a energia do fóton disperso $h\nu_e$, deve ser diferente da energia do fóton incidente $h\nu_i$ em uma quantidade igual a ΔE_m , como demonstrado nas equações 15 e 16.

$$h\nu_i - h\nu_e = \Delta E_m = h\nu_m, \quad (15)$$

ou

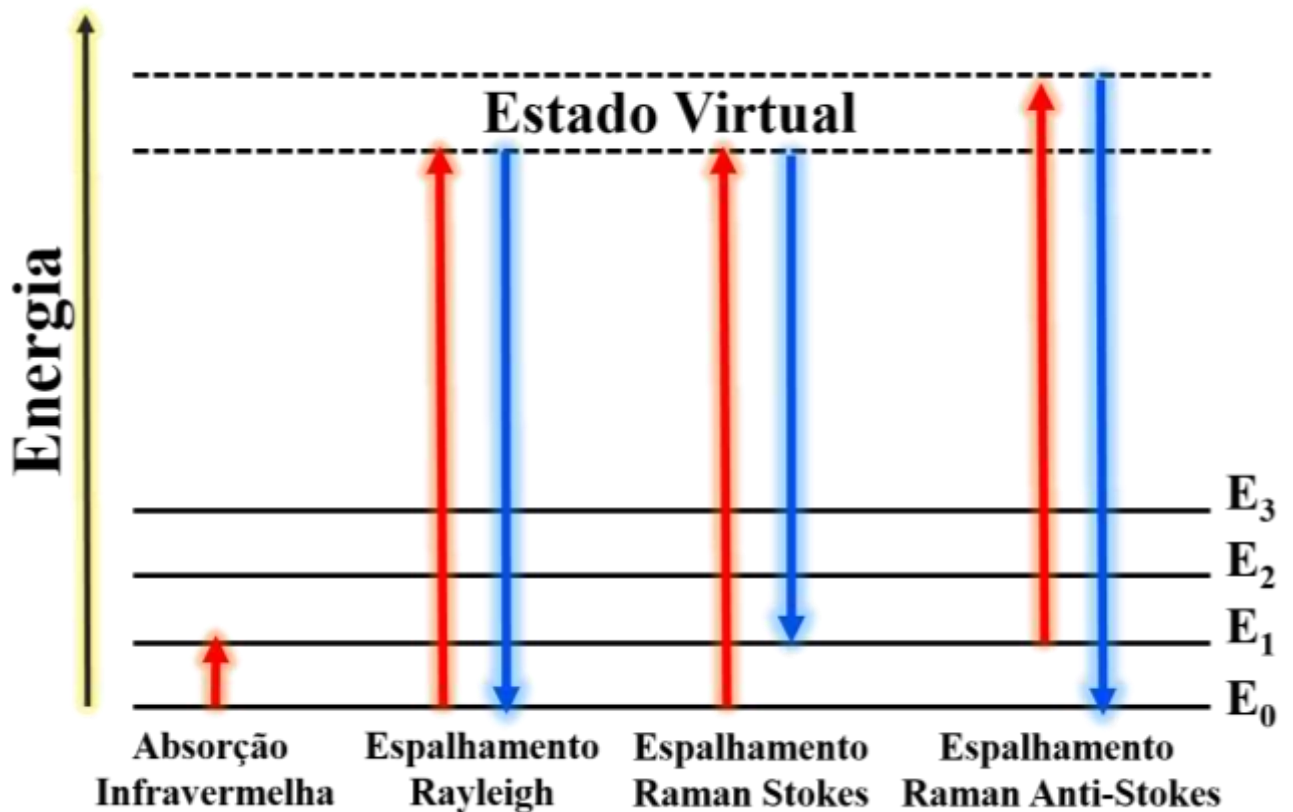
$$\nu_e = \nu_i - \nu_m \text{ quando } \Delta\nu = +1, \quad (16)$$

Na qual: ν_i , ν_e e ν_m equivalem respectivamente a frequência da radiação incidente, da radiação espalhada e da vibração molecular e h é denominado de constante de Planck ($6,63 \times 10^{-34}$ J.s.). No espalhamento Raman pode ocorrer os seguintes fenômenos:

- Espalhamento Raman – Stokes. Ocorre quando a energia da radiação espalhada é menor que a energia da radiação incidida, pois parte da energia do fóton incidente é cedida para a molécula, dado por $h\nu_e = h\nu_i - h\nu_m$. Ou seja, uma molécula que vibra no estado fundamental E_0 ao absorver energia passará para um estado virtual $h\nu_i$, e em seguida perde energia permanecendo em um nível vibracional E_1 acima do estado fundamental E_0 [60];
- Espalhamento Raman – Anti-Stokes. Tem sua ocorrência quando a energia de radiação espalhada é maior que a energia de radiação incidida, pois parte da energia de vibração da molécula é cedida para o fóton espalhado, dado por $h\nu_e = h\nu_i + h\nu_m$. Em outras palavras, uma molécula que se encontrava em um estado vibracional excitado E_1 ao ganhar energia passará para um estado virtual $h\nu_i$, logo após perder energia cai para um estado fundamental E_0 abaixo do excitado [60];
- Espalhamento Rayleigh. Ocorre quando a energia da radiação espalhada é equivalente à energia do fóton incidente $h\nu_e = h\nu_i$ [60].

Estes processos de espalhamentos Raman e Rayleigh estão representados na Figura 12.

Figura 12 - Espalhamento Raman e Rayleigh



Fonte: Adaptado de Singh (2002) [55]

Por uma interpretação clássica, a radiação é uma onda eletromagnética. Deste modo, se uma molécula que se encontra na presença de um campo elétrico de radiação eletromagnética, seus prótons e elétrons sofrerão forças opostas exercidas pelo campo elétrico. Como consequência, a molécula polarizada terá um momento dipolar induzido ocasionado pela presença da força externa e os prótons serão deslocados em relação aos elétrons. Sendo a polarizabilidade α a razão entre o momento dipolar induzido μ e força do campo elétrico E [52][60], como representado na equação 17:

$$\frac{\vec{\mu}}{E} = \alpha \quad \text{ou} \quad \vec{\mu} = \alpha \vec{E}. \quad (17)$$

A polarizabilidade é uma distorção da nuvem eletrônica da molécula devido à presença de uma campo elétrico externo. O campo elétrico E varia com o tempo de acordo com a expressão demonstrada na equação 18 [52].

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu t), \quad (18)$$

onde E_0 é a amplitude do campo, ν frequência da radiação e t é a variável tempo. Sabendo que o momento dipolar é equivalente ao produto $\alpha.E$, a equação 19 torna-se [52].

$$\vec{\mu} = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu t). \quad (19)$$

Algumas rotações e vibrações podem fazer com que a polarizabilidade varie. Portanto, a polarizabilidade é expandida em uma série de Taylor, demonstrada na equação 20.

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\partial\alpha}{\partial Q} Q \dots \quad (20)$$

onde α_0 é a polarizabilidade na condição de equilíbrio, $\partial\alpha/\partial Q$ representa a taxa de polarizabilidade e Q uma coordenada normal para moléculas diatômicas. No entanto, Q pode variar periodicamente, como demonstrada na Equação 21. Assim, a polarizabilidade é obtida de acordo com as Equações 22 [52].

$$Q = Q_0 \cos(2\pi\nu_v t), \quad (21)$$

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\partial\alpha}{\partial Q} Q_0 \cos(2\pi\nu_v t). \quad (22)$$

Ao substituir os valores expressos na Eq. 22 para o momento dipolar exposto na Eq. 19, este momento pode ser reescrito da seguinte forma, demonstrado nas Equações 23 e 24 respectivamente [52][60].

$$\mu = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu t + \frac{\partial\alpha}{\partial Q} Q_0 E_0 \cos(2\pi\nu t) \cos(2\pi\nu_v t), \quad (23)$$

$$\mu = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu t + \frac{\partial\alpha}{\partial Q} \frac{Q_0 E_0}{2} \{ \cos[2\pi(\nu + \nu_v)t] + \cos[2\pi(\nu - \nu_v)t] \}. \quad (24)$$

A partir destas equações, o momento dipolar induzido μ varia de acordo com as frequências ν , $\nu - \nu_v$ e $\nu + \nu_v$ e, portanto, pode dar origem aos fenômenos de espalhamento Raman e Rayleigh visto anteriormente.

2.9 Análises Térmicas (TG – DTA, DSC)

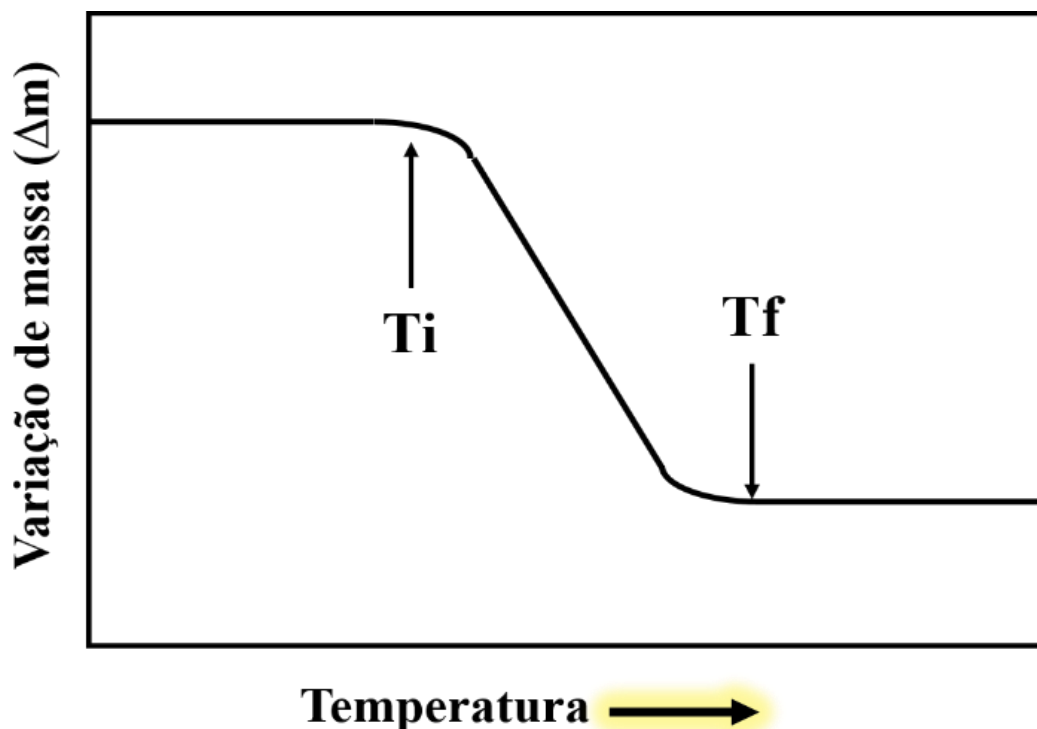
A análise térmica pode ser definida como um conjunto de técnicas que permite medir as mudanças de uma propriedade química ou física de uma dada substância em função da temperatura ou do tempo, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura [61]. Nesta seção será fundamentada as técnicas referentes ao estudo das caracterizações térmicas presentes neste trabalho.

2.9.1 Termogravimetria (TG)

A termogravimetria ou análise termogravimétrica baseia-se no estudo da variação da massa em uma amostra, resultante de uma transformação química ou física em função do tempo ou da temperatura. Ou seja, pode ser definida como um processo contínuo que mede a variação da massa de uma substância como uma função da temperatura ou tempo [62][63].

Os resultados de variação de massa *versus* temperatura são conhecidos como curva de análise termogravimétrica. Estas curvas demonstram informações acerca a estabilidade térmica e a composição do material ou composto intermediário, e são representadas na Figura 13 a seguir.

Figura 13 - Curva termogravimétrica TG.



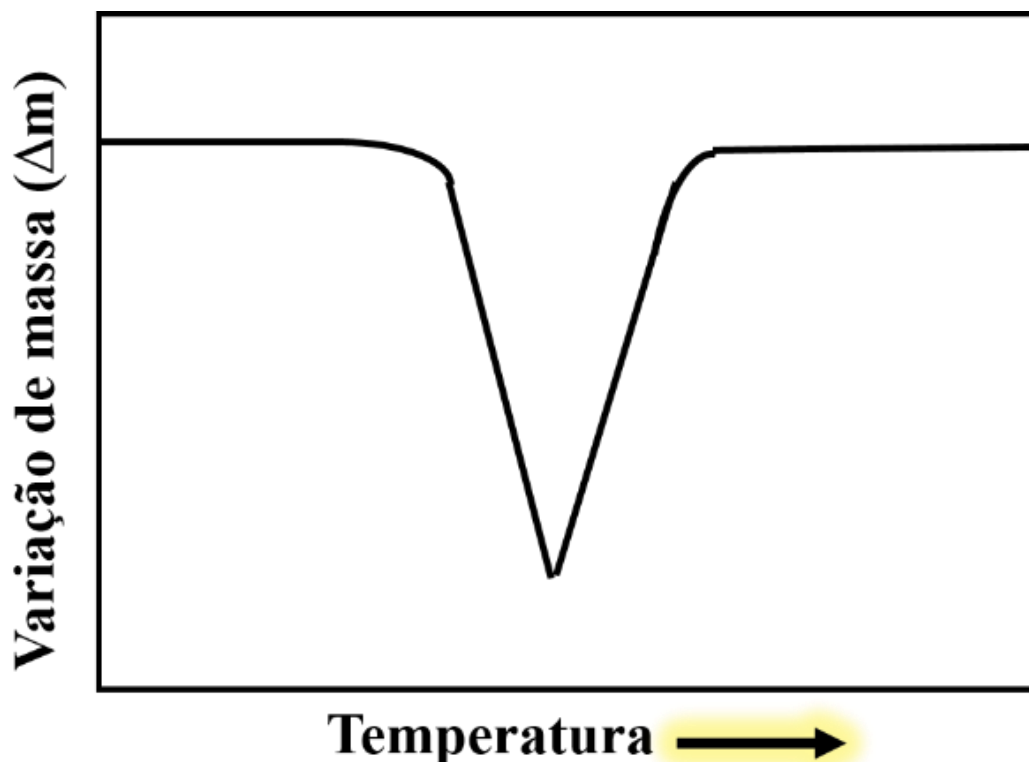
Fonte: Adaptado de Ionashiro (2014).

Na figura acima, a perda de massa é caracterizada por duas temperaturas: a temperatura de decomposição inicial T_i e final T_f . O intervalo de reação se dá pela diferença entre $T_f - T_i$. Quanto menor for este intervalo, mais estável tende a ser o material. Deste modo, a estabilidade térmica se dá pela capacidade de uma amostra de manter suas propriedades iniciais durante o processo térmico [62].

Alguns fatores podem influenciar os eventos durante o processo térmico, por exemplo: razão de aquecimento (em aquecimento baixo, a extensão de decomposição tende a ser maior); atmosfera do forno (o gás pode ser inerte ou não); calor de reação; geometria do forno e do amostrador; condutividade térmica; composição da amostra e o registro [63].

Com o intuito de se obter uma melhor visualização das curvas TG, foram desenvolvidos instrumentos capazes de registrarem a derivada das curvas de TG, denominada termogravimetria derivada DTG, obtidas a partir da variação da massa em relação ao tempo dm/dt . Deste modo, as curvas DTG auxiliam a esclarecer os passos e na visualização, isto, faz com que os eventos térmicos observados como “degraus” nas curvas TG sejam visualizados como picos nas curvas DTG [62], como ilustrado na Figura 14.

Figura 14 - Curva termogravimétrica derivada DTG.



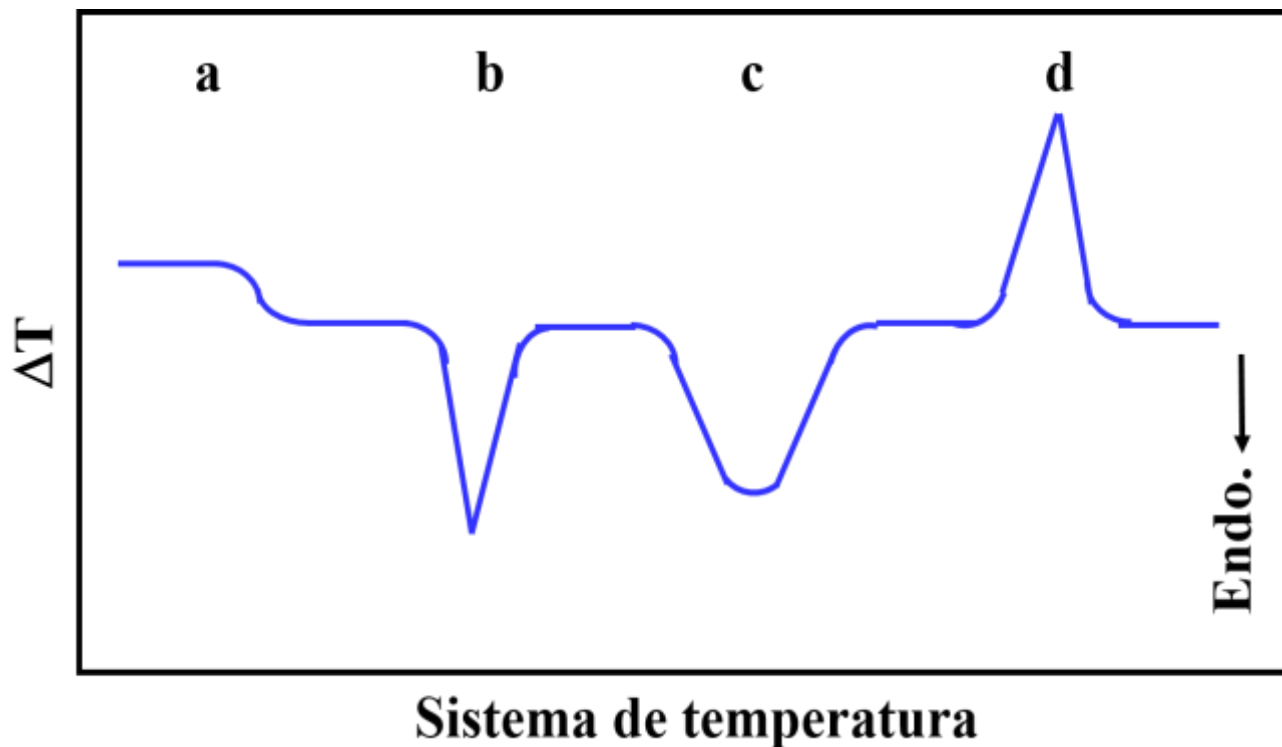
Fonte: Adaptado de Ionashiro (2014)[62]

2.9.2 Análise térmica diferencial (DTA)

Trata-se de uma técnica térmica que se mede a diferença de temperatura entre uma substância de referência (inerte) e a amostra, quando ambas são submetidas a um controle de temperatura, resfriamento ou aquecimento. Quando a amostra é submetida a esta técnica, mudanças de temperatura são causadas pelas reações entálpicas. Deste modo, nas curvas DTA podem surgir eventos exotérmicos e endotérmicos, no qual picos voltados para cima representam eventos exotérmicos e picos voltados para baixo demonstram picos endotérmicos [62][63].

Variações físicas e/ou químicas, como ilustrado na Figura 15, são detectadas pelo método diferencial devido às mudanças de temperatura controlada seja fusão, oxidação, decomposição, transição de fase, reações de redução e outras reações químicas. Geralmente, transições de fase produzem efeitos endotérmicos, enquanto que oxidação produz efeitos exotérmicos [62].

Figura 15 - Curva obtida pela técnica DTA



. Fonte: Adaptado de Ionashiro (2014)[62]

Na figura acima, quatro tipos de transições são apresentadas: (a) transições com mudança horizontal na linha de base; (b) pico endotérmico referente a fusão; (c) pico endotérmico devido a reações de decomposição e (d) pico exotérmico decorrente a cristalização.

2.9.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial DSC é uma técnica derivada da DTA, na qual o fluxo de calor e a temperatura são associados com as transições dos materiais em função da temperatura e do tempo. Assim como a DTA, a DSC possui uma substância como referência, a variação da entalpia do sistema fornece informações qualitativas e quantitativas sobre mudanças química e física que envolvem processos exotérmicos e endotérmicos. As técnicas são similares, porém com diferentes nomenclaturas (fluxo de calor e diferença de temperatura) no eixo das ordenadas [63]

Em conformidade as demais análises, os picos crescentes presentes nas curvas DSC representam um aumento da entalpia, referindo-se a um evento endotérmico, enquanto os picos presentes no sentido oposto, um pico exotérmico. As mudanças de inclinação da linha de base denotam transições de fase de segunda ordem, tais como a transição vítrea T_g [62][63].

3 METODOLOGIA

Nesta seção será apresentada a metodologia empregada para a síntese do sal de Malonato de L-fenilalanina *L-fenilalaninium* (MAFF), assim como os procedimentos experimentais utilizados para a caracterização das suas propriedades estruturais e vibracionais. Além disso, especificamos os equipamentos utilizados nas análises térmicas e os pacotes computacionais utilizados nas simulações das propriedades eletrônicas e vibracionais. A síntese e caracterização da amostra foram realizadas na Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais (UPCM) localizado na Universidade Federal do Maranhão (UFMA) em parceria com a Universidade Federal do Pará (UFPA). Os cálculos computacionais foram realizados no Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho de São Paulo (CENAPAD – SP).

3.1 Síntese do sal de Malonato de L-fenilalanina *L-fenilalaninium* (MAFF)

O sal MAFF foi sintetizado através da técnica de evaporação lenta do solvente. Foram preparadas soluções com a adição de água deionizada como solvente, com temperatura média de 40 °C e agitação de 300 RPM até a dissolução completa dos reagentes. Em seguida, depois de 3 horas de mistura, a solução passou por um lento processo de resfriamento até a temperatura ambiente (25 °C). Após o período de solubilização ocorreu a filtração da solução e a medição do pH utilizando o pHmetro HI 2221 (*pH/ORP Meter*) da *Hanna Instruments* devidamente calibrado. O valor medido do pH logo após a solubilização da solução composta por ácido malônico e L-fenilalanina foi de 2,61. Posteriormente, a solução passou por um processo de filtração com a finalidade de se tirar impureza contida na mesma. Durante o processo de crescimento, o Becker que contém a solução foi levado para uma sala de crescimento cuja temperatura ambiente fica em torno de 25°C. Foram produzidos de 4 a 6 furos no filme plástico que envolve o Becker para que a evaporação do solvente ocorra lentamente. Isso possibilita melhoria na qualidade dos cristais. Os cristais foram obtidos após um período de 20 dias.

3.2 Caracterização do Cristal

3.2.1 Difração de raios-X

Para confirmar a obtenção do material utilizado no estudo, as amostras foram submetidas à técnica de difração de raios-X, no qual o cristal foi pulverizado em almofariz de ágata e colocados em um porta-amostra de vidro. Os sais de malonato de L-fenilalanina *L-fenilalaninium* (MAFF) obtidos tiveram estruturas cristalinas analisadas com o uso do difratômetro modelo *Empyrean* da *PANalitical* (30mA e 40kV) operando na geometria Bragg-Bretano com passo angular $0,02^\circ$ a cada 2 segundos; no valor de 2θ intervalo de 5° a 40° com radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) mostrado na Figura 16.

Figura 16 - Difratômetro modelo *Empyrean* da *PANalitical*



Fonte: Aatoria própria

Os dados obtidos com a difração de raios-X nos cristais serviram para o refinamento das estruturas cristalinas por meio do método de Rietveld, utilizando o *software General Structure Analysis System* (GSAS) [64]. A medida foi realizada no Laboratório de Difração de Raios-X da UPCM.

3.2.2 Refinamento (método Rietveld)

Este método é utilizado na caracterização do material em forma de pó, fazendo uso de parâmetros de rede cristalina que estão estabelecidos na literatura. Consiste em uma

aproximação da estrutura cristalina descrita pelo difratograma experimental com relação ao difratograma calculado a partir de equações e parâmetros estatísticos apresentados na seção 2.5, possibilitam a descrição do padrão de difração interatômica do cristal obtido [65].

3.2.3 Espectroscopia Raman

Para o estudo das vibrações moleculares através de espalhamento Raman ambiente foi utilizado um espectrômetro triplo modelo Trivista 557 da marca *Princeton Instruments*, apresentado na Figura 17. O espectrômetro possui um laser de comprimento de onda de 632,8nm (laser de íons hélio-neônico), que incide no cristal pulverizado. Dessa forma, a amostra em pó ficará dentro de um recipiente de vidro cilíndrico, de forma a conseguir uma focalização do feixe mais favorável ao espalhamento Raman.

Figura 17 - Espectrômetro triplo Trivista 557 da Princeton Instruments



Fonte: Autoria própria

O espectrômetro possui um dispositivo de carga acoplada (*Charge-Coupled Device - CCD*) resfriado termoeletricamente pelo efeito Peltier. As medidas foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Raman LER da UPCM.

3.2.4 Espectroscopia Raman em função da temperatura

As medidas Raman em função da temperatura foram realizadas com o uso do espectrômetro citado anteriormente, Figura 17, ao qual foi associado um controlador de temperatura da *Lakeshore* Modelo 335 a um forno de alumínio que sofre aquecimento por

resistência cerâmica e possui sensor de temperatura baseado no efeito da termoresistência (termo resistor Pt-100). Ambos ilustrados na Figura 18 abaixo.

Figura 18 - Mini forno de alumínio e controlador de temperatura Lakeshore Modelo 335



Fonte: Autoria própria

3.2.5 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

Para realização das medidas em Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier FTIR utilizou-se o espectrômetro Vertex 70v da *Bruker*, demonstrado na Figura 19. O sal MAFF foi pulverizado e prensado (com aplicação de 8 toneladas durante 30 segundos sobre a amostra), na relação de 0,02 mg do material cristalino pulverizado e 198 mg de Brometo de Potássio – KBr. A obtenção dos espectros ocorreu em 15 ciclos (*scans*). A resolução espectral do equipamento é de 4 cm^{-1} e o intervalo espectral analisado foi compreendido de 4000 a 400 cm^{-1} na região do infravermelho médio. A medida foi realizada no laboratório de Espectroscopia Óptica e Fototérmica LEOF da UPCM.

Figura 19 - Espectrômetro Vertex 70v da Bruker



Fonte: Autoria própria

3.2.6 Análises Térmicas TG/DTA e DSC

Foram analisadas as mudanças de massa na amostra em função da temperatura através de uma programação controlada por meio da técnica de termogravimetria (TG), e também, analisado a variação de temperatura (ΔT), comparada a uma referência, por meio da análise térmica diferencial (DTA). As medidas de TG e DTA são realizadas de forma simultânea em um analisador termogravimétrico *Shimadzu DTG-60*, exibido na Figura 20, em cadinho de α -alumina aberto, sob atmosfera de nitrogênio (100 mL/min), numa faixa de 20 a 900 °C e razão de aquecimento 10 °C/min.

Figura 20 - Analisador térmico DTG-60 da Shimadzu Instruments



Fonte: Autoria própria.

A análise térmica DSC foi realizada com parâmetros instrumentais (cadinho, fluxo de gás, atmosfera e razão de aquecimento) equivalentes aos utilizados nas análises TG-DTA. Contudo, a medida foi realizada em um analisador térmico *Shimadzu* DSC-60, retratada na Figura 21. Para o cristal MAFF utilizou-se uma massa de 2 mg, cadinho de Alumínio fechado com furo e uma faixa de temperatura de 25 a 200 °C. Ambas as análises TG/DTA e DSC foram realizadas no Laboratório de Análise Térmicas LAT da UPCM.

Figura 21 - Analisador térmico DSC-60 da Shimadzu Instruments.



Fonte: Autoria própria.

3.3 Modelagem Computacional

Utilizamos o programa Marvin Sketch [66], que permite analisar os valores de pK_a com base na fórmula estrutural de cada molécula, para simular os estados de protonação dos constituintes do MAFF. Os cálculos das propriedades eletrônicas, ópticas e vibracionais para o sal MAFF foram baseados na teoria do funcional densidade (DFT, do inglês: *Density Functional Theory*) [67]. A modelagem molecular envolvendo apenas a unidade assimétrica do sistema cristalino foi realizada através do programa ORCA [68,69], enquanto a simulação do sistema periódico foi realizada com o pacote de onda plana QUANTUM-ESPRESSO [70].

As coordenadas atômicas iniciais da molécula de ácido malônico e das duas L-fenilalanina (forma *zwitterionica* e catiônica) foram retiradas dos dados de difração de raios-X [16]. As otimizações de geometria foram realizadas para o funcional de troca e correlação B3LYP [71],

incluindo correções de dispersão D3 [72]. Além disso, realizamos os cálculos tanto em fase gás quanto utilizando o modelo de polarização contínua para simular a constante dielétrica do sistema em meio aquoso [73]. Utilizamos o conjunto de base 6-31++G(d,p) [74] para representar os orbitais externos dos átomos C, O, N e H. As propriedades ópticas foram investigadas por meio da teoria do funcional densidade dependente do tempo (TDDFT, do inglês: *Time Dependent Density Functional Theory*) [75].

As propriedades eletrônicas e vibracionais dos sistema periódico (célula unitária) foram calculadas por meio da aproximação da densidade local (LDA, do inglês: *Local Density Approximation*) desenvolvida por Perdew-Zunger [76] para descrever o potencial de troca e correlação e consideramos um grid Monkhorst-Pack [77] de $2 \times 3 \times 2$ ao longo da zona de Brillouin. A estrutura monoclinica MAFF foi completamente relaxada, incluindo os parâmetros de rede, até que as forças interatômicas atingissem um limiar de 10^{-4} Ry/Bohr e a tensão sobre a célula fosse inferior a 0,01 Kbar.

Os modos normais de vibração foram calculados para a unidade assimétrica e para o sistema periódico utilizando o mesmo nível de teoria previamente discutidos para os respectivos processos de minimização de energia. Em particular, as intensidades I das bandas Raman foram obtidas por meio da equação abaixo:

$$I_i^R = \frac{f(v_0 - v_i)^4 \cdot S_i}{v_i [1 - \exp(-hc v_i / kT)]} \quad (25)$$

onde v_0 é o número de onda do laser em cm^{-1} , v_i é o número de onda vibracional correspondente ao i th modo normal, S_i é a atividade Raman (calculada via DFT) do modo normal v_i , e f é um fator de normalização para todas as bands (10^{-13}). h , k , c e T correspondem as constantes de Plank, Boltzmann, velocidade da luz e o valor de temperatura em Kelvin, respectivamente. Os espectros simulados foram plotados com uma função Lorentziana com largura a meia altura de 10 cm^{-1} .

Utilizamos o software VEDA 4 (*Vibrational Energy Distribution Analysis*) para as atribuições dos modos normais de vibração calculados em fase gás e PCM, utilizando como base a análise de distribuição da energia potencial (PED, do inglês: *potential energy distribution*) [78,79]. Além disso, consideramos apenas contribuições PED maiores ou iguais a 10% para cada modo normal de vibração. A análise vibracional se encontra em conformidade com a nomenclatura de átomos demonstrado na Figura 27.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

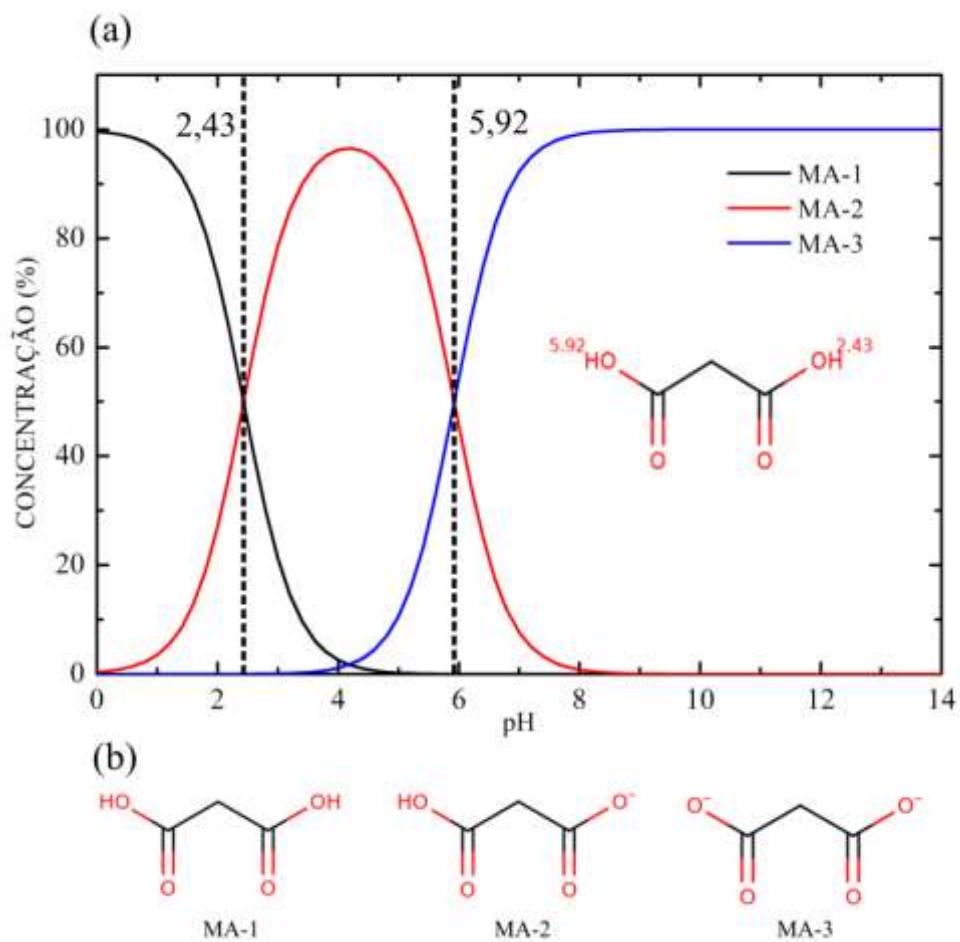
Neste capítulo será realizada a apresentação e discussão dos resultados obtidos a partir da síntese e da caracterização do sal MAFF (2:1).

4.1 Obtenção do sal de Malonato de L-fenilalanina *L-fenilalaninium*

A molécula de ácido malônico ($C_3O_4H_4$) apresenta dois hidrogênios ionizáveis associados aos grupos carboxílicos que compõem a estrutura, implicando na formação de três estruturas moleculares com diferentes estados de protonação. De maneira semelhante, a molécula fenilalanina ($C_9NO_2H_{11}$) também apresenta dois hidrogênios ionizáveis associados ao seu grupo amina e grupo carboxila, resultando também em três possíveis estados de protonação. Assim, no intuito de investigarmos o processo de formação do sal MAFF e auxiliar o na compreensão das suas propriedades vibracionais e eletrônicas foi realizado um estudo inicial dos possíveis estados de protonação em função do pH dos constituintes. Esse estudo foi realizado através do software Marvin Sketch [80], que permite analisar os valores de pK_a com base na fórmula estrutural de cada molécula. As fórmulas estruturais neutras do ácido malônico e do aminoácido fenilalanina foram usadas como modelos iniciais para o cálculo dos valores de pK_a , que representa a constante de ionização no equilíbrio entre as formas protonadas e desprotonadas.

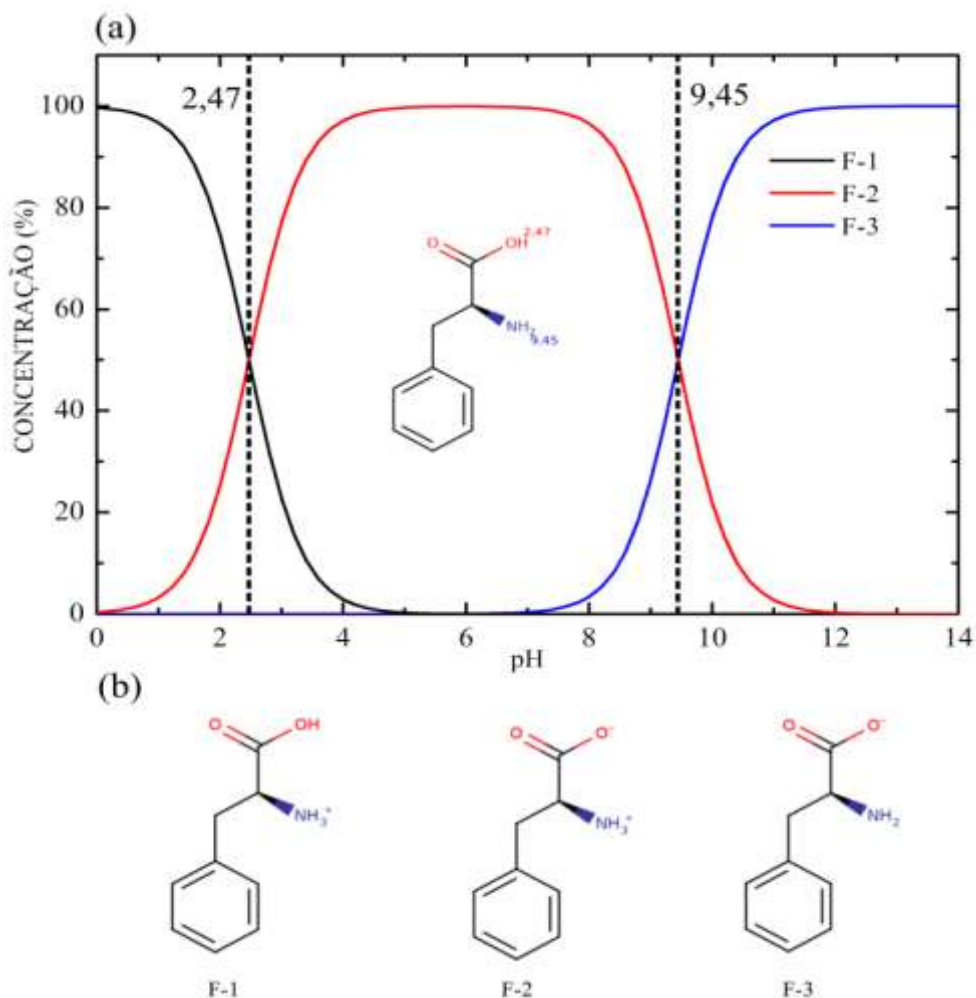
Os estados de protonação obtidos para cada componente molecular são apresentados nas Figuras 22(a) e 22(b). Os valores associados ao pK_a em vermelho expressam a constante de ionização ácida entre o ácido neutro e a base conjugada, enquanto os valores em azul expressam a constante de ionização ácida entre a base neutra e seu ácido conjugado. Na Figura 22(a) são apresentadas as curvas associadas às concentrações dos estados de protonação do ácido malônico (MA). Uma vez que para obtenção do sal MAFF a molécula MA deve apresentar carga -1, o pH da solução utilizada para obtenção do material deve estar no estado MA-2, identificado na Figura 22(b). Enquanto isso, a fenilalanina (F) deve apresentar concentrações associadas aos estados de protonação F-1 e F-2, como mostrado na Figura 23(b). Na Figura 23(a), percebemos que o estado F-1 (catiônico) apresenta altas concentrações para valores de pH inferiores a 1,13. Pelo gráfico altas concentrações do estado F-2 (zwitteriônico) são encontradas no intervalo de pH entre 3,45 e 8,24. Assim, concentrações intermediárias (40 - 60 %) dos estados F-1, F-2 e MA-2 devem estar presentes em uma solução preparada com pH na faixa entre 2,24 e 2,65.

Figura 22 - (a) Curvas de concentração do ácido malônico versus pH para os três estados de protonação com os respectivos valores de pKa ; (b) fórmula estrutural dos três estados de protonação.



Fonte – Autoria própria

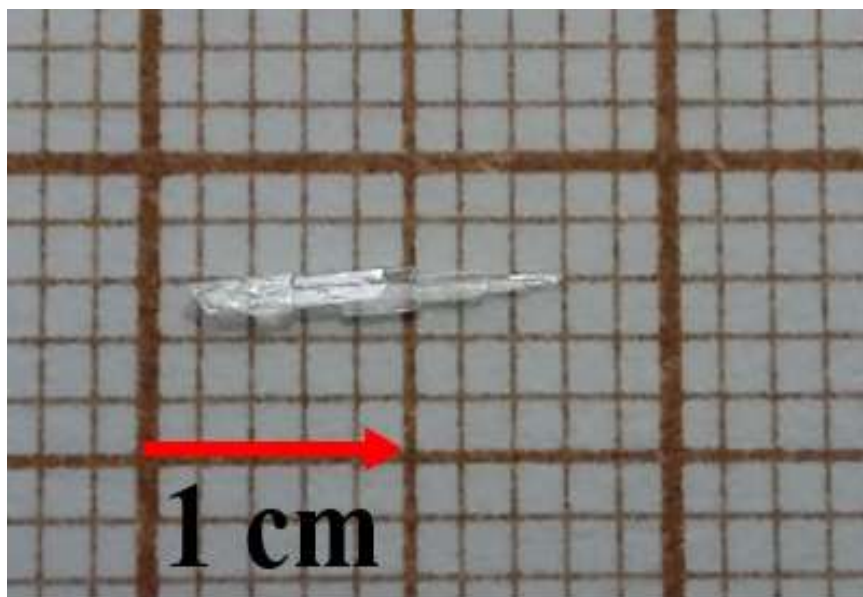
Figura 23 - (a) Curvas de concentração do aminoácido fenilalanina versus pH para os três estados de protonação com os respectivos valores de pKa ; (b) formula estrutural dos três estados de protonação.



Fonte: Autoria própria

Do ponto de vista experimental, o cristal foi obtido a partir de uma solução composta por ácido malônico e L-fenilalanina com razão molar de (2:1) com pH de 2,61, estando de acordo com a faixa do pH calculada anteriormente. Este resultado indica, portanto, que o sal obtido em nossos experimentos apresenta os mesmos estados de protonação do material depositado [16][17]. Além disso, é importante notar que a correta descrição e adequação do pH da solução favoreceu a formação dos componentes iônicos e a consequente interação química para formação do sal, como descrito na Seção 2.3. O sal obtido pela técnica de evaporação lenta do solvente (ver seção 3.1) apresentou um formato de agulhas, como pode ser visto na Figura 24.

Figura 24 - sal MAFF



Fonte: Autoria própria

Para o aminoácido L-fenilalanina o valor do pK_a (COOH^-) é 9,31 e do pK_a (NH_3^+) é 2,2, e para o ácido malônico os valores do pK_a são, 2,8 e 5,7 respectivamente [1]. Na formação do sal orgânico MAFF, há a presença de duas moléculas de L-fenilalanina (na forma zwitteriônica e outra na forma de cátion) e o ácido malônico na forma aniônica, como descrito por Prakash [17].

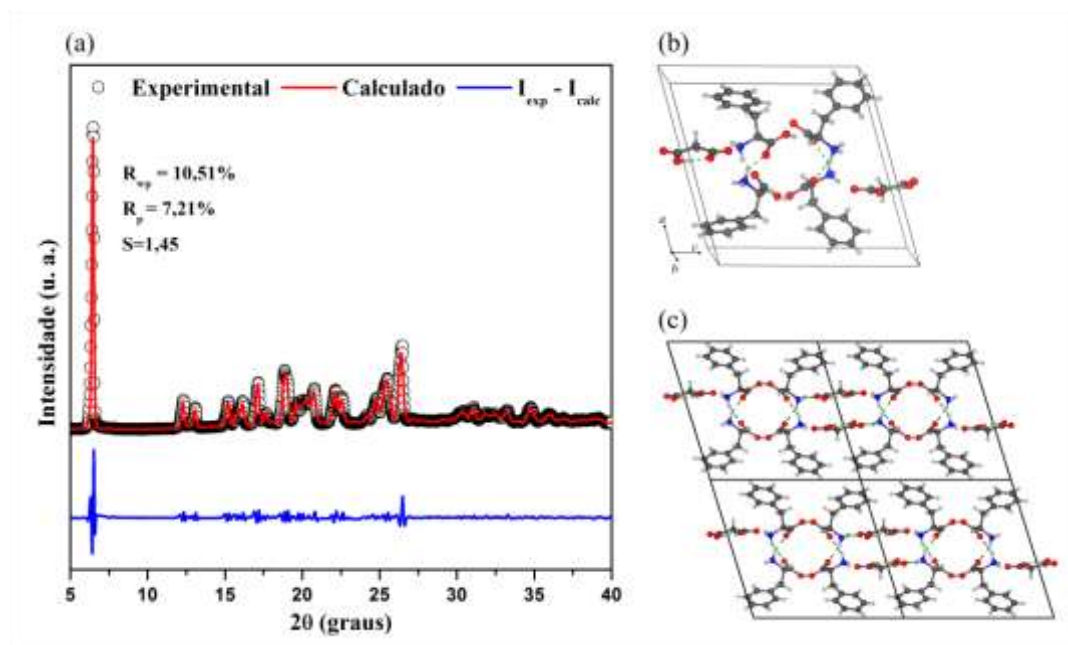
4.2 Caracterização do sal malonato de L-fenilalanina *L-fenilalaninium*

Com o intuito de analisar as propriedades térmicas e vibracionais do sal malonato de L-fenilalanina *L-fenilalaninium*, se fez necessário a confirmação da obtenção do mesmo. A partir da análise do padrão de Difração de Raios-X e a utilização do método de Rietveld.

4.2.1 Difração de Raios-X e Refinamento pelo método Rietveld

A estrutura do sal foi avaliada através de medidas de difração de raios-X, e os dados obtidos foram refinados pelo método de Rietveld, onde se comparou o padrão de difração experimental com o teórico obtido no banco de dados cristalográficos e descrito por Alagar e Prakash [16][17]. Os valores do R perfil ponderado – R_{wp} (*weighted profile R-factor*), $R_{\text{perfil}}-R_p$ (*profile R-factor*) e do *goodness-of-fit* (S), bem como uma comparação visual entre as intensidades observadas ($I_{\text{obs.}}$) e calculadas ($I_{\text{cal.}}$) estão retratados na Figura 25(a).

Figura 25 - (a) Difratoograma de raios-X refinado pelo método de Rietveld para o sal de MAFF, (b) Célula unitária monoclinica do sal MAFF e (c) supercélula 2x1x2 do sal MAFF ao longo do plano *ac*.



Fonte: Autoria própria

Os valores obtidos para R_{wp} e R_p ficaram em torno de 10 e 7 %, respectivamente. Enquanto isso, o valor S ficou em torno de 1,45. Estes resultados indicam que uma boa concordância entre o difratograma medido e simulado [49]. O sal MAFF cristalizou em um sistema monoclinico com grupo espacial $P2_1$, contendo duas moléculas por célula unitária, e com os seguintes parâmetros de rede, $a= 14.08 \text{ \AA}$, $b= 5.53 \text{ \AA}$, $c= 14.65 \text{ \AA}$, $\beta= 107.39^\circ$ e volume de 1089.5 \AA^3 , como pode ser visto na Figura 27 (b). A Figura 27 (c) apresenta uma supercélula 2x1x2 do sal MAFF ao longo do plano *ac*. O sistema apresenta ligações de hidrogênio intercaladas entre as duas moléculas de L-fenilalanina (zwiterionica e catiônica), acompanhadas de pontes de hidrogênio com o ion malônico que resultam em um cadeias duplas infinitas ao longo do eixo *c*. Além disso, podemos observar a presença das cadeias laterais fenil que separam essas cadeias duplas e delimitam o sistema cristalino em regiões hidrofóbicas e hidrofílicas (delimitadas pelos grupos carboxílicos e amins). É importante notar que a estabilidade cristalina do sal MAFF resulta das diversas pontes de hidrogênio presentes no ambiente cristalino e devido as interações de empilhamento que correm entre as cadeias laterais

das moléculas de L-fenilalanina. Os parâmetros de rede refinados estão em boa concordância com os valores reportados na literatura [16], como pode ser visto na Tabela 2.

Tabela 2 - Dados cristalográficos

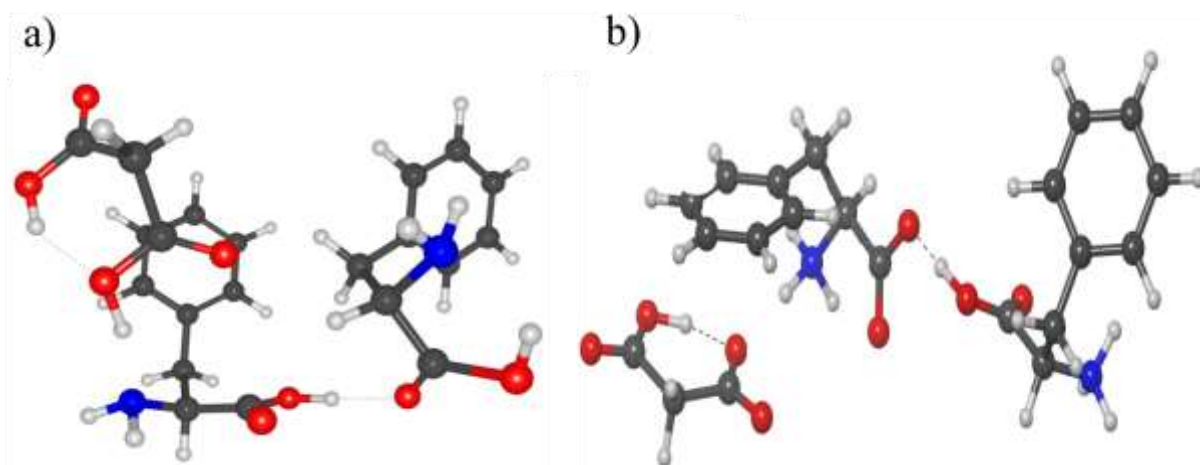
Dados Cristalográficos	Experimental	Literatura
Sistema Cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo Espacial	P21	P21
Parâmetros de Rede	$a = 14,08 \text{ \AA}$	$a = 14,03 \text{ \AA}$
	$b = 5,53 \text{ \AA}$	$b = 5,508 \text{ \AA}$
	$c = 14,65 \text{ \AA}$	$c = 14,60 \text{ \AA}$
Ângulo	$\beta = 107,3^\circ$	$\beta = 107,4^\circ$
Volume	$1089,5 \text{ \AA}^3$	$1076,7 \text{ \AA}^3$

Fonte: Autoria própria

4.3 Propriedades estruturais e eletrônicas do MAFF

Nesta seção, investigamos as propriedades estruturais experimentais e calculadas (B3LYP/fase gás, B3LYP/PCM) do sal MAFF. As Figuras 26(a) e 26(b) ilustram os acoplamentos moleculares obtidos após a otimização das moléculas na fase gás e com modelo de polarização contínua (PCM) respectivamente. É importante ressaltar que para a estrutura molecular otimizada de maneira isolada Figura 26(a), não foi empregado um modelo de polarização contínua, apresentando desequilíbrio nas cargas de cada molécula.

Figura 26 - Estruturas otimizadas da molécula do malonato de L-fenilalanina L-fenilalanium (1:2) obtidas no cálculo em (a) fase gás e (b) PCM.

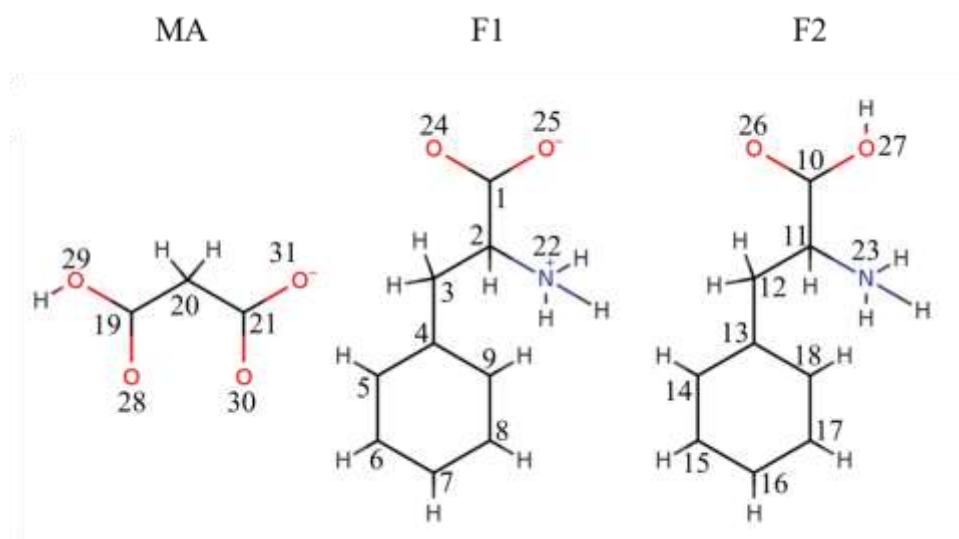


Fonte: Autoria própria

4.3.1 Comprimentos de ligação e ângulos

A análise estrutural desta subseção se encontra em conformidade com o esquema de nomenclatura da Figura 27. A Tabela 3 apresenta os comprimentos de ligação calculados e obtidos experimentalmente por difração de raios-X por Alagar [16]. As estruturas moleculares otimizadas apresentaram comprimentos de ligações ligeiramente superiores aos medidos experimentalmente.

Figura 27 - Nomenclatura de átomos da estrutura molecular MAFF (1:2)



Fonte: Autoria própria.

Observa-se que os valores dos comprimentos de ligação obtidos para a molécula em fase gás, molécula isolada, sem modelo de solvatação e com modelo de solvatação implícita (B3LYP/gás e B3LYP/PCM) em geral são maiores comparados aos comprimentos de ligação experimentais da célula unitária. A maior variação ocorre no grupo carboxílico do ácido malônico (C19-O29) com alongamentos em torno de 4,7 e 3,13 % nos modelos em fase gás e PCM, respectivamente. De maneira semelhante, observamos um comprimento de ligação C21-O31 maior (~3 %) no modelo em fase gás quando comparado ao resultado experimental. Isto ocorre, porque no modelo em fase gás notamos uma desprotonação do grupo N2H3 da molécula F1 e consequente protonação do átomo O31 do ácido malônico. Porém, este efeito não corre com PCM e esse comprimento de ligação apresenta praticamente o mesmo valor que aquele catalogado experimentalmente (~ 1,29 Å). Um efeito semelhante é observado no grupo carboxílico da molécula F1. A ligação C1-O24 apresenta valor de 1,28 Å de acordo com os dados de difração. No modelo PCM obtivemos um resultado semelhante, enquanto no modelo fase gás esse comprimento de ligação vai para 1,32 Å, um alongamento em torno de 3 %. Neste caso, notamos que no modelo em fase gás o átomo O24 recebe o hidrogênio do átomo O26 da molécula F2. Curiosamente, o comprimento de ligação C1-O25 da molécula F1 em fase gás não foi fortemente alterado, com variações em torno de 0,83 %.

Tabela 3 - Comprimentos de ligação medidos experimentalmente e calculados com funcional B3LYP (fase gás e PCM) para o sistema MAFF.

Ligação	XRD (Å)	B3LYP/GAS (Å)	B3LYP/PCM (Å)
O25-C1	1,21	1,22	1,24
O24-C1	1,28	1,32	1,28
N22-C2	1,48	1,47	1,49
O27-C10	1,22	1,32	1,23
O26-C10	1,27	1,22	1,29
O26-H	0,91	1,00	1,11
N23-C11	1,48	1,47	1,50
O29-C19	1,28	1,34	1,32
O29-H	1,04	0,98	1,03
O28-C19	1,20	1,20	1,22
O30-C21	1,21	1,21	1,24
O31-C21	1,29	1,33	1,29
C19-C20	1,50	1,53	1,52
C1-C2	1,51	1,52	1,53
C2-C3	1,52	1,54	1,53
C3-C4	1,50	1,51	1,51
C10-C11	1,51	1,53	1,53
C11-C12	1,52	1,54	1,54

C12-C13	1,50	1,51	1,51
C12-H	0,97	1,09	1,09
C12-H	0,97	1,09	1,09
C20-C21	1,49	1,52	1,53
C20-H	1,01	1,08	1,09
C20-H	0,95	1,09	1,09
C4-C5	1,37	1,40	1,40
C4-C9	1,38	1,40	1,40
C13-C14	1,37	1,40	1,40
C13-C18	1,38	1,40	1,40
N22-H	0,89	1,01	1,05
N22-H	0,89	1,02	1,02
N22-H	0,89	-	1,02
N23-H	0,89	1,01	1,02
N23-H	0,89	1,01	1,02
N23-H	0,89	-	1,02

Fonte: Autoria própria.

Na Tabela 4 são apresentados os ângulos de ligação experimentais e calculados com B3LYP/gás e B3LYP/PCM. De maneira geral, observamos leves alterações nos ângulos de ligação envolvendo os átomos de carbono no modelo PCM. Porém, podemos destacar a variação na posição da cadeia lateral da molécula F2, com uma redução angular em torno de -1,7 %. No modelo em fase gás, essas variações são maiores em todas as porções moleculares. Por exemplo, a posição relativa do grupo carboxíla com a cadeia lateral da molécula F2 pode ser estimada pelo ângulo C10-C11-C12. No modelo em fase gás, esse ângulo fica em torno de 116 °, algo em torno de 2,20 % acima do valor experimental (114°). De maneira semelhante o ângulo C3-C3-N22 também apresenta um aumento em fase gás (~ 2,7%) quando comparado ao correspondente experimental.

Tabela 4 - Ângulos de ligação medidos experimentalmente e calculados com funcional B3LYP (fase gás e PCM) para o sistema MAFF.

Ângulo de ligação	XRD (°)	B3LYP/GAS (°)	B3LYP/PCM (°)
O24-C1-O25	125,7	121,8	126,7
O26-C10-O27	124,9	124,9	126,5
O28-C19-O29	121,5	121,4	121,6
O30-C21-O31	122,0	124,1	125,1
N22-C2-C1	108,8	108,3	108,6
N22-C2-C3	111,4	114,4	111,5
N23-C11-C10	108,9	107,2	107,6
N23-C11-C12	111,4	112,7	110,7

C1-C2-C3	113,5	111,5	115,4
C2-C3-C4	114,8	113,4	115,7
C10-C11-C12	113,7	116,2	114,5
C11-C12-C13	115,3	116,9	113,3
C19-C20-C21	117,4	117,7	118,3
C5-C4-C9	118,2	118,4	118,5
C14-C13-C18	116,8	118,4	118,7

Fonte: Autoria própria.

Além dos comprimentos e ângulos de ligação, também observamos modificações nos ângulos diedros após a otimização da molécula em fase gás com e com modelo de polarização continua, como demonstrado na Tabela 5. Curiosamente, a maior variação de diédro foi observada para o grupo N22-C2-C1-O25, na estrutura relaxada com PCM. Experimentalmente, esse diédro fica em torno de 2,7 °, enquanto os resultados teóricos apresentaram valores de 5,7 e 2,2 ° para os modelos em fase gás e PCM, respectivamente. Por outro lado, o diédro N22-C2-C1-O24 calculado com PCM possui valor próximo ao catalogado experimentalmente (~ 177 °). Uma outra variação considerável no diédro ocorre no grupo N23-C11-C10-O27. No modelo com PCM, este diédro apresenta valor de 3,6 °, enquanto que experimentalmente ele apresenta valor em torno de 2,5 °. Essas variações nos diedros tanto em fase gás quanto no modelo PCM são mais evidentes quando envolvem os grupos funcionais. Assim, apesar do sistema simulado apresentar três componentes moleculares, o número de interações intermoleculares simuladas ainda é pequena quando comparada com o sistema no ambiente cristalino.

Tabela 5 - Ângulos diedros medidos experimentalmente e calculados com funcional B3LYP (fase gás e PCM) para o sistema MAFF.

Diedro	XRD (°)	B3LYP/GAS (°)	B3LYP/PCM (°)
N22-C2-C1-O25	2,7	2,2	5,7
N22-C2-C1-O24	177,6	164,1	176,4
N22-C2-C3-C4	66,9	60,6	60,4
C2-C3-C4-C5	90,0	94,5	107,2
C2-C3-C4-C9	89,2	87,3	75,8
N23-C11-C10-O27	2,5	2,2	3,6
N23-C11-C10-O26	177,4	178,3	177,8
N23-C11-C12-C13	61,7	49,2	59,8
C11-C12-C13-C14	85,9	77,2	82
C11-C12-C13-C18	94,5	101,0	96,3
C1-C2-C3-C4	56,3	63,8	64,22
C10-C11-C12-C13	61,8	74,1	62

Fonte: Autoria própria.

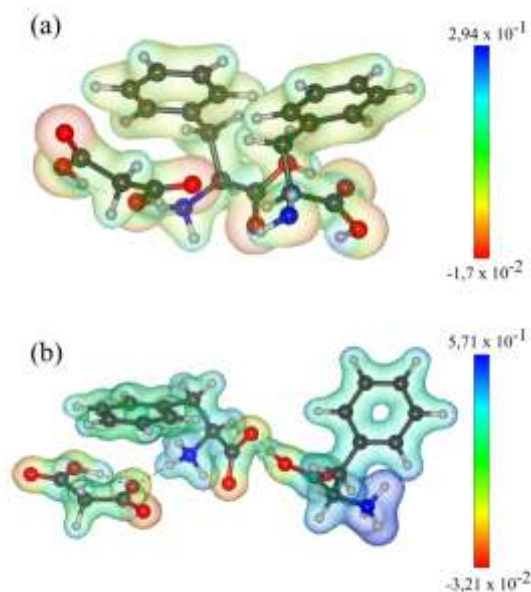
Estes resultados indicam que a ausência das interações intermoleculares presentes no ambiente cristalino resultam em diferentes conformações tanto no modelo em fase gás quanto no modelo com PCM. Contudo, de maneira geral, as alterações conformacionais são mais evidentes no modelo fase gás, com maiores variações nos comprimentos e ângulos de ligação. Isto ocorre porque a estrutura otimizada com PCM consegue preservar a mesma distribuição de cargas presente no ambiente cristalino e mantém a posição relativas dos componentes moleculares similar aquela encontrada experimentalmente. Assim, isto deve assegurar que o modelo com PCM apresente uma melhor descrição das propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais do sal MAFF [81][82][83][84].

A estrutura molecular MAFF apresenta várias interações mediadas por pontes de hidrogênio que são fundamentais na estabilidade do composto, além de influenciar na bioatividade do material. Neste ponto, é importante realizar a análise dos potenciais eletrostáticos e distribuições de carga calculados.

4.3.2 Potencial eletrostático molecular

O potencial eletrostático molecular (MEP, do inglês: *molecular electrostatic potential*) é normalmente utilizado para mapear o tipo de reatividade de um composto molecular, apresentando as zonas de atividade eletrônica através das cores associadas a regiões susceptíveis ou não a ataques eletrofílicos [85]. Os mapas calculados para a estrutura molecular MAFF em fase gás e com PCM são apresentados na Figura 28 (a) e (b), respectivamente. Os diferentes valores de potencial eletrostático na superfície de carga são representados por uma escala de cores (vermelho – verde – azul). Assim, a região do mapa com potencial negativo (vermelha) apresenta reatividade eletrofílica, enquanto a região com potencial positivo (azul) possui reatividade nucleofílica.

Figura 28 - Mapa de potencial eletrostático da estrutura molecular MAFF calculada em (a) fase gás e (b) com PCM.



Fonte: Autoria própria.

O sistema calculado em vácuo apresenta uma escala de potencial menor que o sistema calculado sob solvatação implícita da água. Isto se deve às transferências dos átomos de hidrogênio que ocorrem tanto no grupo carboxila (C10O26O27) da molécula F2 quando no grupo amina (N22H3) da molécula F1. Para o sistema calculado em fase gás, as regiões mais negativas estão localizadas principalmente nos grupos carboxílicos presentes na estrutura molecular. Em particular, o potencial possui valores mínimos nos átomos O28 e O30. Além disso, percebemos também regiões levemente negativas sobre os grupos amina (N23 e N22) das duas moléculas F1 e F2. Por outro lado, o sistema calculado com PCM apresenta regiões positivas de MEP associados a estes mesmo grupos amina, enquanto que regiões negativas ficam delimitadas em torno dos átomos de oxigênio dos grupos carboxílicos. Em particular, esta descrição eletrônica apresenta uma maior concordância com a distribuição das pontes de hidrogênio verificadas experimentalmente, onde os grupos aminos são doadores e os grupos carboxílicos são aceptadores de ligações de hidrogênio.

4.3.3 Análise populacional das cargas de Mulliken

A análise das cargas atômicas é importante para descrição da estrutura eletrônica, momento de dipolo e outras propriedades moleculares [86]. Assim, para explorar as propriedades eletrônicas do sistema MAFF em fase gás e com PCM realizamos a análise populacional da distribuição de cargas de Mulliken. Como pode ser visto na Tabela 6, existe uma redistribuição de cargas no sistema molecular calculado em vácuo e sob solvatação implícita. Este comportamento pode ser observado principalmente nos grupos funcionais. Em fase gás, o íon malonato retorna ao estado neutro e o grupo C1O24O25⁻ torna-se C1O24O25H, elevando consideravelmente a carga parcial de -0,48e para -1,07e. Este aumento na carga é acompanhado pelo segundo grupo carboxila (C19O28O29H) do ácido malônico, com valores de -0,22e -0,44e para o cálculo em fase gás e em PCM, respectivamente. A atividade parcialmente eletrofílica dos grupos amina (das moléculas F1 e F2) que visualizamos no MEP calculado em fase gás, pode ser entendida pela distribuição de cargas nesses grupos funcionais. Como podemos observar, existe uma grande variação de cargas de Mulliken nos grupos NH3⁺. Em particular, o grupo N22H3⁺ que apresenta carga negativa (-0,23e) no sistema em fase gás adquire carga positiva (0,72e) sob o efeito da solvatação implícita. Esses resultados concordam com as modificações das pontes de hidrogênio observadas tanto na análise estrutural quanto no mapa de potencial eletrostático.

Tabela 6 - Cargas de Mulliken (e) da estrutura molecular MAFF calculadas em fase gás e com PCM.

Átomo	Gás	PCM	Átomo	Gás	PCM
C1	-0,06	-0,18	C21	0,16	0,08
C2	0,04	0,15	N22	-0,76	-0,62
C3	-0,30	-0,28	N23	-0,59	-0,51
C4	0,17	0,19	O24	-0,39	-0,60
C5	-0,38	-0,39	O25	-0,37	-0,53
C6	0,07	0,01	O26	-0,41	-0,51
C7	-0,19	0,18	O27	-0,26	-0,48
C8	-0,37	-0,25	O28	-0,35	-0,53
C9	0,30	0,03	O29	-0,32	-0,46
C10	-0,10	-0,12	O30	-0,41	-0,58
C11	-0,31	0,00	O31	-0,39	-0,56
C12	-0,41	-0,08	MA COO	-0,48	-1,07
C13	-0,03	0,34	MA COOH	-0,25	-0,44
C14	0,12	-0,12	F1 COO ⁻	-0,32	-1,31
C15	-0,16	-0,15	F1 NH3 ⁺	-0,28	0,72

C16	-0,03	-0,17	F1 Cad. Lat.	0,57	0,91
C17	-0,03	-0,20	F2 COOH	-0,35	-0,51
C18	-0,45	-0,47	F2 NH ₃ ⁺	0,11	0,80
C19	-0,11	0,05	F2 Cad. Lat.	-0,05	0,33
C20	-0,06	0,27			

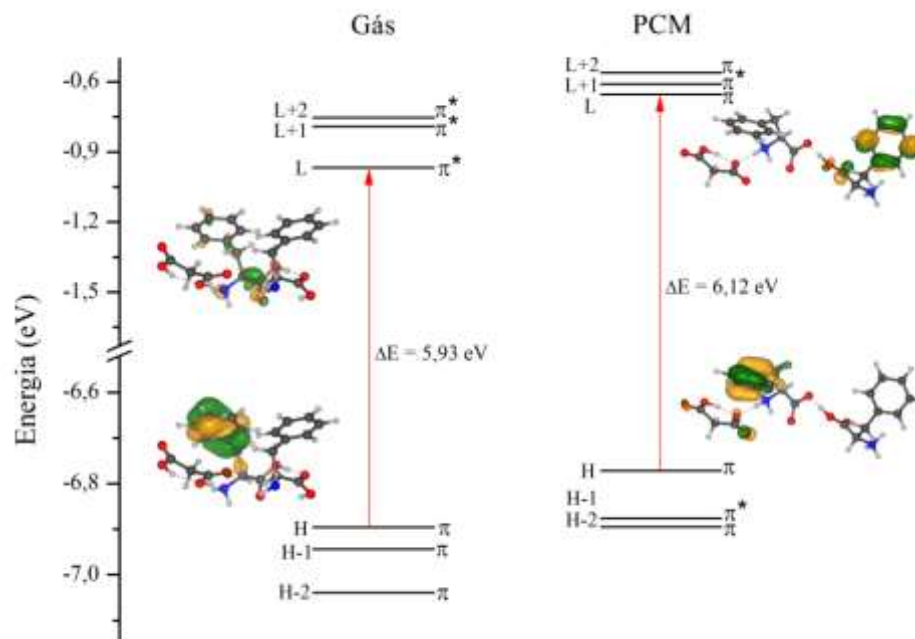
Fonte: Autoria própria.

4.3.4 Análise dos orbitais de fronteira

O *gap* de energia entre o orbital molecular mais alto ocupado (HOMO, do inglês: *highest occupied molecular orbital*) e orbital molecular mais baixo desocupado (LUMO, do inglês: *lowest unoccupied molecular orbital*) é um importante parâmetro na determinação das propriedades de transporte eletrônico [87]. Em geral, a análise das funções de onda indica que a absorção eletrônica costuma ocorrer entre o estado fundamental da estrutural molecular e seu primeiro estado excitado, resultado de uma excitação de um único elétron do HOMO para LUMO. A energia HOMO caracteriza o grupo molecular doador de elétrons, enquanto a energia LUMO esta relacionada ao grupo aceitador de elétrons. Portanto, a estabilidade química do composto molecular pode ser parametrizada pela energia do *gap* entre os níveis HOMO e LUMO. Além disso, esta energia esta intimamente relacionada às propriedades espectroscópicas do composto. Assim, as propriedades ópticas do MAFF podem ser adequadamente investigadas a partir dos orbitais de fronteira que separam os níveis eletrônicos ocupados e desocupados do material.

As energias HOMO e LUMO do MAFF calculadas tanto para o sistema no vácuo quanto com PCM são apresentados na Figura 29. De acordo com os nossos resultados, o nível HOMO apresenta uma alta densidade de carga sobre o anél benzeno (C4-C8) da cadeia lateral da molécula F1. Contudo, o nível LUMO apresenta diferentes descrições dependendo dos efeitos do solvente. No cálculo realizado sem PCM, o nível LUMO permanece associado à molécula F1. Em particular, sobre a ligação do carbono α (C2) com o grupo carboxílico (C1O24O25).

Figura 29 - Energia dos orbitais de fronteira do MAFF calculados em fase gás e com PCM.



Fonte: Autoria própria.

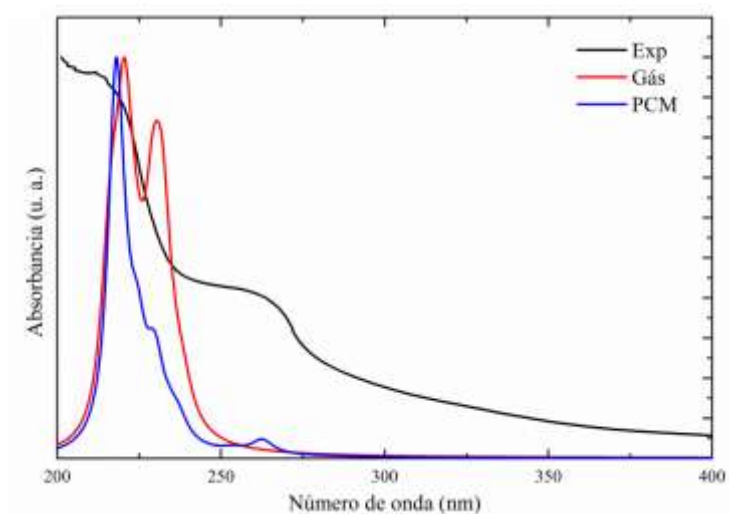
Por outro lado, com os efeitos da solvatação implícita, percebemos uma mudança significativa na densidade de carga associada ao nível LUMO, com alta concentração de orbitais π -ligantes sobre o benzeno da cadeia lateral (C13-C18) da molécula F2 e pequenas contribuições de orbitais pz do grupo carboxílico (C21O31O30) do ácido malônico. Os valores de energia calculada para os níveis HOMO e LUMO foram de -6,89 e -0,96 eV (*gap* de 5,93 eV) para o sistema em vácuo. Com o modelo de polarização contínua, esses valores são alterados para -6,77 e -0,65 eV (*gap* de 6,12 eV), respectivamente.

4.3.5 Espectros de absorção

O resultado dos espectros de absorção óptica calculados com e sem PCM são mostrados na Figura 30. Nesta mesma figura, apresentamos o espectro experimental extraído de [17]. É importante notar que a medida experimental apresentada nesta seção foi extraída a partir da análise da amostra sólida e, portanto, os resultados das transições catalogadas em nossos cálculos possuem limitações intrínsecas, uma vez que interações de longo alcance não foram consideradas nestas simulações.

O espectro experimental é composto basicamente duas bandas na escala de 200-300 nm, localizadas em torno de 214,0 e 263,0 nm. Os espectros cálculos com TDDFT revelam uma boa concordância com o correspondente experimental, com o aparecimento de bandas de absorção limitadas na mesma faixa de energia que no espectro experimental.

Figura 30 - Espectros de absorção óptica experimental (linha preta) e calculados com TDDFT/B3LYP para o sistema MAFF. Os resultados teóricos foram obtidos para a estrutura molecular MAFF em fase gás (linha vermelha) e com PCM (linha azul). O espectro experimental



Fonte: Autoria própria.

Na Tabela 7 são apresentadas as transições eletrônicas dos espectros de excitação simulados para o sistema MAFF em fase gás e com PCM, respectivamente. Na nossa análise, desconsideramos as transições com força de oscilador inferior a 0.001 u.a. Cada transição com respectivo peso estatístico também foi mapeada de acordo com os cálculos TDDFT. Os principais orbitais envolvidos nas excitações calculadas em vácuo e com modelo de polarização contínua são apresentados na Figura 31.

Tabela 7 - Energias de excitação vertical do sistema MAFF, calculadas através de TD-DFT/B3LYP com e sem modelo de polarização contínua (PCM), comprimentos de onda (λ_{calc}), força de oscilador (f^a) e principais contribuições para os estados excitados do sistema MA

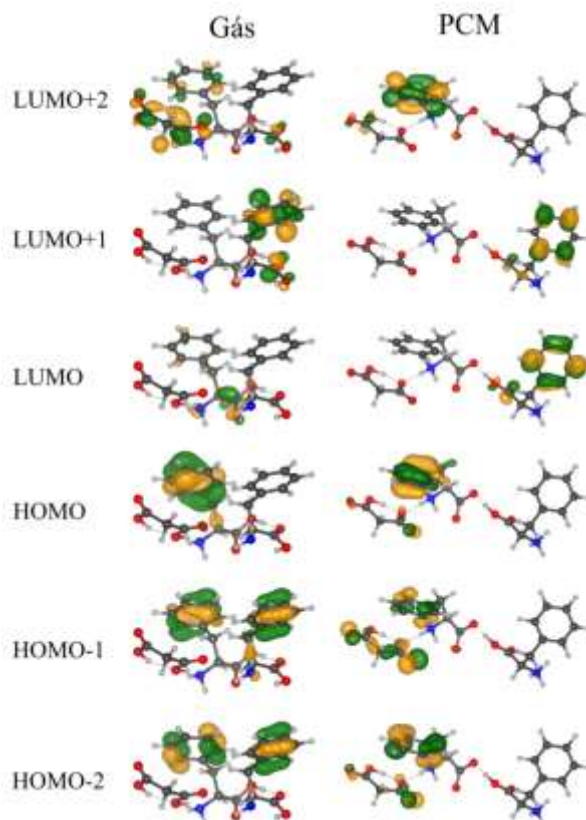
Modelo	Estados excitados	Energia (eV)	λ_{calc} (nm)	f^a (u.a.)	Principais contribuições (%)
GÁS	S_2	5,26	235,9	1,26E-03	H-3 \rightarrow L+1(20)+H-1 \rightarrow L+1 (17)
	S_3	5,34	232,1	1,31E-02	H \rightarrow L (79)

	S_4	5,41	229,2	1,17E-02	H-4→L+2(35) + H → L+2 (14)
	S_8	5,62	220,5	1,67E-02	H-1→L+2 (24)+H→L+2 (17)
	S_{12}	5,72	216,8	7,66E-03	H-4 →L+9(18)+H-7→L+2 (15)
<hr/>					
PCM	S_1	5,23	237,2	1,33E-03	H→L+2 (44) + H-2 →L+3 (20)
	S_5	5,63	220,3	1,46E-03	H-5→L+2(20)+H-1→L+3 (14)
	S_7	5,61	220,9	1,41E-03	H → L (40) + H-3 → L+4 (10)
	S_8	5,73	216,4	1,11E-03	H-1 → L+14 (11)
	S_9	5,52	224,5	5,84E-03	H → L +1 (43) + H→ L+2 (19)
	S_{12}	5,69	217,9	1,89E-02	H-3→L+4 (44)+H-3→L+1 (14)
	S_{14}	4,72	262,6	1,06E-03	H-2 → L (43) + H-1 → L (43)
	S_{15}	5,68	218,2	7,10E-03	H-2→L+1 (24)+H-2→L+2 (20)

^a Na região de baixa energia até 220 nm, os resultados são apresentados para $f > 0.001$; na região de energia entre 220 e 210 nm, os resultados são apresentados para $f > 0.005$.

Para o resultado obtido no cálculo em fase gás observamos os três primeiros estados em torno de 236, 232 e 229 nm, com alta força de oscilador. Entre estas transições, destacamos a banda em 232 nm, associada a transições do HOMO para o LUMO. Como podemos observar na Figura 31, esta excitação S_3 envolve transferências de carga entre a cadeia lateral e a ligação C2-C1 da molécula F_1 . A segunda banda nesse mesmo espectro teórico esta relacionada principalmente com as excitações S_8 e S_{12} , que aparecem em torno de 218 nm. Por outro lado, o espectro de absorção óptica calculado com PCM apresenta um deslocamento considerável nas energias de excitação eletrônica. A primeira banda é proveniente principalmente da transição em torno de 262 nm, que envolve excitações do HOMO-2 para LUMO em conjunto com excitações do HOMO-1 para LUMO. Neste caso, a transferência de carga ocorre principalmente entre orbitais ligantes e anti-ligantes localizados no ânion malonato e na cadeia lateral da F_1 para a cadeia lateral da F_2 .

Figura 31 - Orbitais moleculares associados aos níveis eletrônicos do MAFF calculado em fase gás e com PCM.



Fonte: Autoria própria.

A região de energia entre 200 e 250 nm apresenta diversas transições eletrônicas que contribuem para a larga banda de absorção observada no espectro calculado com PCM. Entre elas, podemos destacar as transições em torno de 220 nm, associadas às excitações S_7 e S_8 . A excitação S_8 , por exemplo, envolve transferência de carga entre o HOMO e LUMO, associados a orbitais π -ligantes da cadeia lateral F1 e orbitais π -antiligantes da cadeia lateral F2.

Neste ponto é importante analisarmos as transições eletrônicas presentes no sistema MAFF. O espectro de absorção óptica experimental da molécula L-fenilalanina apresenta uma banda em torno de 258 nm [88]. Enquanto isso, resultados teóricos com TDDFT indicam bandas de absorção em 224 nm com PCM (220 nm em fase gás). Nesse mesmo trabalho, essas bandas foram atribuídas a transições HOMO-LUMO com orbitais π -ligantes e π -antiligantes localizados na cadeia lateral do aminoácido. Este resultado é particularmente interessante para análise do sistema MAFF. A partir dos cálculos MAFF em fase gás e PCM podemos associar que a banda experimental em torno de 214 nm também envolve transições HOMO-LUMO. Contudo, o resultado obtido com modelo de polarização contínua aparentemente consegue de

descrever melhor as transições eletrônicas envolvidas nesse valor de energia. Além disso, de acordo com nosso resultado TDDFT/PCM, a banda experimental por volta de 263 nm pode ser correlacionada com transições eletrônicas específicas que ocorrem justamente pela presença do ânion malonato. Portanto, nossos resultados indicam que a presença do ânion malonato na estrutura MAFF contribui com o aparecimento da banda em torno de 263 nm e provoca um *blueshift* na banda de absorção principal da L-fenilalanina para 214 nm (anteriormente em 253 nm), mas preserva o tipo de transição eletrônica envolvida.

4.4 Propriedades eletrônicas e estruturais do cristal MAFF

4.4.1 Parâmetros de rede

Os parâmetros de otimização da célula unitária obtidos pela a aproximação da densidade local (LDA), incluindo o volume (V) e o ângulo β , são mostrados na Tabela 8, bem como os parâmetros de rede experimentais reportados na literatura [16]. Como discutido anteriormente, o sistema apresenta uma estrutura monoclinica que foi devidamente reproduzida após a otimização completa dos parâmetros de rede [18].

Tabela 8 - Parâmetros de rede (em Å), ângulo e volume da célula unitária (em Å³) da amostra de MAFF, iniciais e calculados.

Parâmetros de rede	XRD (Å)	DFT/LDA (Å)
<i>a</i>	14,03	13,22
<i>b</i>	5,50	5,32
<i>c</i>	14,60	14,25
β	107,3	108
Volume	1076,73	953,59

Fonte: Autoria própria.

Observa-se que os valores dos parâmetros de rede (*a*, *b*, *c*, β e V) otimizados pelo o funcional LDA demonstram uma variação numérica em relação aos parâmetros experimentais, com variações de Δa , Δb , Δc , $\Delta\beta$ e ΔV iguais a -0.81Å, -0.18Å, -0.35Å, 0.7° e -123,14Å³ respectivamente. Assim, verificamos uma maior redução relativa do parâmetro de rede *a* (~5,77

%), enquanto os parâmetros b e c apresentaram variações em torno de 2,4 e 2,7 %. Em geral, a descrição com a aproximação LDA superestima as forças de ligação entre os átomos, subestimando os comprimentos de ligação e o volume da célula aos valores experimentais [35].

4.4.2 Comprimento de ligação e ângulos

Assim como na seção 4.3, a análise estrutural desta subseção se encontra em conformidade com o esquema de nomenclatura da Figura 27. A Tabela 9 apresenta os comprimentos de ligação calculados e obtidos experimentalmente por difração de raios-X por Alagar [16]. As estruturas moleculares otimizadas apresentaram comprimentos de ligações ligeiramente superiores aos medidos experimentalmente.

A descrição dos comprimentos de ligação do tipo C-H pela a aproximação da densidade local LDA, O26-H, O29-H, C20-H₁ e C20-H₂ com valores 1.17, 1.17, 1.10 e 1.10 respectivamente, são subestimadas com o funcional de troca e correlação LDA, pois as forças associadas as ligações químicas são superestimadas [35][89].

Os ângulos diedros que compõe as cadeias principais das moléculas de L-fenilalanina (F1 e F2) são denominados de diedros alfa e beta (α e β) como demonstrados na Figura 29. Os diedros alfas são formados pelos os átomos [C1-C2-C3-C4]F1 e [C10-C11-C12-C13]F2, com valores no ambiente cristalino de 56.3 e 61.8 ° respectivamente. Após a otimização das moléculas, os diedros alfas F1 e F2 foram modificados, mostrando uma melhor descrição com o funcional LDA para o ângulo alfa(F1) com valor de 63.2 ° e, em relação ao ângulo alfa(F2) foi descrito melhor para a molécula em fase gas com polarização contínua, com valor de 62°.

Os diedros das cadeias principais denominados diedros β , são formados pelo o conjunto de átomos [N22-C2-C1-O24]F1 e [N23-C11-C10-O26]F2, com valores no ambiente cristalino de 177.6 e 177.4 ° respectivamente. Os valores das moléculas otimizadas apresentaram resultados similares ao ambiente cristalino. Assim para os diedros alfa, os diedros beta foram descritos melhor com o funcional LDA para o diedro beta (F1) com valor 177.6 ° e para o diedro beta(F2) com valor de 177.8 ° com polarização contínua. Esses diedros (α e β) determinam as posições relativas das cadeias laterais em relação ao esqueleto do peptídeo [16][17].

Os parâmetros estruturais que mais se afastam dos resultados experimentais se referem aos diedros formados pelos os átomos C2-C3-C4-C5, C2-C3-C4-C9, C11-C12-C13-C14 e C11-

C12-C13-C18. Estes diedros determinam a posição das cadeias aromáticas das moléculas F1 e F2.

Tabela 9 - Comprimentos de ligação experimentais e calculados com DFT/LDA do sal MAFF.

Ligação	XRD (Å)	DFT/LDA (Å)	Ângulo de ligação	XRD (°)	DFT/LDA (°)	Diedro	XRD (°)	DFT/LDA (°)
O25-C1	1,21	1,24	O24-C1-O25	125,7	124,6	N22-C2-C1-O25	2,7	2,3
O24-C1	1,28	1,27	O26-C10-O27	124,9	125,2	N22-C2-C1-O24	177,6	177,6
N22-C2	1,48	1,46	O28-C19-O29	121,5	123,3	N22-C2-C3-C4	66,9	61,0
O27-C10	1,22	1,24	O30-C21-O31	122,0	122,9	C2-C3-C4-C5	90,0	94,7
O26-C10	1,27	1,27	N22-C2-C1	108,8	109,4	C2-C3-C4-C9	89,2	84,1
O26-H	0,91	1,17	N22-C2-C3	111,4	112,4	N23-C11-C10-O27	2,5	1,9
N23-C11	1,48	1,45	N23-C11-C10	108,9	109,9	N23-C11-C10-O26	177,4	178,8
O29-C19	1,28	1,29	N23-C11-C12	111,4	112,1	N23-C11-C12-C13	61,7	69,7
O29-H	1,04	1,17	C1-C2-C3	113,5	112,6	C11-C12-C13-C14	85,9	86,1
O28-C19	1,20	1,22	C2-C3-C4	114,8	113,8	C11-C12-C13-C18	94,5	92,4
O30-C21	1,21	1,24	C10-C11-C12	113,7	112,0	C1-C2-C3-C4	56,3	63,2
O31-C21	1,29	1,28	C11-C12-C13	115,3	114,0	C10-C11-C12-C13	61,8	54,3
C19-C20	1,50	1,49	C19-C20-C21	117,4	116,9			
C20-C21	1,49	1,49						
C20-H	1,01	1,10						
C20-H	0,95	1,10						

Fonte: Autoria própria.

4.4.3 Ligações de hidrogênio

Nesta subseção a análise dos parâmetros experimentais e estruturais dos comprimentos de ligação de hidrogênio se basearam nos valores experimentais disponíveis [16] e nos valores obtidos após a otimização da molécula com o funcional de troca e correlação LDA. As Tabelas 10 e 11 apresentam os comprimentos de ligação de hidrogênio obtidos a partir dos parâmetros experimentais e estruturais com o uso do método computacional DFT usando o funcional de troca e correlação LDA.

Tabela 10 - Comprimentos de ligação de hidrogênio (em Å) e ângulos de ligação (em °) do sal MAFF obtidos a partir da análise experimental

Ligações de hidrogênio	D — H (Å)	H - - A (Å)	D - - A (Å)	D — H - - A (°)
[N22-H-O28]	[N22-H] 0,89	[H-O28] 1,90	[N22-O28] 2,69	148,1
[N22-H-O29]	[N22-H] 0,89	[H-O29] 2,06	[N22-O29] 2,88	153,8
[N22-H-O27]	[N22-H] 0,89	[H-O27] 1,90	[N22-O27] 2,75	159,8
[N23-H-O30]	[N23-H] 0,89	[H-O30] 2,11	[N23-O30] 3,00	174,3
[N23-H-O25]	[N23-H] 0,89	[H-O25] 2,04	[N23-O25] 2,86	151,5
[O26-H-O24]	[O26-H] 0,91	[H-O24] 1,52	[O26-O24] 2,42	175
[O29-H-O31]	[O29-H] 1,04	[H-O31] 1,41	[O29-O31] 2,41	160

Fonte: Autoria própria.

Tabela 11 - Comprimentos de ligação de hidrogênio (em Å) e ângulos de ligação (em °) do sal MAFF obtidos a partir da análise estrutural (LDA)

Ligações de hidrogênio(Å)	D — H	H- - -A	D - - -A	D — H- - -A(°)
[N22-H-O28]	[N22-H] 1,072	[H-O28] 1,66	[N22-O28] 2,73	149
[N22-H-O29]	[N22-H] 1,050	[H-O29] 1,78	[N22-O29] 2,79	159,8
[N22-H-O27]	[N22-H] 1,06	[H-O27] 1,65	[N22-O27] 2,68	161,1
[N23-H-O30]	[N23-H] 1,07	[H-O30] 1,66	[N23-O30] 2,73	174,6
[N23-H-O25]	[N23-H] 1,06	[H-O25] 1,62	[N23-O25] 2,66	164,6
[O26-H-O24]	[O26-H] 1,17	[H-O24] 1,23	[O26-O24] 2,40	175,5
[O29-H-O31]	[O29-H] 1,17	[H-O31] 1,24	[O29-O31] 2,38	159,7

Fonte: Autoria própria. Simbologia utilizada: D = átomo doador, A = átomo aceptor.

Nota-se que os valores dos comprimentos e ângulos de ligação obtidos com o funcional LDA, em geral, são maiores que os valores medidos experimentalmente [16][90]. Como exposto anteriormente, o átomo que está ligado covalentemente ao hidrogênio é chamado de doador, e o outro átomo envolvido na interação é chamado de aceptor [91]. Foi possível observar átomos eletronegativos como N e O nas interações intermoleculares do sal MAFF. Constatou-se que as interações entre o átomo doador-hidrogênio [D-H] apresentam valores maiores de comprimento de ligação após a otimização. É válido ressaltar que o aumento do comprimento da ligação [D-H] pode levar a um deslocamento do modo de estiramento [D-H] para menores valores de frequência no espectro infravermelho (*Red Shift*) [92].

Os valores dos comprimentos de ligação hidrogênio-aceptor [H-A] são menores após a otimização. É possível destacar as ligações [H-O24] e [H-O31] com valores experimentais de 1.52 e 1.41 Å, enquanto seus respectivos valores após a otimização estrutural, são de 1.23 e 1.24 Å. Nota-se que nas ligações do tipo [H-A] apresentam valores experimentais e estruturais menores para as ligações [H-O24] e [H-O31], dado ao fato que a ligação [D-H] é polarizada,

assim a força de ligação [H-A] aumenta com o aumento da eletronegatividade do átomo doador [91][92].

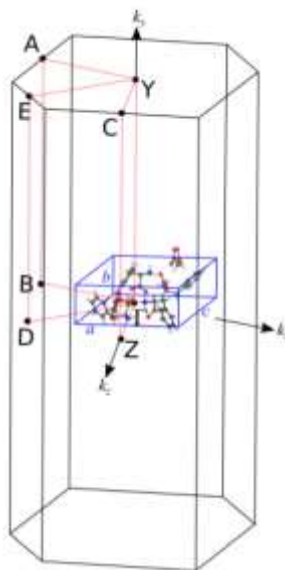
A ligação de hidrogênio [O29-H-O31] apresenta valores estruturais de comprimento de ângulos de ligação menores após otimização, e contém um átomo doador D e um átomo receptor A na mesma molécula (mal⁻), tratando-se de uma ligação de hidrogênio intramolecular de conformação fechada [16][91]. Em geral, observou-se que os valores dos ângulos de ligação pelo o método LDA são maiores comparados aos valores experimentais. O resultado estrutural demonstrou um maior desvio para a ligação [N22-H-O29] de 6,09 °Δ. Quanto mais próximo o ângulo estiver de 180 °, mais forte tende a ser a ligação de hidrogênio e mais curta a distância entre o hidrogênio e o átomo receptor [H-A] [91][92]. Apesar do funcional de troca e correlação LDA subestimar os comprimentos e ângulos de ligações, foi possível obter valores teóricos de boa concordância com os valores experimentais.

A seguir, apresentamos detalhadamente as propriedades eletrônicas do sistema cristalino MAFF calculadas pelo método de onda plana. Neste cálculo, utilizamos como base a célula unitária periódica completamente relaxada, como previamente discutida na Seção 3.3. Este método é particularmente preciso para investigar interações moleculares e estrutura eletrônica de materiais complexos, como amplamente demonstrado em diversas publicações recentes [93–95]. Os resultados calculados nessa seção complementam a análise eletrônica e óptica apresentada na seção 4.3.

4.4.4 Primeira zona de Brillouin

Na Figura 32 é apresentada a primeira zona de Brillouin para célula unitária monoclinica MAFF e os pontos de alta simetria associados a rede recíproca do material, que foram utilizados nos diagrama da estrutura de bandas dessa seção. Assim, estes pontos são identificados como: G (0, 0, 0), Y (0, ½, 0), C (0, ½, ½), Z (0, 0, ½), D (-½, 0, ½), E (-½, ½, ½), A (-½, ½, 0), B (-½, 0, 0).

Figura 32 - Primeira zona de Brillouin associada ao cristal monoclínico MAFF. As letras em preto e azul indicam os pontos de alta simetria na rede recíproca do material e a célula unitária no espaço real, respectivamente.

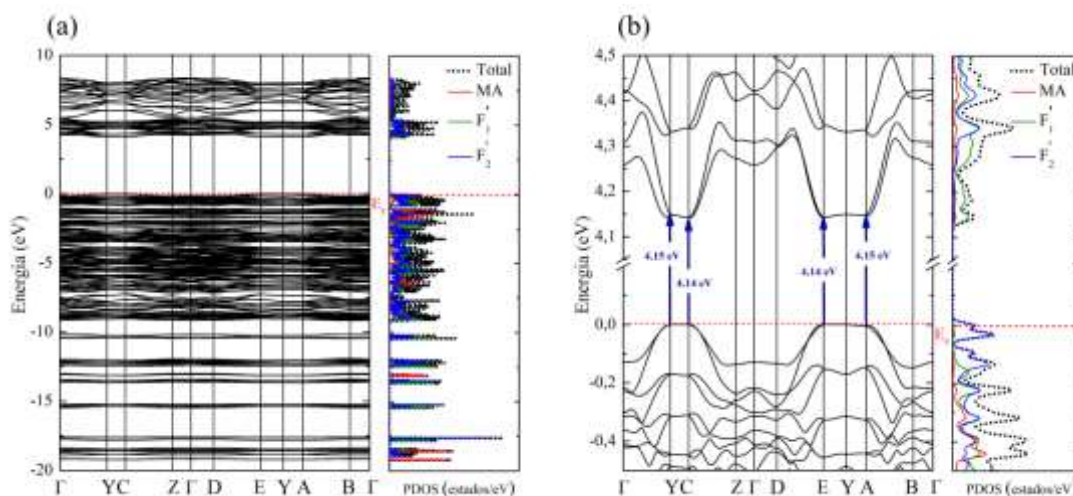


Fonte: Autoria própria.

4.4.5 Estrutura de bandas e densidade de estados

Na Figura 33(a) e (b) são apresentadas as estruturas de bandas e densidades de estados da célula monoclínica MAFF no intervalo de energia de -20,0 à 10,0 eV e em torno do gap principal de energia, respectivamente. Uma vez que o sistema relaxado apresentou uma modificação na distribuição do próton H entre os grupos carboxilas das moléculas L-fenilalanina, realizamos uma alteração na identificação (F_1 e F_2) ao longo da análise apresentada nesta seção. Desta forma, estas moléculas com caráter catiônico e zwitteriônico foram identificadas como F_1' e F_2' , respectivamente. O topo da banda de valência foi ajustado em energia para 0,0 eV. Como podemos observar na Figura 33(a), a região entre -20,0 e -10,0 eV é ocupada por níveis quase isolados e levemente dispersivos. Curiosamente, estes níveis apresentam contribuições quase que individuais de cada componente do MAFF.

Figura 33 - Estrutura eletrônica de bandas e densidade de estados eletrônicos do cristal MAFF plotados no intervalo de energia (a) entre -20,0 e 10,0 eV e (b) em torno do gap principal de energia.



Fonte: Autoria própria.

Por exemplo, os níveis de energia entre -10,42 e 12,45 eV estão associados principalmente as moléculas de fenilalanina (zwiteriônica e catiônica), enquanto os níveis localizados em torno de -13,32 eV e -19,22 eV são basicamente contribuições do ânion malonato. Na Figura 33(b) podemos identificar as contribuições energéticas em torno do gap eletrônico principal. Podemos observar um conjunto de bandas emaranhadas entre -0,5 e -0,2 eV com contribuições energéticas provenientes de todos os componentes moleculares do composto.

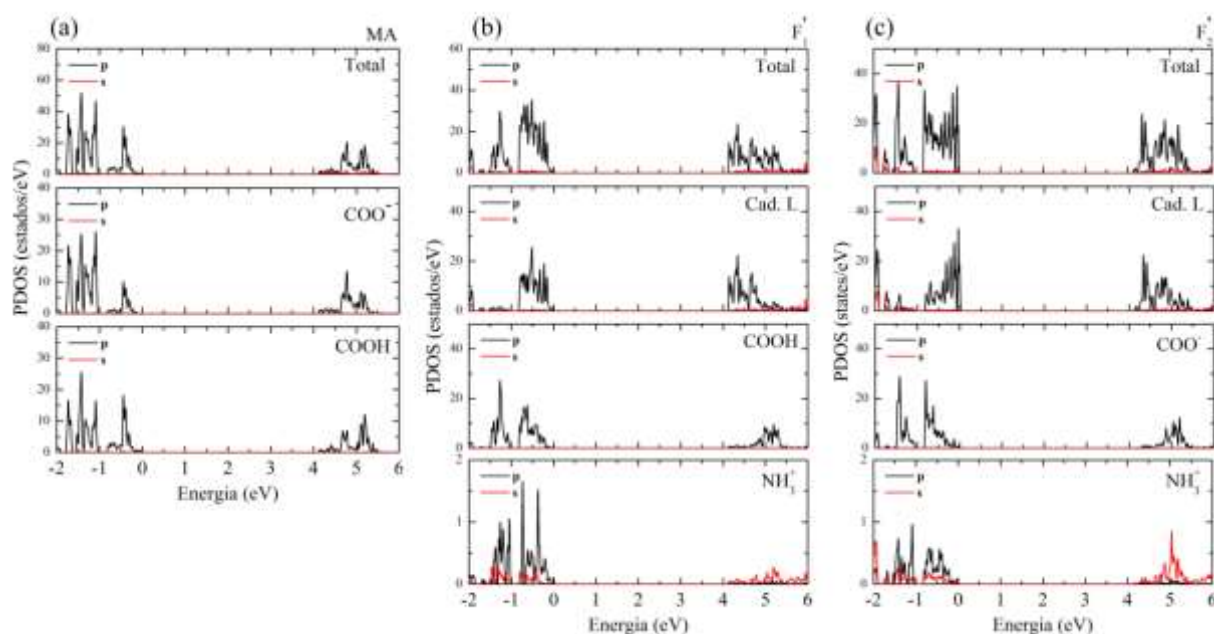
Na região entre 0,0 e 4,2 eV podemos ver que o MAFF é um material isolante e apresenta um gap direto em torno de 4,14 eV nos pontos de alta simetria C e E. É importante notar, contudo, que nos pontos Y e A também podemos observar praticamente o mesmo gap direto com valor de 4,15 eV. Cálculos realizados com os funcionais LDA e GGA costumam subestimar o gap óptico do material [96]. Entretanto, nossos resultados apresentaram boa concordância com os experimentos de absorção óptica, cujo gap óptico estimado possui valor em torno de 4,19 eV [17]. Além disso, tanto a banda de valência máxima (BVM) quanto a banda de condução mínima (BCM) são duplamente degeneradas. Entretanto, a BVM possui contribuições apenas da fenilalanina zwiteriônica (F_2'), enquanto a BCM é composta basicamente de níveis eletrônicos da fenilalanina catiônica (F_1').

Neste ponto é importante comparar os resultados obtidos neste trabalho com as propriedades eletrônicas de outros sais de aminoácido. Por exemplo, o cristal brometo de L-fenilalanina *L-fenilalaninium* também possui propriedades ópticas não lineares com um gap

eletrônico direto em torno de 3,78 eV [97]. De maneira semelhante, os cristais de ácido nítrico L-fenilalanina e nitrato de L- fenilalanina L- fenilalanina apresentam gaps eletrônicos direto em torno de 5,24 eV e 5,29 eV, respectivamente [98]. Assim, o cristal MAFF compartilha de propriedades eletrônicas e ópticas semelhantes com diversos outros sais baseados em L-fenilalanina.

Para investigarmos quais contribuições estruturais mais relevantes em torno do gap eletrônico, projetamos as densidades de estados do ânion malônico e das duas moléculas de fenilalanina na Figura 34. Como apresentado anteriormente, as contribuições eletrônicas do ânion malônico são praticamente nulas em torno do gap principal. Contudo, a partir da Figura 34(a) podemos notar contribuições eletrônicas relevantes do MA para faixas de energia entre -2,0 e 0,4 eV. Estes níveis são particularmente associados a orbitais pz dos grupos carboxilas (COO⁻ e COOH) do MA.

Figura 34 - Densidade de estados cristal MAFF projetada na contribuições eletrônicas do (a) ânion malônico, (b) fenilalanina zwitteriônica e (c) fenilalanina catiônica.



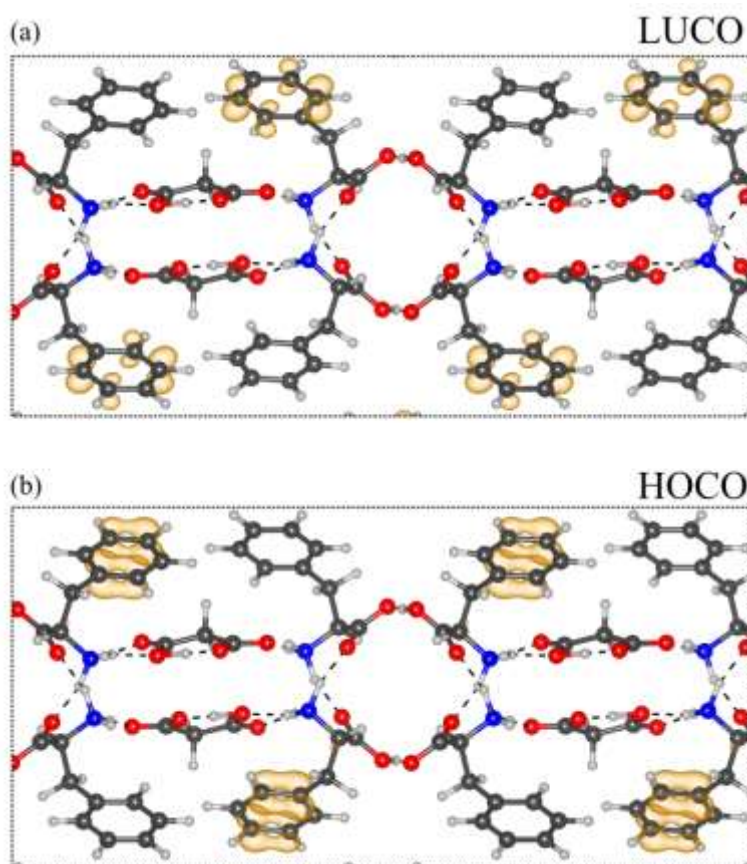
Fonte: Autoria própria

As densidades de estados projetadas para as moléculas F₁' e F₂' revelam que os níveis eletrônicos em torno do *gap* principal estão principalmente relacionados a orbitais π das suas cadeias laterais, como pode ser visto na Figura 34 (b) e (c). É importante notar, assim como

discutido anteriormente, que estes orbitais π da fenilalanina zwitteriônica e catiônica são as principais contribuições associadas à BVM e BCM, respectivamente.

As densidades de carga parciais para o orbital mais baixo não ocupado do cristal (LUCO, do inglês: *lowest unoccupied crystal orbital*) e orbital mais alto ocupado do cristal (HOCO, do inglês: *highest occupied crystal orbital*) calculadas no ponto de alta simetria C são apresentados na Figura 35. O HOCO apresenta um caráter π ligante localizado principalmente nas cadeias laterais da L-fenilalanina zwitteriônica (F_2'). Enquanto isso, o LUCO apresenta um caráter π antiligante nas cadeias laterais da L-fenilalanina catiônica (F_1'). Por fim, podemos notar uma boa correlação entre as descrições eletrônicas dos níveis de fronteira calculados para estrutura molecular MAFF em PCM (ver seção passada) com os resultados obtidos no cálculo em condições periódicas de contorno. Portanto, podemos concluir que a descrição e análise eletrônica do material foram adequadamente averiguadas a partir dos resultados complementares das duas modelagens computacionais.

Figura 35 - Densidade de carga parcial do (a) orbital mais baixo não ocupado do cristal (LUCO) e (b) orbital mais alto ocupado do cristal (HOCO). As isosuperfícies apresentam o mesmo limiar de $3e-05 e/\text{\AA}^3$.

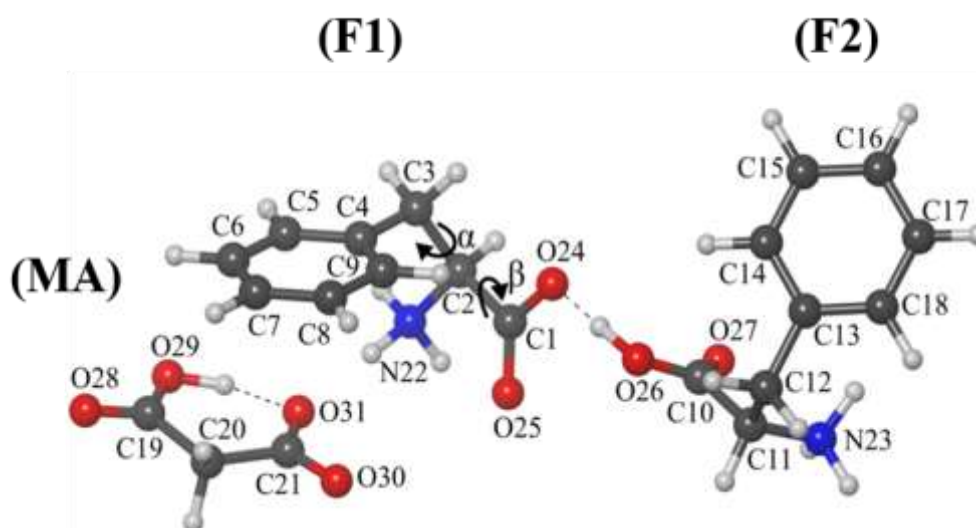


Fonte: Autoria própria.

4.5 Espectroscopia Raman e infravermelho do MAFF à temperatura e pressão ambiente

Nesta seção serão mostrados os espectros Raman e infravermelho obtidos pela análise do cristal pulverizado à temperatura e pressão ambiente, assim como os comparativos destes com os resultados obtidos por meio dos cálculos computacionais DFT com o funcional de troca e correlação LDA no pacote QUANTUM-ESPRESSO. A análise vibracional se encontra em conformidade com a nomenclatura de átomos e com o conjunto de átomos representados nas Figuras 36.

Figura 36 - Nomenclatura de átomos utilizadas para a atribuição vibracional.

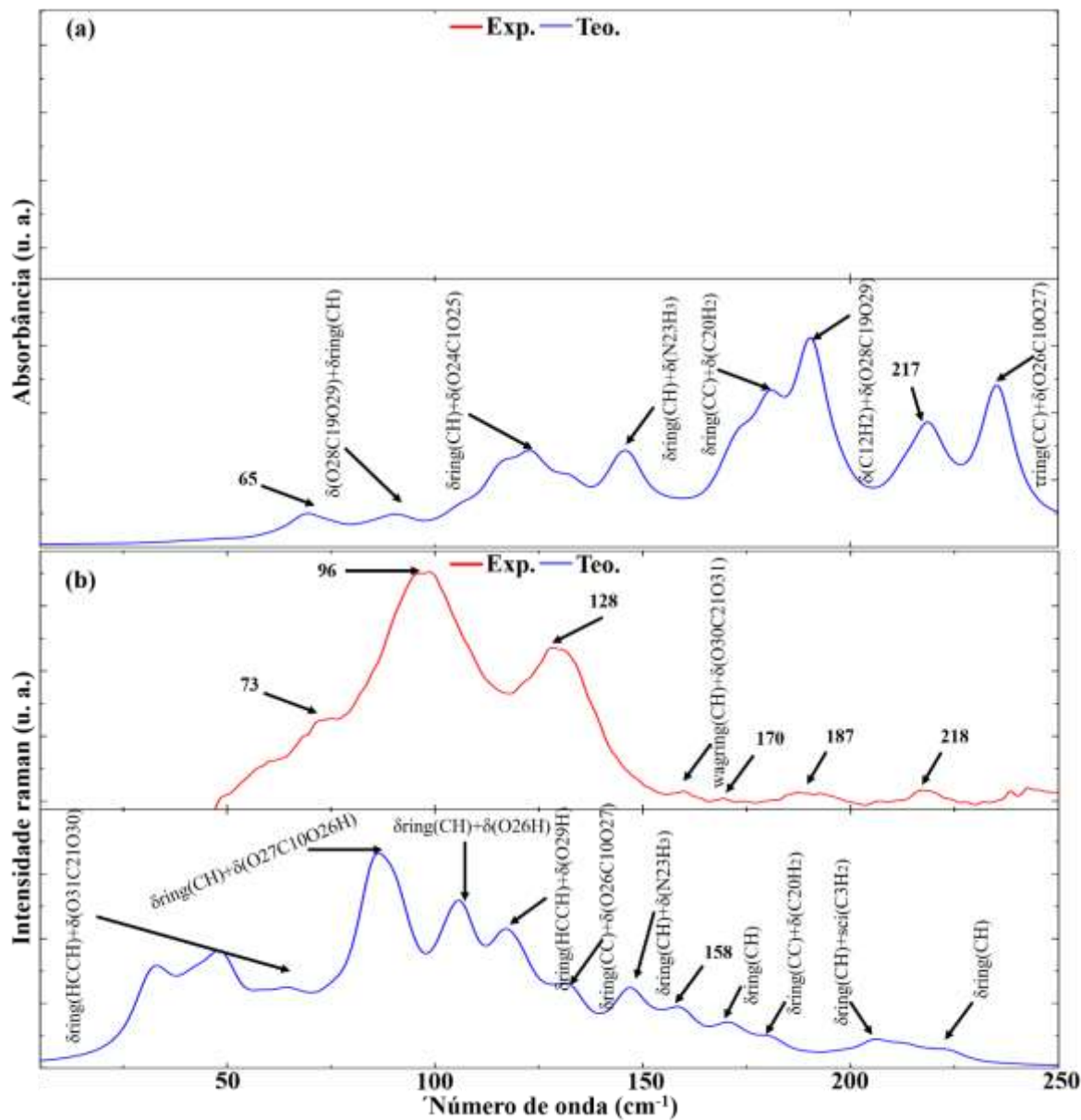


Fonte: Autoria própria.

4.5.1 Região espectral entre 5 a 250 cm^{-1}

A Figura 37 exibe os espectros infravermelho e Raman calculados e experimentais do MAFF na região compreendida de 5 a 250 cm^{-1} . Esta região é denominada de região dos modos de rede ou modos externos, a qual representa a identidade vibracional de cada material e são referentes à vibrações de baixa frequência e energia, geralmente atribuídas à modos que envolvem ligações intermoleculares, formadas, por exemplo, em compostos orgânicos, por ligações de hidrogênio [52].

Figura 37 - (a) Espectro infravermelho e (b) Raman experimental (em vermelho) e calculado (em azul) da molécula de Malonato de L-fenilalanina na região espectral entre 5 e 250 cm^{-1} .



Fonte: Autoria própria.

Nesta região foram encontradas dezessete bandas associadas aos modos externos da molécula MAFF. Os modos foram atribuídos à deformações dos anéis aromáticos e das amônias N22 e N23 das moléculas F1 e F2 e a deformação dos átomos presentes na molécula mal⁻. As bandas presentes no espectro Raman em 32 e 48 cm^{-1} estão associadas às deformações das ligações C-H e C-C presentes nos anéis aromáticos dos agregados F1F2. Os modos vibracionais

presentes na região de 65 a 89 cm^{-1} no infravermelho e Raman se referem à deformação dos grupos CO_2 e à deformações das ligações C-H das cadeias laterais.

No espectro Raman, a banda em torno de 105 cm^{-1} é atribuída à deformação do OH que tem papel fundamental na formação do agregado F1F2 por ligação de hidrogênio dos átomos [O26-H-O24] [16]. O modo vibracional Raman em 117 e 128 cm^{-1} está associado à deformação do grupo OH. Este agrupamento tem papel fundamental na formação de hidrogênio intramolecular de conformação fechada formada pelos átomos [O29-H-O31] [16][17]. A banda Raman em 131 cm^{-1} é atribuído como uma deformação do agrupamento CO_2 da molécula F2.

Os modos Raman e infravermelho (teórico) presentes em torno de 147 e 158 cm^{-1} foram atribuídos à deformações das ligações C-H das cadeias laterais e a deformações dos grupos NH_3 e CO_2 [100]. A banda infravermelho de maior intensidade em 190 cm^{-1} se refere a um modo de deformações dos grupos CH_2 e CO_2 das cadeias laterais. A região espectral raman e infravermelho compreendida de 206 a 234 cm^{-1} apresenta modos externos referentes a deformações dos anéis aromáticos e dos agrupamentos CH_2 e CO_2 [100][101].

Tabela 12 - atribuição das bandas identificadas na região compreendida de 5 a 250 cm^{-1}

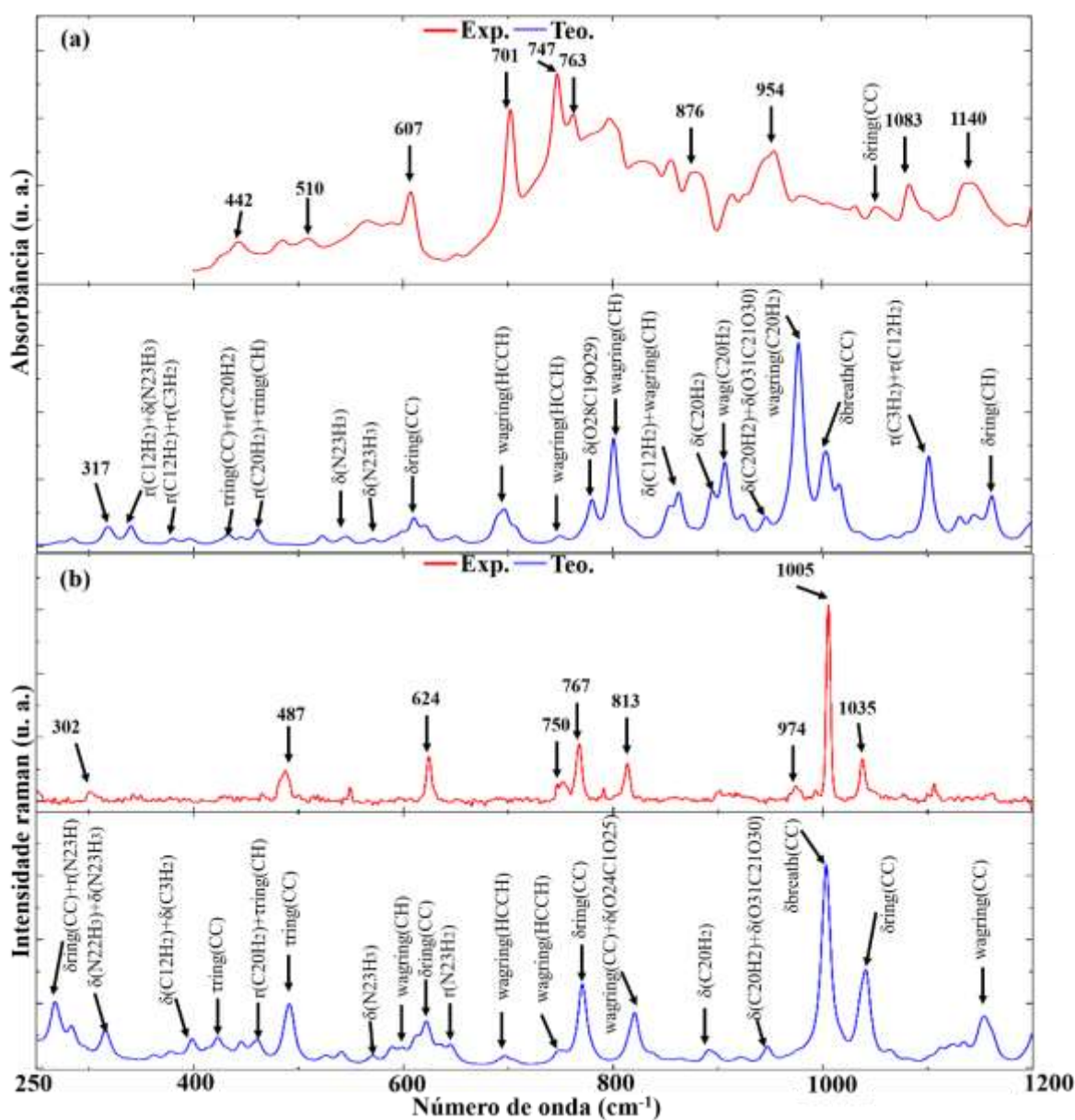
$\omega_{\text{Rteo}}(\text{cm}^{-1})$	$\omega_{\text{IRteo}}(\text{cm}^{-1})$	$\omega_{\text{Rexp}}(\text{cm}^{-1})$	$\omega_{\text{IRexp}}(\text{cm}^{-1})$	Atribuições (%)
32	-	-	-	$\delta_{\text{ring}}(\text{HCCH})+\delta_{\text{ring}}(\text{CH})$
48	-	-	-	$\delta_{\text{ring}}(\text{HCCH})+\delta_{\text{ring}}(\text{CC})$
65	65	73	-	$\delta_{\text{ring}}(\text{HCCH})+\delta(\text{O31C21O30})$
86	-	96	-	$\delta_{\text{ring}}(\text{CH})+\delta(\text{O27C10O26H})$
-	89	-	-	$\delta(\text{O28C19O29})+\delta_{\text{ring}}(\text{CH})$
105	-	-	-	$\tau\delta_{\text{ring}}(\text{CH})+\delta(\text{O26H---O24})$
-	122	-	-	$\delta_{\text{ring}}(\text{CH})+\delta(\text{O24C1O25})$
117	-	128	-	$\delta_{\text{ring}}(\text{HCCH})+\delta(\text{O29H---O31})$
131	-	-	-	$\delta_{\text{ring}}(\text{CC})+\delta(\text{O26C10O27})$
147	146	-	-	$\delta_{\text{ring}}(\text{CH})+\delta(\text{N23H}_3)$
158	-	158	-	$\text{wagring}(\text{CH})+\delta(\text{O30C21O31})$
171	-	170	-	$\delta_{\text{ring}}(\text{CH})$
180	180	187	-	$\delta_{\text{ring}}(\text{CC})+\delta(\text{C20H}_2)$
-	190	-	-	$\delta(\text{C12H}_2)+\delta(\text{O28C19O29})$
206	-	206	-	$\delta_{\text{ring}}(\text{CH})+\text{sci}(\text{C3H}_2)$
221	218	217	-	$\delta_{\text{ring}}(\text{CH})$
-	234	245	-	$\text{D}\tau_{\text{ring}}(\text{CC})+\delta(\text{O26C10O27})$

Simbologia utilizada para classificação dos modos de vibração: δ = deformação (bending), τ = torção, r = rocking, ω = wagging, ν = estiramento (stretching), ν_s = estiramento simétrico (symmetric Stretching); ν_a = estiramento antissimétrico (asymmetric Stretching).

4.5.2 Região espectral entre 250 e 1200 cm^{-1}

A Figura 38 exibe os espectros infravermelho e Raman calculados e experimentais do MAFF na região compreendida de 250 a 1200 cm^{-1} . Esta região corresponde aos modos normais de vibração que são relativos ao esqueleto da molécula, ou seja, uma região particular da molécula que envolve um forte acoplamento entre estiramentos e flexão de átomos em uma cadeia ramificada, reta ou um anel [52].

Figura 38 - (a) Espectro infravermelho e (b) Raman experimental (em vermelho) e calculado (em azul) da molécula de Malonato de L-fenilalanina L-fenilalaninium na região espectral entre 250 e 1200 cm^{-1} .



Fonte: Autoria própria.

A região espectral entre 250 e 600 cm^{-1} expõe principalmente modos de vibração associados a dobramentos e torções dos anéis aromáticos que constituem as cadeias laterais e a torções do grupo amida. Nesta região, para o espectro Raman e Infravermelho, as bandas apresentam baixa intensidade. As bandas Raman em 267 e 243 cm^{-1} e a banda no espectro infravermelho em 271 cm^{-1} foram atribuídas à deformação do anel aromático e a um modo de rotação da amônia da cadeia lateral F2 [5]. O modo Infravermelho em torno de 284 cm^{-1} está associado a uma torção da ligação C-C presentes no anel aromático das cadeias laterais.

A região compreendida de 302 a 398 cm^{-1} está relacionada a modos dos grupos amina e a deformações dos CH_2 presentes nas moléculas de L-fenilalanina. Os modos em torno de 423 a 492 cm^{-1} se refere a modos de deformação das ligações C-H e C-C presentes nos anéis aromáticos e a deformação do grupo CH_2 associado ao grupo carboxila. A região de 544 a 615 cm^{-1} nos espectros Raman e infravermelho está relacionada a modos de deformação do grupo amina presente na molécula F2 e a um modo de balanço (*wag*) das ligações C-H do anel aromático. O pico Raman em 622 cm^{-1} e infravermelho em 620 cm^{-1} está associado à deformação das ligações C-C das cadeias laterais [17][100].

As bandas em torno de 636 a 650 cm^{-1} nos espectros Raman e infravermelho estão associadas à deformação do grupo carboxila e a um modo de rotação do grupo amina. A região em torno de 696 a 771 cm^{-1} apresenta modos principalmente relacionados a *wag* das ligações C-H e à deformações das ligações C-C presentes nos anéis aromáticos das cadeias laterais [100][102]. No espectro infravermelho a banda em torno de 747 e 780 cm^{-1} está associado à deformação dos carbonos do grupo carboxila.

Na região entre 800 a 1200 cm^{-1} , tanto o espectro Raman quanto o infravermelho apresentam bandas associadas à deformação e torções vibracionais das cadeias laterais. A banda no espectro infravermelho em 801 cm^{-1} foi associada ao *wag* das ligações C-H das cadeias laterais. Modos semelhantes aparecem no espectro raman por volta de 820 a 838 cm^{-1} , entretanto, estão associados a deformação das ligações C-C [5][102]. Os modos vibracionais infravermelho em 854 e 862 cm^{-1} são associados a deformação dos anéis aromáticos e do grupo CH_2 . Os modos encontrados nos espectros Raman e infravermelho em torno de 891 a 974 cm^{-1} apresenta modos de deformação do grupo CH_2 presente na molécula mal⁻ [17].

No espectro Raman, a banda mais intensa encontra-se por volta de 1003 cm^{-1} e está relacionada a um modo normal de respiração específico do anel benzeno, similar ao encontrado na literatura [103][104]. A região compreendida de 1040 a 1162 cm^{-1} apresenta modos principalmente de deformação dos grupos CH_2 das cadeias laterais e deformações das ligações C-C e C-H dos anéis aromáticos das moléculas F1 e F2 [101]. Os dados relativos às posições das bandas foram atribuídas conforme a Tabela 13.

Tabela 13 - atribuição das bandas identificadas na região compreendida de 250 a 1200 cm^{-1}

$\omega_{\text{Rteo}}(\text{cm}^{-1})$	$\omega_{\text{IRteo}}(\text{cm}^{-1})$	$\omega_{\text{Rexp}}(\text{cm}^{-1})$	$\omega_{\text{IRexp}}(\text{cm}^{-1})$	Atribuições (%)
267	271	243	-	$\delta\text{ring}(\text{CC})+\text{r}(\text{N23H3})$
-	284	-	-	$\tau\text{ring}(\text{CC})+\delta(\text{N22H3})$
316	317	302	-	$\delta(\text{N22H3})+\delta(\text{N23H3})$
-	340	-	-	$\text{r}(\text{C12H2})+\delta(\text{N23H3})$
-	380	-	-	$\text{r}(\text{C12H2})+\text{r}(\text{C3H2})$
398	395	-	-	$\delta(\text{C12H2})+\delta(\text{C3H2})$
423	-	-	-	$\tau\text{ring}(\text{CC})$
-	432	-	-	$\tau\text{ring}(\text{CC})+\text{r}(\text{C20H2})$
445	446	-	426	$\tau\text{ring}(\text{CC})+\delta(\text{N23H3})$
461	460	465	442	$\text{r}(\text{C20H2})+\tau\text{ring}(\text{CH})$
492	-	487	-	$\tau\text{ring}(\text{CC})$
-	544	-	510	$\delta(\text{N23H3})$
569	570	-	-	$\delta(\text{N23H3})$
589	588	-	-	$\text{wagring}(\text{CH})$
611	610	615	607	$\text{r}(\text{N22H3})$
622	620	624	-	$\delta\text{ring}(\text{CC})$
636	-	-	-	$\tau(\text{C19C20C21})$
645	-	-	-	$\text{r}(\text{N23H3})$
-	650	-	-	$\delta(\text{C21C20C19O28})$
697	696	-	-	$\text{wagring}(\text{HCCH})$
749	749	750	701	$\text{wagring}(\text{HCCH})$
771	-	767	-	$\delta\text{ring}(\text{CC})$
-	780	-	747	$\delta(\text{O28C19O29})$
-	801	-	763	$\text{wagring}(\text{CH})$
820	-	813	-	$\text{wagring}(\text{CC})+\delta(\text{O24C1O25})$
838	-	-	-	$\text{wagring}(\text{CC})$
-	854	-	796	$\tau\text{ring}(\text{CC})$
-	862	-	-	$\delta(\text{C12H2})+\text{wagring}(\text{CH})$
891	894	899	-	$\delta(\text{C20H2})$
-	906	-	876	$\text{wag}(\text{C20H2})$
923	923	-	-	$\delta(\text{C20H2})$
947	947	974	-	$\delta(\text{C20H2})+\delta(\text{O31C21O30})$
976	977	993	954	$\text{wagring}(\text{HCCH})$

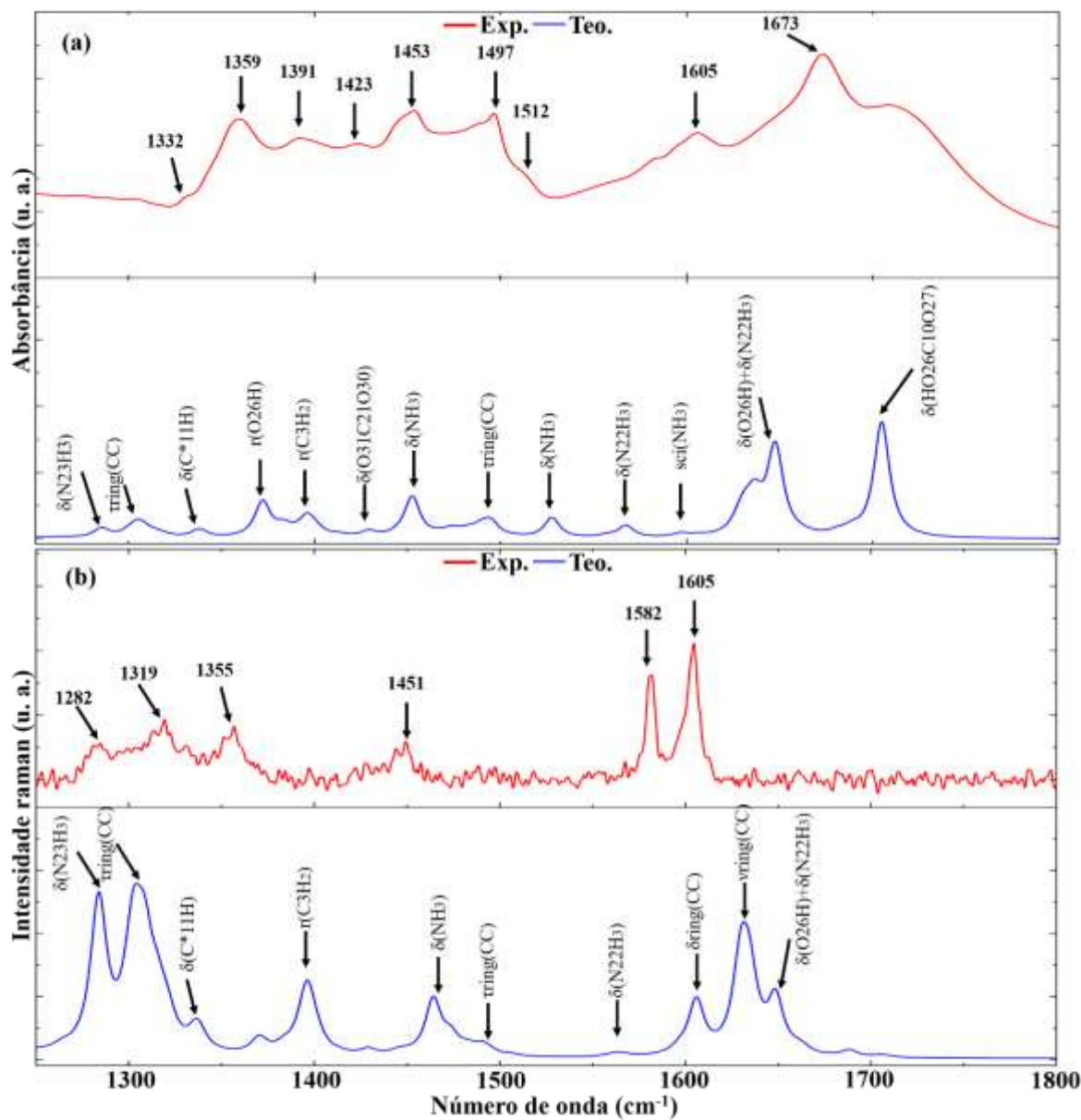
1002	1003	1005	1006	$\delta_{\text{breath}}(\text{CC})$
1040	-	1035	-	$\delta_{\text{ring}}(\text{CC})$
-	1065	-	1052	$\delta_{\text{ring}}(\text{CC})$
-	1080	-	-	$\delta_{\text{ring}}(\text{CH})$
-	1101	-	1083	$\tau(\text{C3H2})+\tau(\text{C12H2})$
1113	-	-	-	$\tau(\text{C12H2})$
1124	-	-	-	$\delta(\text{C12H2})+\delta(\text{N23H3})$
1134	1132	-	-	$\delta_{\text{ring}}(\text{CH})$
-	1145	-	-	$\delta_{\text{ring}}(\text{CH})+\delta(\text{NH3})$
1153	-	-	-	$\omega_{\text{ring}}(\text{CC})$
-	1162	-	1140	$\delta_{\text{ring}}(\text{CH})$

Simbologia utilizada para classificação dos modos de vibração: δ = deformação (bending), τ = torção, r = rocking, ω = wagging, ν = estiramento (stretching), ν_s = estiramento simétrico (symmetric Stretching); ν_a = estiramento antissimétrico (asymmetric Stretching).

4.5.3 Região espectral entre 1250 e 1800 cm^{-1}

A Figura 39 exibe os espectros infravermelho e Raman calculados e experimentais do malonato de L-fenilalanina *L-fenilalaninium* na região compreendida entre 1250 e 1800 cm^{-1} . Os dados relativos à posição das bandas foram atribuídas conforme a Tabela 14. Vale ressaltar que a região no intervalo de 1500 cm^{-1} a 3700 cm^{-1} é conhecida como região dos grupos funcionais, neste sentido, as bandas presentes nesta região referem-se às vibrações características dos grupos funcionais [52].

Figura 39 - (a) Espectro infravermelho e (b) Raman experimental (em vermelho) e calculado (em azul) da molécula de Malonato de L-fenilalanina L-fenilalaninium na região espectral entre 1250 e 1800 cm^{-1} .



Fonte: Autoria própria.

As bandas raman e infravermelho localizadas em 1284 cm^{-1} corresponde à deformação grupo amina. Os picos 1308 e 1319 cm^{-1} (raman) e 1304 cm^{-1} infravermelho corresponde à deformação das ligações C-C presentes no anel aromático da cadeia lateral. A região compreendida de 1335 a 1355 cm^{-1} nos espectros Raman e infravermelho correspondem a deformação no carbono α (C11) da molécula F2. Bandas semelhantes são relatados na literatura científica indicando a deformação no plano do grupo fenil [100][102]. A banda Raman presente por volta de 1370 e 1359 cm^{-1} (1371 cm^{-1} no IR) foi associada a uma deformação O26H, este

participa da ligação de hidrogênio intermolecular formada pelos átomos [O26-H-O24] responsável pela formação do agregado F1F2. Posteriormente, este modo também se mostra presente nos picos em torno de 1648 cm⁻¹.

A banda em 1396 cm⁻¹ refere-se à deformação do metileno (CH₂) [105][101]. Os modos vibracionais presentes no infravermelho em torno de 1428 cm⁻¹ referem-se à deformação do grupo carboxila, estes modos também se mostraram presentes na literatura [100][105][106]. A região entre 1452 a 1598 está associada a um modo de torção da ligação C-C presentes no anel aromático e a modos de deformação dos grupos amina presentes nas moléculas F1 e F2 [17][101]. O modo em torno de 1605 e 1631 cm⁻¹ no espectro Raman foi atribuído ao estiramento C-C existente no anel aromático do peptídeo. Os modos Infravermelho em torno de 1673 e 1704 cm⁻¹ estão associados à deformação do dióxido de carbono (CO₂) presente na molécula F2.

Tabela 14 - atribuição das bandas identificadas na região compreendida de 1250 a 1800 cm⁻¹

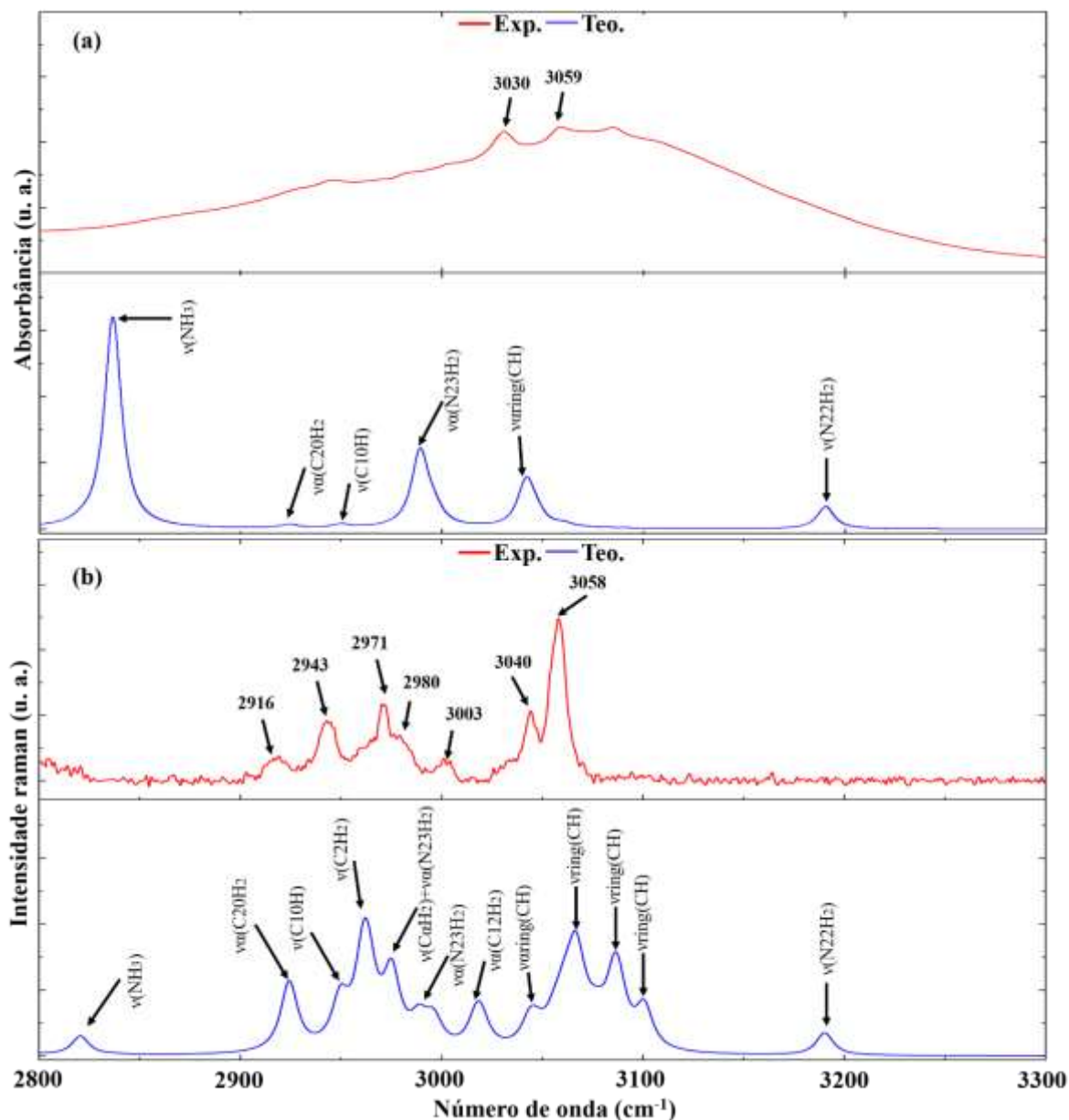
$\omega_{\text{Rteo}}(\text{cm}^{-1})$	$\omega_{\text{IRteo}}(\text{cm}^{-1})$	$\omega_{\text{Rexp}}(\text{cm}^{-1})$	$\omega_{\text{IRexp}}(\text{cm}^{-1})$	Atribuições (%)
1284	1284	1282	-	$\delta(\text{N23H3})$
1308	1304	1319	-	$\tau\text{ring}(\text{CC})$
1335	1337	1355	1332	$\delta(\text{C}^*11\text{H})$
1370	1371	-	1359	$\delta(\text{O26H---O24})$
1396	1396	-	1391	$\delta(\text{C3H2})$
-	1428	-	1423	$\delta(\text{O31C21O30})$
-	1452	-	1453	$\delta(\text{NH3})$
1464	-	1451	-	$\delta(\text{NH3})$
1492	1492	-	1497	$\tau\text{ring}(\text{CC})$
-	1528	-	1512	$\delta(\text{NH3})$
1562	1563	-	-	$\delta(\text{N22H3})$
-	1598	-	-	$\text{sci}(\text{N22H3})+\text{sci}(\text{N23H3})$
1605	-	1582	-	$\delta\text{ring}(\text{CC})$
1631	-	1605	-	$\nu\text{ring}(\text{CC})$
1648	1647	1608	1605	$\delta(\text{O26H---O24})+\delta(\text{N22H3})$
-	1704	-	1673	$\delta(\text{HO26C10O27})$

Simbologia utilizada para classificação dos modos de vibração: δ = deformação (bending), τ = torção, r = rocking, ω = wagging, ν = estiramento (stretching), ν_s = estiramento simétrico (symmetric Stretching); ν_a = estiramento antissimétrico (asymmetric Stretching).

4.5.4 Região espectral entre 2800 e 3300 cm⁻¹

A Figura 40 expõe os espectros infravermelho e Raman calculados e experimentais na região compreendida de 2800 a 3300 cm⁻¹. Esta região exibe bandas referentes a estiramentos simétricos e antissimétricos das ligações C-H, do grupo amina e dos anéis aromáticos presentes nas cadeias laterais. Os dados relativos à posição das bandas foram atribuídas conforme a Tabela 15.

Figura 40 - (a) Espectro infravermelho e (b) Raman experimental (em vermelho) e calculado (em azul) da molécula de Malonato de L-fenilalanina L-fenilalaninium na região espectral entre 2800 e 3300 cm^{-1}



Fonte: Autoria própria.

A banda Raman e infravermelho situada em 2821 e 2836 cm^{-1} , respectivamente, corresponde ao estiramento do grupo amina presentes nas moléculas de L-fenilalanina. Os picos no espectro Raman em 2924 e 2916 cm^{-1} correspondem a um modo de estiramento assimétrico do metileno presente na molécula aniônica. Este modo também é visto no espectro infravermelho calculado. As bandas Raman e infravermelho em 2949 e 2959 cm^{-1} está associado a um modo de estiramento do carbono do radical COOH da molécula F2. Modos de

estiramentos C-H são reportados na literatura nesta faixa de número de onda confirmando a presença destes alongamentos [17][100]. As bandas Raman em 2975 e 2977 cm^{-1} se referem ao estiramento simétrico do carbono central (carbono alfa) e ao estiramento simétrico do grupo amina da molécula F. Estes modos confirmam o estado zwitteriônico em estudos envolvendo o ácido fumárico com L-fenilalanina [5][100].

As bandas Raman e infravermelho em torno de 2980 a 3030 cm^{-1} , respectivamente, corresponde ao estiramento assimétrico do grupo amina. É observado vibrações de alongamento do grupo NH_3^+ em estudos envolvendo ácidos dicarboxílicos com a molécula de L-fenilalanina [5][105][101]. A região compreendida entre 3045 a 3100 cm^{-1} nos espectros Raman e infravermelho corresponde a modos relacionados a estiramentos simétricos e antissimétricos das ligações C-H dos anéis aromáticos das moléculas F1 e F2 [105][101]. Os picos teóricos em 3190 e 3189 cm^{-1} estão associados ao estiramento simétrico N-H do grupo amina.

Tabela 15 - atribuição das bandas identificadas na região compreendida de 2800 a 3300 cm^{-1}

$\omega_{\text{Rteo}}(\text{cm}^{-1})$	$\omega_{\text{IRteo}}(\text{cm}^{-1})$	$\omega_{\text{Rexp}}(\text{cm}^{-1})$	$\omega_{\text{IRexp}}(\text{cm}^{-1})$	Atribuições (%)
2821	2836	-	-	$\nu(\text{NH}_3)$
2924	2925	2916	-	$\nu\alpha(\text{C}20\text{H}_2)$
2949	2950	2943	-	$\nu(\text{C}10\text{H}_2)$
2962	-	2971	-	$\nu(\text{C}2\text{H}_2)$
2975	-	2977	-	$\nu(\text{C}1\alpha\text{H})+\nu(\text{N}22\text{H}_3)$
2989	2980	2980	3030	$\nu\alpha(\text{N}23\text{H}_2)$
3018	-	3003	-	$\nu\alpha(\text{C}12\text{H}_2)$
3045	3043	-	3059	$\nu\text{aring}(\text{CH})$
3065	-	3045	-	$\nu\text{ring}(\text{CH})$
3085	-	3057	-	$\nu\text{ring}(\text{CH})$
3100	-	-	-	$\nu\text{ring}(\text{CH})$
3190	3189	-	-	$\nu(\text{N}22\text{H}_2)$

Simbologia utilizada para classificação dos modos de vibração: δ = deformação (bending), τ = torção, r = rocking, ω = wagging, ν = estiramento (stretching), ν_s = estiramento simétrico (symmetric Stretching); $\nu\alpha$ = estiramento antissimétrico (asymmetric Stretching).

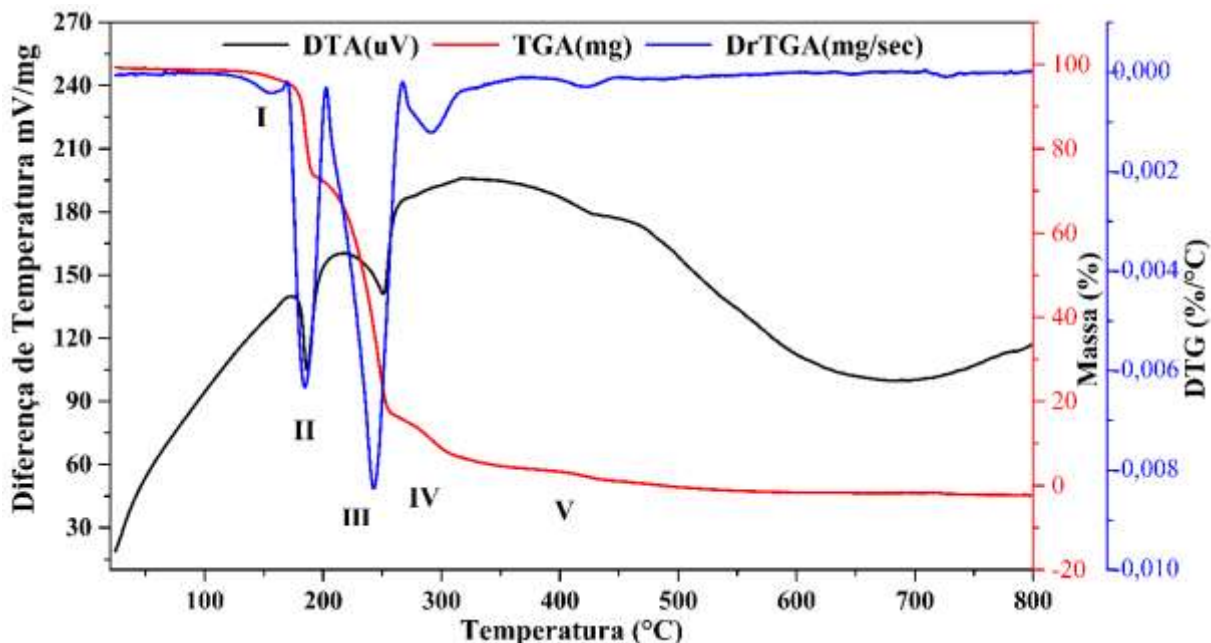
É importante notar que além dos resultados obtidos com funcional LDA, as atribuições vibracionais com os modelos B3LYP/Gás e B3LYP/PCM também foram realizadas. Os espectros comparativos e respectivas tabelas de atribuição se encontram nos apêndices A, B e C deste trabalho.

4.6 Análises térmicas TG/DTA e DSC

A Figura 41 apresenta as curvas TG/DTG-DTA que ilustram os processos de perdas de massa e decomposição do sal MAFF. Na curva DTA (em preto) observa-se um pico endotérmico em aproximadamente 184 °C que está associado à decomposição do material. Na Curva TG (em cor vermelha) verifica-se que o processo de decomposição das moléculas ocorre em cinco estágios: (I) Observou-se 6,11% de perda de massa (0,176 mg) entre 120 e 180 °C. Este valor equivale aproximadamente a 7,15 % de moléculas de NH_3^+ provenientes do aminoácido, apresentando, portanto, uma variação percentual de 1,4%. O que apresenta uma boa estimativa para a decomposição de NH_3^+ . ; (II) neste estágio, provavelmente, moléculas de CO_2 do ácido malônico foram liberadas, resultando em 18,54% de perda de massa (0,534 mg) entre 180 e 191 °C, já que o cálculo de saída de CO_2 chega a 20,26 %, apresentando uma variação percentual entre teórico e experimental de 1,72%; (III) estima-se que moléculas de CH_2 e CO_2 proveniente do ácido malônico, podem estar sendo liberadas, resultando em 55,38% de perda de massa (1,595 mg) entre 192 e 254 °C; para o (IV) e (V) moléculas de CH_2 e CO_2 proveniente da fenilalanina são liberadas, resultando em 11,31% de perda de massa (0,326 mg) e 2,04% de perda de massa (0,059 mg) respectivamente.

Os estágios de decomposição foram analisados experimentalmente e comparados com as massas atômicas correspondentes as moléculas presentes na estrutura cristalina do sal MAFF. Os cálculos demonstraram que a decomposição do grupo amina corresponde à 7.15 % de perda de massa, tendo uma variação de 1,04 % do resultado experimental. A decomposição das moléculas CO_2 resultaram em 20.26 % de perda de massa, com variação de 1,72 % da análise experimental. Constatou-se uma boa concordância das análises teórica-experimental.

Figura 41 - Curva TG/DTG e DTA do sal MAFF.



Fonte: Autoria própria.

A Tabela 16 apresenta os eventos relatados pelas técnicas TG/DTG e DTA, demonstrando a decomposição das moléculas em relação à temperatura. As siglas m* e f* correspondem às moléculas provenientes do ácido malônico e da fenilalanina respectivamente. Eventos semelhantes são relatados por sais compostos por ácidos dicarboxílicos e o aminoácido L-fenilalanina [105][106][107]

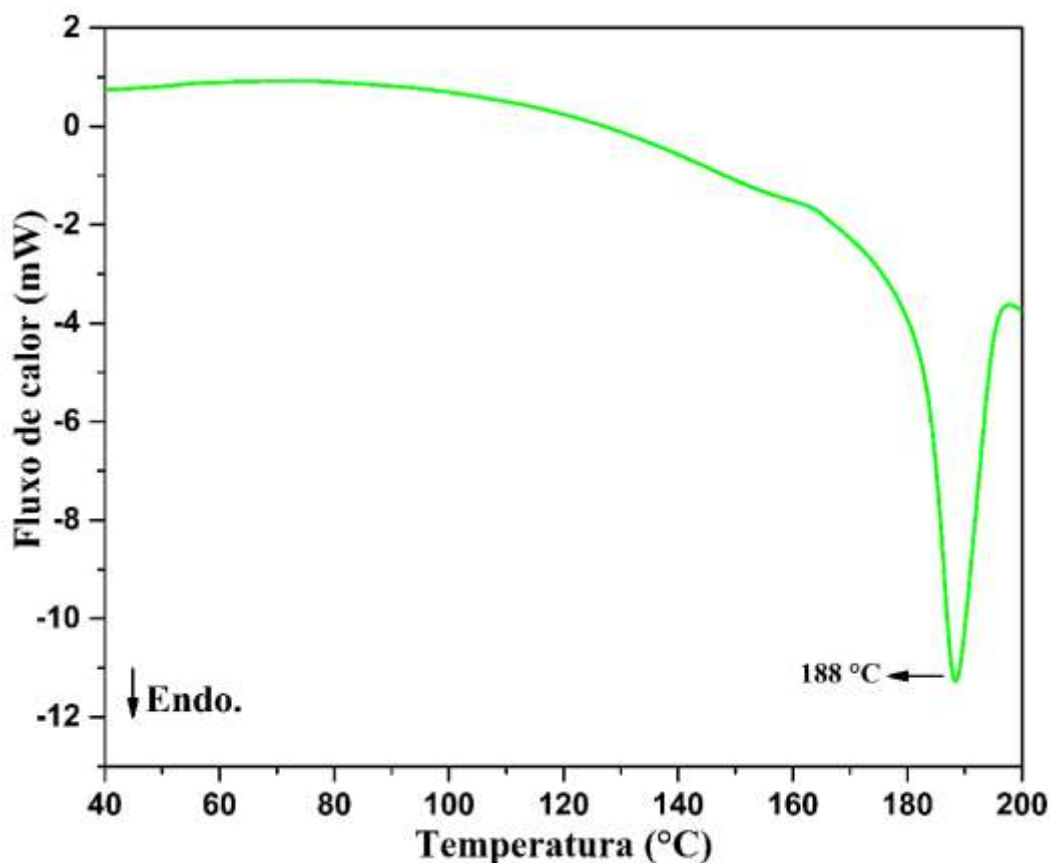
Tabela 16 - Decomposição das moléculas do sal MAFF

Eventos	Início	Fim	Massa	%	Teo.	Moléculas
I	120 °C	180 °C	0,176 mg	6,11%	7,15%	NH ₃
II	180 °C	191 °C	0,534 mg	18,54%	20,26%	CO ₂
III	192 °C	254 °C	1,595 mg	55,38%	-	CH ₂ e CO ₂ (m*)
IV	254 °C	308 °C	0,326 mg	11,31%	-	CH ₂ e CO ₂ (f*)
V	404 °C	446 °C	0,059 mg	2,04%	-	CH ₂ e CO ₂ (f*)

Fonte: Autoria própria.

Outra técnica que pode auxiliar o TG e DTA é a calorimetria exploratória diferencial (DSC), pois é possível acompanhar os efeitos do calor associados às mudanças físicas e químicas da amostra. A Figura 42 apresenta a medida DSC realizada para o sal MAFF e seu respectivo ponto de decomposição. Nota-se que a curva DSC apresenta um evento endotérmico em torno de 188 °C, um evento próximo ao constatado nas técnicas TG/DTA. Além disso, um pequeno evento entre 140 e 160 °C também é observado. Tal evento deve estar associado à perda de amônia, evidenciada pela curva TG.

Figura 42 - Curva DSC do sal MAFF



Fonte: Autoria própria.

4.7 Caracterização por Espectroscopia Raman em função da temperatura

Após a realização das medidas térmicas, o estudo dos comportamentos vibracionais em função da temperatura, dentro da faixa de temperatura onde ocorre o primeiro evento observado

poderá ajudar a confirmar a identificação da unidade decomposta, além do acompanhamento da constatação da desordem causada por este evento.

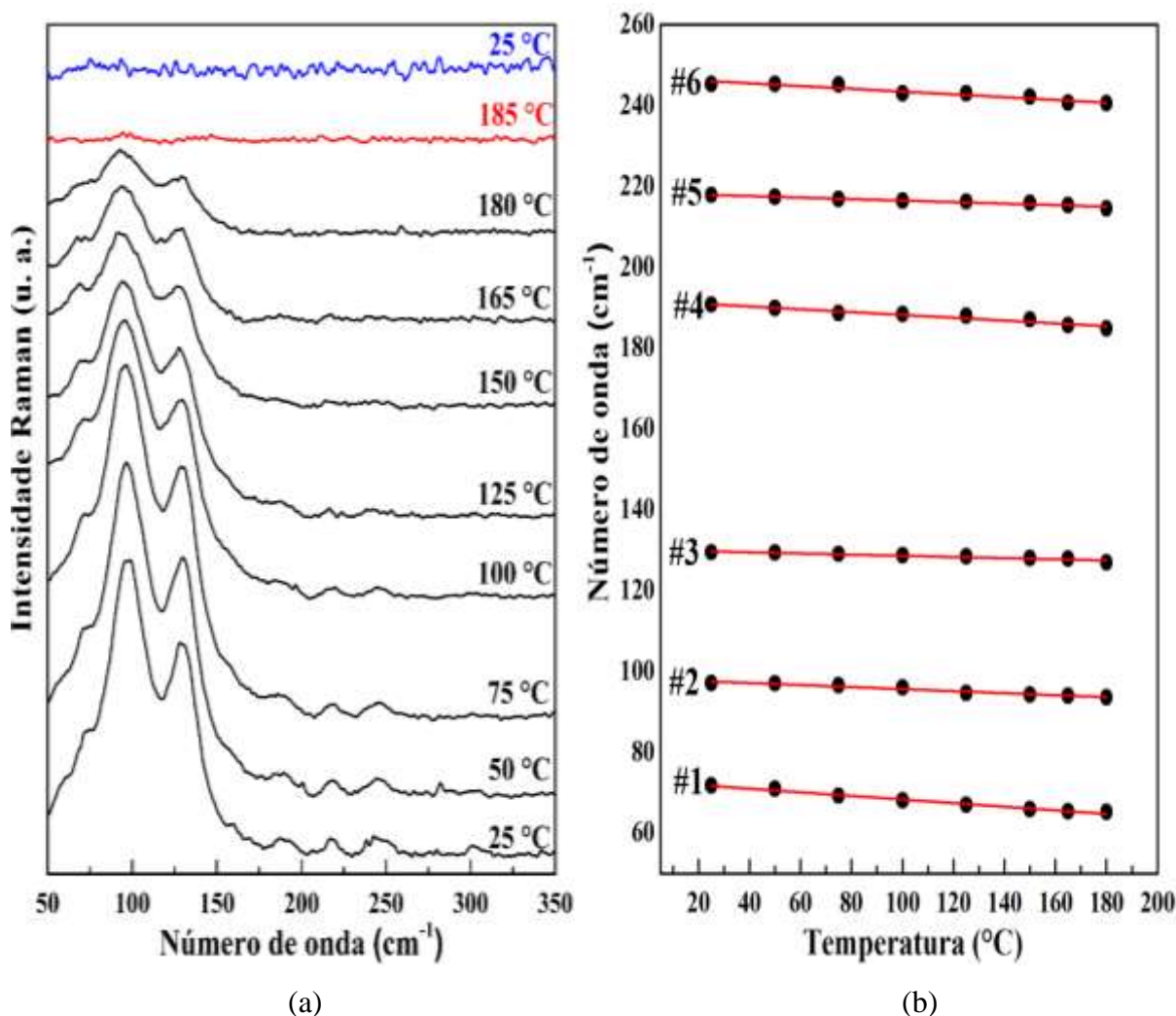
Os espectros Raman relativos ao sal MAFF foram obtidos utilizando os equipamentos e procedimentos experimentais apresentados na seção 3.2.3 e 3.2.4. Na realização deste experimento foram feitas quatro acumulações de 120 segundos para cada região espectral.

Foram analisadas quatro regiões espectrais: a região entre 50 e 350 cm^{-1} denominada de R1(50-350 cm^{-1}); a região espectral entre 350 e 1050 cm^{-1} chamada de R2(350-1050 cm^{-1}); a região entre 850 e 1850 cm^{-1} nomeada de R3(850-1850 cm^{-1}) e a localizada no intervalo de número de onda de 2850 a 3050 cm^{-1} designada como R4(2850-3050 cm^{-1}). Além disso, os valores de temperatura em Celsius ($^{\circ}\text{C}$) em que os espectros Raman foram obtidos foram: 25, 50, 75, 100, 125, 150, 165, 180 e 185 $^{\circ}\text{C}$.

4.7.1 Região 1

A região espectral R1(50-350 cm^{-1}) pode ser observada na Figura 43. A Figura 43(a) exhibe a evolução dos espectros Raman em função do aumento da temperatura para esta região associada com os modos de rede. A Figura 43(b) demonstra o comportamento do número de onda associado às bandas presentes nesta região com aumento da temperatura.

Figura 43 - (a) Espectro Raman do sal MAFF em função da temperatura para região R1(50-350 cm⁻¹). (b) Comportamento do número de onda em função da temperatura para os modos vibracionais presentes na região R1(50-350 cm⁻¹).



Fonte: Autoria própria.

A região espectral em estudo apresenta seis bandas (70, 95, 128, 190, 217 e 244 cm⁻¹) na temperatura inicial 25 °C que permanecem até a temperatura de 180 °C. Como mencionado anteriormente, estas bandas estão relacionadas aos modos externos e estão associadas às ligações de hidrogênio tendo um papel fundamental na estabilidade do sal [108]. O espectro em vermelho indica a temperatura de decomposição do material (confirmado pela análise térmica apresentada anteriormente), no qual todas as bandas desapareceram. De fato, a temperatura em que ocorre o desaparecimento das bandas coincide com a faixa da temperatura em que a fusão/decomposição ocorre, segundo os experimentos de análise térmica. No entanto, além disso, para esta região espectral, tanto o alargamento quanto a diminuição de intensidade das bandas ocorrem mais visivelmente a partir do espectro representando a temperatura de 125 °C.

Pode-se associar este comportamento à saída gradativa da amônia, como sugerido pela análise térmica. Este comportamento espectral está associado à desordem da estrutura. O espectro em azul indica o retorno à medida ambiente, demonstrando que o processo de amorfização foi irreversível, já que no espectro Raman obtido ainda permanece as características de espectros de materiais amorfos. A Figura 43(b) demonstra o comportamento linear das seis bandas com o incremento da temperatura e um deslocamento sutil para menores números de onda (*downshift*).

Vale lembrar que à medida que a temperatura se eleva há uma perda de intensidade, como esperado, pois, com o aumento da temperatura há um aumento na desordem estrutural. A diminuição ou aumento do número de onda, *downshift* ou *upshift*, implica em uma redução ou aumento das forças de interação intermolecular [109][110].

Além disso, a Tabela 17 expõe os coeficientes de ajustes lineares $\omega = \omega_0 + \alpha T$, que expressam quantitativamente a taxa de variação do número de onda em relação à temperatura para os modos de vibração relatados na região espectral R1(50-350 cm^{-1}). Os parâmetros utilizados expressam que: ω é o número de onda associado ao centro da banda na temperatura inicial; ω_0 é o valor do número de onda relacionado ao ponto de intersecção da curva de ajuste linear em relação ao eixo das ordenadas (número de onda) considerando que a temperatura (T) equivale à -273°C ; α é o coeficiente de ajuste linear e T é a temperatura de obtenção dos espectros Raman em Celsius ($^\circ \text{C}$).

Tabela 17 - Coeficientes de ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha T$) para os modos Raman do sal MAFF para região espectral R1(50-350 cm^{-1}).

<i>Banda</i>	<i>Atribuição</i>	<i>W_{fit}(cm⁻¹)</i>	<i>W₀(cm⁻¹)</i>	<i>α(cm⁻¹/K)</i>
#1	δring(HCCH)+δ(O31C21O30)	71	72,786	-0,045
#2	δring(CH)+δ(O27C10O26H)	97	98,143	-0,025
#3	δring(HCCH)+δ(O29H---O31)	129	130,026	-0,014
#4	δring(CC)+δ(C20H2)	190	191,681	-0,035
#5	δring(CH)	217	218,339	-0,019
#6	τring(CC)+δ(O26C10O27)	245	246,865	-0,034

Fonte: Autoria própria.

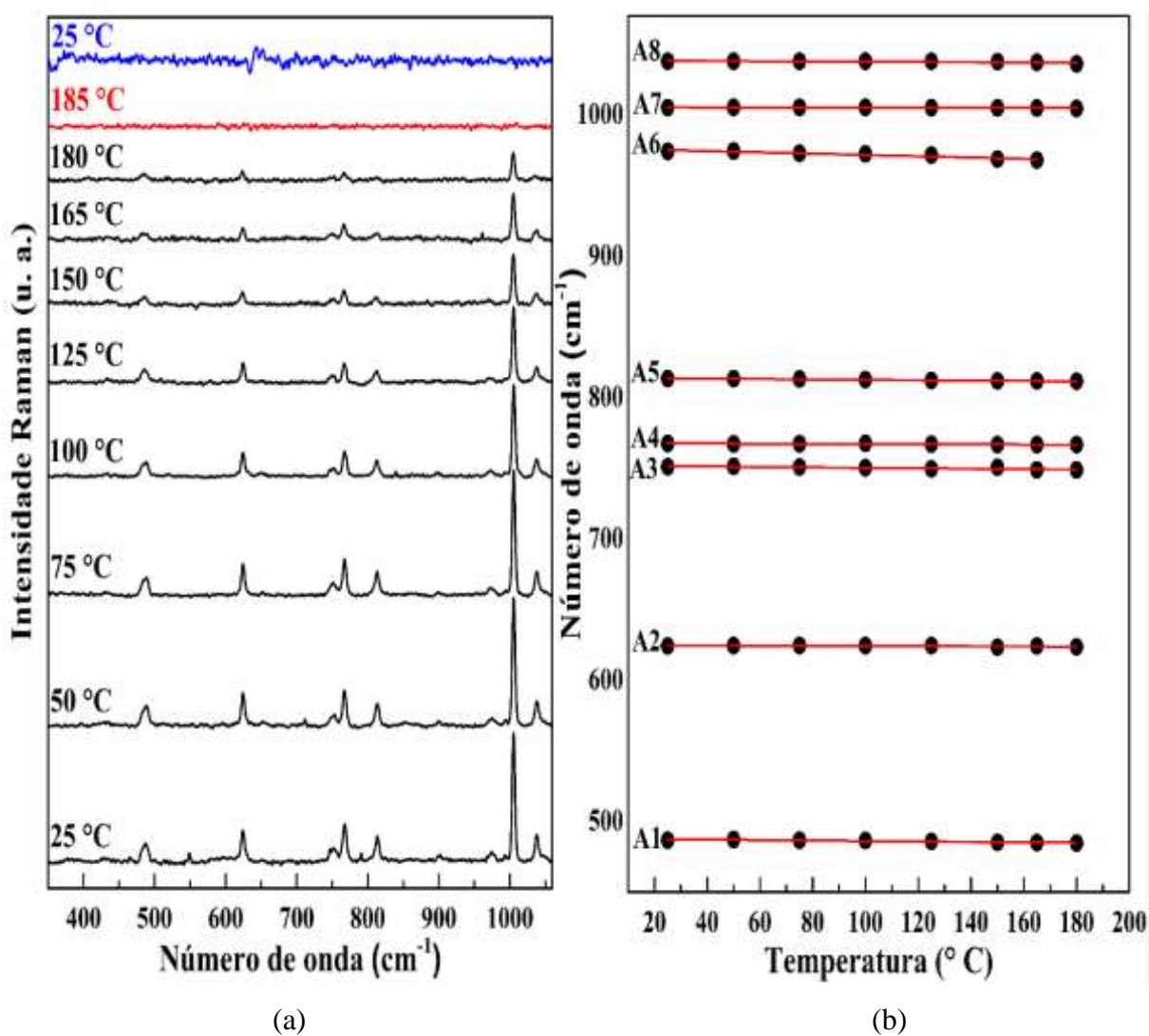
Pela análise da Tabela 17 e da Figura 43(b), as bandas apresentam valores de α negativos menores que 0,1 e um ajuste representado por uma reta decrescente, evidenciando que os números de onda associados a estas bandas diminuem com a elevação da temperatura, isto é, as bandas sofrem um *downshift*. Tendo em vista que estas bandas são atribuídas aos

modos de rede, a diminuição para menores números de ondas, resulta em uma redução das forças de interações intermoleculares.

4.7.2 Região 2

A região espectral R2(350-1050 cm^{-1}) pode ser observada na Figura 44(a). A região 2, contém modos de vibração relacionados ao esqueleto da molécula, referente ao anel aromático, e aos grupos funcionais dentro da região dos modos internos de vibração [110]. A Figura 44(b) ilustra o comportamento do número de onda associado às bandas presentes nesta região com o incremento da temperatura.

Figura 44 - (a) Espectro Raman do sal MAFF em função da temperatura para região R2(350-1050 cm^{-1}). (b) Comportamento do número de onda em função da temperatura para os modos vibracionais presentes na região R2(350-1050 cm^{-1}).



Fonte: Autoria própria.

São identificadas oito bandas nesta região (484, 624, 751, 767, 813, 974, 1005 e 1037 cm⁻¹), que são modos relativos às vibrações internas da molécula. Nota-se que a intensidade das bandas diminui à medida que a temperatura aumenta, apresentando um comportamento linear com pequenas modificações para menores números de onda. Podemos observar claramente uma diminuição da intensidade das bandas devido ao incremento da temperatura e tais bandas desaparecem a medida que o experimento se aproxima da temperatura de decomposição do material. Os fenômenos de perda de intensidade e desvio para menores números de onda são comuns quando se obtêm espectros Raman em função da elevação da temperatura devido ao processo de decomposição [108]. Mais especificamente para valores de temperatura acima de 125 °C a perda de intensidade torna-se ainda mais evidente. Portanto, propomos que a possível perda da amônia também teria afetado os modos desta região. Provavelmente a decomposição de parte da molécula de fenilalanina provocou mudanças no índice de refração do cristal, neste caso, dificultando a entrada da luz no mesmo e o conseqüente espalhamento.

A Figura 44(b) retrata o ajuste linear das bandas com o incremento da temperatura. Observa-se que as bandas apresentam um comportamento linear à medida que se aproxima da temperatura de decomposição. A Tabela 18 lista os valores dos coeficientes de ajustes lineares para os modos Raman relativos à dependência da frequência em razão da temperatura.

Tabela 18 - Coeficientes de ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha T$) para os modos Raman do sal MAFF para região espectral R2(350-1050 cm⁻¹).

<i>Banda</i>	<i>Atribuição</i>	$\omega_{fit}(cm^{-1})$	$\omega_0(cm^{-1})$	$\alpha(cm^{-1}/K)$
A1	$\tau ring(CC)$	486	487,795	-0,015
A2	$\delta ring(CC)$	624	624,713	-0,004
A3	$wagring(HCCH)$	751	751,882	-0,016
A4	$\delta ring(CC)$	767	767,651	-0,005
A5	$wagring(CC)+\delta(O24C1O25)$	813	813,892	-0,013
A6	$\delta(C20H2)+\delta(O31C21O30)$	974	976,633	-0,049
A7	$\delta breath(CC)$	1005	1005,541	-0,004
A8	$\delta ring(CC)$	1037	1038,512	-0,009

Fonte: Autoria própria.

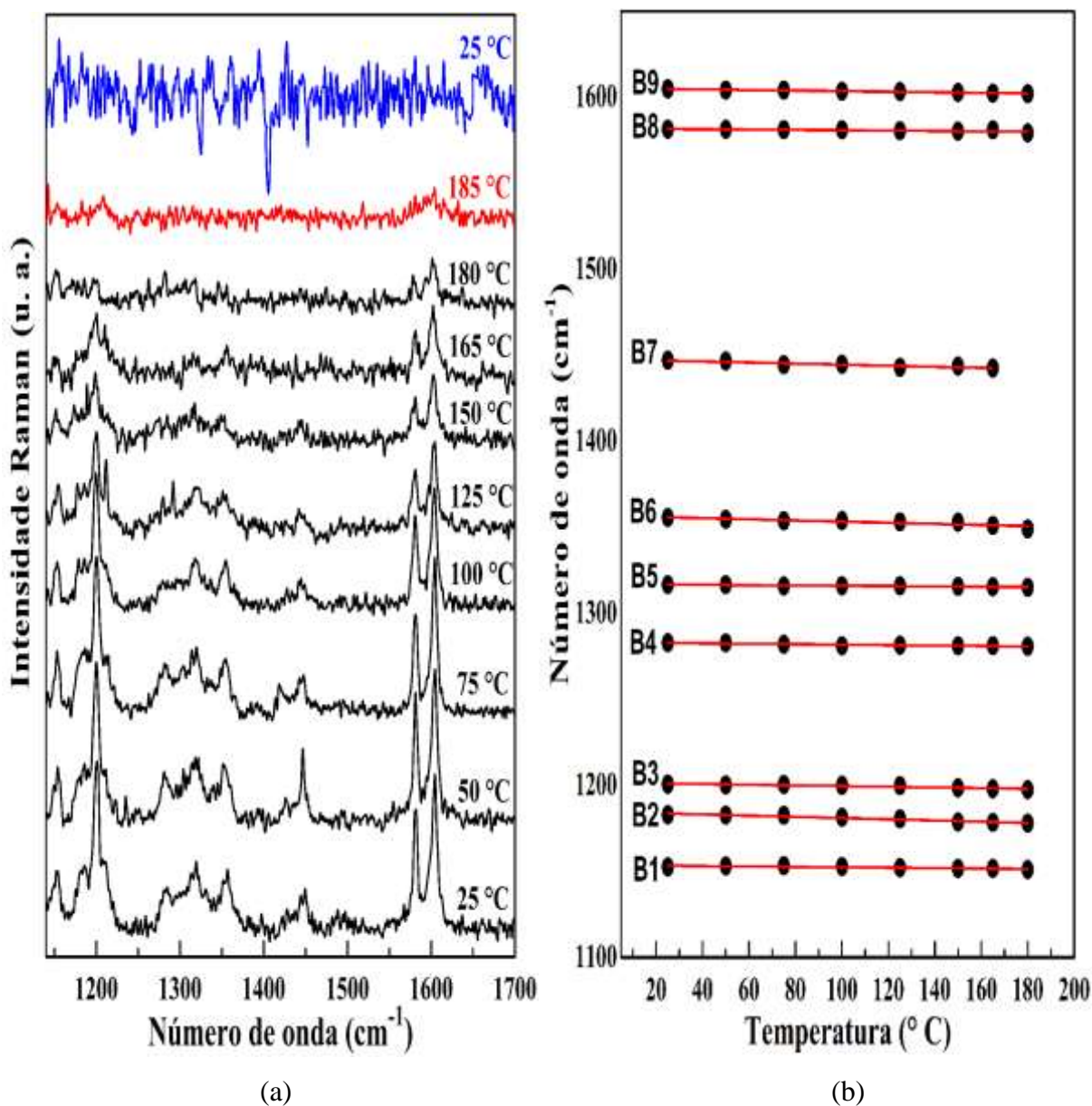
Os coeficientes de ajuste lineares α apresentam valores baixos e negativos. Enquanto os valores de ω_{fit} e ω_0 são próximos. Deste modo, evidencia-se que as bandas sofrem poucos deslocamentos com a variação da temperatura, demonstrando um comportamento linear com

pequenas modificações. É notório que a banda A6 referente ao número de onda em 972 cm^{-1} tem um coeficiente linear relativamente maior que as demais bandas, e desaparece a uma temperatura próxima a 160 °C , podendo estar associada aos eventos térmicos relatados na medida anterior. Vale ressaltar que a queda de intensidade referente à banda em 1005 cm^{-1} , referente à respiração do anel aromático, é maior em relação às demais bandas. Deste comportamento pode-se inferir que, especificamente o modo de respiração do anel aromático parece ser mais sensível à decomposição das moléculas de fenilalanina, pelo menos quanto à intensidade da banda. Os resultados de análise eletrônica demonstraram a importância da fenilalanina, e mais especificamente da contribuição do anel para o comportamento das propriedades ópticas, por exemplo. Portanto, a sensibilidade da banda atribuída ao anel aromático frente às outras neste caso é justificado.

4.7.3 Região 3

A região espectral R3($1050\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$) referente ao espectro Raman do sal MAFF em função da temperatura é mostrada na Figura 45(a). A região 3, apresenta modos de vibração relacionados aos grupos funcionais da região dos modos internos. A Figura 45(b) apresenta o comportamento dos números de ondas associado às bandas presentes nesta região com o incremento da temperatura.

Figura 45 - (a) Espectro Raman do sal MAFF em função da temperatura para região R3(1150-1700 cm^{-1}). (b) Comportamento do número de onda em função da temperatura para os modos vibracionais presentes na região R1(1100-1650 cm^{-1}).



Fonte: Autoria própria.

Foram identificados nove modos vibracionais característicos de ligações de materiais orgânicos. Em cristais que contém grupos de ácidos carboxílicos bem como grupos NH_3^+ e COO^- , estas bandas têm papel fundamental para avaliar o comportamento destes tipos de sistema sob diferentes condições de temperatura e pressão [110], já que estas unidades, geralmente, participam das ligações de hidrogênio. Na literatura científica, estudo por Espectroscopia Raman em função da temperatura é reportada a importância dos modos de vibração associados ao NH_3^+ e COO^- devido ao fato destes grupos funcionais participarem das

interações intermoleculares e, fornecerem informações importantes sobre mudanças na conformação molecular [111].

É importante ressaltar que a banda em torno de 1282 cm^{-1} , atribuída à $\delta(\text{N23H3})$, perde bruscamente a intensidade quando a temperatura de $100\text{ }^\circ\text{C}$ é atingida. A partir de $165\text{ }^\circ\text{C}$ esta banda é extremamente fraca. Assim podemos observar de forma mais direta uma correspondência entre as técnicas de análise térmica e espectroscópicas quanto à decomposição da amônia. Nesta região espectral ainda é possível verificar bandas fracas e largas em torno de 1200 e 1600 cm^{-1} para a temperatura de $185\text{ }^\circ\text{C}$ indicando a desordem causada pela decomposição do material.

À medida que a temperatura é incrementada, notou-se a diminuição da intensidade de algumas das bandas e um comportamento linear com pequenas mudanças para menores números de onda. O espectro de retorno mostra mais uma vez a natureza irreversível da decomposição, pois, nenhuma banda é mais visualizada. A Figura 45(b) ilustra o comportamento linear das frequências em função da temperatura, e os parâmetros de ajuste são demonstrados na Tabela 19 a seguir.

Tabela 19 - Coeficientes de ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha T$) para os modos Raman do sal MAFF para região espectral R3($1150\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$).

<i>Banda</i>	<i>Atribuição</i>	<i>W_{fit}(cm⁻¹)</i>	<i>W₀(cm⁻¹)</i>	<i>α(cm⁻¹/K)</i>
<i>B1</i>	δ ring(CH)	1151	1153,513	-0,012
<i>B2</i>	-----	1182	1184,468	-0,035
<i>B3</i>	τ (C3H2)	1200	1201,530	-0,020
<i>B4</i>	δ (N23H3)	1282	1283,039	-0,013
<i>B5</i>	τ ring(CC)	1316	1316,847	-0,008
<i>B6</i>	δ (C*11H)	1355	1356,595	-0,033
<i>B7</i>	δ (NH3)	1447	1447,621	-0,031
<i>B8</i>	δ ring(CC)	1581	1581,723	-0,009
<i>B9</i>	ν ring(CC)	1604	1605,200	-0,017

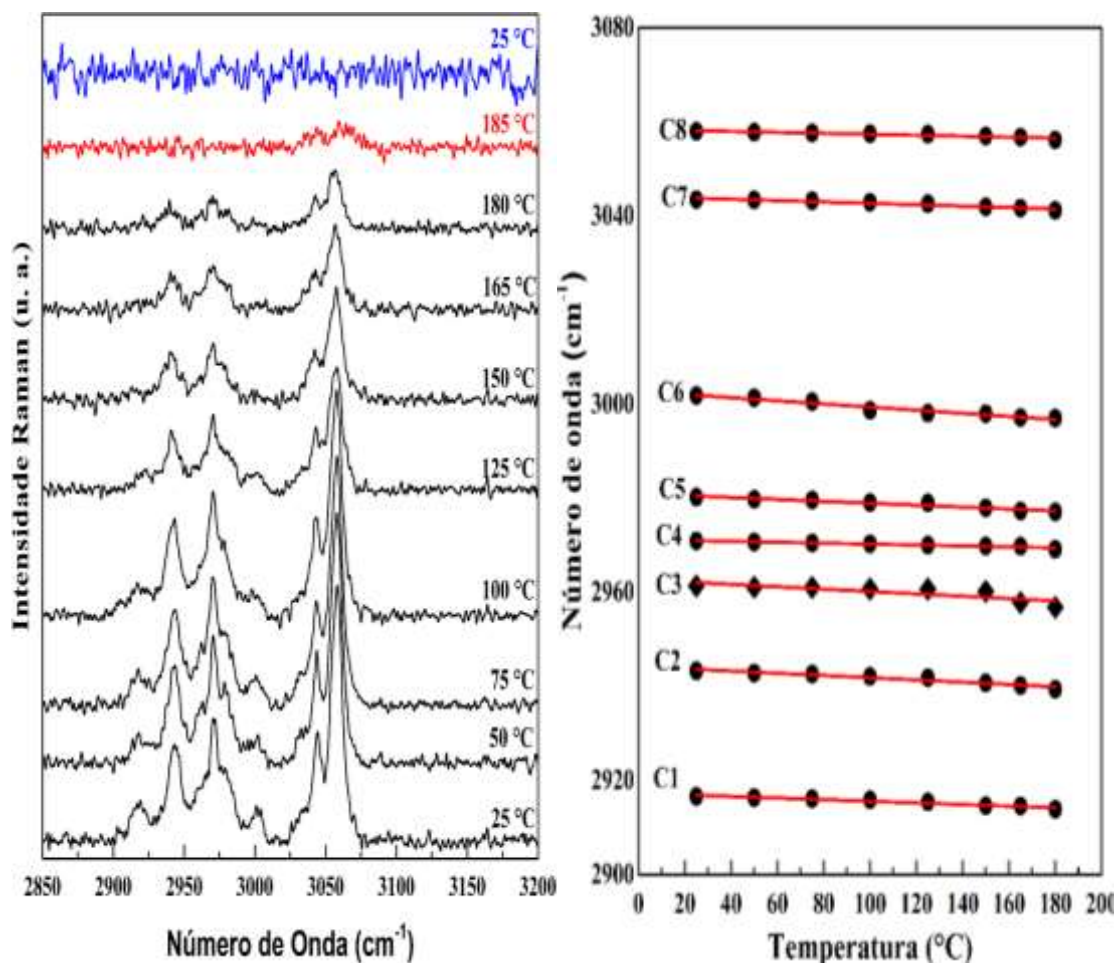
Fonte: Autoria própria.

4.7.4 Região 4

A região espectral R4 ($2850 - 3200\text{ cm}^{-1}$) exibida na Figura 46(a), demonstra o intervalo espectral referente aos modos internos de vibração em que se observa os modos de vibração de estiramento dos grupos funcionais que compõem a estrutura da molécula. Esta região apresenta

bandas relativas principalmente ao estiramento dos grupos amina e CH. A Figura 46(b) ilustra o comportamento linear associado às bandas presentes nesta região com o incremento da temperatura.

Figura 46 - (a) Espectro Raman do sal MAFF em função da temperatura para região R4(2850-3200 cm^{-1}). (b) Comportamento do número de onda em função da temperatura para os modos de vibração do sal MAFF na região R4(2850-3200 cm^{-1})



Fonte: Autoria própria.

Nesta região foram encontradas oito bandas, e seus modos vibracionais estão relacionados aos estiramentos simétricos e antissimétricos das ligações C-H e NH_3 presentes no sal em estudo. Estes modos fornecem informações importantes associadas à conformação molecular. É notório que com o incremento da temperatura, o material apresenta um comportamento linear e há uma diminuição da intensidade das bandas mais visível por volta de 125 $^{\circ}\text{C}$.

A Figura 46(b) retrata o comportamento linear das bandas, com pequenas modificações para menores números de onda. Os parâmetros de ajuste linear estão dispostos na Tabela 20.

Tabela 20 - Coeficientes de ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha T$) para os modos Raman do sal MAFF para região espectral R4(2850-3200 cm^{-1}).

<i>Banda</i>	Atribuição	<i>W_{fit}</i>(cm^{-1})	<i>W₀</i>(cm^{-1})	<i>α</i>(cm^{-1}/K)
<i>C1</i>	$\nu\alpha(\text{C20H2})$	2918	2917,342	-0,017
<i>C2</i>	$\nu(\text{C10H2})$	2944	2944,260	-0,024
<i>C3</i>	$\nu\alpha(\text{C3H2})$	2962	2963,728	-0,025
<i>C4</i>	$\nu(\text{C2H2})$	2971	2971,257	-0,010
<i>C5</i>	$\nu\alpha(\text{N23H2})$	2980	2981,007	-0,020
<i>C6</i>	$\nu\alpha(\text{C12H2})$	3002	3002,732	-0,033
<i>C7</i>	$\nu\text{ring}(\text{CH})$	3043	3044,180	-0,015
<i>C8</i>	$\nu\text{ring}(\text{CH})$	3058	3058,417	-0,010

Fonte: Autoria própria.

O comportamento do sal MAFF à altas temperaturas demonstrou que o material é estável até temperaturas em torno de 160 °C e possui um ponto de decomposição em torno de 180 °C. Desse modo, o material demonstra um grande potencial para fins tecnológicos, devido à sua estabilidade térmica em altas temperaturas, e evidentemente por apresentar propriedades ópticas como a geração de segundo harmônico, como demonstrado por Prakash [17].

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho investigou-se as propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais do sal malonato de L-fenilalanina *L-fenilalaninum* por meio da teoria do funcional da densidade DFT, das técnicas de difração de raios-X, espectroscopia Raman, infravermelho e métodos termoanalíticos. Dentre as principais conclusões do trabalho em estudo, podemos citar:

- O resultado estrutural, comprimentos e ângulos de ligação, são descritos satisfatoriamente pelo os funcionais B3LYP e LDA;
- Os cálculos realizados descreveram satisfatoriamente as propriedades estruturais e eletrônica do ambiente cristalino do sal estudado;
- Os resultados da caracterização vibracional por espectroscopia FTIR e Raman evidenciam as propriedades vibracionais particulares de cada componente molecular do sal, estando de acordo o acoplamento molecular em forma de duas moléculas de L-fenilalanina com diferentes conformações (zwitterionica e catiônica) e um ânion malônico;
- O estudo vibracional por Espectroscopia Raman em função da temperatura indica que o material não apresentou nenhuma transição de fase até a temperatura de decomposição;
- Com o incremento da temperatura é possível observar diminuição da intensidade relativa dos modos vibracionais a partir de 120 °C. Estes modos estão relacionados ao grupos NH₃ e CO₂, estando de acordo com as temperaturas de decomposição das moléculas relatadas nas análises termogravimétricas;
- O funcional de troca e correlação LDA descreveu satisfatoriamente os parâmetros de rede e as frequências vibracionais.

6 PERSPECTIVAS

Como perspectivas que possam complementar o trabalho e possíveis realizações de trabalhos futuros, podem citar algumas possibilidades:

- Realizar medidas de Espectroscopia Raman em função de altas pressões e baixas temperaturas;
- Investigar as propriedades estruturais em função da temperatura por meio da técnica de difração de raios-X;
- Sintetizar outros sais de L-fenilalanina substituindo o ácido dicarboxílico;
- Divulgar os resultados obtidos na pesquisa por meio de artigos científicos;
- Apresentar resultados em congressos;

REFERÊNCIAS

- [1] M. Fleck, A.M. Petrosyan, Salts of Amino Acids, 2014. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-06299-0>.
- [2] A.A. Neurotransmitters, Section I, 1969. <https://doi.org/10.7326/0003-4819-71-5-11>.
- [3] C. Viedma, DL-Glutamic Acids : Implications for Biomolecular Chirality in the Origin of Life, *Orig. Life Evol. Biosph.* 31 (2001) 501–509.
- [4] J.A. Lima, P.T.C. Freire, R.J.C. Lima, A.J.D. Moreno, J. Mendes Filho, F.E.A. Melo, Raman scattering of L-valine crystals, *J. Raman Spectrosc.* 36 (2005) 1076–1081. <https://doi.org/10.1002/jrs.1410>.
- [5] P. V. Sreelaja, C. Ravikumar, Structural and spectroscopic investigations of nonlinear optical crystal L-phenylalanine fumaric acid by DFT calculations, *J. Mol. Struct.* 1186 (2019) 91–101. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.03.013>.
- [6] M.L. Caroline, Growth and Characterization of Some, 783 (2009) 2009. <https://doi.org/10.1002/crat.200510668>.
- [7] M. Blanchard-Desce, C. Runser, A. Fort, M. Barzoukas, J.M. Lehn, V. Bloy, V. Alain, Large quadratic hyperpolarizabilities with donor-acceptor polyenes functionalized with strong donors. Comparison with donor-acceptor diphenylpolyenes, *Chem. Phys.* 199 (1995) 253–261. [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(95\)00222-A](https://doi.org/10.1016/0301-0104(95)00222-A).
- [8] A. V. Grego, G. Mingrone, Dicarboxylic acids, an alternate fuel substrate in parenteral nutrition: an update, *Clin. Nutr.* 14 (1995) 143–148. [https://doi.org/10.1016/S0261-5614\(95\)80011-5](https://doi.org/10.1016/S0261-5614(95)80011-5).
- [9] M. Anis, Growth , structural and opto-electrical studies of glycine doped malic acid crystal for nonlinear applications, 3 (2014) 47–51.
- [10] M. Fleck, A.M. Petrosyan, Difficulties in the growth and characterization of non-linear optical materials: A case study of salts of amino acids, *J. Cryst. Growth.* 312 (2010) 2284–2290. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2010.04.054>.
- [11] N. Qiao, M. Li, W. Schlindwein, N. Malek, A. Davies, G. Trappitt, Pharmaceutical cocrystals: An overview, *Int. J. Pharm.* 419 (2011) 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2011.07.037>.
- [12] Mechanical Resistance in Unstructured Proteins _ Elsevier Enhanced Reader.pdf, (n.d.).
- [13] J.A.R. Rodrigues, Ligacoes hidrogenio fortes em acidos dicarboxilicos e diaminas aromaticas, *Quim. Nova.* 23 (2000) 812–817.
- [14] T. Mallik, T. Kar, Synthesis, growth and characterization of a new nonlinear optical crystal: L-arginine maleate dihydrate, *Cryst. Res. Technol.* 40 (2005) 778–781. <https://doi.org/10.1002/crat.200410430>.
- [15] M. Anbuezhayan, S. Ponnusamy, C. Muthamizhchelvan, Synthesis and characterization of a new organic nonlinear optical crystal: L-Phenylalaninium maleate, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 74 (2009) 917–923. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2009.08.035>.

- [16] M. Alagar, R. V. Krishnakumar, P.P. Devi, S. Natarajan, L-Phenylalanine L-phenylalaninium malonate, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online*. 61 (2005) 992–994. <https://doi.org/10.1107/S1600536805007014>.
- [17] M. Prakash, D. Geetha, M. Lydia Caroline, P.S. Ramesh, Crystal growth, structural, optical, dielectric and thermal studies of an amino acid based organic NLO material: L-Phenylalanine l-phenylalaninium malonate, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 83 (2011) 461–466. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2011.08.066>.
- [18] W. Callister, *Ciência e Engenharia de Materiais 8ª Ed Verificação Conceitos*, 2007.
- [19] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th edition, Wiley Sons, New York, NY. (2004).
- [20] R. English, P. Furlong, M. Clark, M. Rhodes, M. Lodge, G. Pasquino, M. Gallagher, L. Kühnhardt, E. Jones, K. Dyson, M. Moran, *Book Reviews*, *West Eur. Polit.* 24 (2001) 251–264. <https://doi.org/10.1080/01402380108425444>.
- [21] E. Grothe, H. Meekes, E. Vlieg, J.H. Ter Horst, R. De Gelder, *Solvates, Salts, and Cocrystals: A Proposal for a Feasible Classification System*, *Cryst. Growth Des.* 16 (2016) 3237–3243. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b00200>.
- [22] S. Aitipamula, R. Banerjee, A.K. Bansal, K. Biradha, M.L. Cheney, A.R. Choudhury, G.R. Desiraju, A.G. Dikundwar, R. Dubey, N. Duggirala, P.P. Ghogale, S. Ghosh, P.K. Goswami, N.R. Goud, R.R.K.R. Jetti, P. Karpinski, P. Kaushik, D. Kumar, V. Kumar, B. Moulton, A. Mukherjee, G. Mukherjee, A.S. Myerson, V. Puri, A. Ramanan, T. Rajamannar, C.M. Reddy, N. Rodriguez-Hornedo, R.D. Rogers, T.N.G. Row, P. Sanphui, N. Shan, G. Shete, A. Singh, C.C. Sun, J.A. Swift, R. Thaimattam, T.S. Thakur, R. Kumar Thaper, S.P. Thomas, S. Tothadi, V.R. Vangala, N. Variankaval, P. Vishweshwar, D.R. Weyna, M.J. Zaworotko, *Polymorphs, salts, and cocrystals: What's in a name?*, *Cryst. Growth Des.* 12 (2012) 2147–2152. <https://doi.org/10.1021/cg3002948>.
- [23] C.B. Aakeröy, M.E. Fasulo, J. Desper, *Cocrystal or salt: Does it really matter?*, *Mol. Pharm.* 4 (2007) 317–322. <https://doi.org/10.1021/mp060126o>.
- [24] G. da Silva, K. Iha, *Polimorfismo: Caracterização e estudo das propriedades de uma fase cristalina*, *J. Aerosp. Technol. Manag.* 2 (2010) 331–338. <https://doi.org/10.5028/jatm.2010.02038310>.
- [25] G. Kresse, J. Hafner, *High pressure polymorphism in silica*, *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998) 2145–2148. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.2145>.
- [26] N. Vijayan, G. Bhagavannarayana, K.K. Maurya, S.N. Sharma, R. Gopalakrishnan, J. Jayabharathi, P. Ramasamy, *Synthesis, growth of single crystals and their characterization: L-Alaninium maleate (LAM)*, *Optik (Stuttg.)*. 123 (2012) 604–608. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2011.06.002>.
- [27] R.C. McCalley, A.L. Kwiram, *ENDOR studies at 4.2 K of the radicals in malonic acid single crystals*, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 2888–2903. <https://doi.org/10.1021/j100114a011>.
- [28] J.A. Goedkoop, C.H. MacGillavry, *The crystal structure of malonic acid*, *Acta Crystallogr.* 10 (1957) 125–127. <https://doi.org/10.1107/s0365110x57000353>.

- [29] M.K. Marchewka, S. Debrus, H. Ratajczak, Vibrational spectra and second harmonic generation in molecular complexes of L-lysine with L-tartaric, D,L-malic, acetic, arsenous, and fumaric acids, *Cryst. Growth Des.* 3 (2003) 587–592. <https://doi.org/10.1021/cg030008v>.
- [30] A.L. Bednowitz, B. Post, Direct determination of the crystal structure of β -fumaric acid, *Acta Crystallogr.* 21 (1966) 566–571. <https://doi.org/10.1107/s0365110x66003463>.
- [31] K. Burke, <http://chem.ps.uci.edu/~kieron/dft/book/> The ABC of DFT, (2007).
- [32] J.F. Stanton, A Chemist's Guide to Density Functional Theory By Wolfram Koch (German Chemical Society, Frankfurt am Main) and Max C. Holthausen (Humbolt University Berlin). Wiley-VCH: Weinheim. 2000. xiv + 294 pp. \$79.95. ISBN 3-527-29918-1, 2001. <https://doi.org/10.1021/ja004799q>.
- [33] PRINCIPIOS DE QUIMICA 3ª EDIÇÃO (Peter Atkins, Loretta Jones) [www.souexatas.blogspot.com.br]-[materialcursoseconcursos.blogspot.com.br].pdf, (n.d.).
- [34] A.J. Cohen, P. Mori-Sánchez, W. Yang, Challenges for density functional theory, *Chem. Rev.* 112 (2012) 289–320. <https://doi.org/10.1021/cr200107z>.
- [35] D.W. Rogers, Computational Chemistry Using the PC, 2003. <https://doi.org/10.1002/0471474908>.
- [36] T. Lecklider, Maintaining a healthy rhythm, *EE Eval. Eng.* 50 (2011) 36–39.
- [37] J. Cromwell, M.G. Trisolini, G.C. Pope, J.B. Mitchell, L.M. Greenwald, M.G. Trisolini, J. Cromwell, G.C. Pope, Conclusions: Planning for Second-Generation Pay for Performance, *Pay Perform. Heal. Care Methods Approaches.* (2011) 341–370. <https://doi.org/10.3768/rtipress.2011.bk.0002.1103.12>.
- [38] P.M. Arruda, Algumas considerações sobre conjuntos de bases para cálculos de propriedades elétricas, (2009) 119.
- [39] P.J. Wilson, T.J. Bradley, D.J. Tozer, Hybrid exchange-correlation functional determined from thermochemical data and ab initio potentials, *J. Chem. Phys.* 115 (2001) 9233–9242. <https://doi.org/10.1063/1.1412605>.
- [40] J.W. Song, K. Yamashita, K. Hirao, Communication: A new hybrid exchange correlation functional for band-gap calculations using a short-range Gaussian attenuation (Gaussian-Perdue-Burke-Ernzerhof), *J. Chem. Phys.* 135 (2011) 1–5. <https://doi.org/10.1063/1.3628522>.
- [41] G.D.A. Qualidade, Assuntos Gerais Na, 32 (2009) 15.
- [42] H.M. Nussenzveig, Curso de Física Básica- H.Moysés Nussenzveig Vol 4.pdf, (2002).
- [43] R. Lima, J. Afonso, L. Pimentel, X-rays: Fascination, fear and science, *Quim. Nova.* 32 (2008) 263–270. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000100044>.
- [44] Compton & Allison - X-Rays in Theory and Experiment-Van Nostrand (1946), (n.d.).
- [45] Haliday, Physics and measurement capability, Current. (2014).
- [46] B.D. Cullity, S.R. Stock, Elements of X-Ray Diffraction: Pearson New International Edition, (2013) 656.

- [47] H.G. Scott, The estimation of standard deviations in powder diffraction Rietveld refinements, *J. Appl. Crystallogr.* 16 (1983) 159–163. <https://doi.org/10.1107/s0021889883010195>.
- [48] B.H. O'Connor, M.D. Raven, Application of the Rietveld Refinement Procedure in Assaying Powdered Mixtures, *Powder Diffr.* 3 (1988) 2–6. <https://doi.org/10.1017/S0885715600013026>.
- [49] B.H. Toby, R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? , *Powder Diffr.* 21 (2006) 67–70. <https://doi.org/10.1154/1.2179804>.
- [50] L.B. Mccusker, R.B. Von Dreele, D.E. Cox, D. Louër, P. Scardi, Rietveld refinement guidelines, *J. Appl. Crystallogr.* 32 (1999) 36–50. <https://doi.org/10.1107/S0021889898009856>.
- [51] A. Esen, Principles of Instrumental Analysis- Instructor's manual from Scoog, β -Glucosidases *Biochem. Mol. Biol.* (1993) 1–14. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-091638-5.00001-8>.
- [52] F. Edition, MODERN, (n.d.).
- [53] N.B. Colthup, L.H. Daly, S.E. Wiberley, Preface, 1990. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-091740-5.50003-x>.
- [54] A.L.O. Cavaignac, R.J.C. Lima, P.F. Façanha Filho, A.J.D. Moreno, P.T.C. Freire, High-temperature Raman study of L-alanine, L-threonine and taurine crystals related to thermal decomposition, *Phys. B Condens. Matter.* 484 (2016) 22–26. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2015.12.044>.
- [55] R. Singh, C. V. Raman and the Discovery of the Raman Effect, *Phys. Perspect.* 4 (2002) 399–420. <https://doi.org/10.1007/s000160200002>.
- [56] C. V RAMAN, K.S. KRISHNAN, A New Type of Secondary Radiation, *Nature.* 121 (1928) 501–502. <https://doi.org/10.1038/121501c0>.
- [57] W. Kiefer, *The Raman effect? a unified treatment of the theory of Raman scattering by molecules.* Derek A. Long, John Wiley & Sons, Ltd., 2002, Pp 597. ISBN 0-471-49028-8, 2003. <https://doi.org/10.1002/jrs.987>.
- [58] S.P.S. Porto, D.L. Wood, Ruby Optical Maser as a Raman Source, *J. Opt. Soc. Am.* 52 (1962) 251. <https://doi.org/10.1364/josa.52.000251>.
- [59] A.D.G. Rodrigues, J.C. Galzerani, Espectroscopia de IV, UV e Raman, *Rev. Bras. Ensino Física.* 34 (2012) 4309.
- [60] N.B. Colthup, L.H. Daly, S.E. Wiberley, Preface, *Introd. to Infrared Raman Spectrosc.* (1990) xi–xii. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-091740-5.50003-x>.
- [61] *Thermal Analysis of Polymers, Fundamentals and Applications*, *Mater. Today.* 12 (2009) 46. [https://doi.org/10.1016/s1369-7021\(09\)70183-x](https://doi.org/10.1016/s1369-7021(09)70183-x).
- [62] M. Ionashiro, *Princípios Básicos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/Calorimetria Exploratória Diferencial*, GIZ Editor. (2004) 96. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- [63] S. Vyazovkin, N. Koga, C. Schick, *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, v.6, Recent Advances, Techniques and Applications, 2018.

- [64] A.E. Goldberg, GSAs, SAGE Encycl. LGBTQ Stud. (2016). <https://doi.org/10.4135/9781483371283.n174>.
- [65] H.M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J. Appl. Crystallogr.* 2 (1969) 65–71. <https://doi.org/10.1107/s0021889869006558>.
- [66] MarvinSketch, (2020).
- [67] W. Kohn, L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133–A1138. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- [68] F. Neese, The ORCA program system, *WIREs Comput. Mol. Sci.* 2 (2012) 73–78. <https://doi.org/10.1002/wcms.81>.
- [69] F. Neese, Software update: the ORCA program system, version 4.0, *WIREs Comput. Mol. Sci.* 8 (2018). <https://doi.org/10.1002/wcms.1327>.
- [70] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R.M. Wentzcovitch, QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials, *J. Phys. Condens. Matter.* 21 (2009) 395502. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>.
- [71] A.D. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648–5652. <https://doi.org/10.1063/1.464913>.
- [72] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu, *J. Chem. Phys.* 132 (2010) 154104. <https://doi.org/10.1063/1.3382344>.
- [73] V. Barone, M. Cossi, Quantum calculation of molecular energies and energy gradients in solution by a conductor solvent model, *J. Phys. Chem. A.* 102 (1998) 1995–2001. <https://doi.org/10.1021/jp9716997>.
- [74] W.J. Hehre, R. Ditchfield, J.A. Pople, Self—Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian—Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules, *J. Chem. Phys.* 56 (1972) 2257–2261. <https://doi.org/10.1063/1.1677527>.
- [75] E. Runge, E.K.U. Gross, Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems, *Phys. Rev. Lett.* 52 (1984) 997–1000. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.52.997>.
- [76] J.P. Perdew, A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, *Phys. Rev. B.* 23 (1981) 5048–5079. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.23.5048>.
- [77] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B.* 13 (1976) 5188–5192. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>.
- [78] M.H. Jamróz, Vibrational Energy Distribution Analysis (VEDA): Scopes and limitations, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 114 (2013) 220–230. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.05.096>.

- [79] M.H. Jamroz, Vibrational Energy Distribution Analysis VEDA 4, (2010).
- [80] MarvinSketch, (2020). www.chemaxon.com.
- [81] C.J. Cramer, D.G. Truhlar, Implicit Solvation Models : Equilibria , Structure , Spectra , and Dynamics, (1999). <https://doi.org/10.1021/cr960149m>.
- [82] S.F. Vyboishchikov, J. Sauer, (V 2 O 5) n Gas-Phase Clusters (n) 1 - 12) Compared to V 2 O 5 Crystal : DFT Calculations, 8598 (2001) 8588–8598.
- [83] B.F. Yates, W.J. Bouma, L. Radom, Ylides and Ylidions : A Comparative Study of Unusual Gas-Phase Structures, (1987) 2250–2263.
- [84] E. Properties, *Quim. Nova*, 33 (2010) 810–815.
- [85] N.A. Wazzan, O.S. Al-Qurashi, H.M. Faidallah, DFT/ and TD-DFT/PCM calculations of molecular structure, spectroscopic characterization, NLO and NBO analyses of 4-(4-chlorophenyl) and 4-[4-(dimethylamino) phenyl]-2-oxo-1,2,5,6-tetrahydrobenzo[h]quinoline-3-carbonitrile dyes, *J. Mol. Liq.* 223 (2016) 29–47. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.07.146>.
- [86] S. Abdel Halim Hussien, TD-DFT Calculations, NBO, NLO Analysis and Electronic Absorption Spectra of Some Novel Thiazolo[3,2-a]Pyridine Derivatives Bearing Anthracenyl Moiety, *Int. J. Comput. Theor. Chem.* 7 (2019) 65. <https://doi.org/10.11648/j.ijctc.20190701.19>.
- [87] M. Arivazhagan, P. Muniappan, R. Meenakshi, G. Rajavel, PCM/TD-DFT analysis of 1-bromo-2,3-dichlorobenzene-A combined study of experimental (FT-IR and FT-Raman) and theoretical calculations, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 105 (2013) 497–508. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.11.033>.
- [88] P.K. Bhattacharyya, Effect of external electric field on ground and singlet excited states of phenylalanine: A theoretical study, *Comput. Theor. Chem.* 1057 (2015) 43–53. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2015.01.017>.
- [89] E.J. Bylaska, J.H. Weare, *J. Chem. Phys.*, 58 (1998) 7488–7491.
- [90] A.D. Becke, Density functional calculations of molecular bond energies, 4524 (1986). <https://doi.org/10.1063/1.450025>.
- [91] B.G. Oliveira, *Artigo*, 39 (2016) 320–327.
- [92] E. Arunan, G.R. Desiraju, R.A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D.C. Clary, R.H. Crabtree, J.J. Dannenberg, P. Hobza, H.G. Kjaergaard, A.C. Legon, B. Mennucci, D.J. Nesbitt, Definition of the hydrogen bond (IUPAC Recommendations 2011)*, 83 (2011) 1637–1641. <https://doi.org/10.1351/PAC-REC-10-01-02>.
- [93] I. Fedorov, D. Korabel'nikov, C. Nguyen, A. Prosekov, Physicochemical properties of l- and dl-valine: first-principles calculations, *Amino Acids.* 52 (2020) 425–433. <https://doi.org/10.1007/s00726-020-02818-3>.
- [94] K. Prasert, T. Sutthibutpong, Effects of L-serine amino acid functionalization on electronic properties of a graphene plane in comparison with oxygen functionalization, *J. Mol. Model.* 26 (2020). <https://doi.org/10.1007/s00894-020-04466-6>.
- [95] T. Civitarese, G. Zollo, Gap size dependence of atomistic-resolved peptide bond signals by tunneling current across nano-gaps of graphene nano-ribbons, *Computation.* 8 (2020).

<https://doi.org/10.3390/COMPUTATION8020029>.

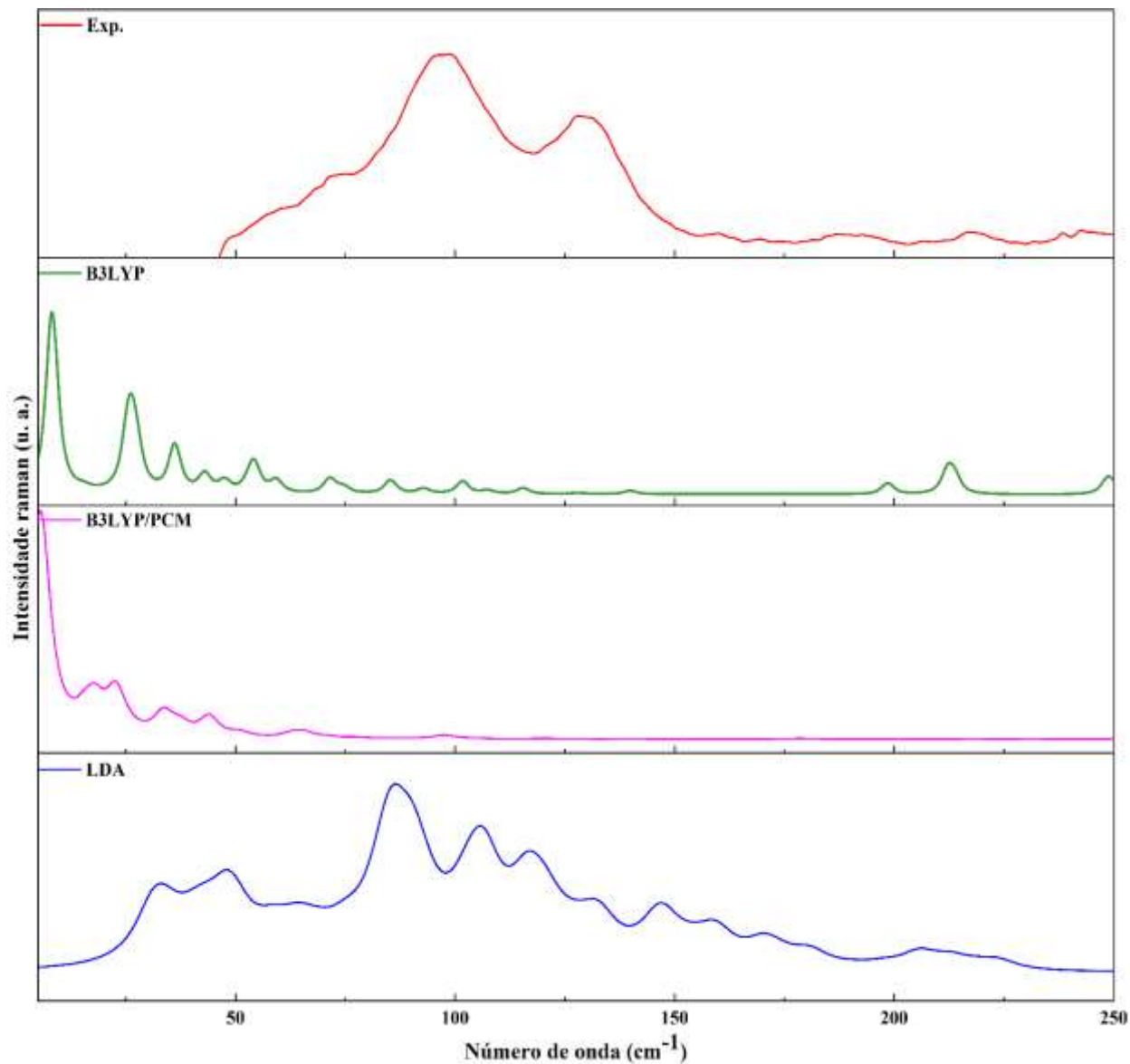
- [96] M. Barhoumi, M. Said, Correction of band-gap energy and dielectric function of BiOX bulk with GW and BSE, *Optik (Stuttg)*. 216 (2020) 164631. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.164631>.
- [97] R. Surekha, R. Gunaseelan, P. Sagayaraj, K. Ambujam, L-Phenylalanine l-phenylalaninium bromide-a new nonlinear optical material, *CrystEngComm*. 16 (2014) 7979–7989. <https://doi.org/10.1039/c4ce00718b>.
- [98] P. Sangeetha, P. Jayaprakash, M. Nageshwari, M.P. Mohamed, G. Vinitha, M.L. Caroline, Growth and characterization of L-phenylalanine nitric acid (LPN) and tris L-(phenylalanine)-phenylalaninium nitrate (TPLPN) as second and third order nonlinear optical materials, *Chinese J. Phys.* 56 (2018) 721–739. <https://doi.org/10.1016/j.cjph.2017.12.026>.
- [99] K. Rajagopal, R. V. Krishnakumar, M. Subha Nandhini, R. Malathi, S.S. Rajan, S. Natarajan, L-Leucinium oxalate, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online*. 59 (2003) 878–880. <https://doi.org/10.1107/S1600536803011267>.
- [100] M. Prakash, D. Geetha, M.L. Caroline, Growth and characterization of nonlinear optics (NLO) active L-phenylalanine fumaric acid (LPFA) single crystal, *Mater. Manuf. Process*. 27 (2012) 519–522. <https://doi.org/10.1080/10426914.2011.593228>.
- [101] N. Elleuch, A. Ben Ahmed, H. Feki, Y. Abid, C. Minot, Vibrational spectra, optical properties, NBO and HOMO-LUMO analysis of L-Phenylalanine L-Phenylalaninium Perchlorate: DFT calculations, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 121 (2014) 129–138. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.10.039>.
- [102] S. Nagaradona, R.B. Dhanakotti, Spectral, nonlinear optical and optical limiting properties of L-phenylalanine L-phenylalaninium formate single crystal, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 203 (2018) 147–157. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.05.095>.
- [103] B. Lekprasert, V. Sedman, C.J. Roberts, S.J.B. Tedler, I. Notingher, Nondestructive Raman and atomic force microscopy measurement of molecular structure for individual diphenylalanine nanotubes, *Opt. Lett.* 35 (2010) 4193. <https://doi.org/10.1364/ol.35.004193>.
- [104] B. Lekprasert, V. Korolkov, A. Falamas, V. Chis, C.J. Roberts, S.J.B. Tendler, I. Notingher, Investigations of the supramolecular structure of individual diphenylalanine nano- and microtubes by polarized Raman microspectroscopy., *Biomacromolecules*. 13 (2012) 2181–2187. <https://doi.org/10.1021/bm3005929>.
- [105] F. Yogam, I. Vetha Potheher, M. Vimalan, R. Jeyasekaran, T. Rajesh Kumar, P. Sagayaraj, Growth and physicochemical properties of l-phenylalaninium maleate: A novel nonlinear optical crystal, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 95 (2012) 369–373. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.03.088>.
- [106] M.D. Raja, S. Arulmozhi, J. Madhavan, UV-Vis, HOMO-LUMO AND HYPERPOLARIZABILITY OF L-PHENYLALANINE L-PHENYLALANINIUM-BENZOIC ACID, 5 (2014) 15–17.
- [107] J. Suresh, R. V. Krishnakumar, S. Natarajan, L-Phenylalanine-benzoic acid (1/1), *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online*. 61 (2005) 3625–3627.

<https://doi.org/10.1107/S1600536805031661>.

- [108] S.J. Smith, J.M. Montgomery, Y.K. Vohra, High-pressure high-temperature phase diagram of organic crystal paracetamol, *J. Phys. Condens. Matter.* 28 (2016) 35101. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/3/035101>.
- [109] S. Wan, B. Teng, X. Zhang, J. You, W. Zhou, S. Yin, Investigation of a BiB₃O₆ crystal growth mechanism by high-temperature Raman spectroscopy, (2010) 211–215. <https://doi.org/10.1039/b913620g>.
- [110] R.A. Soares, R.J.C. Lima, P.F.F. Filho, P.T.C. Freire, J.A. Lima, J.G.S. Filho, Author's Accepted Manuscript High-pressure Raman study of mono-L-alaninium nitrate crystals, *Phys. B Phys. Condens. Matter.* (2017). <https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.07.007>.
- [111] F.E.A. Melo, Raman scattering of L -valine crystals, 1 (2005) 1076–1081. <https://doi.org/10.1002/jrs.1410>.
- [112] C.H. Wang, R.D. Storms, TemperatureDependent Raman Study and Molecular Motion in lAlanine Single Crystal, 3291 (1971). <https://doi.org/10.1063/1.1676579>.

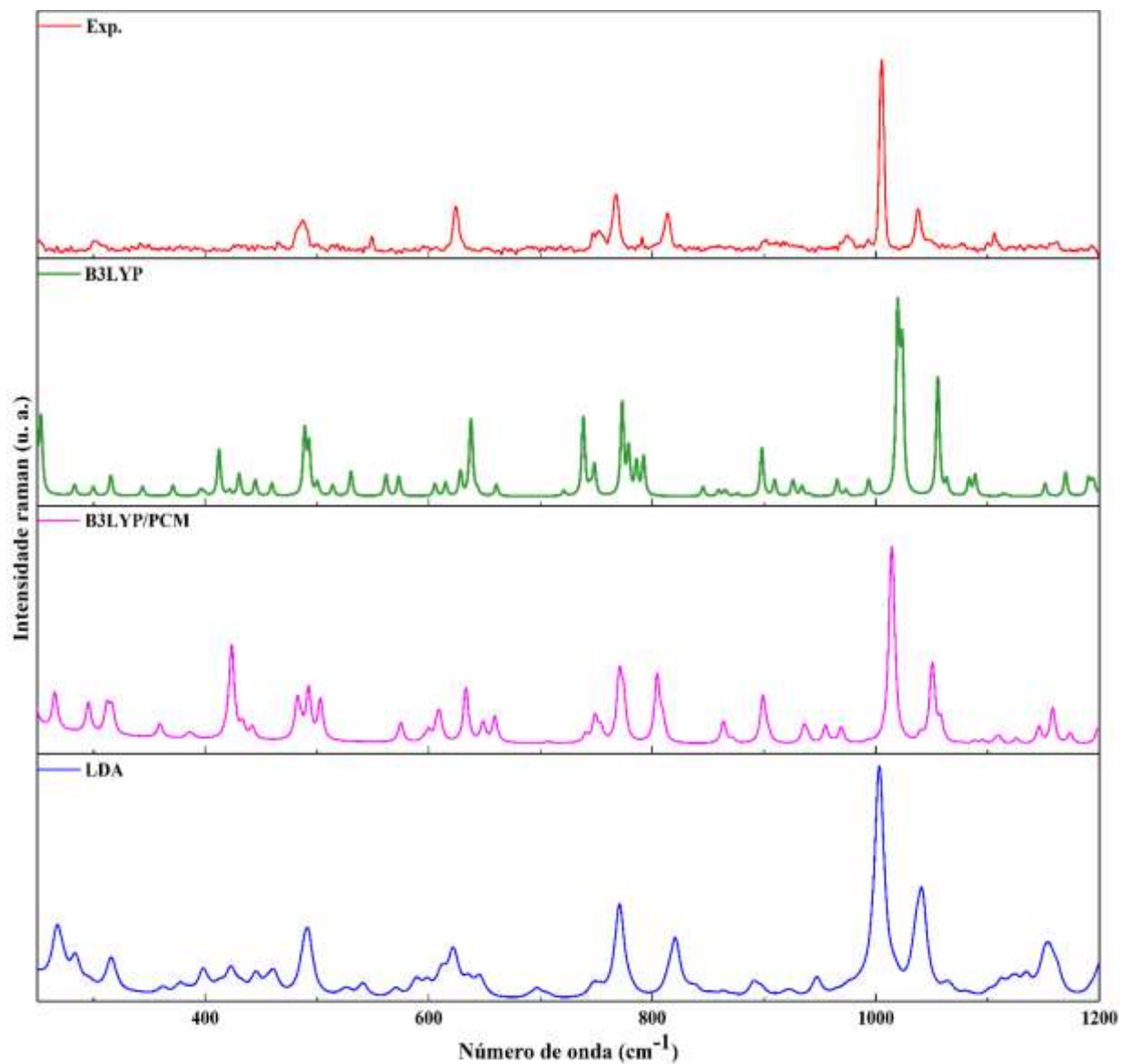
APÊNDICE A – Espectros Raman

Figura 47 - Espectros Raman do sal MAFF experimental e calculados via DFT para a região dos modos externos (até 250 cm^{-1}).



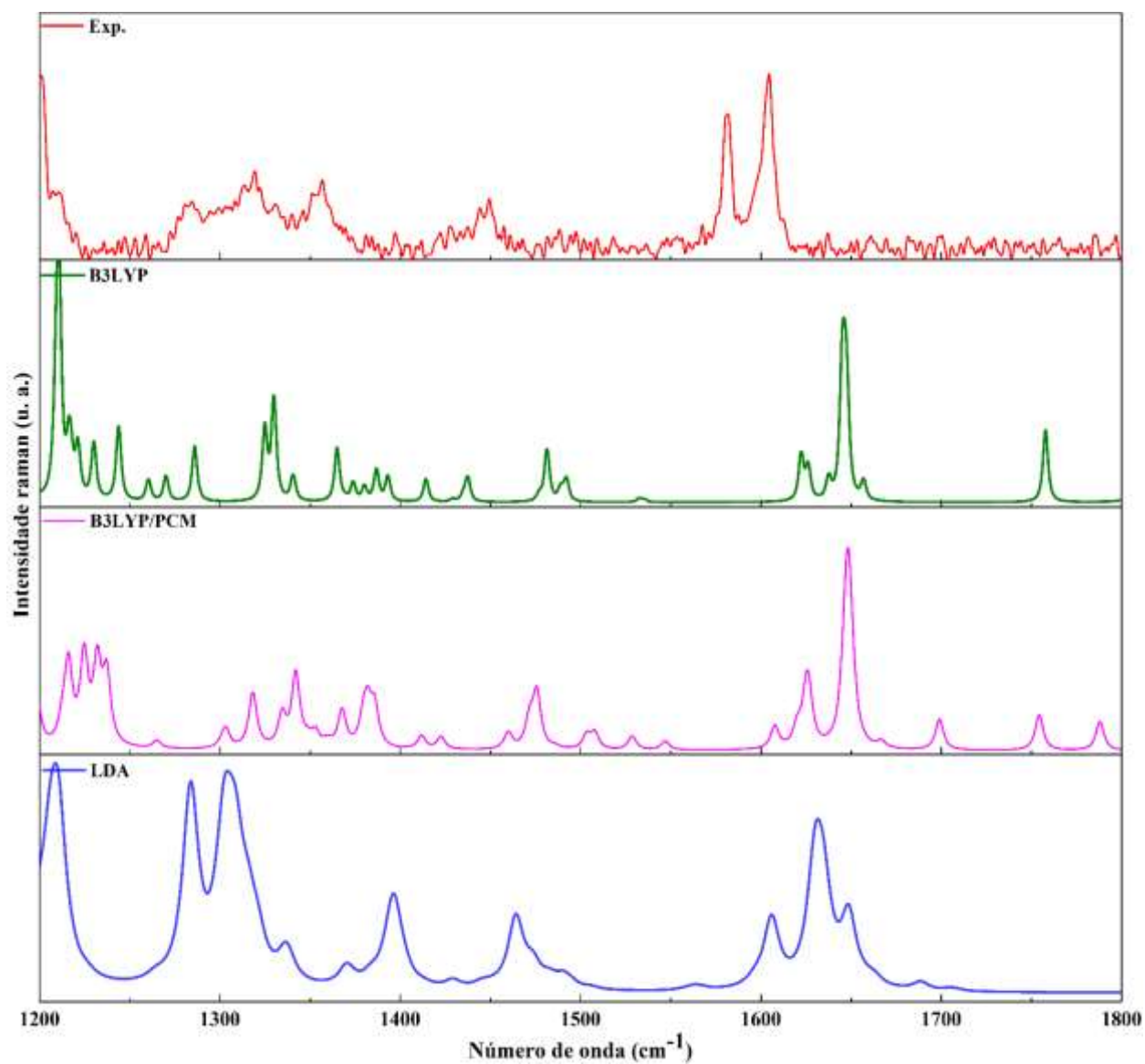
Fonte: Autoria própria.

Figura 48 - Espectros Raman do sal MAFF experimental e calculados via DFT para a região compreendida de 250 a 1200 cm^{-1} .



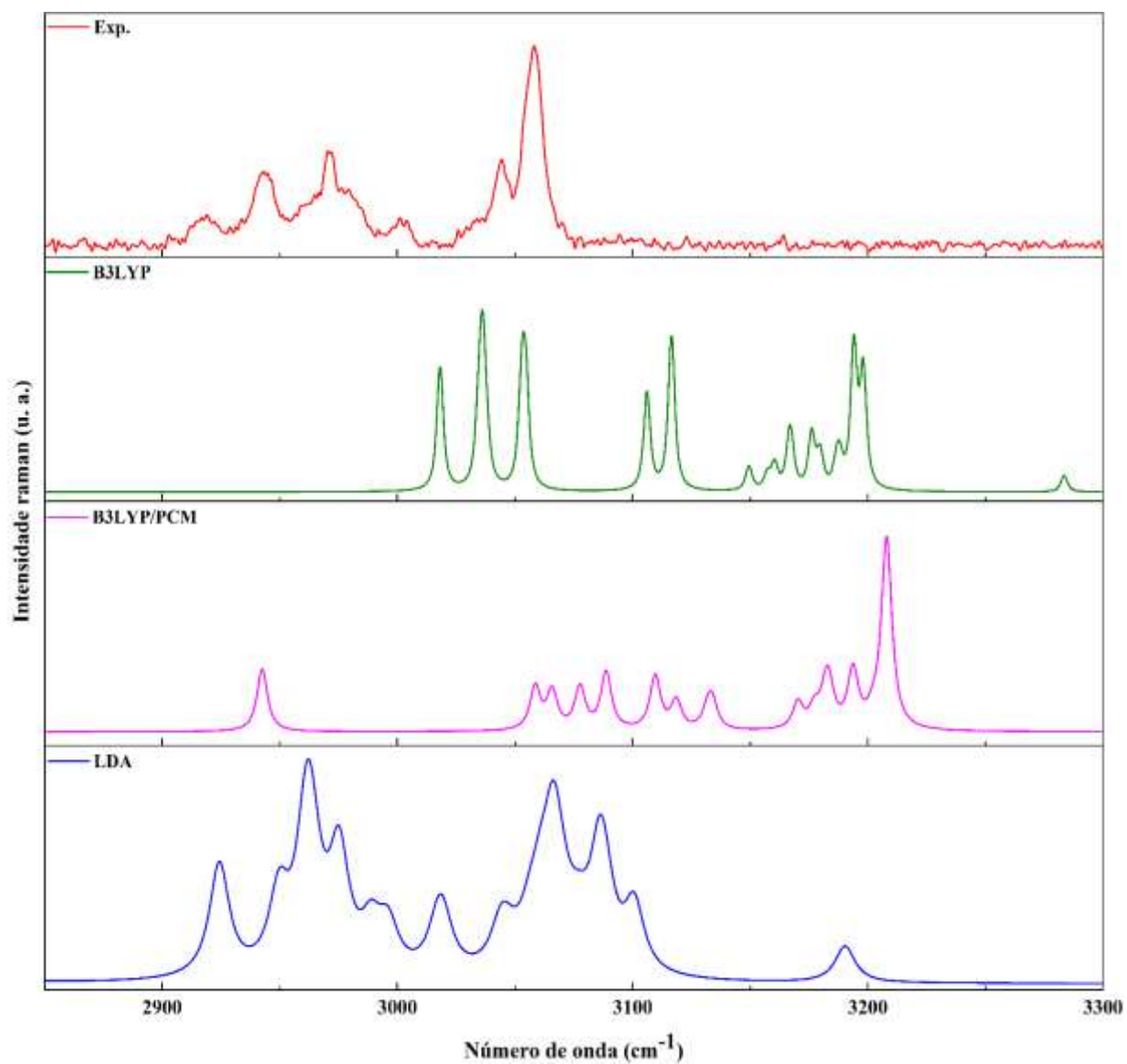
Fonte: Autoria própria.

Figura 49 - Espectros Raman do sal MAFF experimental e calculados via DFT para a região compreendida de 1200 a 1800 cm^{-1} .



Fonte: Autoria própria.

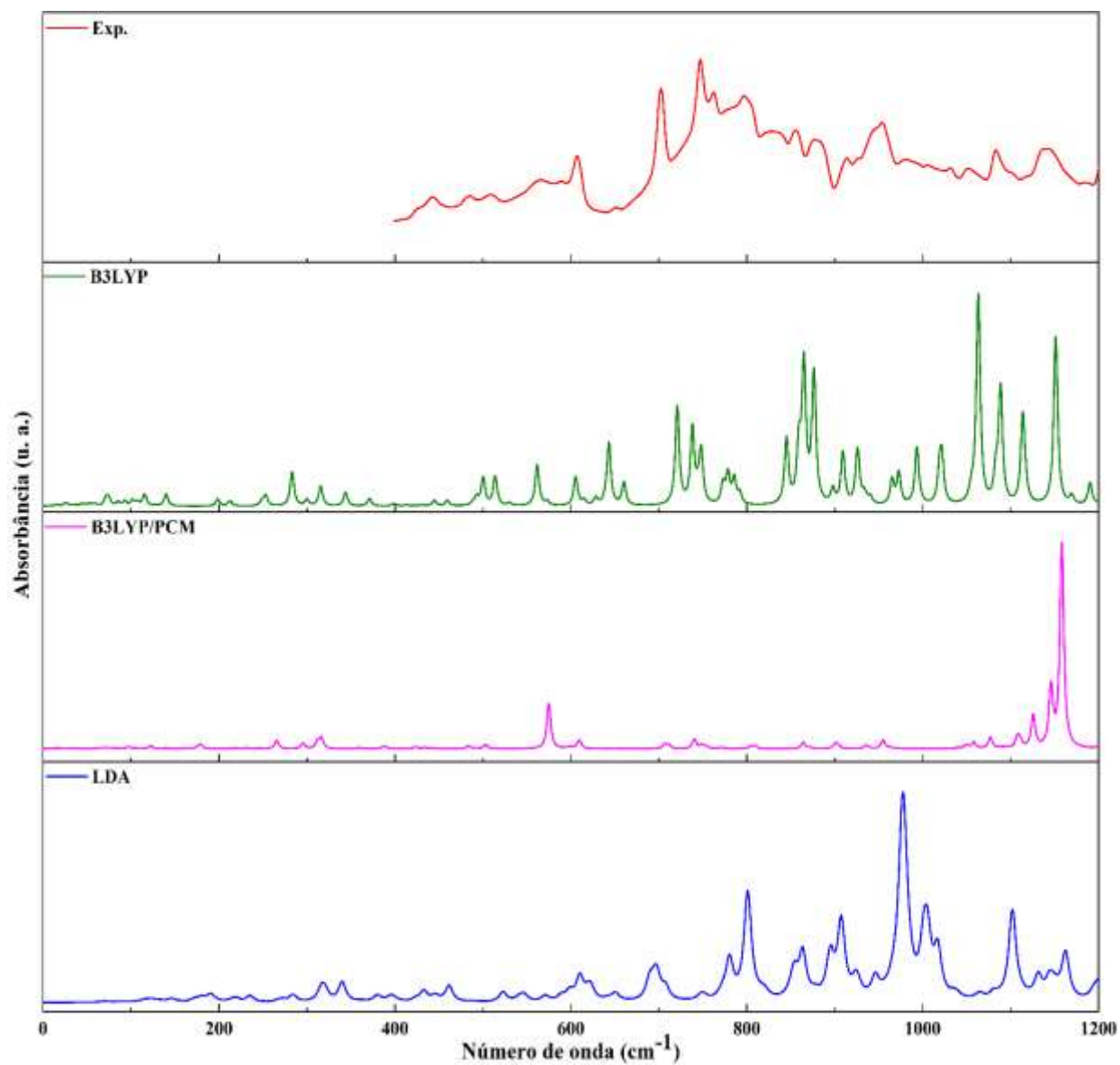
Figura 50 - Espectros Raman do sal MAFF experimental e calculados via DFT para a região compreendida de 2850 a 3300 cm^{-1} .



Fonte: Autoria própria.

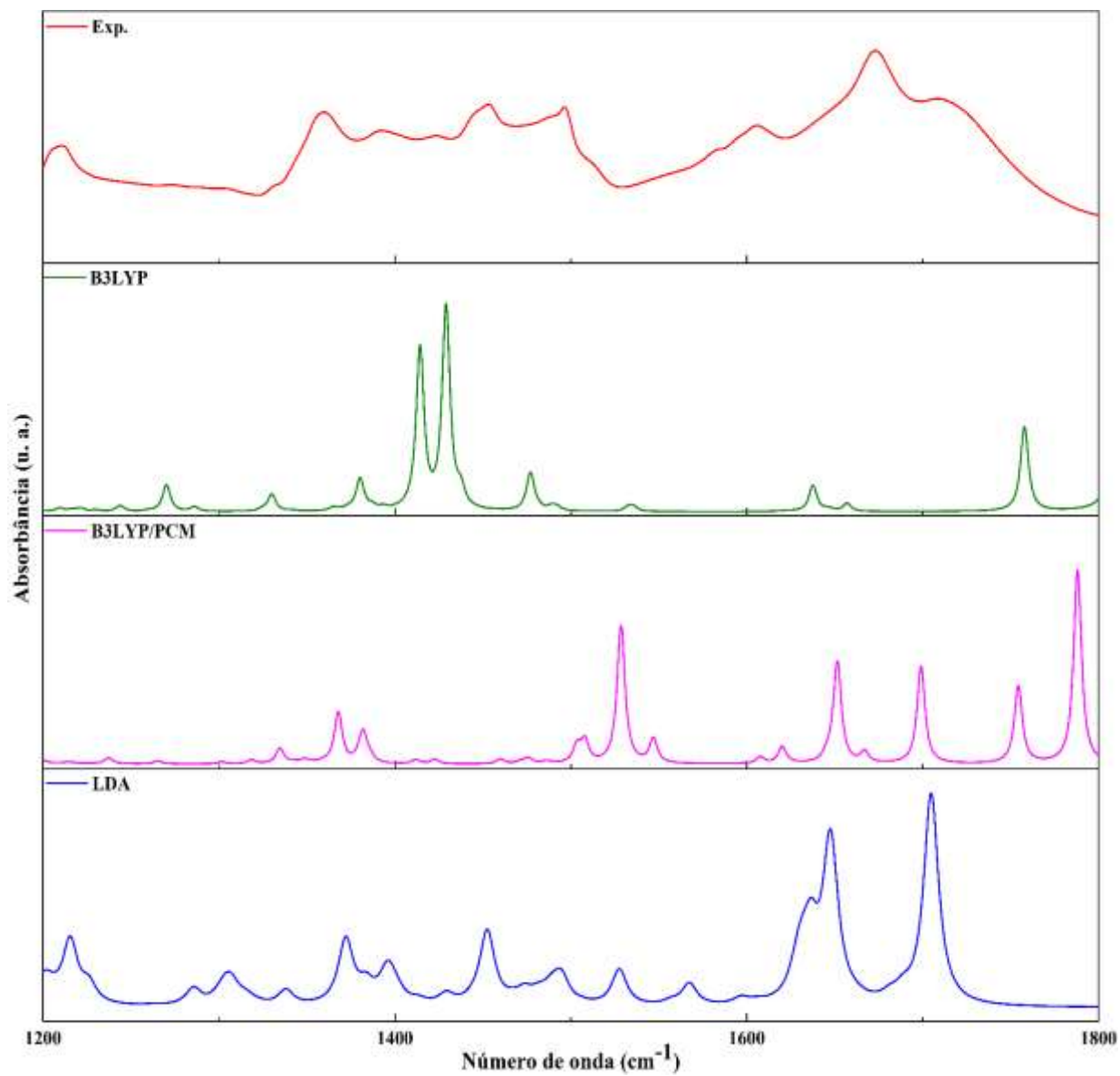
APÊNDICE B – Espectros Infravermelho

Figura 51 - Espectros infravermelho do sal MAFF experimental e calculados via DFT para a região compreendida de 0 a 1200 cm^{-1} .



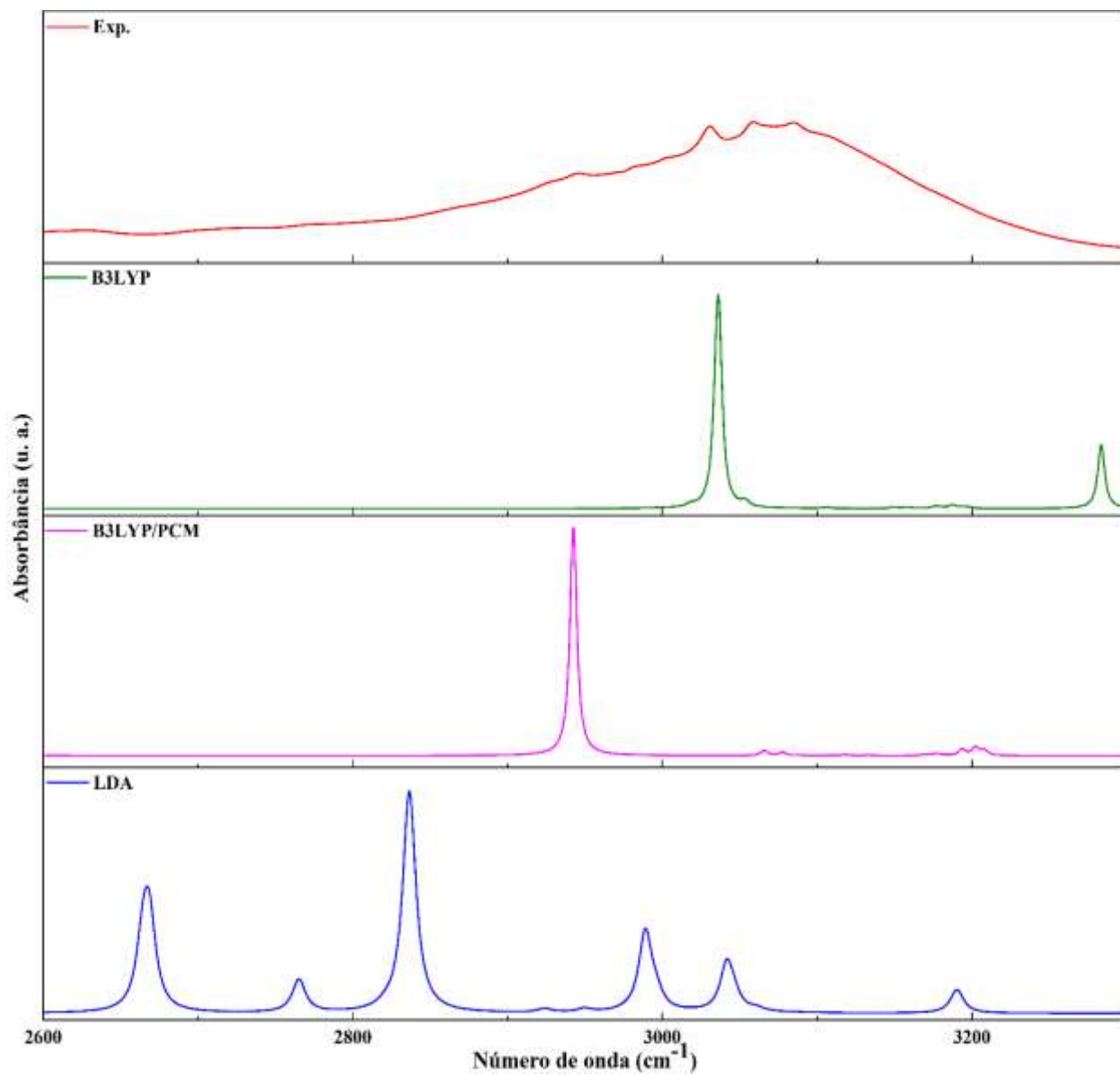
Fonte: Autoria própria.

Figura 52 - Espectros infravermelho do sal MAFF experimental e calculados via DFT para a região compreendida de 1200 a 1800 cm^{-1} .



Fonte: Autoria própria.

Figura 53 - Espectros infravermelho do sal MAFF experimental e calculados via DFT para a região compreendida de 2600 a 3300 cm^{-1} .



Fonte: Autoria própria.

APÊNDICE C – Atribuições vibracionais

Tabela 21 - atribuição das bandas identificadas para a molécula isolada sem PCM

$\omega_{\text{teo}}(\text{cm}^{-1})$	$\omega_{\text{Rexp}}(\text{cm}^{-1})$	$\omega_{\text{I Rexp}}(\text{cm}^{-1})$	Atribuições (%)
93	95	-	Modos de rede
128	128	-	Modos de rede
219	217	-	Modos de rede
248	244	-	Modos de rede
488	484	-	$\tau_{\text{ring}}(\text{CC})(57)$
514	-	508	$\text{sci}(\text{C}20\text{H}_2)(46)$
563	-	565	$\delta_{\text{ring}}(\text{CC})(20)+\tau(\text{O}25\text{C}31\text{C}33)(35)$
638	622	-	$\delta_{\text{ring}}(\text{CC})(79)$
720	-	701	$\tau_{\text{ring}}(\text{CC})(46)+\text{wagring}(\text{CH})(10)$
739	738	746	$\text{wagring}(\text{HCCH})(55)$
773	765	763	$\delta_{\text{ring}}(\text{CC})(65)$
844	-	834	$\text{wagring}(\text{CH})(32)$
864	-	855	$\text{wagring}(\text{CH})(37)$
910	-	913	$\tau_{\text{out}}(\text{C}11\text{C}12\text{C}13)(61)$
965	-	953	$\delta(\text{C}2\text{C}3)(23)$
991	972	982	$\delta(\text{O}28\text{HN}22)(25)$
1021	1003	1006	$\delta_{\text{breath}}(\text{CC})(58)$
1054	1036	1051	$\delta_{\text{ring}}(\text{CC})(78)$
1088	-	1081	$\nu(\text{N}22\text{C}2)(49)$
1210	1207	1199	$\delta(\text{HC}11\text{C}10)(12)+\tau(\text{NH}3)(10)$
1286	1281	-	$\delta(\text{N}23\text{H}3)(34)$
1365	1354	1361	$\text{wag}(\text{C}12\text{H}_2)(39)$
1414	-	1394	$\delta(\text{O}26\text{C}10\text{O}27)(64)$
1429	-	1424	$\delta(\text{HO}30\text{C}21)(49)$
1620	1580	-	$\nu_{\text{ring}}(\text{CC})(69)$
1645	1603	1606	$\nu_{\text{ring}}(\text{CC})(60)$
3018	2942	-	$\nu(\text{C}2\text{H}_2)(95)$
3036	2958	3029	$\nu(\text{O}30\text{H})(57)+\nu(\text{C}20\text{H}_2)(26)$
3052	2970	3050	$\nu_{\text{s}}(\text{C}12\text{H}_2)(98)$
3106	3042	-	$\nu_{\alpha}(\text{C}3\text{H}_2)(98)$
3116	3057	-	$\nu_{\alpha}(\text{C}12\text{H}_2)(97)$

Simbologia utilizada para classificação dos modos de vibração: δ = deformação (bending), τ = torção, r = rocking, ω = wagging, ν = estiramento (stretching), ν_{s} = estiramento simétrico (symmetric Stretching); ν_{α} = estiramento antissimétrico (asymmetric Stretching).

Tabela 22 - atribuição das bandas identificadas para a molécula isolada com PCM

$\omega_{\text{Rteo}}(\text{cm}^{-1})$	$\omega_{\text{IRteo}}(\text{cm}^{-1})$	$\omega_{\text{Rexp}}(\text{cm}^{-1})$	$\omega_{\text{IRexp}}(\text{cm}^{-1})$	Atribuições (%)
-	34	-	-	Modos de rede
65	64	-	-	Modos de rede
77	75	71	-	Modos de rede
84	85	96	-	Modos de rede
-	97	-	-	Modos de rede
119	122	127	-	Modos de rede
138	139	-	-	Modos de rede
178	177	188	-	Modos de rede
218	216	214	-	Modos de rede
231	230	-	-	τ ring(CC)(41)
245	245	241	-	δ ring(CC)(56)
265	265	-	-	r(CN22H3)(44)
295	296	-	-	δ ring(CC)(49)
313	-	-	-	δ (N23H3)(70)
316	316	-	-	δ (O29H--O31)(33)
359	359	-	-	δ (N23H3)(71)
384	387	-	-	δ (C3H2)(26)
423	423	-	425	δ (C19C20C21)(43)
433	431	-	-	δ (O30C21O31)(70)
442	443	454	443	δ (N23H3)(35)
484	483	487	-	r(C20H2)(36)
492	-	-	-	wagring(HCCH)(66)
503	501	-	508	δ (C12H2)(47)
574	574	-	567	δ (O26H--O24)(41)
599	-	596	-	wagring(CH)(43)
609	609	-	607	δ (C2C3C4)(40)
633	632	623	-	δ ring(CCC)(57)
648	-	-	651	δ (O28C19O29)(82)
659	-	652	-	τ (C19C20C21)(74)
	706	-	702	wagring(HCCH)(61)
740	737	740	-	(C19C20C21)(52)
748	749	747	746	wagring(CH)
770	768	767	762	δ ring(CCC)(74)
804	808	813	804	wagring(CH)(47)
863	861	867	856	τ ring(HC2C32H)(48)
870	-	-	876	δ ring(CCC)(37)
898	901	903	913	δ (C12H2)(38)
935	935	-	927	τ outring(CCC)(48)
954	952	-	953	wagring(CC)(40)
969	-	971	-	δ (C20H2)(46)
1015	-	1003	1009	δ breath(CC)(60)
1039	1040	1035	1032	δ ring(CC)(49)
1049	1048	-	1052	τ ring(CCC)(41)
1088	-	-	1082	δ (C11C12C13)(51)

1095	-	-	1100	δ ring(CC)(47)
1107	1108	1108	-	δ ring(CC)(51)
1125	1123	-	-	δ (C11C12)(45)
1145	1145	-	1141	δ (NH3)(42)
1158	1157	-	-	δ (O26H)(43)
1173	-	-	1180	rring(CH)(43)
1198	1195	1199	-	δ ring(CCH)(59)
1212	-	-	1209	τ (C20H2)(67)
1224	-	-	-	δ ring(CCC)(49)
1232	1235	-	-	δ ring(CCC)(51)
1265	1266	-	-	δ (C20C21O31)(64)
1303	-	1285	-	τ (C11C12)(47)
1318	1317	1316	-	δ (C2C3)(52)
1342	1334	-	-	δ (O26H--O24)(44)
1367	1366	1357	1359	δ (C19C20C21)(61)+ δ (O26H)
1385	1381	-	-	δ (CalfaH)(60)
1411	1412	-	-	δ (C20H2)(45)
1422	1420	-	1422	δ (O26H--O24)(54)
1461	1460	1451	1452	δ (C3H2)(50)
1475	1475	-	-	δ (C3H2)(43)+ δ (C12H2)(39)
1507	1507	-	-	δ (N23H)(58)
-	1528	-	-	δ ring(CC)(49)
1625	1620	1605	1607	vring(CC)(72)
1647	1651	-	-	vring(CC)(73)
1699	1699	-	1709	v(N22H3)(80)
-	1753	-	-	δ (O28C19O29)
-	1788	-	-	v(O24C1O25O2)(87)
2942	2943	-	2944	v((N22H)+v(O29H))(83)
3058	-	2916	-	v α (C20H2)(100)
3065	3065	-	3059	v α ((C3H2)+v(C2H))(100)
3077	3077	2942	3060	v α (C12H2)(100)
3088	3088	-	3084	v(C3H2)+v(C2H))(100)
3109	-	2971	-	v(C12H2)+v(C11H)
3133	3133	3003	-	v α (C12H2)
3170	3170	-	-	vring(CH)
3118	3118	-	-	v α (C3H2)
-	3177	-	-	v α ring(CH)
3183	-	-	-	vring(CH)
3194	3194	3045	-	vring(CH)
-	3202	-	-	vring(CH)
3208	3207	3060	-	vring(CH)
-	3463	-	-	v(N22H)
-	3511	-	-	v α (N23H)

Simbologia utilizada para classificação dos modos de vibração: δ = deformação (bending), τ = torção, r = rocking, ω = wagging, v = estiramento (stretching), vs = estiramento simétrico (symmetric Stretching); v α = estiramento antissimétrico (asymmetric Stretching).