



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



LEONARDO SOBREIRA RODRIGUES

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO CRISTAL L-VALINATO DE COBRE (II) MONOHIDRATADO

Imperatriz - MA

2018

LEONARDO SOBREIRA RODRIGUES

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO CRISTAL L-VALINATO
DE COBRE (II) MONOHIDRATADO**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, da Universidade Federal do Maranhão, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Área de concentração: Ciências Exatas e da Terra

Orientador: Prof. Dr. Adenilson Oliveira dos Santos

Imperatriz - MA

2018

LEONARDO SOBREIRA RODRIGUES

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO CRISTAL L-VALINATO DE COBRE (II) MONOHIDRATADO

Dissertação submetida à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Maranhão como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciência dos Materiais.

Área de concentração: Ciências Exatas e da Terra

Aprovado em: 28 / Junho / 2018

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Adenilson Oliveira dos Santos (Orientador)
Universidade Federal do Maranhão - UFMA

Prof. Dr. Pedro de Freitas Façanha Filho
Universidade Federal do Maranhão – UFMA

Prof. Dr. Rossano Lang Carvalho
Universidade Federal de São Paulo - UNIFESP

A Deus, família e amigos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me concebido o dom da vida, por todas realizações pessoais e profissionais e por todas as dificuldades e momentos felizes que já vivenciei. Serei grato sempre!

Ao meu orientador Prof. Dr. Adenilson Oliveira dos Santos por confiar e me apoiar durante a realização deste trabalho, dividindo sua sabedoria e experiência para meu enriquecimento pessoal e profissional, como também pela oportunidade de tê-lo como orientador.

À minha mãe Clairtes Sobreira Lima e minha avó Maria Irtes Ferreira de Lima, pelo amor incondicional que me transmitem e por todas as palavras de conforto e carinho nos momentos que mais precisei.

Ao meu pai Francisco Everaldo Lima Rodrigues e meus irmãos Lucas, Lisandro e Lazaro Sobreira Rodrigues pelo amor, confiança, cuidado e atenção durante todas as dificuldades encontradas.

À Mônica Rodrigues de Sá pela paciência, compreensão, amizade, estímulo e amor que me possibilitou a conclusão de mais uma etapa, sem você ao meu lado, não seria possível. Obrigado por tornar meus dias mais radiantes.

Aos meus exemplos de humildade e perseverança Maria das Graças e José Nilson Rodrigues de Sá por toda confiança depositada. A todos os meus familiares que acreditaram no meu esforço para o término deste trabalho.

Aos meus pais acadêmicos e eternos amigos Ana Angélica Mathias Macêdo e Laécio Nobre Macêdo por sempre acreditarem em minha capacidade e pelas palavras de carinho e afeto, além de todas as contribuições no decorrer dos anos, vocês são fantásticos.

Ao Prof. Dr. Rafael Mendonça, Prof. Dr. Pedro Façanha Filho, Profa. Dr. Luzeli Moreira e a Profa. Dr. Franciana Pedrochi por qual tenho enorme admiração.

A meus conterrâneos João Gomes e Raychiman Douglas por tornar meus dias mais alegres e por compartilhar toda atenção e carinho.

Aos meus amigos de turma Rachel, Jefferson, Ellen, Suzanny, Anderson, Thiago e Danilo pelas brincadeiras, conversas e encorajamento durante toda caminhada.

À Maria Antônia pelo cuidado e carinho para com minha pessoa.

Aos pastores Eider e Claudia que tanto me auxiliaram.

A todos os professores, técnicos e funcionários que contribuíram de alguma forma para enriquecer meu conhecimento pessoal e profissional.

Ao laboratório de difração de raios-X (LDRX) no qual foi fonte de extrema aprendizagem para a conclusão deste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PPGCM) por garantir essa oportunidade única.

A Capes pela bolsa concedida.

Aos muitos amigos que conheci graças ao mestrado.

Muito obrigado a todos!

"Não lembrareis coisas passadas, não
olheis para fatos antigos. Eis que farei
coisas novas, e que já estão surgindo."
Isaias 43:16-21

RESUMO

O estudo de moléculas bioinorgânicas chama cada vez mais atenção da comunidade científica, no que tange às suas aplicações industriais e biotecnológicas. O interesse na síntese de cristais orgânicos de aminoácidos está muitas vezes relacionado aos seus aspectos biológicos. No entanto, características ímpares desses cristais podem ser potencializadas quando complexadas a íons metálicos. Dessa forma, este trabalho busca sintetizar e caracterizar o cristal L-Valinato de Cobre (II) a fim de verificar suas propriedades estruturais, vibracionais e térmicas. Para a síntese do cristal *cis*-LVCu, utilizou-se a técnica de evaporação lenta do solvente em proporção molar de 2:1 a pH=8. O cristal foi caracterizado utilizando difração de raios X, conjuntamente ao método Rietveld, espectroscopia FTIR e Raman, análises térmicas (TG/DTA e DSC), além das técnicas DRX e Raman em função da temperatura. O cristal obtido cristaliza-se em estrutura monoclinica com quatro moléculas por célula unitária apresentando parâmetros de rede $a = 21,371(4)$, $b = 9,565(2)$, $c = 7,423(1)$ Å e ângulo $\beta = 108,752(3)^\circ$ estabilizada por quatro ligações de hidrogênio. A análise FTIR apresentou indícios da complexação do aminoácido ao metal uma vez que as bandas referentes ao grupo NH_3^+ desapareceram, como também há um deslocamento da vibração referente a carbonila (C=O) para maiores números de onda. Os espectros Raman evidenciam as vibrações referentes ao metal ligado ao grupo amina e carboxila do aminoácido, destacando os deslocamentos de bandas para maiores números de onda das vibrações referentes ao aminoácido. A análise Raman também exibe vibrações características do grupo amina (NH_2) e molécula de água (H_2O). As curvas térmicas obtidas em TG/DTA e DSC mostram que o cristal perde água de coordenação entre 40-70 °C e decompondo-se após 180 °C. O padrão de difração de raios X em função da temperatura mostra que o cristal sofre transformação de fase acima de 70 °C, onde se completa após temperatura de 110 °C para forma *trans*-LVCu possuindo estrutura triclinica e parâmetros de rede $a = 4,907(4)$ Å, $b = 5,245(2)$ Å, $c = 12,231(1)$ Å e ângulo $\alpha = 79,416(6)$, $\beta = 108,752(3)$ e $\gamma = 79,367(3)^\circ$, não possuindo reversibilidade de fase. O difratograma exibe defeitos na estrutura do material após 80 °C. A medida Raman em função da temperatura concorda com a análise de DXR em função da temperatura onde foi observado um alargamento das bandas devido aos defeitos na estrutura, além de exibir deslocamentos dos modos externos entre 67-87 °C sugerindo transformação de fase que foi evidenciada pela queda de intensidade da banda associada ao estiramento da molécula de água. Conforme características observadas, o cristal de *cis*-LVCu possui baixa estabilidade térmica transitando para uma forma estrutural *trans*-LVCu que é mais estável.

Palavras chave: Aminoácido; Cobre; Cristal; DRX; L-Valina; Raman.

ABSTRACT

The study of bioinorganic molecules draws more and more attention from the scientific community regarding its industrial and biotechnological applications. Organic crystals of amino acids have interesting biological properties. However, odd features of these crystals can be potentiated when complexed with transition metals. Thus, this work seeks to synthesize and characterize L-Valine hybrid crystals complexed with Copper (II) in order to verify its structural, vibrational and thermal properties. For the synthesis of the *cis*-LVCu crystal, the technique of slow evaporation of the solvent in an equimolar ratio at pH = 8 was used. The crystal was characterized using X-ray diffraction together with the Rietveld method, FTIR and Raman spectroscopy, thermal analysis (TG/DTA and DSC), as well as X-ray and Raman diffraction as a function of temperature. The obtained crystal is crystallized in monoclinic structure with four molecules per unit cell presenting network parameters $a = 21,371(4)$, $b = 9,565(2)$, $c = 7,423(1)$ Å and angle $\beta = 108,752(3)^\circ$ stabilized by four hydrogen bonds. FTIR analysis suggests the complexation of the amino acid to the metal since the bands referring to the NH_3^+ group disappeared and there is a shift of carbonyl vibration (C=O) to larger wave numbers. Raman spectra show the vibrations related to the metal bound to the amine and carboxyl groups of the amino acid, highlighting the band shifts to higher wave numbers of the vibrations referring to the amino acid suggesting a compression of the unit cell. Raman analysis also exhibits characteristic vibrations of the amine group (NH_2) and water molecule (H_2O). The thermal curves obtained in TG / DTA and DSC show that the crystal loses water of coordinates between 40-70 °C and decomposes after 180 °C. The X-ray diffraction pattern as a function of temperature shows that the crystal undergoes phase transformation after 70 °C, where the complete transformation occurs after temperature of 110 °C to form *trans*-LVCu. This new triclinic structure has network parameters $a = 4,907(4)$, $b = 5,245(2)$, $c = 12,231(1)$ Å and angle $\alpha = 79,416(6)$, $\beta = 108,752(3)$ e $\gamma = 79,367(3)^\circ$, without phase reversibility. The diffractogram shows partial defects of the material after 80 °C. The Raman measurement as a function of temperature agrees with the DXR analysis as a function of temperature due to the widening of bands due to partial defects, in addition to showing offsets of the external modes between 67-87 °C suggesting phase transformation by the loss of water. According characteristics observed, the *cis*-LVCu crystal has low thermal stability, transiting to a structural form *trans*-LVCu that is more stable at room temperature and angle

Keyword: Amino acid; Copper; Crystal; DRX; L-Valine; Raman.

PRODUÇÕES REFERENTES A ESTE TRABALHO

TRABALHOS APRESENTADOS EM EVENTOS

- **Rodrigues, L. S.;** Lopes, J. B. O.; Santos, A. O. Síntese e caracterização de cristais de L-Valina complexados com cobre (II). In: Congresso Brasileiro de Química, 2017, Gramado. 57º Congresso Brasileiro de Química, 2017.
- **Rodrigues, L. S.;** Sa, M. R.; Oliveira Neto, J. G. ; Bezerra, R. D. S. ; Rodrigues, J. A. O. ; Santos, A. O. . Estudo estrutural e térmico de cristais de L-Valina complexadas com cobre (II). In: III Encontro Regional da SBQ-PA, 2017, Marabá. III Encontro Regional da SBQ-PA, 2017.

DEMAIS PRODUÇÕES DURANTE O PERÍODO

ARTIGOS PUBLICADOS

- **Rodrigues, L. S.;** Macêdo, A. A. M.; Lopes, M. V. P. Ensino de química: uma análise em fóruns virtuais. REVISTA EDUCAONLINE, v. 12, p. 107-127, 2018.
- Sa, M. R.; **Rodrigues, L. S.;** Lima, N. P.; Portela, R. R. Sinalização em laboratório de química: um olhar dos estudantes do ensino médio. Revista Ciência & Desenvolvimento, v. 11, p. 174-185, 2018.
- **Rodrigues, L. S.;** Silva, A. R. A.; Macêdo, A. A. M. Noni (*Morinda citrifolia* Linn.): determinação fitoquímica e potencial antioxidante pelo método DPPH. Revista Conexões - Ciência e Tecnologia, v. 11, p. 47-54, 2017.

PATENTES

- **Rodrigues, L. S.;** Macêdo, A. A. M.; Ferreira, J. C. G.; Figueiro, S. D.; Sombra, A. S. B.; Moreira, R. A.; Freitas, A. L. P. Filme para revestimento de prótese vascular e processo de obtenção. 2016, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR1020160260590, título: "Filme para revestimento de prótese vascular e processo de obtenção", Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial, Depositante: Ana Angélica Mathias Macêdo; Universidade Federal do Maranhão; Instituto Federal do Maranhão; Universidade Federal do Ceará; Universidade de Fortaleza, Depósito: 07/11/2016, Publicação: 29/05/2018.

TRABALHOS APRESENTADOS EM EVENTOS

- **Rodrigues, L. S.**; Rei, V. C.; Macêdo, A. A. M.; Lopes, M. V. P. Interação tutor-aluno: uma análise quantitativa em uma disciplina de química geral. In: CONNEPI, 2016, Maceió. O Congresso Norte Nordeste de Pesquisa e Inovação, 2016.
- **Rodrigues, L. S.**; Sa, M. R.; Macêdo, A. A. M.; Lopes, M. V. P. Uso de fóruns virtuais em uma disciplina de química geral. In: Semana Nacional de Ciência e Tecnologia, 2016, Imperatriz. Semana Nacional de Ciência e Tecnologia, 2016.
- **Rodrigues, L. S.**; Sa, M. R.; Macêdo, A. A. M. Sugestão de softwares para aulas de química a distância. In: Semana Nacional de Ciência e Tecnologia, 2016, Imperatriz. Semana Nacional de Ciência e Tecnologia, 2016.
- Sa, M. R.; **Rodrigues, L. S.**; Macêdo, A. A. M.; Lopes, M. V. P. A Prática da pesquisa científica na formação do licenciando em química. In: Semana Nacional de Ciência e Tecnologia, 2016, Imperatriz. Semana Nacional de Ciência e Tecnologia, 2016.
- Lopes, J. B. O.; **Rodrigues, L. S.**; Santos, A. O. Crescimento e caracterização de cristais de cloreto, brometo e clorobrometo de bis-glicina. In: Congresso Brasileiro de Química, 2017, Gramado. 57º Congresso Brasileiro de Química, 2017.
- Oliveira Neto, J. G.; Magalhães Junior, G. A.; Bezerra, R. D. S.; Oliveria, M. S.; **Rodrigues, L. S.**; Sa, M. R. Síntese e caracterização de microesferas de alginato e quitosana funcionalizadas com ferro e níquel para remoção por adsorção de tiofeno em iso-octano. In: Congresso Brasileiro de Química, 2017, Gramado. 57º Congresso Brasileiro de Química, 2017.
- Bezerra, R. D. S. ; Sa, M. R. ; Oliveira Neto, J. G. ; **Rodrigues, L. S.** ; Silva Neto, O. C. ; Buarque, P. M. C. . Validação de metodologia analítica por espectroscopia UV-Vis para determinação de diclofenaco sódico em matrizes ambientais aquosas. In: III ENCONTRO Regional da SBQ-PA, 2017, Marabá. III Encontro regional da SBQ-PA, 2017.
- Rodrigues, J. A. O. ; Oliveira Neto, J. G. ; **Rodrigues, L. S.** ; Oliveira, J. S. ; Menezes, A. S. ; Santos, A. O. . Propriedades estruturais e térmicas do cristal de tris(glicinato) de cromo III monohidratado. In: III Encontro Regional da SBQ-PA, 2017, Marabá. III Encontro Regional da SBQ-PA, 2017.
- Oliveira Neto, J. G. ; **Rodrigues, L. S.** ; Sa, M. R. ; Bezerra, R. D. S. ; Santos, A. O. . Síntese e caracterização de biopolímeros naturais dopados com ferro e níquel. In: III Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, 2017, Marabá. III Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, 2017.

- Oliveira Neto, J. G. ; **Rodrigues, L. S.** ; Rodrigues, J. A. O. ; Oliveira, J. S. ; Santos, A. O. . Síntese e caracterização estrutural do cristal L-treoninato de cobre II. In: III Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, 2017, Marabá. III Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, 2017.
- Oliveira Neto, J. G. ; Bezerra, R. D. S. ; Sa, M. R. ; **Rodrigues, L. S.** ; Silva, G. L. ; Nascimento, J. L. ; Santiago, S. B. . Compostos inorgânicos: análise e compreensão na abordagem em livros didáticos no ensino médio. In: V MCEPE - V Mostra de Ciência do Ensino, Pesquisa e Extensão, 2018, Quixadá. V Mostra de Ciência do Ensino, Pesquisa e Extensão, 2018.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação química esquemática dos aminoácidos.	22
Figura 2. Representação das formas catiônica, zwitteriônica e aniônica dos aminoácidos.	23
Figura 3. Curva de titulação Glicina em 1 equivalente de $\text{OH}^- = 0,1 \text{ M}$ de NaOH.	23
Figura 4. Esquema dos tipos de nucleação.	27
Figura 5. Curva de solubilidade de um material hipotético.	28
Figura 6. Célula unitária do cristal de L-Valina.	30
Figura 7. Representação da difração de raios X por dois planos atômicos.	32
Figura 8. Movimentos vibracionais dos átomos.	37
Figura 9. Espalhamento Rayleigh e Raman (Stokes e Anti-Stokes).	38
Figura 10. Espalhamentos pela incidência de luz monocromática na amostra.	39
Figura 11. Curva de DTA hipotética evidenciando eventos térmicos característicos.	42
Figura 12. Curva de DSC hipotética esboçando eventos térmicos típicos.	43
Figura 13. Fluxograma com as etapas de formação do cristal.	44
Figura 14. Foto do espectrofotômetro UV-Vis marca Thermo modelo <i>Evolution 220</i>	45
Figura 15. Foto do difratômetro marca Rigaku modelo <i>Miniflex II</i>	46
Figura 16. Foto do espectrômetro Perkin Elmer FT-IR Frontier.	46
Figura 17. Foto do espectrômetro Raman marca Jobin-Yvon modelo <i>T64000</i> e do (b) forno.	47
Figura 18. Foto do analisador térmico (DSC) marca Shimadzu modelo <i>DSC-60</i>	48
Figura 19. Foto do analisador térmico (TG/DTA) marca Shimadzu modelo <i>DTG-60</i>	48
Figura 20. Foto do difratômetro em função da temperatura marca PANalytical modelo <i>Empyrean</i>	49
Figura 21. Espectros de absorvância das soluções de <i>cis</i> -LVCu em função do pH.	50
Figura 22. Constante de estabilidade para o complexo de Cu^{2+} e valina.	51
Figura 23. Foto do monocristal de <i>cis</i> -LVCu.	52

Figura 24. Padrão de raios X refinado pelo método Rietveld a temperatura ambiente (30 °C).	52
Figura 25. Célula unitária (estrutura monoclinica) do cristal <i>cis</i> -LVCu com suas respectivas ligações de hidrogênio.....	54
Figura 26. Molécula <i>cis</i> -LVCu com as respectivas ligações de hidrogênio.....	55
Figura 27. Espectros de FTIR do cristal de L-Valina e <i>cis</i> -LVCu.	56
Figura 28. Espectro Raman do cristal <i>cis</i> -LVCu no intervalo espectral de 30-750 cm ⁻¹ a temperatura ambiente.	59
Figura 29. Espectro Raman do cristal <i>cis</i> -LVCu no intervalo espectral de 750-1700 cm ⁻¹ a temperatura ambiente.	62
Figura 30. Espectro Raman do cristal <i>cis</i> -LVCu no intervalo espectral de 2800-3500 cm ⁻¹ a temperatura ambiente.	64
Figura 31. Curvas DSC, DTA e TG do cristal de <i>cis</i> -LVCu.....	65
Figura 32. Padrão de difração de raios X do cristal de <i>cis</i> -LVCu em função da temperatura (30–150 °C) em intervalo angular de $2\theta = 5^\circ$ a 40°	68
Figura 33. Padrão de difração de raios X do cristal de <i>cis</i> -LVCu em função da temperatura (30–150 °C) em intervalo angular de (a) $2\theta = 5$ a 10° (b) $2\theta = 10$ a 40° , com ajuste de intensidade.	69
Figura 34. Padrão de raios X refinado pelo método <i>Rietveld</i> a temperatura de 120 °C para o cristal <i>trans</i> -LVCu.	70
Figura 35. Célula unitária (estrutura triclinica) do cristal <i>trans</i> -LVCu com suas respectivas ligações intermoleculares.	71
Figura 36. Molécula <i>trans</i> -LVCu com as respectivas ligações de hidrogênio.	72
Figura 37. Transformação de fase do cristal <i>cis</i> -LVCu para forma <i>trans</i> -LVCu observada entre os intervalos de $2\theta = 7,20$ a $8,80^\circ$	73
Figura 38. Parâmetro de rede (<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> e β) e volume em função da temperatura do cristal <i>cis</i> -LVCu refinado pelo método de Rietveld.	74
Figura 39. Espectro Raman na região de (a) 20-300 cm ⁻¹ juntamente com (b) comportamento das frequências em função da temperatura.....	75
Figura 40. Espectro Raman do cristal <i>cis</i> -LVCu na região dos modos de rede em temperatura de: (a) 23 °C, (b) 37 °C, (c) 67 °C e (d) 87 °C.....	76
Figura 41. Espectro Raman na região de (a) 300-700 cm ⁻¹ juntamente com (b) comportamento das frequências em função da temperatura.....	78

Figura 42. Espectro Raman na região de (a) $700\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$ juntamente com (b) comportamento das frequências em função da temperatura..... 79

Figura 43. Espectro Raman região de (a) $2750\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ juntamente com (b) comportamento das frequências em função da temperatura..... 80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação dos aminoácidos essenciais e não essenciais	21
Tabela 2. Típicos ligantes encontrados em complexos.....	25
Tabela 3. Parâmetros de rede do cristal <i>cis</i> -LVCu	53
Tabela 4. Ligações de hidrogênio do cristal <i>cis</i> -LVCu.....	54
Tabela 5. Possíveis atribuições das vibrações de FTIR para o cristal <i>cis</i> -LVCu	57
Tabela 6. Modos Raman do cristal <i>cis</i> -LVCu no intervalo espectral 30-750 cm ⁻¹	60
Tabela 7. Modos Raman do cristal <i>cis</i> -LVCu no intervalo espectral 750-1700 cm ⁻¹	63
Tabela 8. Modos Raman do cristal <i>cis</i> -LVCu no intervalo espectral 2800-3500 cm ⁻¹	65
Tabela 9. Proposta de fragmentação do cristal de <i>cis</i> -LVCu	66
Tabela 10. Parâmetros de rede do cristal <i>trans</i> -LVCu.....	70
Tabela 11. Ligações intermoleculares do cristal <i>trans</i> -LVCu.....	72

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
2.1	ASPECTOS QUÍMICOS DOS AMINOÁCIDOS	21
2.2	COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO	24
2.3	CRESCIMENTO DE CRISTAIS EM SOLUÇÃO AQUOSA	26
2.4	CRISTAIS HÍBRIDOS DE VALINA	29
2.5	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	31
2.5.1	<i>DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)</i>	31
2.5.1.1	MÉTODO DE RIETVELD	33
2.5.2	<i>ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)</i>	36
2.5.3	<i>ESPECTROSCOPIA RAMAN</i>	38
2.5.4	<i>ANÁLISES TÉRMICAS</i>	40
2.5.4.1	TERMOGRAVIMETRIA (TG)	40
2.5.4.2	ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)	41
2.5.4.3	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	42
3	METODOLOGIA	44
3.1	SÍNTESE DOS CRISTAIS DE L-VALINATO DE COBRE (II)	44
3.2	CARACTERIZAÇÃO DO CRISTAL	45
3.2.1	<i>DIFRAÇÃO DE RAIOS X</i>	45
3.2.2	<i>ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)</i>	46
3.2.3	<i>ESPECTROSCOPIA RAMAN</i>	47
3.2.4	<i>ANÁLISES TÉRMICAS</i>	47
3.2.5	<i>DIFRAÇÃO DE RAIOS X EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA</i>	49
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	50

4.1 SÍNTESE DO CRISTAL DE L-VALINA COM COBRE (II)	50
4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	52
4.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	55
4.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN	58
4.4.1 <i>PRIMEIRA REGIÃO 30-750 cm⁻¹</i>	59
4.4.2 <i>SEGUNDA REGIÃO 750-1700 cm⁻¹</i>	61
4.4.3 <i>TERCEIRA REGIÃO 2800-3500 cm⁻¹</i>	63
4.5 ANÁLISES TÉRMICAS	65
4.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS X EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA	67
4.7 ESPECTROSCOPIA RAMAN EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA	74
4.7.1 <i>REGIÃO DE 20-300 cm⁻¹</i>	75
4.7.2 <i>REGIÃO DE 300-700 cm⁻¹</i>	77
4.7.3 <i>REGIÃO DE 700-1750 cm⁻¹</i>	78
4.7.4 <i>REGIÃO DE 2800-3400 cm⁻¹</i>	80
5 CONCLUSÃO	82
6 PERSPECTIVAS FUTURAS	83
7 REFERÊNCIAS	84

1 INTRODUÇÃO

A busca pelo aprimoramento e descoberta de novos materiais se tornou cada vez mais constante, visto que a sociedade passa por progressivas mudanças tecnológicas, necessitando assim de materiais que apresentem alto desempenho e baixo custo de fabricação [1]. Pesquisas relacionadas a identificação e caracterização de biomoléculas têm ganhado bastante visibilidade no meio científico, visto que a compreensão da conformação estrutural, vibracional e eletrônica [2,3] seriam um dos fatores que contribuiriam para o entendimento de processos metabólicos, além de idealizar possíveis aplicações industriais e biotecnológicas em sua forma cristalina [4,5].

Na perspectiva da engenharia de cristais, muitas substâncias são sintetizadas no intuito de verificar a forma que as moléculas e/ou átomos são organizadas em uma rede cristalina, além de compreender as ligações intermoleculares envolvidas [6]. A depender da rota sintética utilizada para o crescimento de cristais é possível obter estruturas com alto grau de pureza e elevada qualidade cristalina. No crescimento de cristais orgânicos não é diferente, muitas substâncias são sintetizadas em sua forma pura ou em associação à íons ou moléculas no intuito de promover melhorias em suas propriedades [7], à exemplo os cristais de aminoácidos [8].

São conhecidos vinte aminoácidos diferentes, entretanto, todos possuem estrutura química básica formada pelo grupamento carboxílico (-COOH), amina (-NH₂), hidrogênio (-H) e um grupo radical (-R) que é intrínseco à cada aminoácido. Essas moléculas quirais (exceção da glicina) existem nas formas levógiro (L) e dextrógiro (D), no qual apenas a forma “L” desses monômeros são biologicamente ativos, formando diversas proteínas [9]. Essas moléculas desempenham importantes funções no metabolismo, onde cada aminoácido possui sua especificidade [10].

O aminoácido L-Valina tem como principal papel no organismo humano a reconstrução muscular, fortalecimento do sistema imunológico como também auxilia na conformação estrutural das proteínas [9,11]. Esse cristal possui radical alifático formado pelo grupamento isopropil, cristalizando em estrutura monoclinica de grupo espacial P2₁. A associação de cristais de L-Valina com íons metálicos, muitas vezes é de difícil obtenção, visto que esse aminoácido apresenta baixa solubilidade em água quando comparado à glicina, devido apresentar grupo radicalar apolar [8].

Cristais orgânicos e inorgânicos estão sendo gradativamente substituídos por cristais híbridos, isto é, cristais que apresentam moléculas orgânicas e átomos inorgânicos em sua composição, no qual há o compartilhamento de propriedades procedentes dos compostos de

partida, induzindo uma mudança de suas características [12,13]. Em meio biológico, os aminoácidos são capazes de formar complexos quelantes devido as diferentes formas ionizadas que essas moléculas podem assumir. Muitas vezes a associação de cristais de aminoácidos com íons metálicos apresentaram promissores indicativos no tratamento de doenças, inibição de células cancerosas, como também na melhor absorção de minerais essenciais [14–16].

No citoplasma é possível encontrar átomos de Fe, Mn, Co, Ni, Zn e Cu, em sua forma livre ou complexada, cada uma desempenhando uma função específica. O átomo de cobre está envolvido em inúmeros processos fisiológicos e bioquímicos sendo um microconstituente importante para o funcionamento de diversas proteínas, atuando como agente catalizador de espécies reativas de oxigênio, maturação de tecidos linfóides, cofator da ceruloplasmina dentre outras funções [9,17].

Complexos ternários formados de cobre em associação aos aminoácidos são destacados por possuírem propriedades citotóxica [18], além de algumas dessas moléculas serem inibidoras de células cancerígenas [19]. Outros complexos de aminoácidos coordenados a íons de cobre são relatados na literatura por apresentarem interessantes aplicações como agente bactericida [20].

Os primeiros complexos com íons de Cu^{2+} sintetizados em laboratório utilizando aminoácidos foram os de cobre com leucina (CuII-Leu) e posteriormente cobre com glicina (CuII-Gli) [21]. A partir desses estudos, outros complexos de aminoácido envolvendo o átomo de cobre foram sendo sintetizados e caracterizados. Já o primeiro complexo cristalino de cobre com valina (CuII-Val) relatado na literatura foi sintetizado em 1990, no qual os autores atentaram-se a um estudo estrutural e magnético do cristal aqua-bis(L-valinato) de cobre (II), verificando um sistema cristalino do tipo monoclinico com grupo espacial C_2 [22].

Algumas propriedades do cristal aqua-bis(L-valinato) de cobre (II), tais como: natureza vibracional e térmica que não foram tão bem esclarecidas. Portanto, o objetivo desse estudo busca sintetizar e caracterizar cristais de L-Valina complexados com Cobre (II) a fim de verificar suas propriedades estruturais com uso da técnica de difração de raios X, térmicas utilizando TG/DTA e DSC, bem como as características vibracionais por meio da espectroscopia FTIR e Raman. Além disso, realizar um estudo original das propriedades estruturais e vibracionais do cristal quando submetido a variação de temperatura.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 ASPECTOS QUÍMICOS DOS AMINOÁCIDOS

Os aminoácidos são unidades monoméricas formadoras das proteínas (macromolécula) que reagem entre si por meio de uma ligação peptídica, formando assim moléculas de grande extensão. Essas biomoléculas desempenham importantes funções no organismo dos seres vivos, entre elas destaca-se seu papel estrutural, catabolizante, agente imunológico, regulador de metabolismo, entre outras [9].

A grande abundância de proteínas conhecidas hoje, ocorre devido à diversidade de combinações existentes entre os aminoácidos, atribuído à sua capacidade de produzir milhares de proteínas pela alteração nos sítios de ligação [9]. Dessa forma, essas pequenas unidades monoméricas são essenciais para a manutenção dos seres vivos, uma vez que desempenham importante papel biológico [23].

A natureza dispõe de uma variedade de aminoácidos, no entanto, apenas vinte deles compõem a estrutura das proteínas. Estes, conhecidos como α -aminoácidos e/ou aminoácidos padrão que podem ser divididos de acordo com a necessidade apresentada pelo organismo humano. Esses vinte aminoácidos podem ser classificados (Tabela 1) em essenciais, isto é, são aqueles que nosso organismo não consegue sintetizar, sendo necessário sua ingestão diária, e os não essenciais, aqueles que nosso organismo consegue sintetizar [24].

Tabela 1. Classificação dos aminoácidos essenciais e não essenciais

Essenciais	Não Essenciais
Histidina, Fenilalanina, Isoleucina, Leucina, Lisina, Metionina, Treonina, Triptofano, Valina	Alanina, Arginina, Asparagina, Aspartato, Cisteína, Glicina, Glutamina, Glutamato, Prolina, Serina, Tirosina

Os aminoácidos também podem ser encontrados em duas formas isômeras como dois enantiômeros opticamente ativos (exceção da glicina), no qual a polarização da luz pode ser desviada no sentido horário, referente à forma D (dextrógiro), enquanto sua forma L (levógiro) a luz polarizada é desviada no sentido anti-horário [25]. A mistura racêmica é formada pela mistura equivalente das duas formas enantioméricas que origina um composto opticamente inativo. Com tudo, apenas a forma L participa das reações metabólicas presentes em sistemas biológicos [9].

Esses compostos orgânicos são formados basicamente por um carbono α ($C\alpha$) ligado covalentemente a um átomo de hidrogênio, a um grupo amina (NH_2), a um grupo carboxílico ($COOH$) e a um grupo radical (R) ou cadeia lateral que possui dimensão, tamanho, forma e propriedades químicas diferentes que ocasiona a distinção entre os diversos tipos de aminoácidos. A Figura 1 mostra uma visão geral da estrutura química dos aminoácidos.

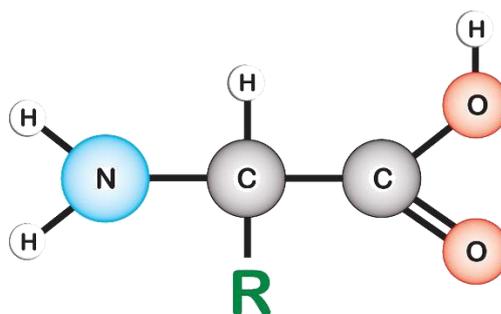


Figura 1. Representação química esquemática dos aminoácidos.

Fonte: Próprio autor.

Os aminoácidos também podem ser divididos de acordo com o grupo radicalar pertencente à sua estrutura, no qual esses grupos são necessariamente formados por cadeias polares, apolares, aromáticas, e ramificações carregadas positivamente ou negativamente [9,25]. Segundo Carvalho *et al.* [26] esse tipo de classificação é um pouco arbitrária, devido às propriedades físico-químicas variarem entre os aminoácidos do mesmo grupo.

Uma propriedade importante dos aminoácidos está relacionada ao seu caráter anfótero em meio aquoso, em que eles podem ser encontrados em três formas distintas a depender do pH da solução. Em pH mais ácido, o aminoácido apresenta tendência de estar em sua forma catiônica, tendo o aumento da concentração de espécies do tipo $NH_3^+CRHCOOH$, já em pH mais alcalino há o aumento da concentração de espécies químicas aniônicas do tipo $NH_2CRHCOO^-$ [8,9,25].

Quando o aminoácido se encontra em pH neutro o hidrogênio do grupo carboxílico migra para o grupo amina e a molécula adquire sua forma dipolar ($NH_3^+CRHCOO^-$) denominado como forma zwitteriônica, onde duas cargas opostas há em uma mesma molécula sob o grupo amina (carga positiva) e o grupamento carboxila (carga negativa), como mostrado na Figura 2. Dessa forma, é denominado ponto isoelétrico quando o pH atinge valores no qual a molécula do aminoácido apresenta igual número de cargas positivas e negativas, ou seja, encontra-se eletricamente neutro [8,9,24].

É importante ressaltar que em meio aquoso os aminoácidos não se encontram em sua forma neutra ($\text{NH}_2\text{CRHCOOH}$), isto devido a essas moléculas serem facilmente ionizadas em soluções aquosas.

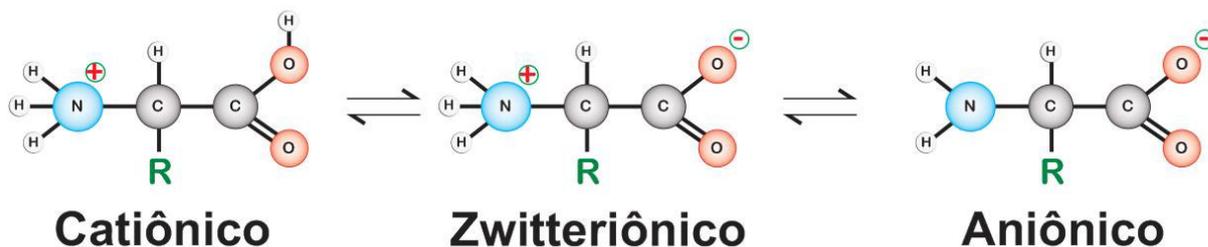


Figura 2. Representação das formas catiônica, zwitteriônica e aniônica dos aminoácidos.

Fonte: Próprio autor.

No ponto isoeletrônico (pI) ou pH isoeletrico do aminoácido, a carga líquida total é igual a zero e nessa área ocorre o aumento da forma zwitteriônica. Essa capacidade dos aminoácidos se comportarem como ácido-base de Brønsted-Lowry possibilita a indicação dessas moléculas no preparo de soluções tampão [9,27].

A Figura 3 mostra a curva de titulação da glicina. Ressalta-se que esse aminoácido apresenta dois pontos de ionização com $\text{p}K_1 = 2,34$ para o grupo carboxílico e $\text{p}K_2 = 9,60$ para o grupo amino, o pI é calculado simplesmente pela média aritmética dos dois valores de $\text{p}K_a$ [9], como verificado na Equação 1.

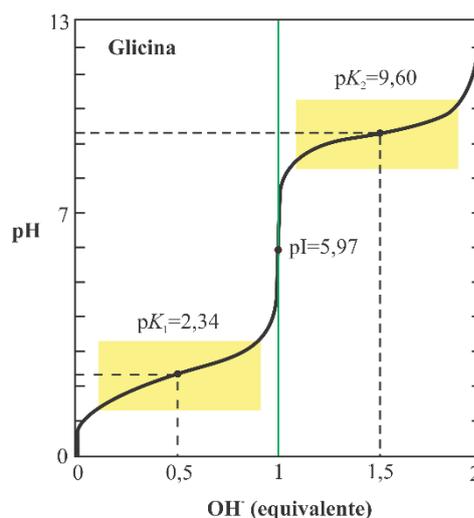


Figura 3. Curva de titulação Glicina em 1 equivalente de $\text{OH}^- = 0,1\text{M}$ de NaOH.

Fonte: Adaptado [9].

$$\text{pI} = \frac{1}{2} (\text{p}K_1 + \text{p}K_2) = \frac{1}{2} (2,34 + 9,60) = 5,97 \quad (1)$$

As propriedades compartilhadas entre muitos aminoácidos fazem valer possíveis comparações generalizadas em seu comportamento ácido-base, pois muitos deles que apresentam o grupo R não ionizado possuem curvas de titulação parecidas com a da glicina, embora os valores de pKa sejam ligeiramente diferentes devido ao ambiente químico imposto pelo grupo radical pertencente a cada aminoácido [27].

Os ajustes relacionados aos valores de pH das misturas contendo aminoácidos e íons metálicos podem assumir, influenciam diretamente na forma em que essas biomoléculas podem se ligar aos centros metálicos dispersos na solução. Isso é devido aos diferentes estados ionizados que os aminoácidos podem apresentar, verificando assim os possíveis sítios de ligação que podem ocorrer entre o metal-ligante [9,28].

2.2 COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

No contexto da química de coordenação, o complexo é formado basicamente por um átomo metálico central que se encontra rodeado por uma ou mais moléculas ligantes que fazem uma ligação coordenada ao metal, sendo tal ligação de natureza covalente. O ligante pode ser um íon ou uma molécula que se comporta como uma base de Lewis (doador de elétrons). Já o centro metálico é um ácido de Lewis (receptor de elétrons) [29].

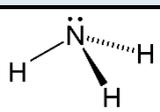
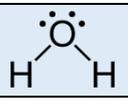
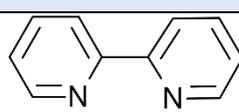
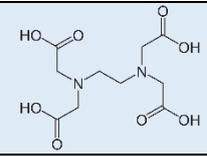
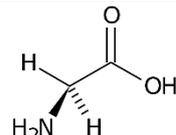
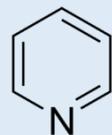
O que entendemos por compostos de coordenação, mais precisamente complexo de esfera interna são, basicamente, ligantes que interagem diretamente com o centro metálico. No entanto, há complexos que possuem ligantes de esfera externa que interagem eletrostaticamente com o complexo formado, a exemplo do complexo $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]\text{SO}_4$, onde a molécula de água é um ligante de esfera interna enquanto que o ânion SO_4^{2-} se comporta como um ligante de esfera externa [28].

Os ligantes de esfera interna podem ser classificados de acordo com o número de ligações que fazem ao metal. A saber, os ligantes monodentados têm apenas um par de elétrons doadores e possuem apenas um ponto de ligação. Ligantes que possuem mais de um sítio de ligação são denominados polidentados, podendo ser bidentado (dois sítios de ligação), tridentado (três sítios) e assim por diante [28,29].

Os ligantes ambidentados possuem mais de um átomo doador de elétrons, porém, apenas um dos átomos se coordena ao metal. Diferente dos ligantes quelantes que apresentam vários sítios de ligação, onde todos são passíveis a se coordenarem ao metal. Para um ligante ser considerado quelante é necessário a formação de um anel quelato formado por cinco ou mais átomos [28,30].

Um exemplo importante de quelato é a molécula etilenodiamino tetra-acético (EDTA) que possui seis pares de elétrons livres para ligar-se ao metal, formando uma estrutura octaédrica estável. Tal molécula é bastante utilizada para imobilização de metais em sistemas aquosos [28,31]. Na Tabela 2 são observados ligantes típicos encontrados em diversos complexos.

Tabela 2. Típicos ligantes encontrados em complexos

Nome	Estrutura	Átomo Doador	Número de doador
Amina		N	1
Água		O	2
Brometo	Br ⁻	Br	1
Cloreto	Cl ⁻	Cl	1
2,2-Bipiridina		N	2
EDTA		N, O	2N, 4O
Glicinato		N, O	1N, 1O
Piridina		N	1

O comportamento estrutural do complexo, isto é, a forma geométrica que essa molécula pode se encontrar varia de acordo com o número de coordenação, ligante, e natureza do metal entre fatores que estabilizam a molécula. Complexos de íons metálicos com número de coordenação quatro, cinco e seis são as classes mais importantes desses complexos, por serem mais facilmente encontrados. Eles incluem grande parte dos complexos existentes em solução, além de serem as principais geometrias presentes em complexos biológicos [28,29].

Átomos inorgânicos são facilmente encontrados em sistemas biológicos em sua forma livre como também ligados a biomoléculas na forma de complexos quelatos. As propriedades

dos íons metálicos ligados a biomoléculas variam de acordo com o papel desempenhado no organismo, incluído: catálise, sinalização, regulação, suporte de estrutura, defesa, entre outras funções [9,28–30].

Os principais sítios de ligação entre o íon metálico e biomoléculas é proporcionado pelos aminoácidos que compõe as proteínas, onde os locais de ligação variam entre o grupamento carboxila e amina como também da cadeia radicalar dependendo do tipo de aminoácido. Os ácidos nucléicos e alguns lipídeos também se coordenam com maiores íons metálicos [9,28].

As metaloproteínas, formadas por proteínas e íons metálicos, realizam uma série de funções específicas, tais funções incluem: reações de redução e oxidação, transferência de DNA, reações de hidrólise e transferência de grupos orgânicos. Essas funções são basicamente induzidas por metais de transição que incluem Mo, Fe, Mn, Co, Cu, Ni e Zn [28]. Porém, outros íons metálicos participam de outras funções essenciais para o organismo como o sódio, o cálcio e o potássio. Esses metais são essenciais para a funcionalidade básica de diversos processos metabólitos, sendo primordial a ingestão diária desses minerais [9,27,32].

Muitos desses complexos são utilizados para o tratamento de enfermos, além de também ser verificado sua usualidade no campo tecnológico, no qual a morfologia que melhor detalha o entendimento das propriedades desses materiais está relacionada à síntese de monocristais utilizando processos de baixo custo [8].

2.3 CRESCIMENTO DE CRISTAIS EM SOLUÇÃO AQUOSA

Um material sólido pode ser classificado de acordo com o arranjo atômico apresentado pelos átomos que o constitui. Essa disposição dos átomos determina se o material terá, ou não, uma estrutura ordenada a longo alcance. Os sólidos cristalinos apresentam um padrão de repetição que se estendem por toda a extensão do material, exibindo sistemas cristalinos bem definidos, ordenados espacialmente entre átomos, moléculas e/ou íons que os constituem [33].

A natureza dispõe de diversos sólidos cristalinos que crescem naturalmente devido às condições em que esses materiais são submetidos, a exemplo da formação do diamante, onde se faz necessário exercer uma extrema pressão para o crescimento desse cristal [34,35]. Em laboratório, o processo de crescimento de cristais pode ocorrer de diversas formas sob a utilização de diversas técnicas. No entanto, o método mais barato e de fácil manipulação para o crescimento de cristais orgânicos e inorgânicos consiste na utilização da água como solvente [36].

A cristalização a partir de uma solução envolve, basicamente, dois processos: no primeiro, tem-se a formação do núcleo cristalino, no qual essa nova fase estável (núcleo) se desenvolve em uma solução supersaturada instável, denominada de “fase mãe”; a segunda fase consiste no crescimento do núcleo, onde os aglomerados irão crescer de forma ordenada em três dimensões formando uma rede cristalina sólida estável caracterizada pela formação de um monocristal [37,38].

A nucleação para a formação dos primeiros cristalitos pode ocorrer de duas maneiras distintas: primária e secundária, sendo a primeira dividida em homogênea e heterogênea como pode ser observado no esquema da Figura 4. Na nucleação homogênea, as primeiras partículas podem ser nucleadas em qualquer ponto da solução, já que não há sítios preferenciais para que ocorra esse processo. Todavia, na nucleação heterogênea, há uma alta probabilidade que os primeiros núcleos ocorram em superfícies de partículas estranhas presentes na solução [37–39].

Na nucleação secundária, a formação dos núcleos é induzida pela superfície do próprio cristal a ser crescido, isto é, a impureza existente na solução é o cristal já sintetizado. Em muitos casos, esse processo é induzido pela adição de semente na solução, que facilita a agregação das partículas no sítio de crescimento [40].

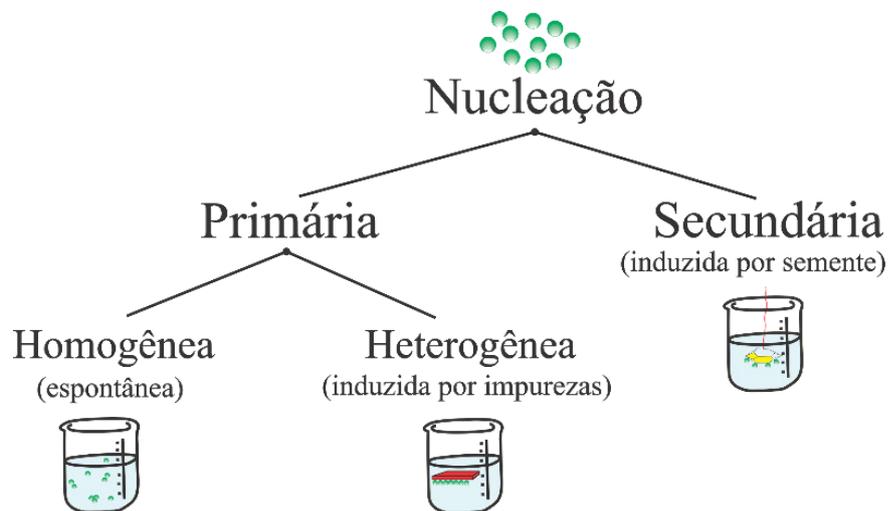


Figura 4. Esquema dos tipos de nucleação.

Fonte: Adaptado [40].

Durante o crescimento dos cristais, os núcleos tendem a se agregar, e, por conseguinte ocorre seu aumento, resultando no desaparecimento em parte ou de toda a fase mãe, no qual se encontrava o soluto dissolvido [33]. A taxa de crescimento irá variar de acordo com as condições em que o cristal seja submetido, uma vez que fatores como a supersaturação, pressão

de vapor, temperatura, composição química, solvente, dentre outros fatores que influenciam diretamente no tempo e hábito de crescimento dos cristais [37,38].

No crescimento de cristais por evaporação lenta do solvente, as moléculas e/ou íons chegam ao seu estado de supersaturação devido ao solvente ser facilmente volatilizado, isto ocasionado pela pressão de vapor do solvente ser maior que o a do soluto. Fatores termodinâmicos afetarão inteiramente o sistema fazendo com que ocorra o aparecimento de uma nova fase sólida (cristalina) que será energeticamente mais estável que a fase inicial [36,40].

Na Figura 5, é representada uma curva geral de solubilidade com três regiões típicas encontradas para o crescimento de cristais em solução aquosa. A região α é delimitada pela curva de supersaturação, em que há uma propensão que ocorra mais facilmente a nucleação do cristal. A região β está situada entre a região de supersaturação e insaturação, conhecida como zona metaestável. Nessa região, o crescimento do cristal só é possível com adição de semente. Já na área γ situa-se a região insaturada no qual a solução está em sua forma estável, não existindo pontos para que aconteça a nucleação [40].

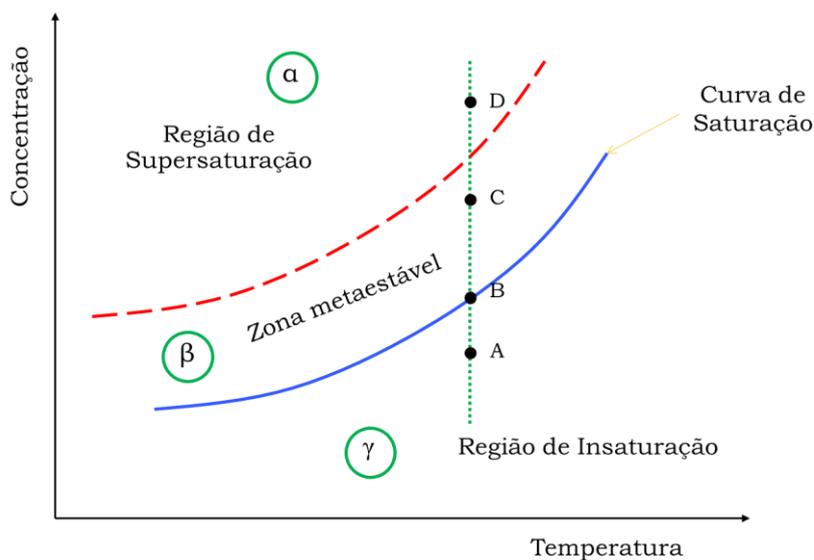


Figura 5. Curva de solubilidade de um material hipotético.

Fonte: Próprio autor.

Os pontos A, B, C e D destacados na Figura 5 simulam uma solução aquosa hipotética para o crescimento de cristais em uma temperatura constante, onde o ponto A indica que a solução está na região de insaturação, isto é, não favorece a formação dos primeiros núcleos; no ponto B, a solução encontra-se saturada, no qual o processo de cristalização não é favorecido

devido a estabilidade da solução; na zona metaestável indicada pelo ponto C a solução tende a formar núcleos sobre a semente adicionada; já no ponto D a solução está altamente instável, pois a concentração do soluto é maior que o ponto de saturação favorecendo a nucleação e conseqüentemente a formação do cristal.

2.4 CRISTAIS HÍBRIDOS DE VALINA

Cristais híbridos é um conceito utilizado para definir cristais que são formados por diferentes átomos e/ou moléculas no intuito de intensificar propriedades inerentes aos compostos em sua forma pura. O estudo de cristais híbridos formados por íons metálicos complexados com aminoácidos tem se intensificado no decorrer dos anos devido à sua variada aplicabilidade no seguimento tecnológico, bem como na área da saúde [12,13].

De fato, a molécula de L-Valina é um aminoácido indispensável para o corpo humano. Do ponto de vista anabólico é um constituinte alimentício substancial atuando na reconstituição muscular juntamente com outros aminoácidos; além de formar novos sistemas proteicos que atuam na conformação estrutural dessas macromoléculas [11,41,42].

A estrutura do cristal de L-Valina foi determinada pela primeira vez em 1970 por Torii e Itakaka [43] por meio do método da difração de raios X, onde o cristal apresentou estrutura monoclinica, grupo espacial $P2_1$ comportando 4 átomos por célula unitária e parâmetros de rede $a = 9,71 \text{ \AA}$, $b = 5,27 \text{ \AA}$, $c = 12,06 \text{ \AA}$, $\beta = 98,0^\circ$.

A estrutura é estabilizada por ligações de hidrogênio do tipo $N-H \cdots O$ realizadas pelo grupamento amina em sua forma protonada e a carbonila do aminoácido, estando o aminoácido em sua forma zwitteriônica. Na Figura 6, pode ser visualizada a célula unitária do cristal de L-Valina.

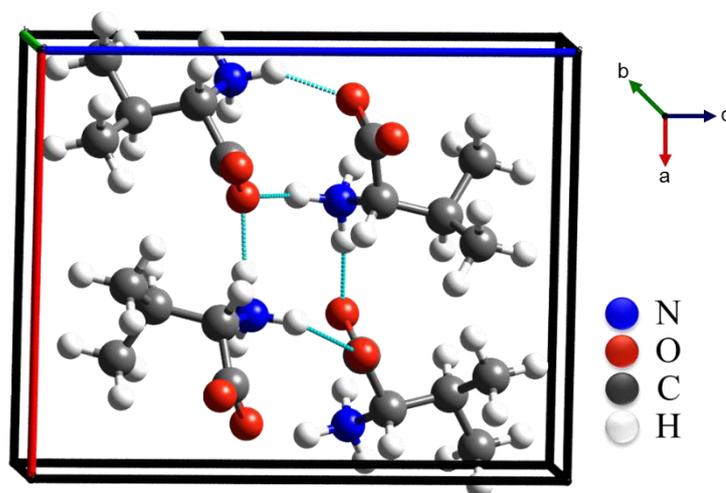


Figura 6. Célula unitária do cristal de L-Valina.

Fonte: Próprio autor.

A molécula de L-Valina assim como todos os outros aminoácidos possuem pares de elétrons livres capazes de se ligar a íons metálicos, no entanto, algumas condições devem ser observadas para facilitar a formação do cristal, como: pH, temperatura, solubilidade, força iônica, solvente, dentre outras.

Vários estudos relacionados a cristais de cobre complexados com aminoácidos são reportados no estudo realizado por Fleck [8]. Nesse estudo, observa-se uma gama de cristais híbridos de glicina e alanina formados com diversos metais em diferentes estados de oxidação, assim como a obtenção de cristais anidros e hidratados.

Em contrapartida, cristais híbridos formados por grupo de cadeia alifática como é o caso da Leucina, Isoleucina e Valina são menos comuns de serem observados [8]. Todavia, muitos estudos já se encontram dispostos na literatura, exibindo o comportamento estrutural de desses cristais, à ênfase aos cristais de L-Valina com metais de transição [15,44–47].

Kämpfe *e colaboradores* [47] realizaram um estudo estrutural de complexos de L-Valina com átomos de cobre, zinco e níquel verificando a tendência desses compostos em formar estruturas hidratadas. Já Hwang *et al.*, [46] induziram a síntese de nanocristais de L-Valina complexadas com zinco observando a tendência da formação de pequenos cristalitos. Outro trabalho exposto por Sangeetha *et al.* [45] verifica uma possível aplicabilidade de cristais complexados de L-Valina com níquel em sistemas a lasers.

O primeiro cristal de aqua-bis(L-Valinato) de cobre monohidratado foi crescido pela técnica de evaporação lenta do solvente por Steren *et al.* [22] no ano de 1990 que realizou um estudo estrutural e magnético do cristal, ressaltando cinco coordenações do átomo de cobre,

bem como a formação de um composto quelante com estrutura do tipo monoclinica e grupo espacial C2.

Marković, Judaš e Sabolović [48] também sintetizaram o cristal aqua-bis(L-Valinato) de cobre monohidratado. Contudo, tal estudo foi embasado na estereoquímica que esse cristal pode apresentar. Além disso, realizando um estudo teórico computacional sobre o cristal em suas formas *cis* e *trans*, bem como observando o comportamento estrutural do cristal em sua forma hidratada e anidra. Assim, pelo exposto, torna-se necessário um estudo mais abrangente relacionado as características desse material utilizando técnicas de caracterização, como: DRX, FTIR, Raman, DSC, TG e DTA.

2.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

2.5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Em 1912, Max von Laue foi o primeiro a demonstrar a periodicidade da rede cristalina, que até então era desconhecida à época, em seu experimento utilizando o cristal de sulfato de cobre hidratado, no qual foi observado elevada resolução e precisão por meio da técnica de difração de raios X [49]. A difração é um fenômeno ondulatório que ocorre quando uma ou mais ondas passam por fendas, orifícios, assim como também contornam pequenos obstáculos cujas dimensões devem ser da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação eletromagnética incidente [33,35,49].

Os raios X se encontram entre a radiação γ e ultravioleta, com comprimentos de onda variando entre $\sim 0,1$ a ~ 100 Å, todavia para estudos relacionados à cristalografia se torna usual a utilização de comprimentos de onda alternados entre $\sim 0,5$ a $\sim 2,5$ Å, pois são referentes as distâncias interatômicas mais curtas já observadas em cristais orgânicos e inorgânicos. Esses comprimentos de onda são facilmente produzidos em laboratório utilizando tubos de raios X por serem mais facilmente acomodados em todos os ambientes, além do custo ser menor quando comparado a fonte de luz síncrotron [49].

O tubo de raios X possui em suas cavidades dois eletrodos lacrados em uma ampola de vidro a vácuo. O cátodo é geralmente formado por uma liga de tungstênio que libera elétrons quando aquecido, isso ocasionado pelo efeito termiônico. Já o ânodo é formado por uma placa metálica que é atingida por elétrons provenientes de uma liga de tungstênio [35,49,50].

A diferença de potencial gerada entre os dois eletrodos que é criado por um circuito de baixa corrente e alta tensão faz com que os elétrons sejam acelerados entrando em colisão

com o ânodo. A nuvem de elétrons altamente acelerada retira um elétron da camada mais interna dos átomos que compõe o ânodo gerando um buraco pelo efeito fotoelétrico. Logo após, um elétron da camada mais externa decai para camada mais interna e ao decair, esse elétron gera radiação X. Nesse processo, cerca de 1% da radiação é convertida em raios X e os outros 99% em calor [49,50].

A evidência da natureza ondulatória dos raios X pode ser verificada utilizando um cristal, por apresentar estrutura ordenada. Nessa perspectiva, foram William Henry Bragg e seu filho William Laurence Bragg que estudaram esse fenômeno observado inicialmente por Laue, no qual lhes rendeu um Nobel em física no ano de 1915 [51] ao deduzir uma equação conhecida como lei de Bragg.

Ao incidir os raios X, sobre um material sólido, uma parte desse feixe é disperso em todas as direções, onde é gerado feixes difratados com reflexão especular entre planos do cristal que estão associados a interação do feixe incidente aos elétrons existentes em átomos e/ou íons presentes no material [33]. Todos os planos que compõe o material podem difratar o feixe de raios X, contudo, apenas ocorre difração nos planos que contribuem para que as ondas incidentes tenham interferência construtiva [33,35,50,52].

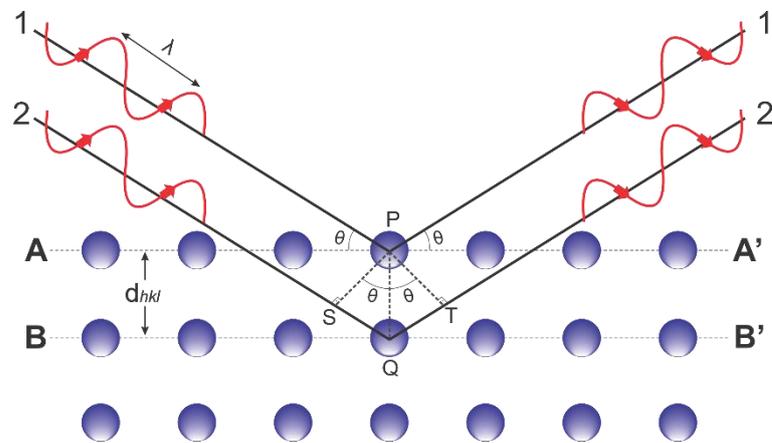


Figura 7. Representação da difração de raios X por dois planos atômicos.

Fonte: Adaptado [33].

A Figura 7 mostra a representação de três planos formados por átomos em paralelo A-A' e B-B', onde se encontram separados por um espaçamento interplanar (d_{hkl}), os quais apresentam índices de Miller equivalentes. O feixe de raios X incidente, representado por 1 e 2, é monocromático possuindo comprimento de onda λ , que ao incidir sobre os planos é difratado em fase, representado por 1' e 2', formando um ângulo θ . Os raios X 1 e 2 são

dispersados pelos átomos P e Q, já a diferença da trajetória das ondas 1P1' e 2Q2' [33], é igual a:

$$SQ + QT = d_{hkl} \text{sen}\theta + d_{hkl} \text{sen}\theta = 2d_{hkl} \text{sen}\theta \quad (2)$$

Como as duas ondas difratadas (1' e 2') estão em fase existe uma interferência construtiva ao somar sua amplitude para que aconteça a difração. Caso a diferença entre os caminhos $\overline{SQ} + \overline{QT}$ seja igual a um número inteiro n de comprimento de onda da radiação incidente, irá satisfazer a Lei de Bragg, onde estima a condição para que ocorra difração [33].

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{sen}\theta \quad (3)$$

A técnica de difração de raios X pelo método do pó é usualmente utilizado para caracterizar materiais policristalinos, onde são pulverizados em pequenos cristalitos distribuídos aleatoriamente, fazendo com que todos os planos do cristal sejam favorecidos na medida do difratômetro. O material estará orientado a um ângulo θ em relação ao feixe de raios X e com ângulo 2θ em relação ao detector, assim satisfazendo a lei de Bragg. O difratograma extraído pode passar por tratamentos matemáticos, assim como o método proposto por Hugo Rietveld que atribui um padrão de confiabilidade a medida realizada [49,50].

2.5.1.1 MÉTODO DE RIETVELD

O método matemático para refinamento de estruturas cristalinas foi desenvolvido por Hugo Rietveld, no qual consiste em minimizar a diferença encontrada entre o difratograma realizado experimentalmente com outro difratograma calculado (teórico) utilizando parâmetros já estabelecidos e dispostos na literatura [53,54].

O método utiliza conceitos relacionados ao método dos mínimos quadrados para se obter o melhor ajuste possível entre os difratogramas, realizando os ajustes necessários para aproximar as intensidades dos picos observados experimentalmente e no padrão calculado [53,55], dado pela Equação 4.

$$S_y = \sum_i w_i (y_{\text{obs}} - y_{\text{calc}})^2 \quad (4)$$

Onde, $w_i = \frac{1}{y_{obs}}$, y_{obs} = intensidade observada no i-ésimo passo e y_{calc} = intensidade calculada no i-ésimo passo.

Utilizando o método Rietveld, é possível refinar os parâmetros relacionados às possíveis discordâncias que o material possa apresentar, dentre elas destacam-se: posições dos átomos na célula unitária, deslocamento atômico, tamanho do cristalito, ângulos entre as faces (α , β e γ), defeitos planares, entre outros. No refinamento, quando o padrão de difração calculado se ajusta, este deve convergir para valores próximos ou igual a 1. A intensidade do refinamento pode ser calculada por meio da Equação 5.

$$y_i = \phi_{rsi} \sum_{\phi} S_{\phi} \sum_{h\phi} J_{h\phi} L_{p_{h\phi}} |F(hkl)_{\phi}|^2 G_{h\phi i} \alpha_{h\phi i} P_{h\phi} + y_{bi} \quad (5)$$

Onde, ϕ_{rsi} está relacionado a rugosidade superficial no ponto i, S é o fator de escala, J_h é a multiplicidade das reflexões h, o fator de Lorentz e de polarização é expressa por L_{p_h} , já o fator de estrutura é relacionado pela variação de $F(hkl)_{\phi}$. Os valores de G_{hi} referem-se a função de perfil, a função assimétrica no i-ésimo ponto condiz com α_{hi} , P_h é a função para corrigir a orientação preferencial, e y_{bi} a intensidade da radiação de fundo no i-ésimo ponto. O somatório em ϕ leva em consideração todas as fases presentes na amostra e o somatório em $h\phi$ está relacionado as superposições de picos em todas as fases.

O principal objetivo do refinamento está relacionado os ajustes necessários que devem ser feitas para aproximar ao máximo possível o difratograma calculado com o difratograma experimental, visto que quanto maior for a sobreposição dos planos menor será a linha de diferença, e quanto mais linear for a linha de diferença melhor será a qualidade do refinamento. Para se obter parâmetros confiáveis do refinamento observa-se os valores exibidos pelas equações:

$$R\text{-perfil} = R_p = \frac{\sum |y_{obs} - y_{calc}|}{\sum y_{obs}} \quad (6)$$

$$R\text{-ponderado} = R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum \frac{1}{y_{obs}} (y_{obs} - y_{calc})^2}{\sum \frac{1}{y_{obs}} (y_{obs})^2}} \quad (7)$$

$$R\text{-esperado} = R_{\text{esp}} = \sqrt{\frac{N-P}{\sum \frac{1}{y_{\text{obs}}}(y_{\text{obs}})^2}} \quad (8)$$

Neste caso, N é o número de pontos experimentais e P correlaciona o número de parâmetros ajustados.

Dos vários índices R utilizados para verificar a qualidade do refinamento, R_{wp} é estatisticamente o indicador mais significativo, uma vez que o numerador é o residual que é minimizado no procedimento de mínimos quadrados [55]. Teoricamente, os valores de R_{wp} devem ser encontrados entre 2 e 10%, considerado um bom refinamento. Entretanto, há trabalhos que possuem valores entre 10 e 20% que também são resultados razoáveis.

O GOF também é utilizado como outro parâmetro que define a qualidade do refinamento, estando vinculado a aproximação entre os difratogramas valores próximos a 1,0 onde condiz que o refinamento está quase perfeito, porém, são aceitáveis estimativas que sejam inferiores a 5,0 [56,57].

$$\text{Goodness-of-fit} = \text{GOF} = S = \frac{R_{\text{wp}}}{R_{\text{esp}}} \quad (9)$$

No refinamento, quando os difratogramas exibem orientação preferencial essa “interferência” pode ser corrigida pela função March-Dollase (Equação 10). Essa equação é aplicável a amostras na forma de monocristal assim como nos cristais na forma de pó, além de ser eficaz em medidas quantitativas de mistura de fases. A equação é independente da geometria de difração [49,54].

$$T_{hkl} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \left(R_o^2 \cos^2 A_j + \frac{\sin^2 A_j}{R_o} \right)^{\frac{-3}{2}} \quad (10)$$

Na qual, T_{hkl} é a equação do multiplicador de intensidade, N são as reflexões simetricamente equivalentes, A_j é o ângulo entre o eixo de orientação e vetor de difração para hkl e R_o é o parâmetro de orientação preferencial refinado [49].

Esse modelo matemático tem sido amplamente aplicado para o refinamento de estruturas obtidas por difração de raios X pelo método do pó, utilizando difratômetros convencionais e de radiação síncrotron. Esse algoritmo já foi reconhecido como uma técnica

fundamental para caracterização de materiais policristalinos no campo da física, química, ciência dos materiais, mineralogia, etc. [54]; auxiliando na identificação de diferentes tipos de amostras, bem como verificando a estrutura de novas fases.

2.5.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

As técnicas de espectroscopia utilizam uma ou mais radiações eletromagnéticas, sejam elas envolvendo a radiação ultravioleta, visível, raios X, micro-ondas, infravermelho que são amplamente empregadas para estudos envolvendo a matéria e suas transformações. A interação entre a radiação com a matéria pode levar a transições entre os níveis eletrônicos dos átomos, podendo também possibilitar vibrações moleculares e atômicas dependendo da característica da amostra [58,59].

A radiação infravermelha (IV) possui comprimento de onda maior que da luz visível, impossibilitando de ser observada pelo olho humano. Nos aspectos atômicos, a radiação no IV não possui energia suficiente para que transições eletrônicas aconteçam, entretanto, absorções podem acontecer provocando modificações nos estados vibracionais e rotacionais relacionadas ao estado fundamental [60, 61].

A técnica de espectroscopia no infravermelho consiste na utilização de um pacote de energia que ao incidir na amostra provoca interações que intensificam a agitação entre os átomos, ou seja, há uma mudança nos estados energéticos vibracionais. O pacote de energia utilizado compreende uma faixa de 100 a 10000 cm^{-1} que será incidida no material e por meio da absorção dessa energia é possível extrair informações químicas e físicas dos materiais analisados [60–62].

Para que aconteça absorção é necessário que a frequência incidida seja igual à frequência vibracional das ligações químicas do material, isto é, para que isso aconteça a molécula deve ter uma variação no momento dipolo. Essa técnica é bastante utilizada para identificação de compostos orgânicos e inorgânicos, pois é possível observar bandas característica de cada vibração que compõe o material, à exemplo da banda de água que exibe forte absorção em frequências entre 3900-3200 cm^{-1} [61].

Para amostras que possuem grupos orgânicos, assim como inorgânicos, em sua estrutura é conveniente a utilização da região do infravermelho médio que compreende a faixa entre 400-4000 cm^{-1} , pois diversos grupamentos possuem vibrações que às caracterizam nessa faixa. Tais vibrações podem variar de acordo com a forma que elas vibram no espaço, podendo ser classificadas em estiramentos e dobramentos [60].

Os estiramentos são flexões que os átomos fazem quando ligados a um átomo central realizando movimentos de “encurtamento” e “alongamento” da ligação, tendo como referência o deslocamento no sentido da ligação. Esse tipo de vibração pode ocorrer em fase (simétrico) ou fora de fase (assimétrico) dependendo do comportamento do grupo que está vibrando [62].

Diferente dos estiramentos, nos dobramentos as posições dos átomos não se alteram, porém, as vibrações acontecem formando um eixo perpendicular à direção das ligações que podem ocasionar deformações para fora e dentro do plano, assim como alterações nos ângulos que há entre os átomos [62,63].

Na Figura 8, é possível observar os movimentos realizados pelos átomos, no qual o símbolo (+) é atribuído ao movimento do átomo para frente do plano, já o símbolo (-) condiz com o movimento do átomo para fora do plano.

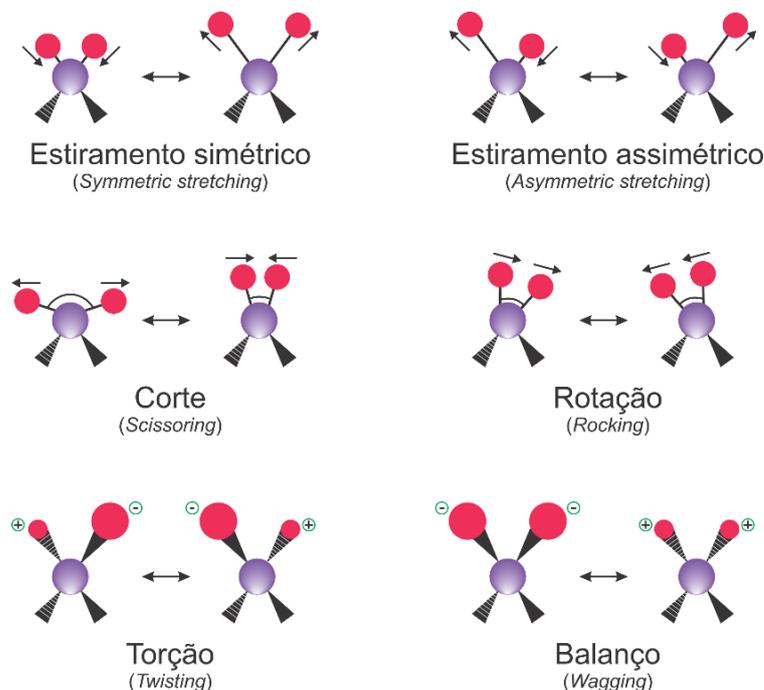


Figura 8. Movimentos vibracionais dos átomos.

Fonte: Próprio autor.

A técnica de espectroscopia com transformada de Fourier é uma adequação a técnica de espectroscopia no infravermelho convencional, no qual há a utilização de feixes eletromagnéticos que são capazes de gerar um interferograma, onde posteriormente incide na amostra medindo a quantidade de feixe que foi absorvida. No interferômetro todos os comprimentos de onda são detectados e medidos simultaneamente, aumentando a velocidade de obtenção dos espectros [61].

2.5.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia Raman é uma técnica vibracional que se baseia nas vibrações dos átomos existentes na amostra analisada, sendo amplamente utilizada na identificação de materiais orgânicos e inorgânicos. Quando uma radiação monocromática (oriunda de um laser) incide sobre a amostra, a maior parte da radiação é espalhada com frequência igual à radiação incidente, esse fenômeno elástico do espalhamento da luz é conhecido como espalhamento Rayleigh [64,65].

A colisão de fótons na amostra pode gerar também espalhamento inelástico, porém, na ordem de 1 em cada 10^7 partículas. Tal fenômeno é conhecido como espalhamento Raman. O espalhamento Raman pode ser classificado em Stokes e Anti-Stokes com frequência abaixo e acima da frequência incidente, respectivamente. O início do processo de espalhamento acontece quando há aniquilação de um fóton proveniente da radiação incidente, seguido da criação de outro fóton com energia igual (espalhamento Rayleigh) ao da radiação incidente ou ligeiramente diferente (espalhamento Raman) [60,63].

O espalhamento inelástico da luz se dá pela diferença de energia apresentada, seja perda ou ganho, quando a radiação monocromática interage com a matéria que irá alterar sua polarizabilidade, modificando os níveis de energia vibracional e rotacional da amostra [63,66]. A Figura 9 exibe os espalhamentos Stokes, Rayleigh e Anti-Sokes quando incidido uma luz monocromática.

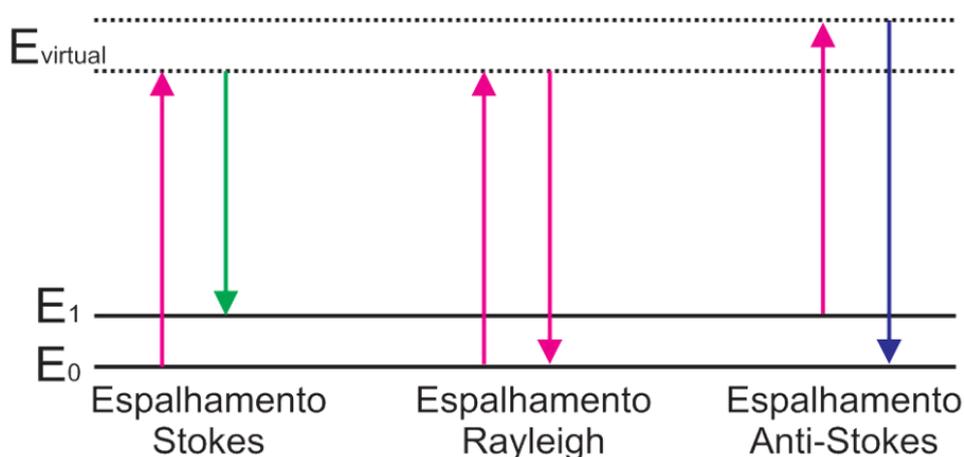


Figura 9. Espalhamento Rayleigh e Raman (Stokes e Anti-Stokes).

Fonte: Próprio autor.

- Quando a vibração em estudo sofre transição saindo do seu estado fundamental (E_0) até o estado virtual (E_{virtual}), a seguir decair ao mesmo nível de energia que a frequência incidente sem modificação da frequência do fóton, tem-se o espalhamento Rayleigh.
- No espalhamento Stokes, a molécula se encontra no estado fundamental (E_0) passando para o nível virtual (E_{virtual}) e após decair para o estado (E_1) emite um fóton. Nesse espalhamento a energia do fóton espalhado é menor que a do fóton incidente.
- Já no espalhamento Anti-Stokes, a molécula está no primeiro nível de excitação E_1 passando pelo nível virtual (E_{virtual}) e seguindo para o nível fundamental (E_0). Nesse processo, a energia do fóton da luz espalhada é maior que a do fóton incidente.

Na Figura 10, é mostrado a diferença de energia quando uma luz monocromática incide sobre a amostra, evidenciando os espalhamentos.

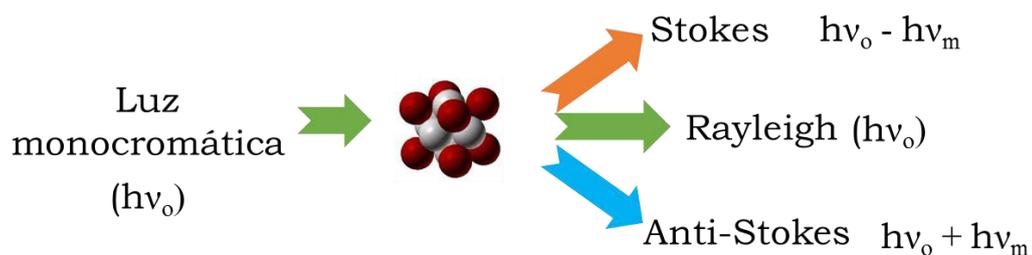


Figura 10. Espalhamentos pela incidência de luz monocromática na amostra.

Fonte: Próprio autor.

Em vista disso, os espectros Raman estão associados às vibrações pertencentes às frequências energéticas de cada vibração molecular. Por outro lado, esses modos vibracionais dependem inteiramente da massa atômica da amostra, a forma que o material é organizado no espaço e as forças das ligações químicas que compõem e estabilizam o material. Essas vibrações estão relacionadas ao momento de dipolo induzido pela aplicação de um campo eletromagnético [63,66].

A polarização eletrônica da molécula pelo efeito Raman acontece por meio da interação da nuvem eletrônica com o campo elétrico da luz monocromática que incide sobre o material, geralmente o laser utilizado compreende a faixa do visível e ultravioleta. Essa excitação gerada na molécula permite que ocorra uma transição para um estado energeticamente instável, chamado de “estado eletrônico virtual de energia” [60,63,67].

A polarizabilidade é a medida relacionada à facilidade que a nuvem eletrônica é deslocada de sua posição em relação ao centro metálico. O campo elétrico externo em um meio

dielétrico provoca nos átomos e moléculas a separação do centro de carga, no qual será orientado em função do vetor do campo aplicado. Devido a isso, a deformação da nuvem eletrônica provoca momentos de dipolo elétrico no material analisado, dessa forma o efeito Raman pode ser explicado por meio da interação do campo elétrico incidente com o momento de dipolo induzido no material [63,66].

As aplicações da técnica de Raman são vastas por oferecerem informações importantes quanto a constituição química das amostras analisadas, além de possibilitar que as análises sejam realizadas em vários estados físicos, como gases, soluções, cristais, pós, etc. Além disso, a forma de preparação da amostra não exige um alto grau de complexidade e se trata de uma técnica não destrutiva [67,68].

2.5.4 ANÁLISES TÉRMICAS

As análises térmicas são técnicas fundamentais para o entendimento de todo o comportamento físico ou químico quando um material é submetido a uma variação de temperatura, no qual é possível medir as mudanças em suas propriedades.

2.5.4.1 TERMOGRAVIMETRIA (TG)

A termogravimetria (TG) ou análise termogravimétrica (TGA) baseia-se no estudo da variação mássica que a amostra apresenta em função da temperatura ou do tempo, podendo estar relacionada a eventos químicos e/ou físicos dependendo das características do material analisado [69].

Nesse tipo de análise é comum a utilização da termogravimetria isotérmica, no qual o material fica exposto a uma temperatura constante sendo observado a variação da massa em função do tempo. Na curva semi-isotérmica, o material é aquecido a uma massa constante a cada intervalo de temperatura e nesse tipo de gráfico é encontrado uma curva: variação de massa x tempo. Outro tipo de análise termogravimétrica é a dinâmica, onde o material é submetido a rampas de aquecimento/resfriamento em um programa pré-definido em velocidade não linear [70,71].

O estudo envolvendo análise termogravimétrica proporciona diversas aplicações, seja no estudo de estabilidade térmica de materiais até pesquisas relacionadas ao tempo e velocidade para a evaporação de líquidos e/ou compostos voláteis. A estabilidade térmica é um dos fatores fundamentais para quase todo tipo de material, pois materiais que possuem elevada estabilidade

térmica mantêm suas características iniciais mesmo após a elevação/diminuição da temperatura [71].

Assim como em qualquer outra técnica, a TG exhibe variáveis que podem prejudicar a qualidade das curvas obtidas. Por isto Mothé e Azevedo [70] listam algumas das problemáticas encontradas quando se realiza estudos envolvendo esse tipo de análise, classificando em duas principais categorias que são os fatores instrumentais e a característica da amostra.

A atmosfera do forno é um dos fatores instrumentais que podem afetar a precisão dos resultados, visto que é necessário controlar a natureza e o fluxo de gás que será ambientada a amostra. Portanto, conhecer o material no qual se está trabalhando é fundamental para a escolha desses parâmetros, além de reconhecer os objetivos que serão alcançados. Outros fatores instrumentais que afetam a precisão estão relacionados a composição da amostra, geometria do forno, sensibilidade da balança, entre outros [70].

Já dentre os fatores relacionados a característica da amostra estão: o calor de reação, que envolve processos termodinâmicos intrínsecos ao material; a condutividade térmica; fator de empacotamento; quantidade de amostra (pois pode apresentar eventos mais ou menos intensos, além de verificar o aparecimento ou desaparecimento de intermediários); natureza da amostra e etc. [70].

2.5.4.2 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)

A análise térmica diferencial (DTA) mede a diferença de temperatura entre a amostra analisada e uma substância inerte, chamada de referência (termicamente estável), utilizando um analisador térmico diferencial enquanto todo o sistema é submetido a uma mesma condição de aquecimento e/ou resfriamento em um programa controlado de temperatura. As curvas de DTA podem aparecer como eventos endotérmicos e exotérmicos e dependendo da configuração do equipamento esses eventos podem surgir como picos para cima indicando um evento exotérmico e picos para baixo referente a eventos endotérmicos e vice-versa.

As mudanças de temperatura são geradas pelas transições ou reações entálpicas que ocorrem devido ao surgimento de alguma alteração no material, seja fusão, transição de fase, decomposição, sublimação, reações de desidratação, oxidação, redução dentre outras reações químicas que podem acontecer. Alguns eventos são característicos por gerarem respostas endotérmicas ou exotérmicas, onde geralmente eventos como cristalização produz efeito exotérmico enquanto a desidratação causa um efeito endotérmico [70]. Na Figura 11, é possível observar alguns eventos relacionados a curva de DTA.

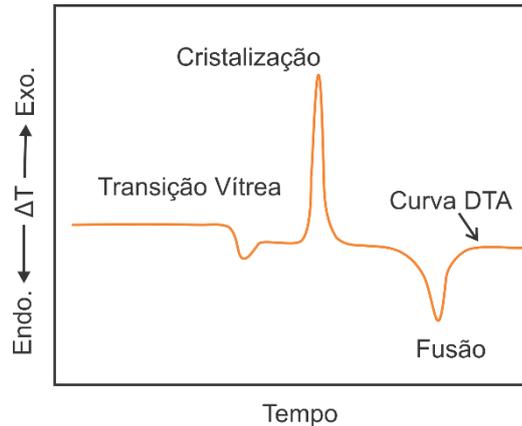


Figura 11. Curva de DTA hipotética evidenciando eventos térmicos característicos.

Fonte: Adaptado [72].

As curvas de DTA são diferenciais, pois registram a diferença entre a temperatura de referência T_r e da amostra analisada T_a , ou seja, a expressão se configura em uma equação simples $T_r - T_a = \Delta T$, dado que o aquecimento e arrefecimento são dados em ritmo linear ($dT/dt = Cte$). Por meio das posições dos vários picos formados é possível identificar qualitativamente uma determinada substância, e por meio da área dos picos pode-se realizar uma medida semiquantitativa do calor de reação [72].

2.5.4.3 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) pode ser definida como uma técnica na qual se mede a temperatura e o fluxo de calor associados com as transições do material analisado em função da temperatura e do tempo. Da mesma forma que as demais técnicas termoanalíticas, essa técnica possui uma substância de referência, contudo, esse método mede a variação da entalpia do sistema fornecendo informações referentes as mudanças físicas e químicas do material envolvendo processos de liberação e absorção de calor como também mudanças na capacidade calorífica.

A análise de DSC pode exibir características específicas dos materiais, tais como: temperatura de transição vítrea, temperatura de cristalização, ponto de fusão, pureza, calor específico, oxidação, cinética entre outras. Na Figura 12 pode ser observado um gráfico hipotético de DSC que exibe eventos térmicos característicos dessa técnica.

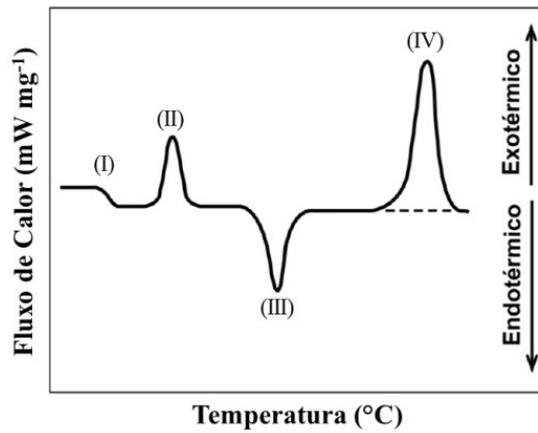


Figura 12. Curva de DSC hipotética esboçando eventos térmicos típicos.

Fonte: Adaptado [69].

No primeiro evento (I) percebe-se a mudança da linha de base no sentido endotérmico do material referente a transição vítrea (T_g). O segundo evento (II) exotérmico antecedente da temperatura de decomposição pode ser decorrente da cristalização do material. No pico endotérmico (III) é atribuído a um evento de fusão. Já o último pico agudo (IV) com elevada intensidade é tipo de um processo de oxidação.

3 METODOLOGIA

Neste capítulo será apresentado o percurso metodológico adotado para a síntese dos cristais de *cis*-LVCu, além disso serão expostos os tipos de equipamentos e parâmetros de medida utilizados para a caracterização das amostras. Todo o processo de síntese e caracterização das amostras foram realizados na Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais e Biocombustíveis (UPCBC) da Universidade Federal do Maranhão – Campus Imperatriz em parceria com o Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal do Pará (UFPA).

3.1 SÍNTESE DOS CRISTAIS DE L-VALINATO DE COBRE (II)

Os materiais de partida L-Valina e $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foram obtidos do fornecedor *Sigma-Aldrich*, sob pureza de 98 e 99%, respectivamente.

O cristal foi sintetizado pelo método de evaporação lenta do solvente. Para isso, os compostos de partida foram pesados em proporção molar de 2:1 do aminoácido. Os materiais foram inicialmente solubilizados em 20 mL de água deionizada em béqueres distintos sob agitação constante, atingindo o grau máximo de saturação do aminoácido. Logo após, as soluções foram misturadas e ajustado pH para 8, utilizando solução padrão de NaOH 1M.

A solução resultante, após aferido o pH, foi deixada sob agitação constante durante 5 horas para total homogeneização, em seguida a solução foi filtrada, coberta com filme PVC e realizado pequenos furos aleatórios para a evaporação lenta do solvente. A solução foi deixada sob repouso em sala de crescimento de cristais à temperatura constante (25 °C) até a formação do monocristal. O cristal de L-Valina e Cobre é denominado de *cis*-aquabis(L-valinato)₂ de cobre (II). No entanto, neste estudo serão nomeadas por *cis*-LVCu. Na Figura 13, está esquematizado o processo de síntese utilizado para a formação do cristal.

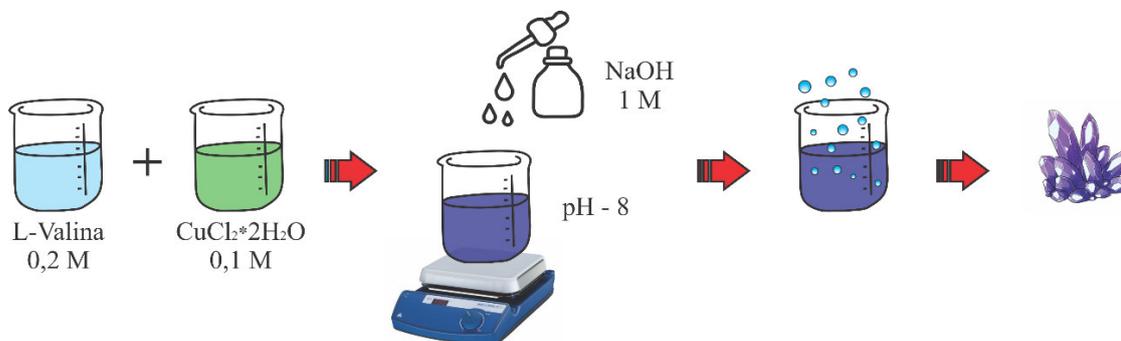


Figura 13. Fluxograma com as etapas de formação do cristal.

Fonte: Próprio autor.

3.1.1. ENSAIO ESPECTROSCÓPICO

Para os ensaios de absortividade óptica das soluções foi utilizado um espectrofotômetro UV-Vis da marca Thermo modelo *Evolution 220*. A região espectral compreendeu intervalo de 400-900 nm, utilizando cubeta de quartzo com intervalo de 10 nm/s. As soluções do complexo foram preparadas em intervalo de pH entre 3,47 a 8,97 no total de doze soluções com alternância entre os pH igual a 0,5. Para satisfazer a equação de Lambert-Beer, as soluções foram diluídas para 440 ppm para que a absorbância encontrada seja abaixo de 1. Todo o teste foi realizado em triplicata.

A técnica de espectroscopia UV-Vis foi utilizada no intuito de verificar qual o pH ideal da solução para o crescimento do cristal. No qual, ajustou-se o pH da solução que melhor se adequava aos parâmetros termodinâmicos para obtenção do monocristal.



Figura 14. Foto do espectrofotômetro UV-Vis marca Thermo modelo *Evolution 220*.

Fonte: Próprio autor.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DO CRISTAL

3.2.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Na análise de difração de raios X, a amostra foi inicialmente pulverizada utilizando almofariz e pistilo de ágata, logo após depositada em lâmina de vidro com dimensão média de 2 x 2 cm e em seguida realizam-se as análises. Os difratogramas foram obtidos por um difratômetro modelo *Miniflex II*, da Rigaku (Figura 15), no qual apresenta geometria Bragg-Brentano ($\theta:2\theta$), fonte de radiação Cu K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), com tensão de 30 kV e corrente 15 mA. As análises foram realizadas à temperatura ambiente (27 °C), no intervalo angular (2θ) de 7° a 40°, com passo angular de 0,02° e tempo de contagem de 2 s/passos. Diante dos dados

obtidos pela difração de raios X do cristal formado foi empregado o método *Rietveld* utilizando o *software* GSAS-EXPGUI para realizar o refinamento da estrutura [53].



Figura 15. Foto do difratômetro marca Rigaku modelo *Miniflex II*.

Fonte: Próprio autor.

3.2.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Os espectros de FTIR foram obtidos no equipamento Perkin Elmer FT-IR Frontier (Figura 16) num intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} com 16 varreduras e resolução de 1 cm^{-1} pelo método de reflectância total atenuada universal (UATR) usando um cristal de diamante/ZnSe (reflexão única). As medidas foram realizadas no Instituto de Ciência e Tecnologia da UNIFESP.



Figura 16. Foto do espectrômetro Perkin Elmer FT-IR Frontier.

Fonte: bit.ly/2LnzS20.

3.2.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

As medidas Raman das amostras foram realizadas em um espectrômetro triplo da Jobin-Yvon modelo T64000 (Figura 17) possuindo detector CCD resfriado a ar, apresentando um sistema micro-Raman disposto na geometria de retroespalhamento. Foi utilizado um laser de argônio, com $\lambda = 514,5$ nm, potência de 80 mW. Os espectros Raman foram obtidos à temperatura ambiente na região espectral de 30 a 4000 cm^{-1} . Para a obtenção dos espectros em função da temperatura utilizou-se um forno resistivo acoplado ao espectrofotômetro com o aumento de temperatura em 10 °C para cada análise. As medidas foram realizadas no intervalo de temperatura compreendido entre 23 até 87 °C.

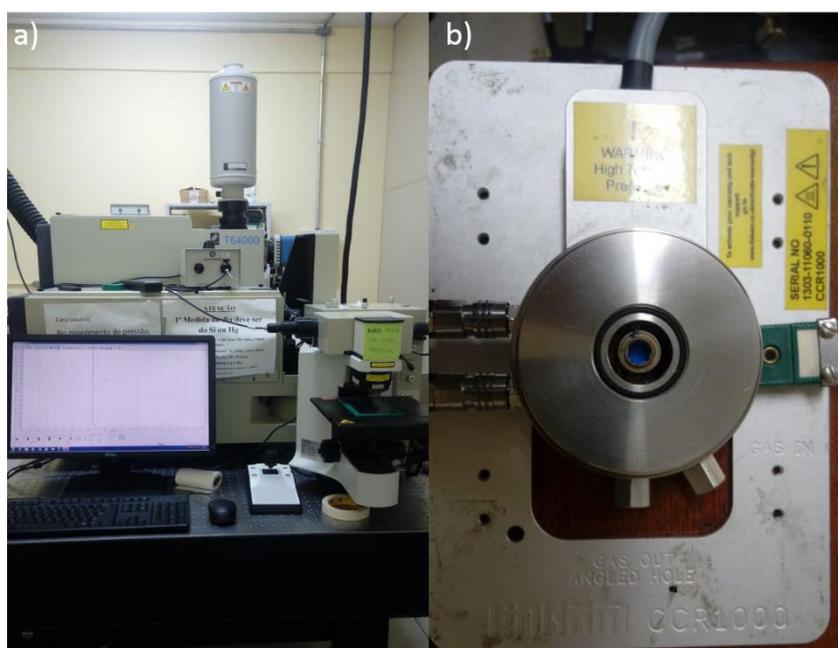


Figura 17. Foto do (a) espectrômetro Raman marca Jobin-Yvon modelo T64000 e do (b) forno.

Fonte: Próprio autor.

3.2.4 ANÁLISES TÉRMICAS

Para medidas de Calorimetria Exploratória Diferencial foi utilizado o equipamento DSC-60 da Shimadzu (Figura 18), com aproximadamente 2,0 mg de amostra, sob atmosfera de nitrogênio com vazão de 100 mL/min, uma razão de aquecimento de 10 °C/min, utilizando cadinho de alumínio aberto, com faixa de temperatura entre 25 e 350 °C.



Figura 18. Foto do analisador térmico (DSC) marca Shimadzu modelo *DSC-60*.

Fonte: Próprio autor.

As medidas de TG e DTA foram realizadas simultaneamente em um analisador termogravimétrico da Shimadzu modelo DTG-60 (Figura 19) em cadinho de α -alumina aberto, sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 100 mL/min, compreendendo uma faixa de temperatura de 25 a 350 °C com razão de aquecimento de 10 °C/min.

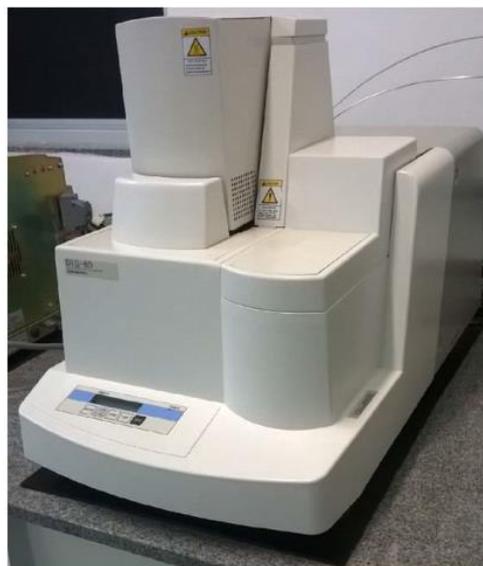


Figura 19. Foto do analisador térmico (TG/DTA) marca Shimadzu modelo *DTG-60*.

Fonte: Próprio autor.

3.2.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

Para as medidas de Difração de Raios X em função da temperatura, foi utilizado um difratômetro da PANalytical modelo *Empyrean* (Figura 20), utilizando radiação Cu K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), geometria Bragg-Brentano ($\theta:\theta$), monocromador de grafite pirolítico, com câmara de temperatura *Anton-Paar* modelo TTK 450. Para as medidas de DRX em função da temperatura, utilizou-se passo angular de $0,02^\circ$, em intervalo angular de $5-40^\circ$ (2θ) e tempo de aquisição de 2 segundos por passo, sob uma faixa de temperatura de 30 a 150°C .



Figura 20. Foto do difratômetro em função da temperatura marca PANalytical modelo *Empyrean*.

Fonte: Próprio autor.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 SÍNTESE DO CRISTAL DE L-VALINA COM COBRE (II)

Para melhor compreender o perfil de complexação do cristal *cis*-LVCu, os ensaios espectroscópicos obtidos pela variação do pH da solução se encontram expostos na Figura 21. A solução foi submetida a alteração do pH entre 3,47 a 8,97 a fim de verificar quaisquer alterações nos perfis de absorção nos espectros das soluções.

A curva pertencente ao pH mais ácido (3,47) apresenta ponto máximo de absorção em 709 nm, a qual sofre deslocamento para menor comprimento de onda com o aumento da alcalinidade da solução. Verifica-se que o pH no intervalo 5,97-8,97 possui ponto máximo de absorção em 612 nm, condizente com a complexação do grupamento amina ao íon metálico, tal fato verificado pela baixa probabilidade de existência de espécies catiônicas provenientes do aminoácido [9].

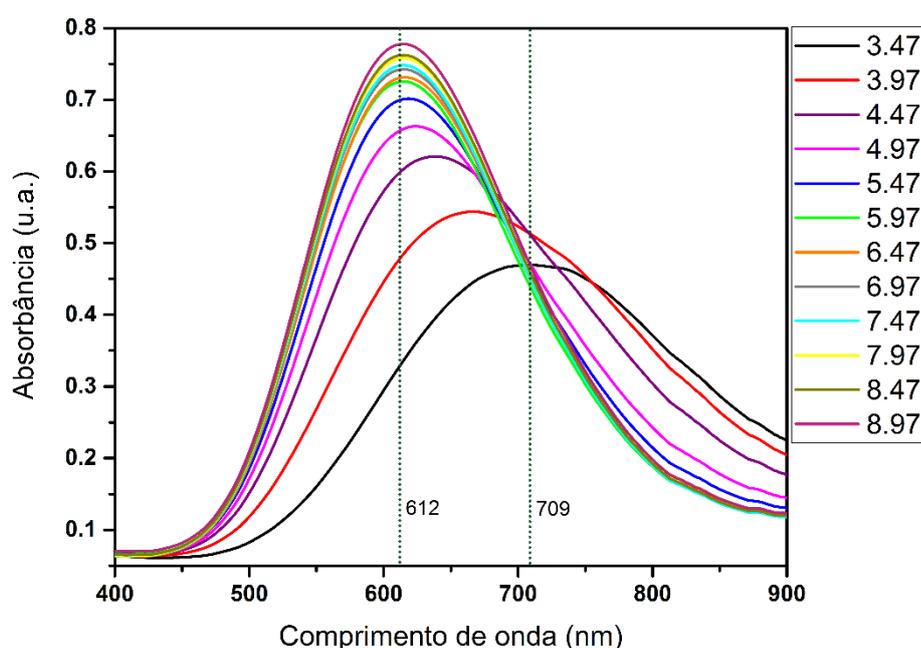


Figura 21. Espectros de absorbância das soluções de *cis*-LVCu em função do pH.

O deslocamento de banda verificado por consequência do aumento do pH da solução está relacionado a saída das moléculas de água da esfera de coordenação, isto é, o grupamento amina se comporta como ligante de campo forte em relação a água, logo a banda de absorção apresenta tendência a se deslocar para comprimento de onda menor. As entalpias de formação do complexo para a substituição dos ligantes que doam sigma (σ), como a água e átomos de N,

são praticamente idênticas, no entanto ligantes quelantes (i.e. aminoácidos) possuem entropia padrão de formação muito mais positiva em relação aos seus análogos não ligantes [28,73].

Miličević e Raos [74] reportam uma constante de estabilidade global de $\log \beta_2 = 14,79$ para o complexo de L-Valina com cobre (Figura 22); mas também falam sobre outras constantes associadas a aminoácidos complexados com cobre, onde a L-Glicina possui valor correspondente a $\log \beta_2 = 15,17$ [75]. Tal divergência é atribuída pelo tamanho da molécula, assim como o impedimento estérico provenientes do grupo radicalar do aminoácido. Dessa forma, o alto valor associado à constante de formação para o complexo L-Valina e cobre favorece a formação do cristal devido a elevada estabilidade do complexo em ser formado.

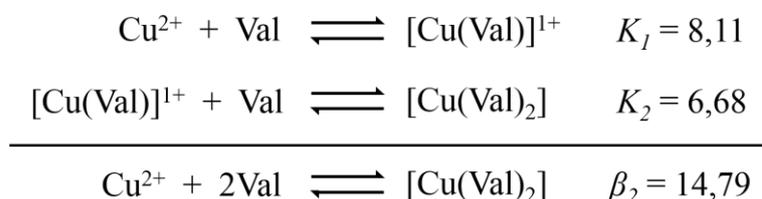
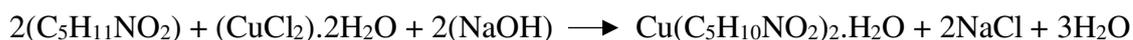


Figura 22. Constante de estabilidade para o complexo de Cu^{2+} e valina.

O comportamento do gráfico de absorção sugere que o pH ideal para o crescimento do cristal de *cis*-LVCu são favorecidos sendo igual ou superior ao ponto isoelétrico (5,97) do aminoácido, no entanto valores muito elevados de alcalinidade podem provocar mudanças relacionadas ao hábito de crescimento do cristal, força iônica da solução, solubilidade, bem como baixa cristalinidade devido a precipitação do material.

O cristal de *cis*-LVCu foi obtido em pH = 8 pela técnica de evaporação lenta do solvente após um período de 28 dias. O cristal apresentou coloração azul intenso evidenciando a complexação do aminoácido aos íons de Cu^{2+} [76]. A reação entre a L-valina e Cobre acontece em meio aquoso em proporção de 2:1, favorecida em pH igual ou superior a 5,97 assim como observado na curva de absorbância. A reação é representada pela equação a seguir:



De acordo com Steren *et al.* [22] para a formação do cristal de *cis*-LVCu a molécula de valina deve se encontrar em sua forma desprotonada ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$) para que ocorra a coordenação com o metal, isto é, o aminoácido se comporta como ligante bidentado. A coordenação ao metal é possível devido aos elétrons livres presentes no átomo de nitrogênio do

grupamento amina e ao átomo de oxigênio desprotonado do grupo carboxila. O monocristal apresentou dimensão média de $15 \times 4,5 \times 0,2 \text{ mm}^3$, em formato de lâminas, como pode ser observado na Figura 23.

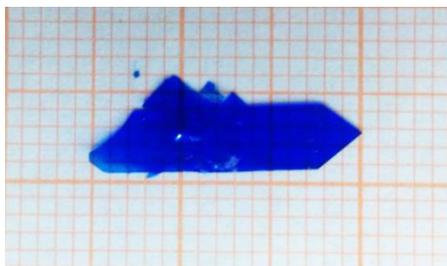


Figura 23. Foto do monocristal de *cis*-LVCu.

4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A Figura 24 exibe a difração de raios X realizada pelo método do pó à temperatura ambiente ($30 \text{ }^\circ\text{C}$), no qual o método de *Rietveld* foi aplicado para o padrão de difração de raios X disposto na literatura [48], no intuito de verificar a fase do cristal *cis*-LVCu formado. Foi possível observar que o refinamento mostra para o cristal *cis*-LVCu, fator de $R_{wp} = 5,90\%$ e $R_p = 4,56\%$ abaixo de 10% confirmando assim que refinamento apresenta padrões de confiabilidade. Além de obter valor de *goodness-of-fit* (S) = 1,78 e portanto expõe consideráveis valores estatísticos.

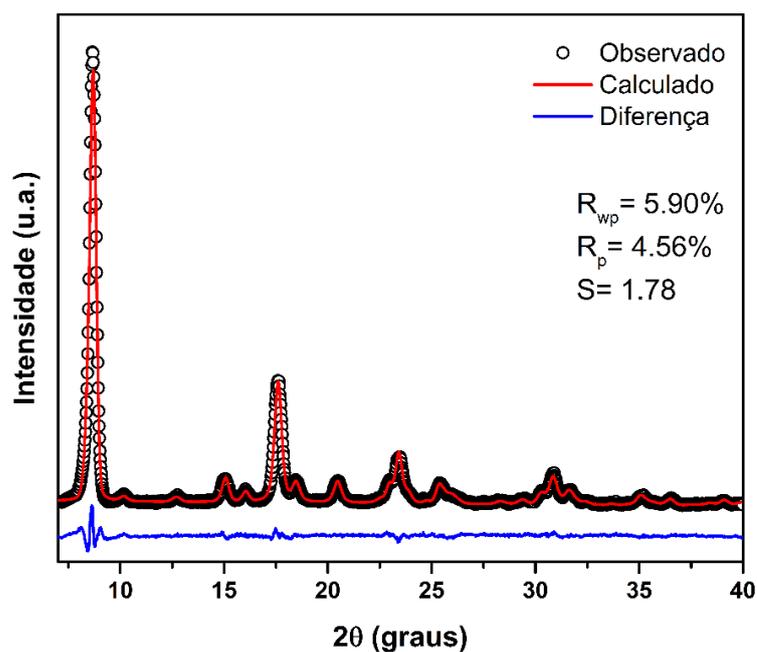


Figura 24. Padrão de raios X refinado pelo método Rietveld a temperatura ambiente ($30 \text{ }^\circ\text{C}$).

O cristal *cis*-LVCu se cristaliza em estrutura monoclínica, com grupo espacial C2 contendo quatro moléculas por célula unitária ($Z=4$). Os parâmetros de rede obtidos pelo refinamento *Rietveld* mostram para o cristal: $a = 21,371(4) \text{ \AA}$, $b = 9,565(2) \text{ \AA}$, $c = 7,423(1) \text{ \AA}$, e ângulo $\beta = 108,752(3)^\circ$, com volume de $1436,937(8) \text{ \AA}^3$ e portanto em concordância com os valores reportados na literatura [48] (Tabela 3).

Verifica-se que o cristal apresenta fase única, possuindo cristalinidade elevada devido o aparecimento de picos bem definidos em toda região analisada, bem como percebe-se que o material formado possui de fato o arranjo cristalino inerente ao cristal de *cis*-LVCu.

Tabela 3. Parâmetros de rede do cristal *cis*-LVCu

Parâmetros de rede da célula unitária	<i>cis</i> -LVCu		
	Valores da Literatura [48]	Valores desse Estudo	Divergência Percentual (%)
a	21,348(1) \AA	21,371(4) \AA	0,10
b	9,589(2) \AA	9,565(2) \AA	0,25
c	7,425(2) \AA	7,423(1) \AA	0,02
β	108,91(2) $^\circ$	108,752(3) $^\circ$	0,14
V	1437,85(5) \AA^3	1436,937(8) \AA^3	0,06

A Figura 25 refere-se à célula unitária do cristal L-Valinato de Cobre na fase monoclínica, à temperatura ambiente, observada por meio do eixo c. A célula unitária é formada por quatro átomos de cobre, oito moléculas de L-Valina e quatro moléculas de água repetidas por toda a estrutura do cristal.

Os pares atômicos desordenados do grupo radicalar (isopropil) do aminoácido é descrita por Marković, Judaš e Sabolović [48], que provoca na estrutura do cristal um menor grau de empacotamento atômico, uma vez que o relativo posicionamento desses átomos está relacionado a melhor estabilidade encontrada no cristal.

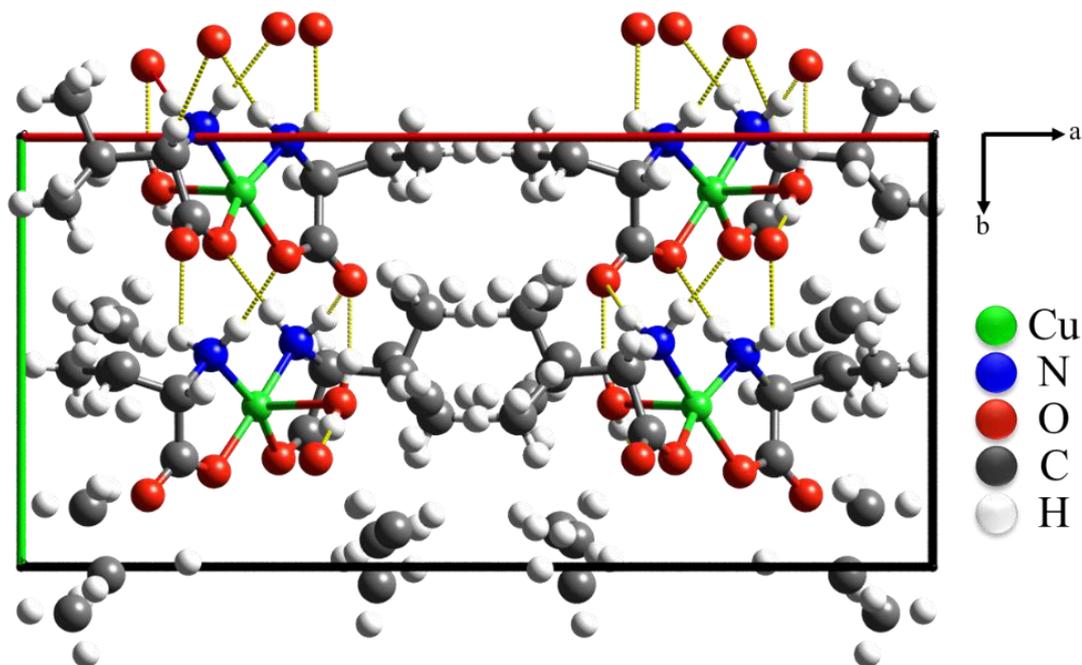


Figura 25. Célula unitária (estrutura monoclínica) do cristal *cis*-LVCu com suas respectivas ligações de hidrogênio.

O íon Cu^{2+} é pentacoordenado (Figura 26), com geometria de coordenação pirâmide de base quadrada distorcida. A molécula de água se encontra na posição axial, de modo que a base é formada por dois quelatos de L-valina ligadas pelo grupamento amina e carboxila. Nessa estrutura, o cristal é estabilizado por duas ligações de hidrogênio $\text{O-H}\cdots\text{O}$ provenientes da água com carbonila relativamente fortes e outras quatro ligações de hidrogênio $\text{N-H}\cdots\text{O}$ pertencentes ao grupamento amina com a carboxila ligada ao átomo de cobre, como pode ser observado na Tabela 4 [22,48].

Tabela 4. Ligações de hidrogênio do cristal *cis*-LVCu

Ligação de hidrogênio	Distância (Å) (H \cdots A)
O-H(W) \cdots O(22)	1.84(2)
O-H(W) \cdots O(12)	1.80(2)
N(11)-H(4) \cdots O(11)	2.05(1)
N(11)-H(3) \cdots O(22)	2.20(3)
N(21)-H(5) \cdots O(21)	2.23(2)
N(21)-H(6) \cdots O(12)	2.30(3)

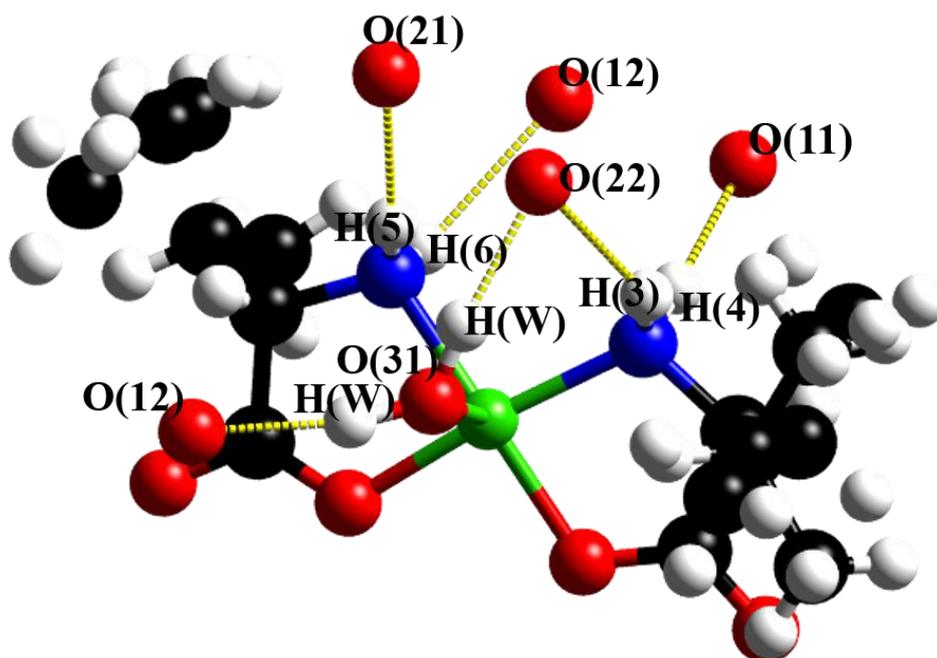


Figura 26. Molécula *cis*-LVCu com as respectivas ligações de hidrogênio.

O arranjo estrutural do tipo pirâmide de base quadrada distorcida formada pelo complexo ocorre devido a um mecanismo dissociativo relacionado à conformação do cristal, pois à medida que o aminoácido se coordena ao metal haverá um possível impedimento estérico do grupo isopropil, amina e carboxila impossibilitando a entrada de outros ligantes na esfera de coordenação [74,77]. Kamecka e Kurzak [78] ressaltam ainda que o íon Cu^{2+} se liga fortemente à biomoléculas retentoras de grupo amina, como ocorre com a L-Valina. Tal ligação sugere a ocorrência da intensa coloração azul exibida pelo cristal [79].

4.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A análise de FTIR foi utilizada no intuito de confirmar e comparar as vibrações dos grupos funcionais existentes na composição do cristal, além de conferir as possíveis alterações no espectro em comparação à forma pura do aminoácido. A Figura 27 apresenta os espectros obtidos, no qual estão indicadas algumas vibrações características do composto de partida e o cristal complexado. Na Tabela 5, estão expostas as atribuições das bandas no infravermelho.

As atribuições das bandas observadas no espectro do cristal de *cis*-LVCu foi realizada com base nos dados encontrados na literatura [48,62,80–87], realizando comparações entre cristais de mesma constituição inorgânica, atentando a aminoácidos que apresentassem o mesmo grupo radicalar alifático e/ou grupos polares carregados positivamente.

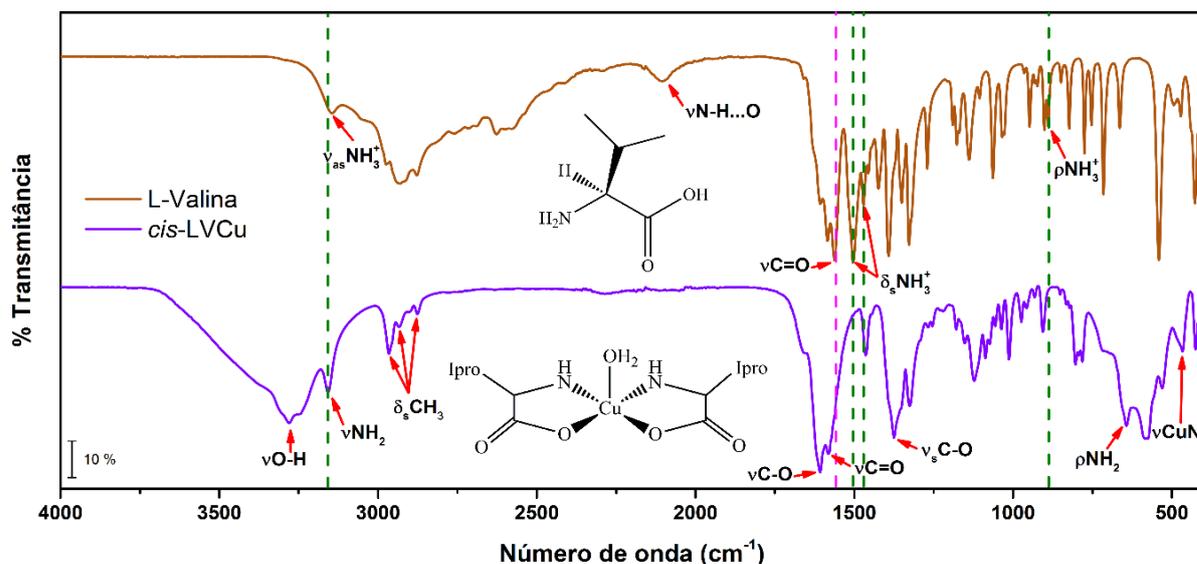


Figura 27. Espectros de FTIR do cristal de L-Valina e *cis*-LVCu.

O aparecimento de bandas características da água acontece aproximadamente no intervalo espectral 2900-3700 cm^{-1} [62]. Neste estudo, observa-se uma banda larga centrada em 3292 cm^{-1} fazendo referência ao estiramento do grupo OH pertencente a molécula de água, já em torno de 3159 cm^{-1} percebe-se a existência de uma banda estreita caracterizada pelo estiramento (νNH) do grupo amina, para o cristal *cis*-LVCu.

Marković, Judaš e Sabolović [48] relatam que após a coordenação do aminoácido ao íon metálico, ocorre a existência de duas vibrações (νNH_2) entre 3400-3000 cm^{-1} referente ao grupo amina em sua forma desprotonada. O aparecimento de apenas uma banda do grupo amina nessa região pode ser justificado pela sobreposição de bandas, uma vez que a banda de água possui elevada absorção.

As vibrações observadas em 2968, 2935 e 2877 cm^{-1} pertencem às deformações simétricas do CH_3 proveniente do grupo radicalar do aminoácido, assim como determinada por Marković, Judaš e Sabolović [48] em seu estudo. Um fraco estiramento $\text{N-H}\cdots\text{O}$ observada em 2108 cm^{-1} foi apontada por Ramachandran e Natarajan [81] para o cristal de L-Valina, no qual desaparece para o cristal *cis*-LVCu, no qual pode ser justificada pelas novas ligações de hidrogênio formadas nesse cristal.

As classificações das absorções relacionadas às vibrações CO são relatadas por Berestova *et al.* [83], Marković, Judaš e Sabolović [48], Nakawaga *et al.* [82], Jackovitz e Walter [80] e Herlinger, Wenhold e Long [88], no qual foram observados os modos de estiramento $\nu\text{C-O}$, $\nu\text{C=O}$, $\nu_s\text{C-O}$ localizadas em números de onda em torno de 1623 cm^{-1} , 1583

cm^{-1} e 1382 cm^{-1} , respectivamente. Já as vibrações *rocking* (ρCO_2) são observadas em números de onda por volta de 1087 cm^{-1} e 534 cm^{-1} .

Tabela 5. Possíveis atribuições das vibrações de FTIR para o cristal *cis*-LVCu

Vibração Cristal (cm^{-1})	Vibração Literatura (cm^{-1})	Atribuição	Referência
3292	3297	νOH νNH_2	[48,83,85]
3159	3159	νNH_2	[48]
2968	2967	$\delta_s\text{CH}_3$	
2935	2933		
2877	2877		
1623	1627	$\nu\text{C-O}$	
1587	1585	$\nu\text{C=O}$	
1465	1466	δCH_3	
1382	1381	$\nu_s\text{C-O}$	
1328	1326	γCH	
1267	1271	δCH_3	[81]
1255	1251	ωCH_2	[80]
1218	1212	γCH	[82]
1180	1179	νCC	[86]
1153	1140	νCC	[82]
1128	1122	νCC	[80]
1087	1085	$\rho\text{CO}_2 + \rho\text{NH}_2$	
1056	1060	νCN	[87]
1014	1028	νCC	[81]
958	949	ρCH_3	[81]
906	901	νCC	
804	824	γCH	
783	775	νCC	
717	716	γCH	[86]
646	640	ρNH_2	[82]
590	585	γOH	[62]
534	530	$\nu\text{CuO} + \rho\text{CO}_2$	[88] [62]
468	469	νCuN	

Notação para os modos: ν – estiramento; δ – deformação angular no plano ou *scissoring*; γ – deformação angular fora do plano; ω – *twisting*; ρ – *rocking*; τ – torção.

A vibração do estiramento $\nu\text{C=O}$ é deslocada para frequências mais altas no espectro do cristal complexado em aproximadamente 21 cm^{-1} , como pôde ser verificado na linha rósea tracejada, envolvendo o grupo carboxílico ligado covalentemente ao íon cobre. O mesmo deslocamento também foi observado por Marcu *et al.* [85] e Socrates [62], descrevendo que à medida que a ligação metal-oxigênio se torna mais covalente, isto é, ocorre o encurtamento da ligação, a frequência desses grupos carboxilatos é aumentada.

Mediante à comparação entre os espectros de FTIR do cristal de L-Valina ao cristal de *cis*-LVCu percebe-se o desaparecimento de bandas que caracterizam a complexação do aminoácido ao metal, pois as absorções destacadas em linhas verdes tracejadas fazem referência às vibrações pertencentes ao grupo NH_3^+ compreendidas em números de onda de 3149 cm^{-1} , 1510 cm^{-1} , 1473 cm^{-1} e 889 cm^{-1} como determinado por Ramachandran e Natarajan [81].

A ausência das vibrações NH_3^+ em complexos de aminoácido é relatado em diversas pesquisas [83,85,89,90], isso devido ao par de elétrons livres do grupo amina do aminoácido ser facilmente coordenado ao metal em meio aquoso [91]. A preferência em coordenar ao metal é justificada pela afinidade do grupo amina em provocar maior desdobramento de energia dos orbitais *d* do metal, estando energeticamente mais favorável para que ocorra a coordenação [73].

Uma banda pouco intensa é reconhecida em número de onda de 468 cm^{-1} atribuída ao estiramento νCuN e em 534 cm^{-1} atribuída ao estiramento νCuO (metal-aminoácido), ambas as vibrações aparecem comumente em frequências mais baixas para cristais complexados. Socrates [62] descreve que essas vibrações metal-ligante são encontradas a baixas frequência devido ao átomo metálico ser pesado e ao caráter da ligação coordenada, onde ligações do tipo metal-oxigênio e metal-nitrogênio são muitas vezes difíceis de serem determinadas devido à natureza do íon metálico, como também do ligante, além da existência do acoplamento com outros modos vibracionais.

Observa-se um eventual desvio de algumas vibrações no espectro FTIR, quando comparados ao cristal de L-Valina, para as vibrações envolvendo as absorções de estiramento νCC , deformações do tipo δCH_3 , além de modos referentes ao γCH e ρCH_3 que podem ser justificados pela desordem das posições atômicas desses átomos na estrutura do cristal, como verificado no estudo de difração de raios X. O deslocamento do estiramento $\nu\text{NH}\cdots\text{O}$ para frequências mais altas pode estar relacionada à maior interação entre os átomos na ligação de hidrogênio, como foi verificado também pela banda da carbonila.

4.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Por meio das médias Raman do cristal de *cis*-LVCu realizadas à temperatura ambiente, foram feitas as classificações dos modos vibracionais presentes na estrutura do cristal. Para fins de comparação, todas as vibrações foram correlacionadas com dados encontrados na literatura, atentando-se à cristais de aminoácidos complexados com metais de transição.

A seguir, são apresentados os dados de espectroscopia Raman divididos em três regiões para melhor visualização dos dados obtidos.

4.4.1 PRIMEIRA REGIÃO 30-750 cm^{-1}

As vibrações em baixo número de onda no espectro Raman são geralmente denominadas modos externos ou modos de rede, que compreende a região abaixo de 250 cm^{-1} (baixa frequência), sendo a região que demonstra informações estruturais do cristal que podem ser eventualmente alteradas por fatores extrínsecos, evidenciando transições e/ou transformações de fase do material [92]. Na Figura 28 é apresentado o espectro Raman do cristal *cis*-LVCu no intervalo espectral de $30\text{-}750 \text{ cm}^{-1}$ à temperatura ambiente, juntamente com as possíveis atribuições dos modos vibracionais desse material quando comparado com dados reportados na literatura.

A Tabela 6 mostra os modos de vibração Raman da primeira região ($30\text{-}750 \text{ cm}^{-1}$) analisada. Na mesma tabela, encontram-se atribuições das bandas em correlação aos dados dispostos na literatura.

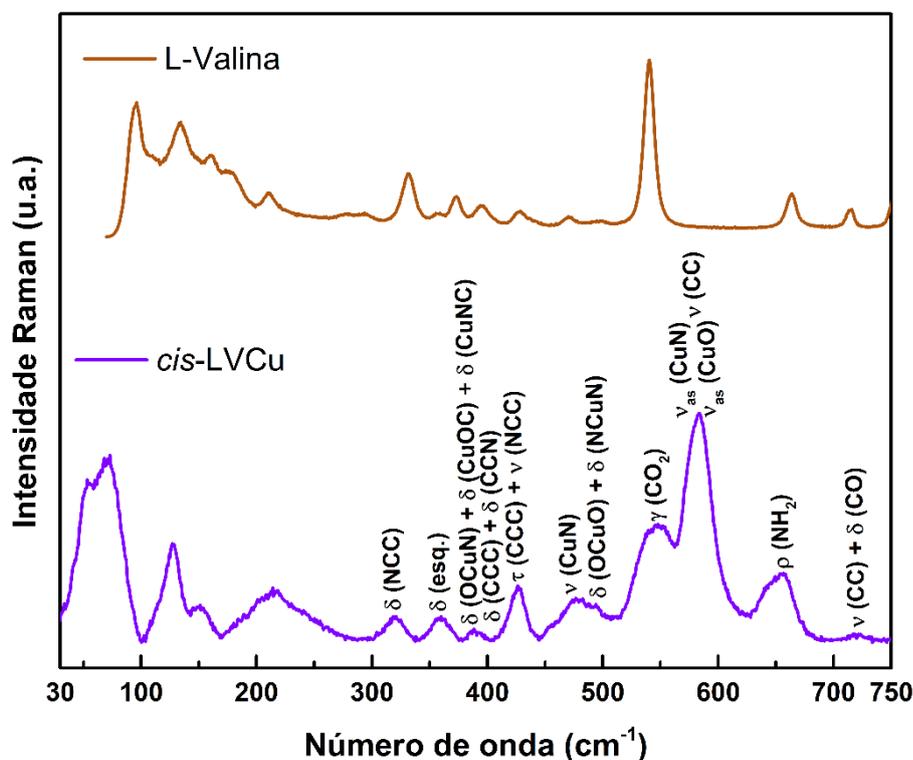


Figura 28. Espectro Raman do cristal *cis*-LVCu no intervalo espectral de $30\text{-}750 \text{ cm}^{-1}$ a temperatura ambiente.

As bandas abaixo de 250 cm^{-1} compõem o espalhamento característico aos modos de rede do material. Lima *et al.* [93] identificaram o mesmo comportamento para o cristal de L-Valina, além de ser verificado também uma deformação do “esqueleto” do cristal por volta de 358 cm^{-1} , concordando com os resultados desta pesquisa. Nibbering e Elsaesser [94] destacam ainda que a ocorrência dos modos Raman ativos à baixa frequência envolvem ligações de hidrogênio existentes na estrutura do material.

Tabela 6. Modos Raman do cristal *cis*-LVCu no intervalo espectral $30\text{-}750 \text{ cm}^{-1}$

Vibração Cristal (cm^{-1})	Vibração Literatura (cm^{-1})	Atribuição	Referência
23	-	-	-
25	-	-	-
41	43	Rede	[93]
59	52		
73	62		
81	89		
126	124		
151	153		
216	213/212		
320	333		
359	358	$\delta(\text{esq.})$	
387	388	$\delta(\text{OCuN}) + \delta(\text{CuOC}) + \delta(\text{CuNC})$	[91]
394	396	$\delta(\text{CCC}) + \delta(\text{CCN})$	[95]
426	435	$\tau(\text{CCC}) + \nu(\text{NCC})$	[96]
472	470	$\nu(\text{CuN})$	[88]
490	482	$\delta(\text{OCuO}) + \delta(\text{NCuN})$	[97]
522	496	$\tau(\text{NH}_2)$	[93]
543	541	$\gamma(\text{CO}_2)$	
583	584	$\nu_{\text{as}}(\text{CuN}) + \nu_{\text{as}}(\text{CuO}) + \nu(\text{CC})$	[97]
649	646	$\rho(\text{NH}_2)$	
720	710	$\nu(\text{CC}) + \delta(\text{CO})$	[96]

Notação para os modos: ν – estiramento; δ – deformação angular no plano ou *scissoring*; γ – deformação angular fora do plano; ω – *twisting*; ρ – *rocking*; τ – torção.

As bandas referentes às vibrações do metal na estrutura do cristal aparecem em 387 cm^{-1} ocasionado pelo acoplamento de três modos de deformação angular no plano $\delta(\text{OCuN}) + \delta(\text{CuOC}) + \delta(\text{CuNC})$. Em 472 cm^{-1} ocorre o estiramento do modo $\nu(\text{CuN})$; na frequência de 490 cm^{-1} , fazendo referência a outras duas deformações angulares no plano, $\delta(\text{OCuO}) +$

$\delta(\text{NCuN})$; e, a dois modos de estiramento assimétrico $\nu_{\text{as}}(\text{CuN}) + \nu_{\text{as}}(\text{CuO}) + \nu(\text{CC})$ presente em aproximadamente de 583 cm^{-1} .

Socrates [62] descreve que nas regiões entre $380\text{-}550 \text{ cm}^{-1}$ são passíveis de serem encontradas vibrações relacionadas aos modos de estiramento metal-nitrogênio. Já em regiões de $420\text{-}290 \text{ cm}^{-1}$ são características de vibrações de média e forte intensidade do modo metal-oxigênio, concordando com os resultados expostos por este estudo. O não aparecimento de algumas bandas em comparação ao espectro FTIR, pode estar relacionado aos modos de vibrações ativos que o cristal possui nas técnicas utilizadas, isso podendo ser observado pela tabela de caracteres.

Os modos de vibração acoplados e representados pela banda em 490 cm^{-1} referente as deformações envolvendo o átomo metálico $\delta(\text{OCuO}) + \delta(\text{NCuN})$ e os modos $\nu(\text{CC}) + \delta(\text{CO})$ em 720 cm^{-1} sofreram um *upshift* quando comparado com a literatura [96], sugerindo maior interação entre os átomos dessa ligação, uma vez que esse deslocamento de bandas contribui para um maior grau de compactação da célula unitária. Esse mesmo comportamento pôde ser observado no espectro de FTIR com o deslocamento de bandas referentes à carbonila.

Os possíveis deslocamentos de bandas quando comparados à literatura em números de onda de 426 cm^{-1} e 320 cm^{-1} referem-se às vibrações envolvendo o carbono α que eventualmente esteja relacionado à desordem apresentada pelo grupo isopropil nessa região, assim como observado na célula unitária do cristal [93,96].

4.4.2 SEGUNDA REGIÃO $750\text{-}1700 \text{ cm}^{-1}$

O espectro Raman no intervalo espectral de $750\text{-}1700 \text{ cm}^{-1}$ à temperatura ambiente está exposto na Figura 29, juntamente com as possíveis atribuições dos modos exibidos pelo cristal. Nessa região espectral é comum observar as vibrações pertencentes ao ligante L-Valina, pois as ligações relacionadas ao metal são encontradas em regiões de menor frequência, como observada anteriormente na primeira região.

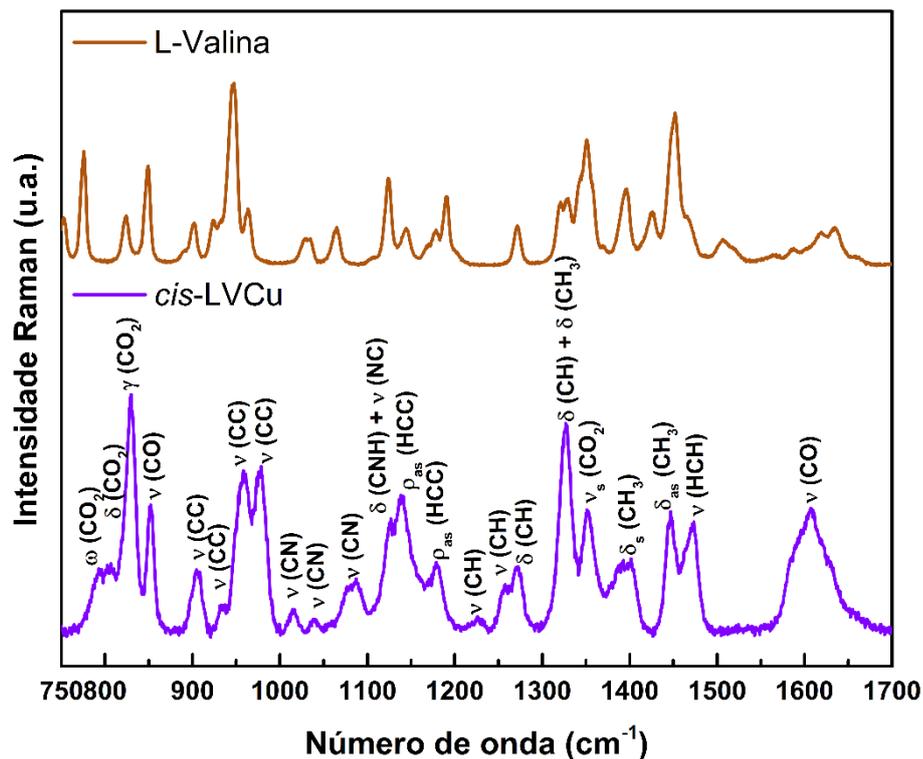


Figura 29. Espectro Raman do cristal *cis*-LVCu no intervalo espectral de 750-1700 cm^{-1} a temperatura ambiente.

Os modos vibracionais da carboxila são exibidos em torno de 799 cm^{-1} relacionado ao movimento *twisting* $\omega(\text{CO}_2)$, já em 828 cm^{-1} , referente à deformação angular no plano ou *scissoring* $\delta(\text{CO}_2)$, igualmente em 830 cm^{-1} ocorre uma deformação angular fora do plano $\gamma(\text{CO}_2)$. Por fim é verificado um estiramento simétrico $\nu_s(\text{CO}_2)$ em número de onda de 1352 cm^{-1} .

Verifica-se o deslocamento de bandas do grupamento carboxila quando comparados com os valores reportados na literatura [93,98]. Acredita-se que esse deslocamento para regiões de mais alta frequência pode estar relacionado à forte interação do aminoácido ao metal, uma vez que os dados de FTIR e os resultados exibidos para a primeira região Raman evidenciam o mesmo comportamento.

Outros deslocamentos *upshift* são observados em torno de 978 cm^{-1} , 1083 cm^{-1} e 1226 cm^{-1} atribuídos ao estiramento $\nu(\text{CC})$, $\nu(\text{CN})$ e $\nu(\text{CH})$ respectivamente, como também em 1123 cm^{-1} atribuído à $\nu(\text{NC}) + \delta(\text{CNH})$, além de um estiramento $\nu(\text{CO})$ pertencente à carbonila em 1607 cm^{-1} , presumindo assim um melhor empacotamento da célula unitária.

A Tabela 7 exhibe as vibrações pertencentes ao cristal complexado com as atribuições em comparação com a literatura para a região observada.

Tabela 7. Modos Raman do cristal *cis*-LVCu no intervalo espectral 750-1700 cm^{-1}

Vibração Cristal (cm^{-1})	Vibração Literatura (cm^{-1})	Atribuição	Referência	
799	755	$\omega(\text{CO}_2)$	[93]	
828	788	$\delta(\text{CO}_2)$		
830	825	$\gamma(\text{CO}_2)$		
852	850	$\nu(\text{CO})$	[98]	
900	902	$\nu(\text{CC})$	[93]	
904	904	$\nu(\text{CC})$		
933	933	$\nu(\text{CC})$		
957	950	$\nu(\text{CC})$		
960	966	$\nu(\text{CC})$		
978	966	$\nu(\text{CC})$		
1015	1029	$\nu(\text{CN})$		
1039	1033	$\nu(\text{CN})$		
1083	1067	$\nu(\text{CN})$		
1123	1108	$\nu(\text{NC}) + \delta(\text{CNH})$		[90]
1137	1136	$\rho_{\text{as}}(\text{HCC})$		[98]
1178	1179	$\rho_{\text{as}}(\text{HCC})$		
1226	1200	$\nu(\text{CH})$	[96]	
1256	1288	$\nu(\text{CH})$		
1272	1271	$\delta(\text{CH})$	[93]	
1275	1273	$\delta(\text{CH})$		
1326	1322	$\delta(\text{CH}) + \delta(\text{CH}_3)$	[98]	
1352	1358	$\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)$		
1392	1398	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$		
1401	1399	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$		
1447	1448	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$		
1464	1452	$\delta_{\text{s}}(\text{NH}_2)$	[95]	
1470	1480	$\nu(\text{HCH})$	[96]	
1589	1567	$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$	[93]	
1607	1597	$\nu(\text{CO})$	[98]	

Notação para os modos: ν – estiramento; δ – deformação angular no plano ou *scissoring*; γ – deformação angular fora do plano; ω – *twisting*; ρ – *rocking*; τ – torção.

4.4.3 TERCEIRA REGIÃO 2800-3500 cm^{-1}

O espectro de espalhamento Raman que compõe a região entre 2800 a 3500 cm^{-1} pode ser visualizada na Figura 30 para o cristal *cis*-LVCu, bem como as atribuições das vibrações referentes à cada modo do material.

Duas vibrações possivelmente relacionadas ao carbono α é observada ao redor de 2874 e 2899 cm^{-1} , relacionadas a um estiramento $\nu(\text{CH})$. Igualmente percebe-se também duas

vibrações relacionadas ao grupo isopropil em número de onda de 2927 cm^{-1} atribuído ao estiramento simétrico $\nu_s(\text{CH}_3)$ e outra em 2971 cm^{-1} pertinente ao estiramento $\nu(\text{CH})$.

O modo vibracional pertencente ao grupamento amina é observado em 3283 cm^{-1} , referente ao estiramento assimétrico $\nu_{as}(\text{NH}_2)$. Já a vibração de estiramento $\nu(\text{OH})$ pertencente a água é verificada em torno de 3160 cm^{-1} . Ambas as bandas são observadas no espectro FTIR, todavia, o espectro Raman possibilita a diferenciação dos modos vibracionais pertencente à água e à amina.

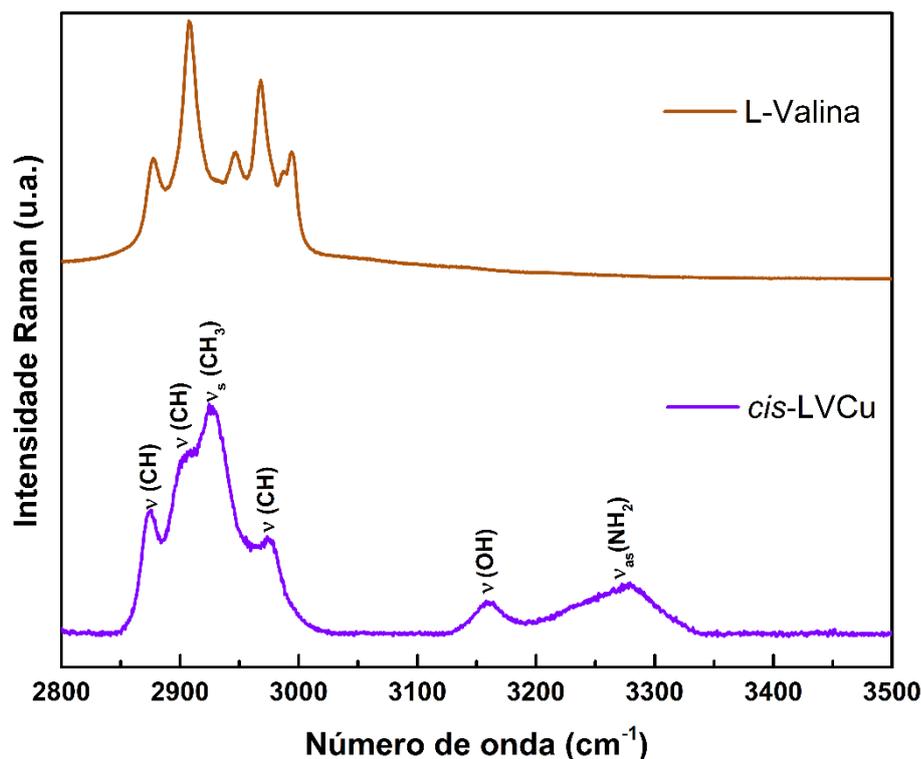


Figura 30. Espectro Raman do cristal *cis*-LVCu no intervalo espectral de $2800\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ a temperatura ambiente.

A baixa intensidade de espalhamento Raman da molécula de água ocorre devido à fraca polarizabilidade exibida pela ligação OH. No entanto, quando comparada ao espectro de FTIR, a molécula de água apresenta forte absorção, ocasionado pelo forte momento dipolo existente nessa molécula em que este muda com a vibração desse modo [63]. A Tabela 8 exibe as tentativas de atribuição para o cristal *cis*-LVCu para regiões de mais alta frequência, relacionando aos dados fornecidos pela literatura.

Tabela 8. Modos Raman do cristal *cis*-LVCu no intervalo espectral 2800-3500 cm⁻¹

Vibração Cristal (cm ⁻¹)	Vibração Literatura (cm ⁻¹)	Atribuição	Referência
2874	2879	v(CH)	[95]
2899	2971	v(CH)	[93]
2927	2913	v _s (CH ₃)	
2971	2971	v(CH)	
3160	3300-3000	v(OH)*	[92]
3240			
3283	3282	v _{as} (NH ₂)*	[90]

Notação para os modos: v – estiramento; δ – deformação angular no plano ou *scissoring*; γ – deformação angular fora do plano; ω – *twisting*; ρ – *rocking*; τ – torção.

*Tentativa de designação de bandas.

4.5 ANÁLISES TÉRMICAS

As curvas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Análise Térmica Diferencial (DTA) e Termogravimetria (TG) do cristal *cis*-LVCu foram realizadas entre 25 e 350 °C conforme mostradas na Figura 31. Os possíveis processos de decomposição térmica, bem como os resultados experimentais e calculados estão resumidos na Tabela 9.

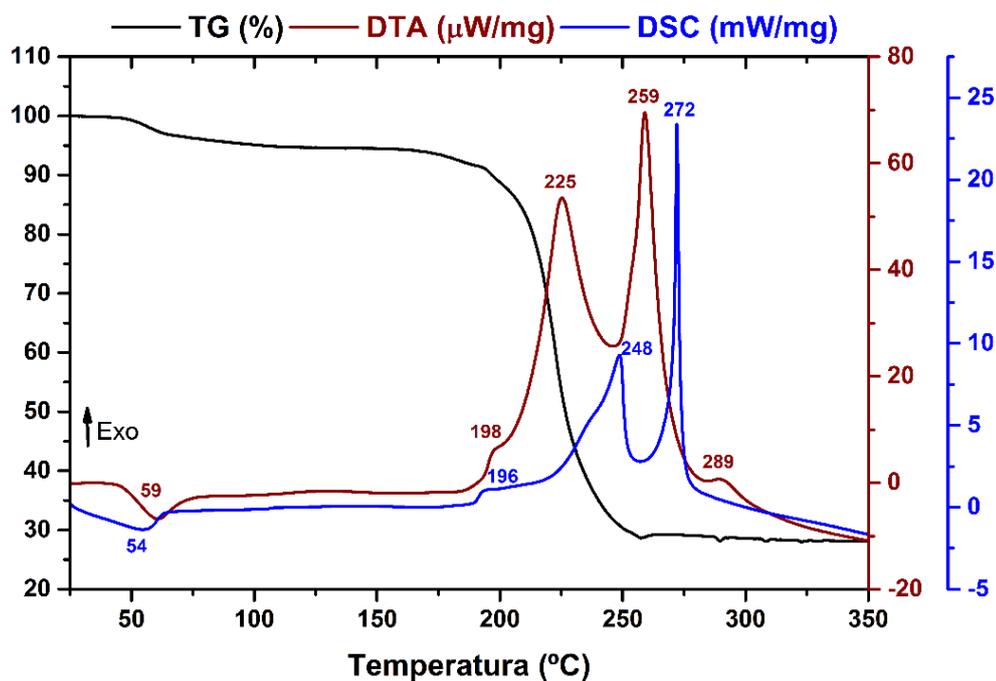


Figura 31. Curvas DSC, DTA e TG do cristal de *cis*-LVCu.

Observando a análise de TG, o cristal exibe perdas de massa em dois eventos bem definidos, como podem ser observadas na Figura 31. O primeiro evento inicia-se em

temperatura em torno de 50 °C e termina em 80 °C, onde consta uma perda de massa de 17,41 g/mol correspondente à saída da molécula de água de coordenação, em boa concordância com a massa teórica (18,01 g/mol) calculada. Apresentada também no estudo realizado por Marković, Judaš e Sabolović [48], indicando a ocorrência de uma perda de massa na mesma região atribuída à saída de água da estrutura do cristal.

Tabela 9. Proposta de fragmentação do cristal de *cis*-LVCu

Fragmento	T _{DSC} (°C)	T _{DTA} (°C)	TG		
			Perda (%)	Massa Perdida (mg)	Massa Molar (g/mol) Exp. “Cal”
H ₂ O	54 _(endo.)	59 _(endo.)	5,55	0,164	17,4 (5) “18,0”
C ₉ H ₂₀ N ₂ O ₃	196 _(exo.)	198 _(exo.)	65,78	1,944	206,0 (8) “204,0”
	248 _(exo.)	225 _(exo.)			
	272 _(exo.)	259 _(exo.)			
CuO	-	-	-	-	-

O primeiro pico endotérmico de DSC (54 °C) e DTA (59 °C) acompanham a perda de massa observada na TG, referente à uma molécula de água, no entanto, espera-se que essa água de coordenação seja geralmente eliminada entre 100-316 °C, devido à forte interação ao íon metálico [99]. Pressupõe-se que a molécula de água; esteja fracamente ligada ao metal, necessitando assim de menor energia para sua eliminação. Steren *et al.* [22] afirmam que a água presente na estrutura do cristal *cis*-LVCu condiz com água de cristalização, pois a interação com o metal é levemente fraca, onde o comprimento de ligação está em torno de 2,360(2) Å (Cu...OH₂).

Na segunda etapa, o comportamento termogravimétrico indica que o cristal perde maior parte de sua massa, o equivalente a 206,04 g/mol, no intervalo de 180-320 °C, assim sugere-se que o cristal perdeu um percentual (65,78 %) de sua matéria orgânica, isto é, ocorre a decomposição das duas moléculas de L-Valina. Tal comportamento também foi verificado por Sangeetha *et al.* [45] ao atribuir a perda de massa entre 220-300 °C às substâncias voláteis presentes no cristal de L-Valina complexada com níquel.

Os três eventos exotérmicos observados nas curvas de DSC (196; 248; 272 °C) e DTA (198; 225; 259 °C) correspondem à decomposição da molécula de L-Valina, conforme pode ser verificado na curva de TG. A parcela orgânica dos complexos se decompõem em uma ou mais etapas com a possibilidade de formação de moléculas intermediárias [99]. Lien e Nawar [100]

esclarecem que a valina se decompõe em uma série de compostos intermediários, tais como: amônia, dióxido de carbono, monóxido de carbono, propano, isobutano, acetona, entre outros, os quais podem fazer referência aos picos exotérmicos observados nas curvas de DSC e DTA.

O percentual de resíduo após 350 °C permaneceu em torno de 28,67%, possivelmente, relacionado à forma oxidada do íon metálico, pertinente ao evento exotérmico exibido pela análise de DTA (289 °C), além de partículas de carbono. A formação do óxido é essencialmente ocasionada por uma reação entre os átomos de oxigênio restante dos compostos orgânicos e do íon metálico [99].

A análise térmica da amostra indica que o cristal não apresenta considerável estabilidade térmica, visto que ao atingir temperatura superior a 50 °C apresenta perda de água, o que proporciona sua transformação para a fase anidra. Em temperaturas superiores à 180 °C o cristal começa a se decompor evidenciando pelos eventos exotérmico nas curvas de DSC e DTA devido a liberação de gases.

4.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS X EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

Diante do comportamento térmico exibido pelo cristal ao analisar as curvas de DSC e TG/DTA, fez-se necessário realizar difração de raios X em função da temperatura a fim de verificar qualquer nova transformação de fase do cristal, bem como confirmar algumas das transições, devido o material apresentar perda de água de coordenação, como pôde ser verificado anteriormente.

A Figura 32 expõe o gráfico em intervalo de ângulo de $2\theta = 5-40^\circ$ compreendendo a faixa de temperatura 30-150 °C, no qual a temperatura de 30* °C refere-se a temperatura de retorno após 150 °C. Nesse padrão de difração é possível perceber a elevada intensidade dos picos entre faixa angular de 5-10° (2θ). Para melhor discutir os resultados e minimizar a orientação preferencial exibida pelo cristal recortou-se às melhores faixas angulares do difratograma que podem ser observadas durante a extensão desse subtópico.

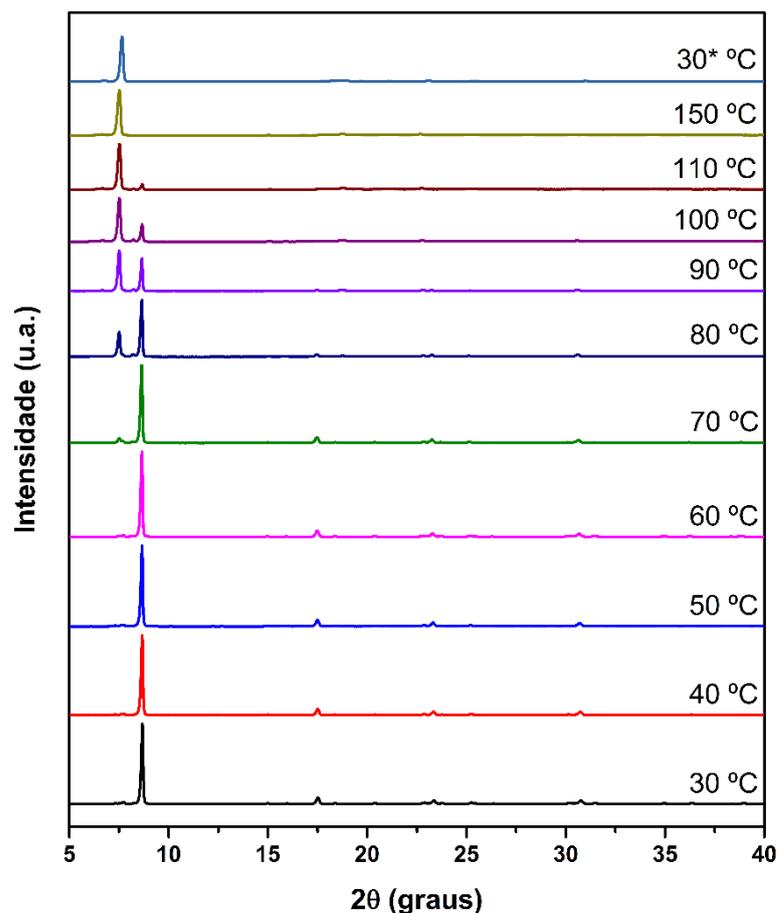


Figura 32. Padrão de difração de raios X do cristal de *cis*-LVCu em função da temperatura (30–150 °C) em intervalo angular de $2\theta = 5^\circ$ a 40° .

A Figura 33 exibe o padrão de difração de raios X em função da temperatura com intervalo de 30-150 °C, no qual é possível perceber alterações na estrutura do material com o aumento da temperatura. O intervalo analisado abrange a faixa de 30-150 °C, pois após a temperatura de 180 °C o material começa a sofrer decomposição de cerca de 65,78 % de sua composição como foi observado na curva de TG.

Analisando os padrões de difração de raios X percebe-se que as primeiras alterações no difratograma ocorrem em torno de 70-80 °C com o surgimento do pico em $7,5^\circ$ (2θ), bem como a perda de intensidade do plano (2 0 0) em aproximadamente $8,9^\circ$ (2θ), indicando sua estabilidade até a temperatura de 70 °C. O comportamento notado segue a lei de Bragg, evidenciado pelo aumento do espaçamento interplanar com a elevação da temperatura.

Ainda, na mesma faixa (70-80 °C) ocorre o desaparecimento, assim como a redução de intensidade de picos em ângulos superiores a 10° (2θ) referente ao início da transformação de fase pela perda de água. Nas curvas de DSC e TG/DTA a eliminação da água de coordenação ocorre entre 50-80 °C, todavia, esta água é eliminada por completo da estrutura do cristal em

temperatura superior a 110 °C como foi percebido pelo experimento de DRX em função da temperatura.

O alargamento de picos é observado após temperatura de 80 °C em ângulos acima de 17,4° (2θ) que sugere a parcial amorfização do material, bem como o aumento da quantidade de defeitos na estrutura do cristal. Na região de 2θ = 15-35° observa-se o deslocamento dos picos para regiões de mais baixo ângulo demonstrando uma possível expansão térmica da célula unitária, uma vez que o cristal começa a se dilatar até atingir a temperatura de decomposição.

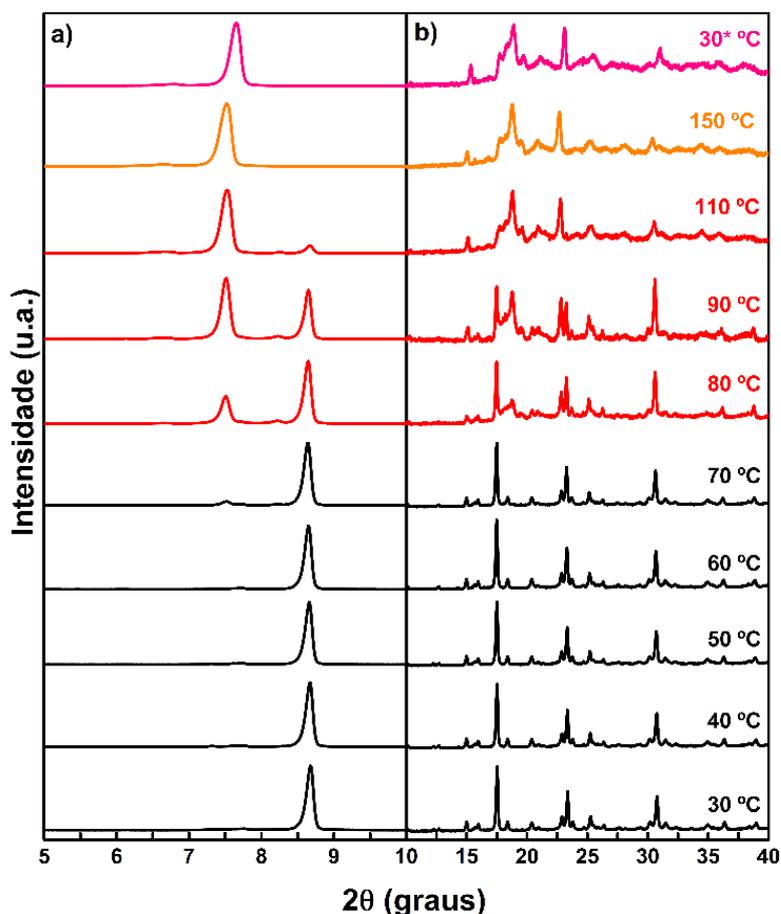


Figura 33. Padrão de difração de raios X do cristal de *cis*-LVCu em função da temperatura (30–150 °C) em intervalo angular de (a) 2θ = 5 a 10° (b) 2θ = 10 a 40°, com ajuste de intensidade.

Após a transformação de fase pela perda de água de coordenação, realizou-se o refinamento de Rietveld para a nova estrutura formada, no qual se encontra em sua forma *trans*. A Figura 34 mostra a difração de raios-X realizada em 120 °C conjuntamente com o refinamento de Rietveld, exibindo assim os valores estatísticos obtidos pelo método matemático. Os dados estatísticos obtidos pelo refinamento revelam fator de $R_{wp} = 5,53\%$ e $R_p = 3,63\%$ e valor de *goodness-of-fit* (S) = 3,07, no qual possui valores aceitáveis de confiabilidade.

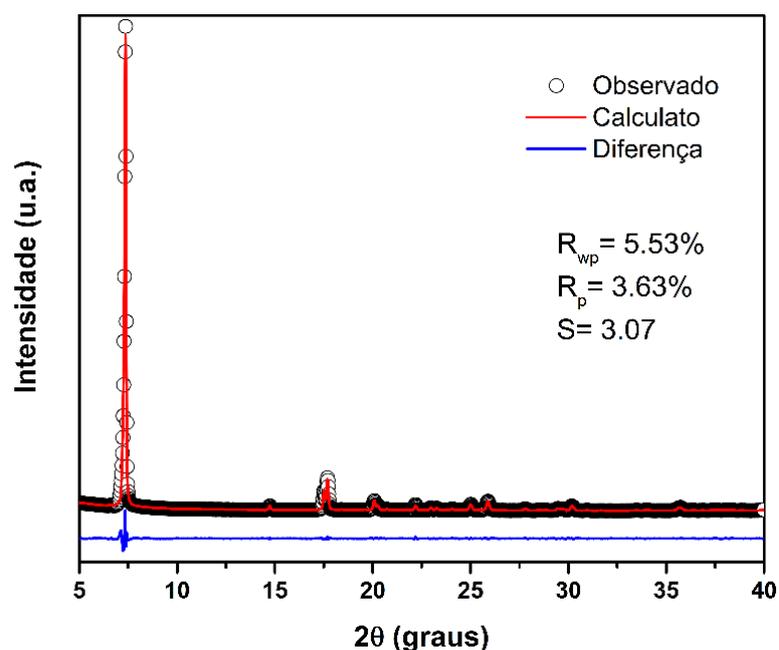


Figura 34. Padrão de raios X refinado pelo método *Rietveld* a temperatura de 120 °C para o cristal *trans*-LVCu.

Percebe-se que o cristal *trans*-LVCu possui estrutura triclinica com grupo espacial P1 apresentando uma molécula por célula unitária ($Z=1$). Os parâmetros de rede obtidos pelo refinamento de Rietveld demonstram $a = 4,907(4)$, $b = 5,245(2)$, $c = 12,231(1)$ Å, e ângulos de $\alpha = 79,416(5)$, $\beta = 89,927(3)$, $\gamma = 79,367(3)$ °, com volume de $304,045(5)$ Å³, e portanto, concordando com os valores reportados na literatura [48].

Tabela 10. Parâmetros de rede do cristal *trans*-LVCu

Parâmetros de rede da célula unitária	<i>trans</i> -LVCu		
	Valores da Literatura [48]	Valores desse Estudo	Divergência Percentual (%)
a	4,905(1) Å	4,907(4) Å	0,04
b	5,242(1) Å	5,245(2) Å	0,06
c	12,213(1) Å	12,231(1) Å	0,15
α	79,36(1) °	79,416(5) °	0,07
β	89,84(1) °	89,927(3) °	0,10
γ	79,42(1) °	79,367(3) °	0,07
V	303,21(4) Å ³	304,045(5) Å ³	0,27

A Figura 35 refere-se à célula unitária do cristal *trans*-LVCu na fase triclinica, à temperatura ambiente. A célula unitária é formada por um átomo de cobre e duas moléculas de L-Valina que se repetem por toda estrutura do cristal. O átomo de cobre está hexacoordenado influenciado pelo efeito de Jahn-Teller, possuindo geometria tetragonal, cujo o orbital z^2 tende a sofrer um alongamento no eixo z [28]. A carbonila ligada ao íon metálico apresenta distância entre 2,617(2)-2,779(2) Å, diferente da molécula de água no cristal de *cis*-LVCu que possui distância média de 2,360(2) Å, contribuindo assim para a distorção geométrica nesse cristal (*trans*-LVCu) [48].

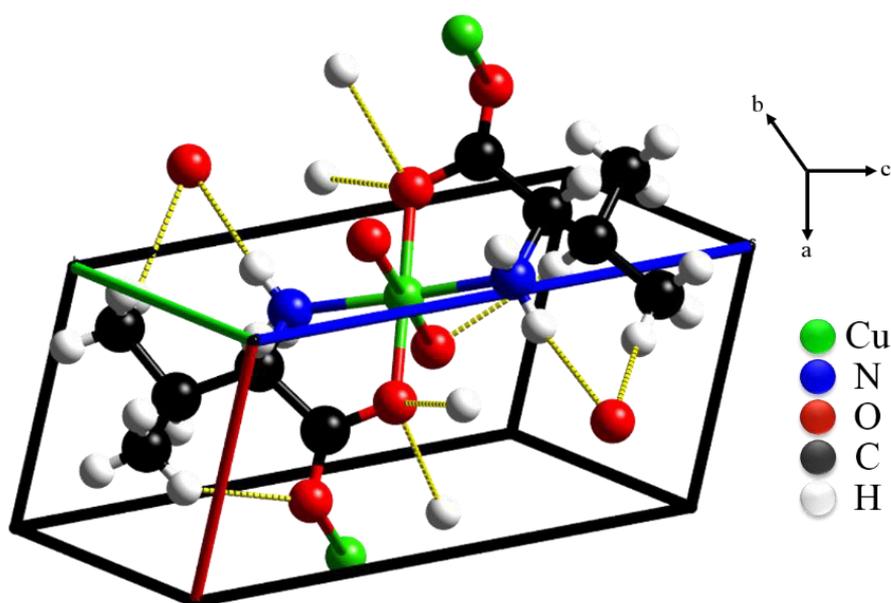


Figura 35. Célula unitária (estrutura triclinica) do cristal *trans*-LVCu com suas respectivas ligações intermoleculares.

Devido à perda da molécula de água da estrutura do cristal *cis*-LVCu novas ligações intermoleculares foram formadas, favorecendo assim um melhor empacotamento para o cristal *trans*-LVCu, isto ocasionado pela reordenação do grupo isopropílico. O cristal *trans*-LVCu é estabilizado por seis ligações de hidrogênio provenientes no grupo amina $N-H \cdots O$, e outras quatro fracas interações moleculares pertencentes ao grupo isopropil $C-H \cdots O$, no qual são divididas entre duas interações intra-cadeia e outras duas inter-cadeia, onde estão ausentes na estrutura *cis*. Na Tabela 11 e Figura 36 podem ser observadas às ligações intermoleculares existentes no cristal *trans*-LVCu [48].

O efeito Jahn-Teller, afirma que qualquer molécula não-linear em um estado orbitalmente degenerado sofrerá uma distorção de sua geometria para diminuir a simetria, remover a degeneração e diminuir a energia. [73]

Tabela 11. Ligações intermoleculares do cristal *trans*-LVCu

Ligação de hidrogênio	Distância (Å) (H...A)	Interações Isopropil	Distância (Å) (H...A)
N(11)-H(1)···O(21)	2.27(2)		
N(11)-H(1)···O(11)	2.51(3)	C(14)-H(14B)···O(12)	2.61
N(11)-H(2)···O(12)	2.30(3)	C(15)-H(15B)···O(11)	2.54
N(21)-H(4)···O(11)	2.57(2)	C(24)-H(24A)···O(22)	2.59
N(21)-H(4)···O(21)	2.37(2)	C(25)-H(25A)···O(22)	2.32
N(21)-H(3)···O(22)	2.28(1)		

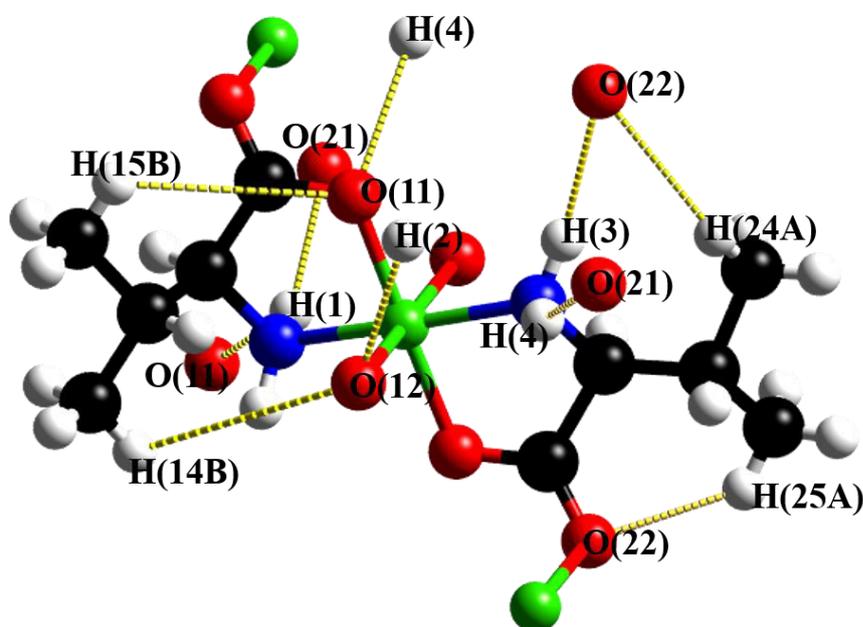


Figura 36. Molécula *trans*-LVCu com as respectivas ligações de hidrogênio.

A Figura 37 representa a descontinuidade do plano (2 0 0) referente à fase *cis*-LVCu devido ao aumento da temperatura, bem como a ampliação de intensidade do plano (1 0 0) inerente à nova fase *trans*-LVCu. Ao comparar a análise realizada após o arrefecimento a 30 °C (indicada com asterisco) com o padrão de difração de raios X em 30 °C constata-se que a transformação de fase é um processo irreversível, visto que o padrão de difração observado difere do difratograma realizado à temperatura ambiente. A forma anidra do cristal demonstra ser mais estável. O que Marković, Judaš e Sabolović [48] afirmam ainda que a estrutura hidratada é menos estável que a sua forma desidratada, isso atribuído à fatores termodinâmicos.

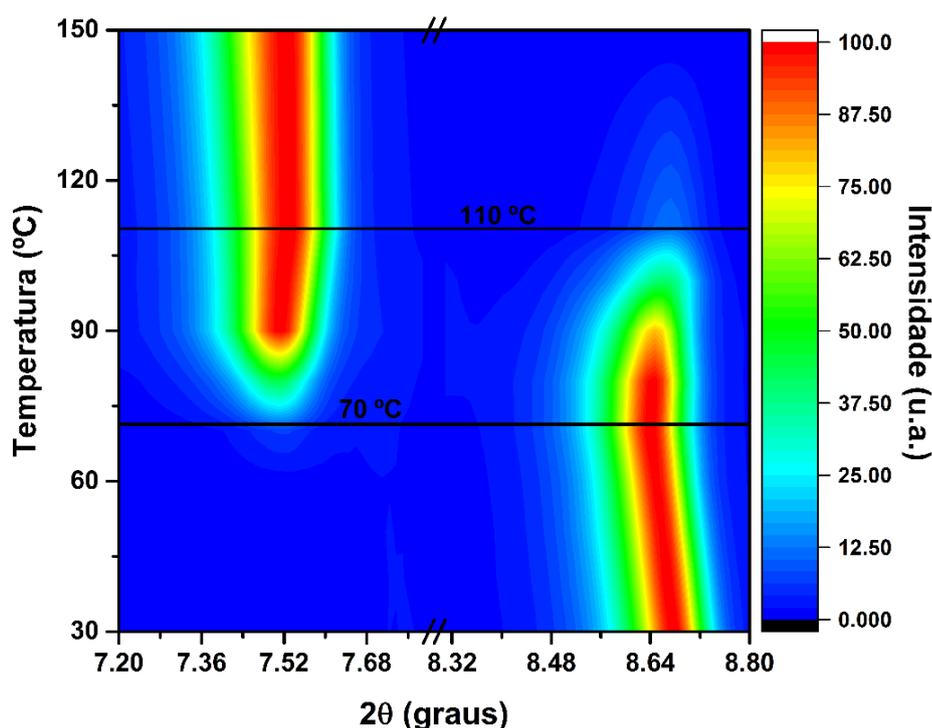


Figura 37. Transformação de fase do cristal *cis*-LVCu para forma *trans*-LVCu observada entre os intervalos de $2\theta = 7,20$ a $8,80^\circ$.

A Figura 38 mostra a variação dos parâmetros da rede em função da temperatura para o cristal *cis*-LVCu. Observa-se que os parâmetros de rede a e c aumentam continuamente com o aumento da temperatura, enquanto o parâmetro de rede b tem um comportamento decrescente. O parâmetro a obteve maior variação $\Delta a = 0,01142 \text{ \AA}$, enquanto os parâmetros b e c obtiveram uma variação média de $\Delta b = 0,00091 \text{ \AA}$ e $\Delta c = 0,00187 \text{ \AA}$, respectivamente, no qual o cristal possui um comportamento anisotrópico. O parâmetro β sofre variações até a temperatura de 40°C , mais tarde sofre o aumento linear, assim como observando também para o volume da célula unitária.

A elevada variação percebida para o parâmetro de rede a pode estar relacionada a grande modificação que esse parâmetro apresenta quando ocorre a mudança na estrutura do cristal. No qual, o sistema monoclinico possui parâmetro $a = 21,371(4) \text{ \AA}$ (*cis*-LVCu) alternando para valores de $a = 4,907(4) \text{ \AA}$ no sistema triclinico (*trans*-LVCu).

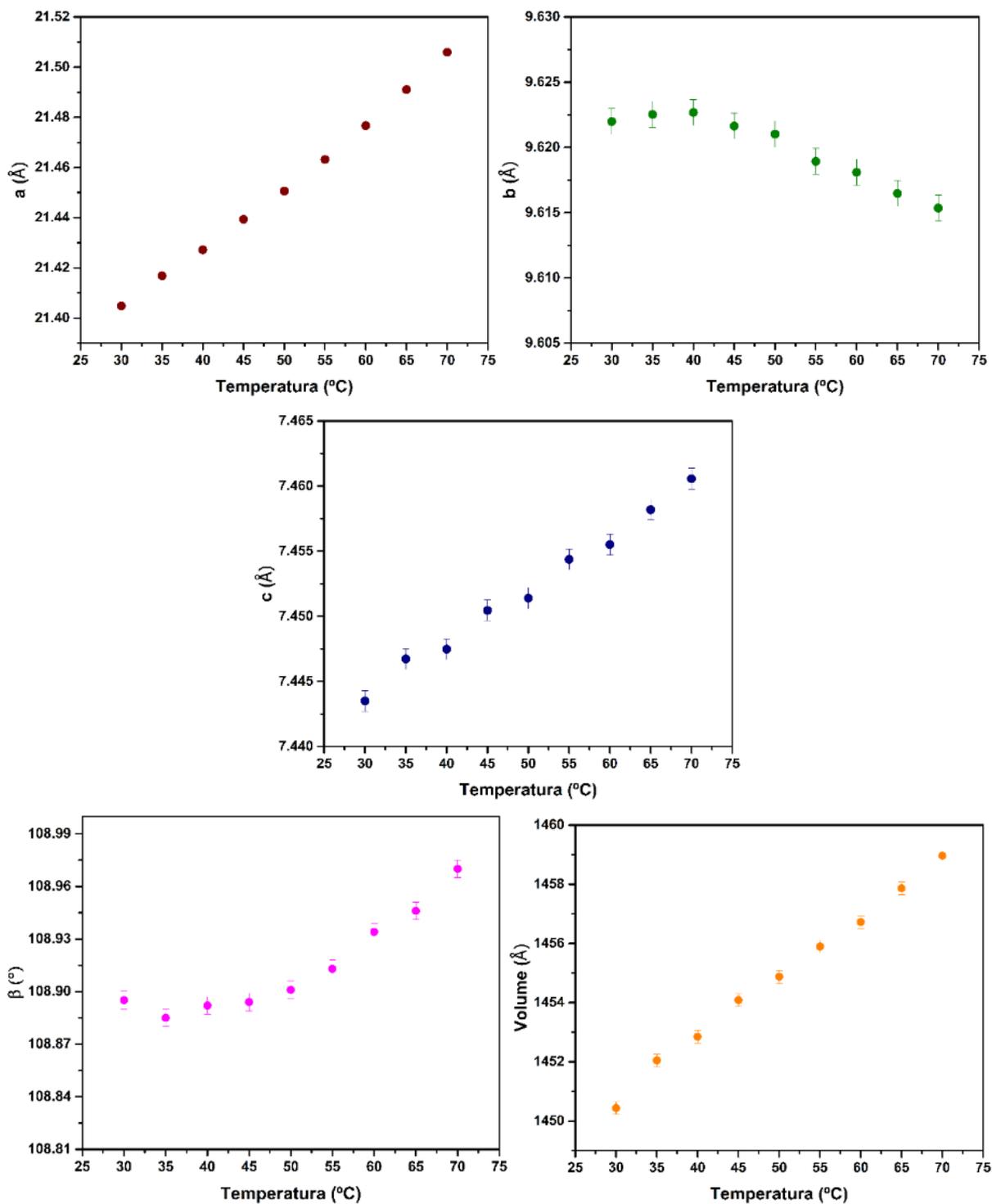


Figura 38. Parâmetro de rede (a , b , c e β) e volume em função da temperatura do cristal *cis*-LVCu refinado pelo método de Rietveld.

4.7 ESPECTROSCOPIA RAMAN EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

Como observado anteriormente nas medidas térmicas, alguns eventos são percebidos como a perda de água e decomposição do material. Nessa análise serão apresentados os

principais comportamentos das vibrações presentes no cristal *cis*-LVCu sob variação da temperatura. O cristal foi submetido a uma variação de temperatura entre 23 a 87 °C a fim de verificar possíveis alterações de composição, bem como transições de fase pela influência da temperatura nas ligações entre os átomos.

Os espectros Raman são divididos em quatro regiões, desde 20 a 3400 cm^{-1} . A variação de temperatura tem início em 23 °C seguidos até 87 °C, onde posteriormente foram resfriadas a 27* °C.

4.7.1 REGIÃO DE 20-300 cm^{-1}

Os espectros Raman na região de 20-300 cm^{-1} em função da temperatura encontram-se expostos na Figura 39(a) para o cristal *cis*-LVCu, já a Figura 39(b) mostra a dependência dos modos de vibração com o aumento da temperatura ($d\omega/dT$). Nessa região, tais vibrações expõem possíveis transições e transformações de fase, devido às vibrações intermoleculares tenderem a sofrer modificações em seus modos. As vibrações referentes aos modos de rede são percebidas abaixo de 250 cm^{-1} para o cristal estudado.

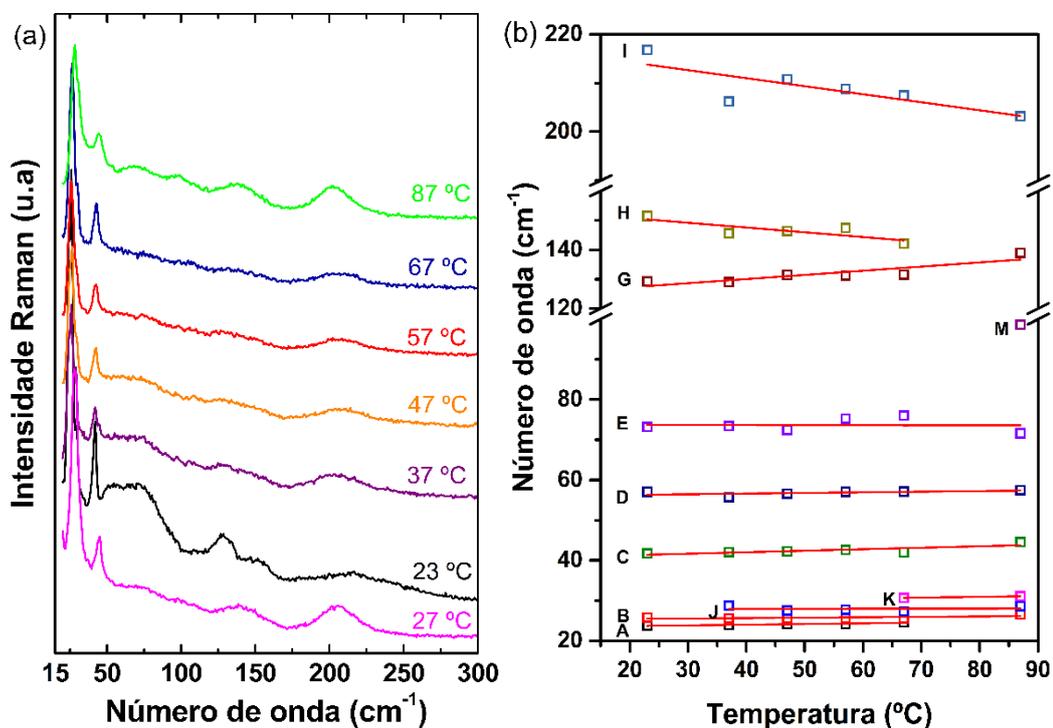


Figura 39. Espectro Raman na região de (a) 20-300 cm^{-1} juntamente com (b) comportamento das frequências em função da temperatura.

As nove bandas identificadas em 23 °C começam a sofrer mudanças à medida que a temperatura aumenta. No entanto, quando a temperatura de 37 °C é atingida, há o aparecimento de uma nova banda (J), além da perda de intensidade do modo H e seu desaparecimento após 67 °C, bem como o deslocamento para menores números de onda e o aumento da intensidade da banda I. Outra alteração importante no espectro é observada pela perda de intensidade da banda (A, C-E), além do aparecimento da banda (K) e aumento da intensidade da banda (J) em 67 °C. Uma nova banda (M) é observada em 87 °C. Conforme verificado anteriormente, o mesmo comportamento foi observado na análise DRX em função da temperatura pelo aparecimento e desaparecimento de picos, além das análises térmicas (TG/DTA e DSC) exibirem modificações na mesma faixa de temperatura. O comportamento das bandas pode ser melhor visualizado na Figura 40.

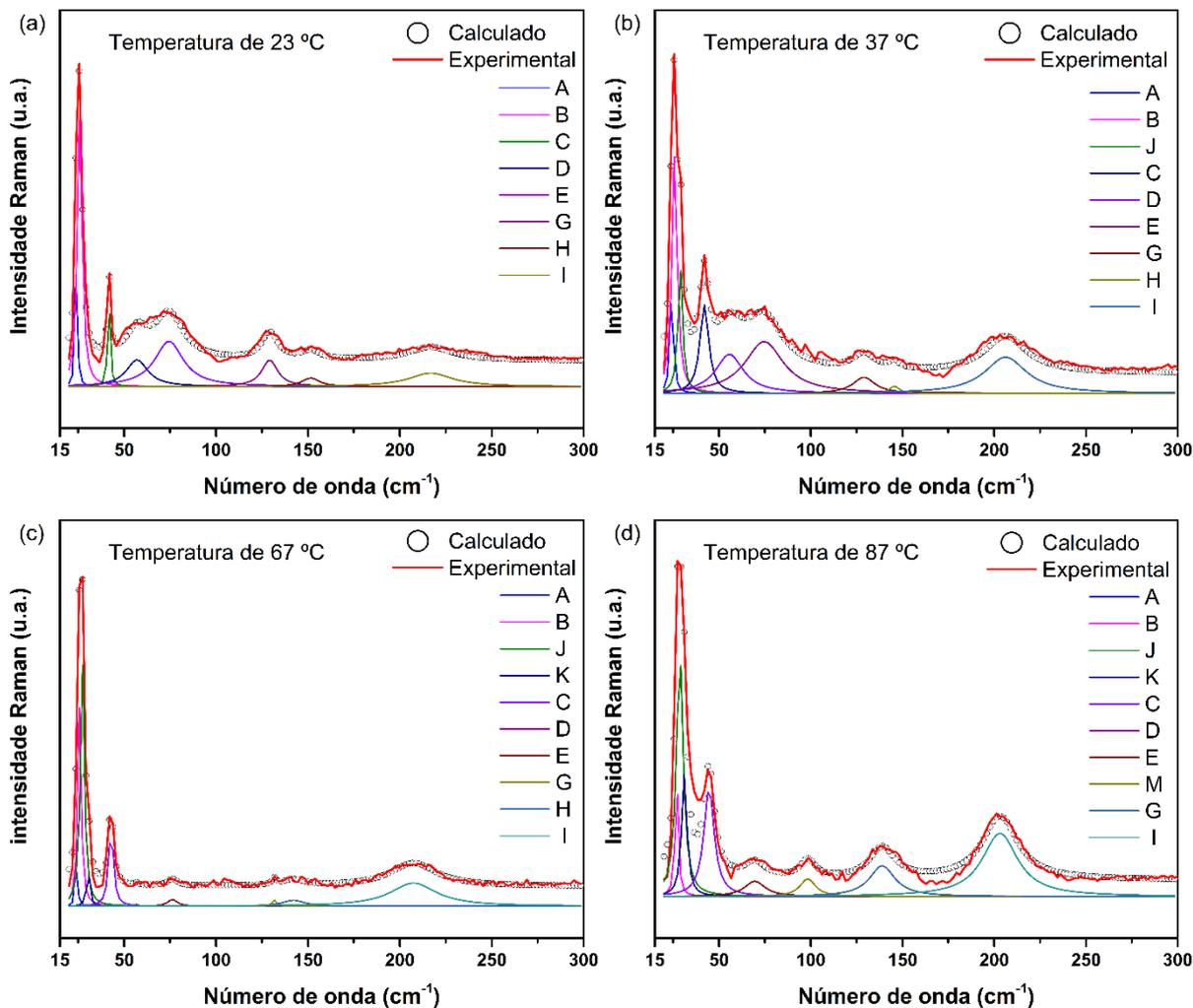


Figura 40. Espectro Raman do cristal *cis*-LVCu na região dos modos de rede em temperatura de: (a) 23 °C, (b) 37 °C, (c) 67 °C e (d) 87 °C.

No espectro de resfriamento a 27* °C, observou-se a perda de intensidade e alargamento das bandas, estando relacionadas a possíveis defeitos na estrutura cristalina. Os dados Raman sugerem uma mudança na estrutura cristalina do cristal *cis-LVCu*. É possível notar uma variação abrupta nas intensidades entre 67-87 °C, que está relacionada à saída da molécula de água da estrutura do material, causando a modificação dos modos de rede.

Uma possível explicação para esses comportamentos observados no espectro Raman pode ser sugerida. A estrutura do cristal é estabilizada por várias ligações de hidrogênio que conformam a estrutura monoclínica. As unidades envolvidas em tais ligações são a molécula de água e os grupos amina e carboxilo [19, 17]. Devido à distância da ligação Cu-OH₂, a saída da molécula de água do material não requer muita energia. À medida que as ligações de hidrogênio pertencentes à molécula de água estão sendo quebradas, o cristal sofre conformações para uma nova estrutura (*trans-LVCu*). No espectro Raman algumas formas intermediárias são formadas a 57-67 °C causadas pela perda parcial de água, porém em 87 °C a nova fase anidra é formada não retornando para o estado hidratado após o arrefecimento.

4.7.2 REGIÃO DE 300-700 cm⁻¹

Os espectros Raman na região de 300-700 cm⁻¹ em função da temperatura são exibidos na Figura 41(a). O gráfico correspondente a $d\omega/dT$ é mostrado na Figura 41(b), os quais podem ser observados as mudanças dos modos em função da temperatura. Nessa região são comumente encontrados os modos referentes às vibrações envolvendo o centro metálico, pois devido ao elevado peso atômico vibra em mais baixas regiões.

As bandas $\delta(\text{NCC})$, $\delta(\text{esq.})$, $\delta(\text{OCuN}) + \delta(\text{CuOC}) + \delta(\text{CuNC})$, $\delta(\text{CCC}) + \delta(\text{CCN})$, $\tau(\text{CCC}) + \nu(\text{NCC})$, $\nu(\text{CuN})$ e $\delta(\text{OCuO}) + \delta(\text{NCuN})$ observadas entre 300-500 cm⁻¹ são alargadas e perdem intensidade com o aumento da temperatura. Esse comportamento está relacionado aos defeitos presentes na estrutura do cristal ocasionando uma parcial amorfização devido os átomos não conseguirem se organizar após a saída da molécula de água. Esse mesmo comportamento pôde ser ressaltado na análise de DRX em função da temperatura, no qual os picos são alargados em temperaturas superiores a 80 °C.

As bandas observadas na faixa 500-700 cm⁻¹, pertencem às vibrações $\gamma(\text{CO}_2)$, $\nu_{\text{as}}(\text{CuN}) + \nu_{\text{as}}(\text{CuO}) + \nu(\text{CC})$ e $\rho(\text{NH}_2)$ sofrem também perdas de intensidade estando relacionado à nova organização estrutural que o cristal apresenta, durante a perda de água de coordenação do

material. A vibração relacionada a $\rho(\text{NH}_2)$ em aproximadamente 649 cm^{-1} sofre um *downshift*, possivelmente correlacionada a uma forte interação ao centro metálico.

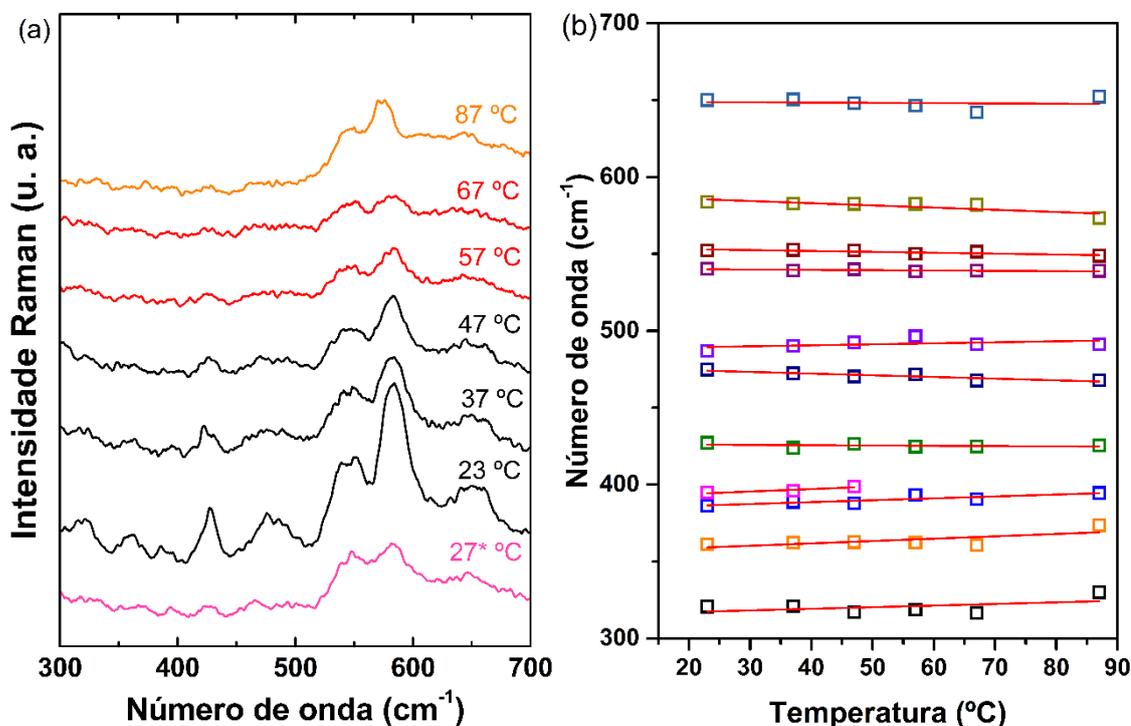


Figura 41. Espectro Raman na região de (a) $300\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$ juntamente com (b) comportamento das frequências em função da temperatura.

4.7.3 REGIÃO DE $700\text{-}1750 \text{ cm}^{-1}$

Os espectros Raman na região de $700\text{-}1750 \text{ cm}^{-1}$ em função da temperatura estão destacados na Figura 42(a). Já a Figura 42(b) e (c) mostra o número de onda versus temperatura para o cristal *cis*-LVCu em duas regiões espectrais. As vibrações pertencentes a essa região estão relacionadas aos modos da molécula que tendem a perder intensidade com o aumento da temperatura, visto que a partir de $57 \text{ }^{\circ}\text{C}$ é possível observar que todas as bandas sofrem perda de intensidade, ocasionados pela reorganização do cristal, no qual se completa em aproximadamente $87 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Na temperatura de retorno ($27^* \text{ }^{\circ}\text{C}$), verifica-se a baixa intensidade das bandas relativas às vibrações de estiramento e deformação CH em números de onda entre $1200\text{-}1300 \text{ cm}^{-1}$; outros modos observados entre $1370\text{-}1430 \text{ cm}^{-1}$ referente a deformação assimétrica do grupo CH_3 perdem intensidade. Já os modos entre $1000\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$ pertencentes as vibrações $\nu(\text{CN})$, $\delta(\text{CNH})$ e $\rho_{\text{as}}(\text{HCC})$ diminuem sua amplitude além de haver sobreposição de bandas, esse comportamento pode ser justificado pelo o aumento no número de defeitos na estrutura do

crystal, visto que a análise de DRX em função da temperatura demonstrou o mesmo comportamento.

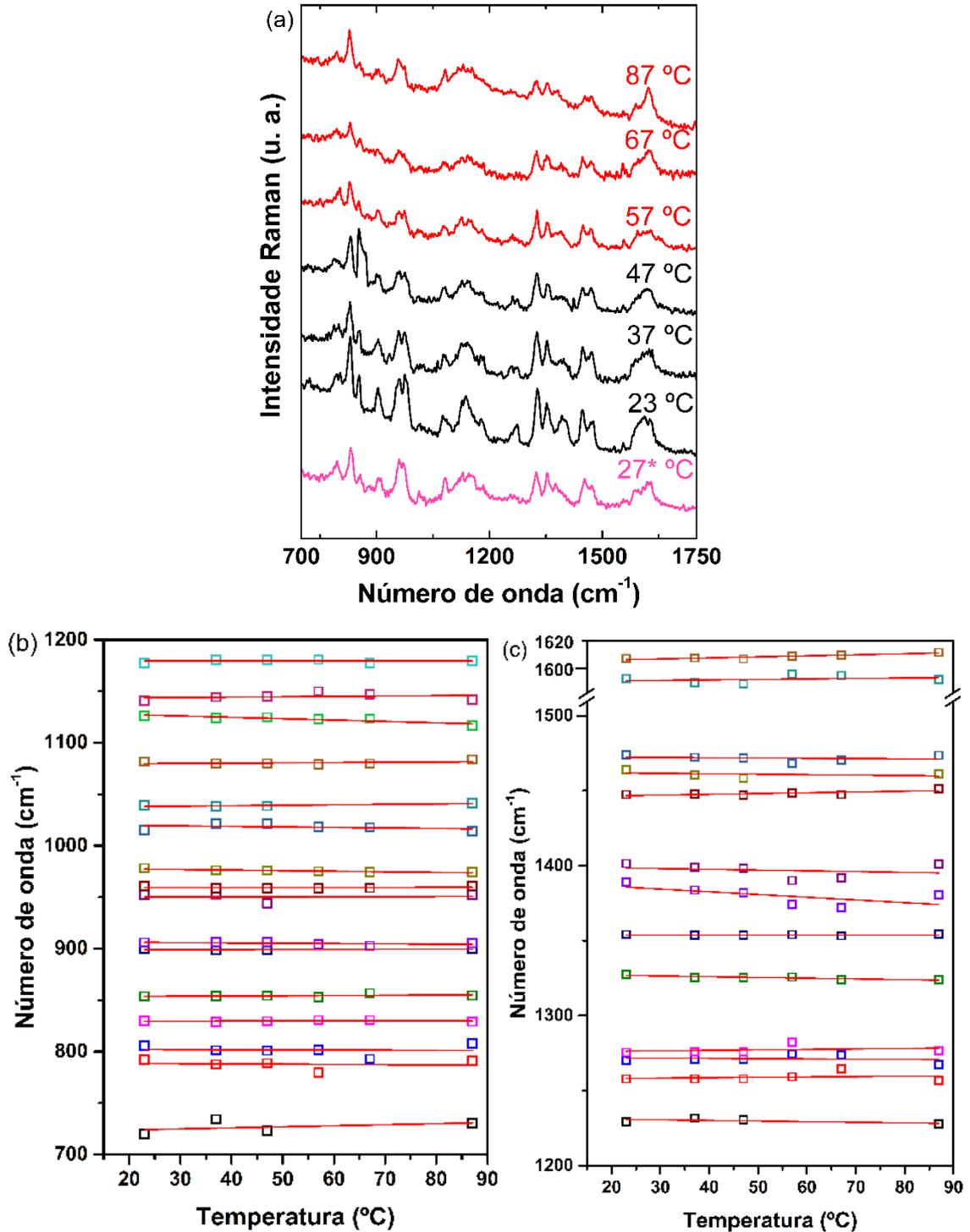


Figura 42. Espectro Raman na região de (a) 700-1750 cm⁻¹ juntamente com (b) comportamento das frequências em função da temperatura.

4.7.4 REGIÃO DE 2800-3400 cm^{-1}

Os espectros Raman entre números de onda 2800-3400 cm^{-1} encontram-se evidenciados na Figura 43(a). O comportamento das frequências decorrente à variação da temperatura pode ser observado na Figura 43(b). Nessa região é comum encontrar vibrações referentes aos modos de estiramento da molécula de água, onde é possível perceber a perda de intensidade até o desaparecimento total da vibração referente a esse estiramento.

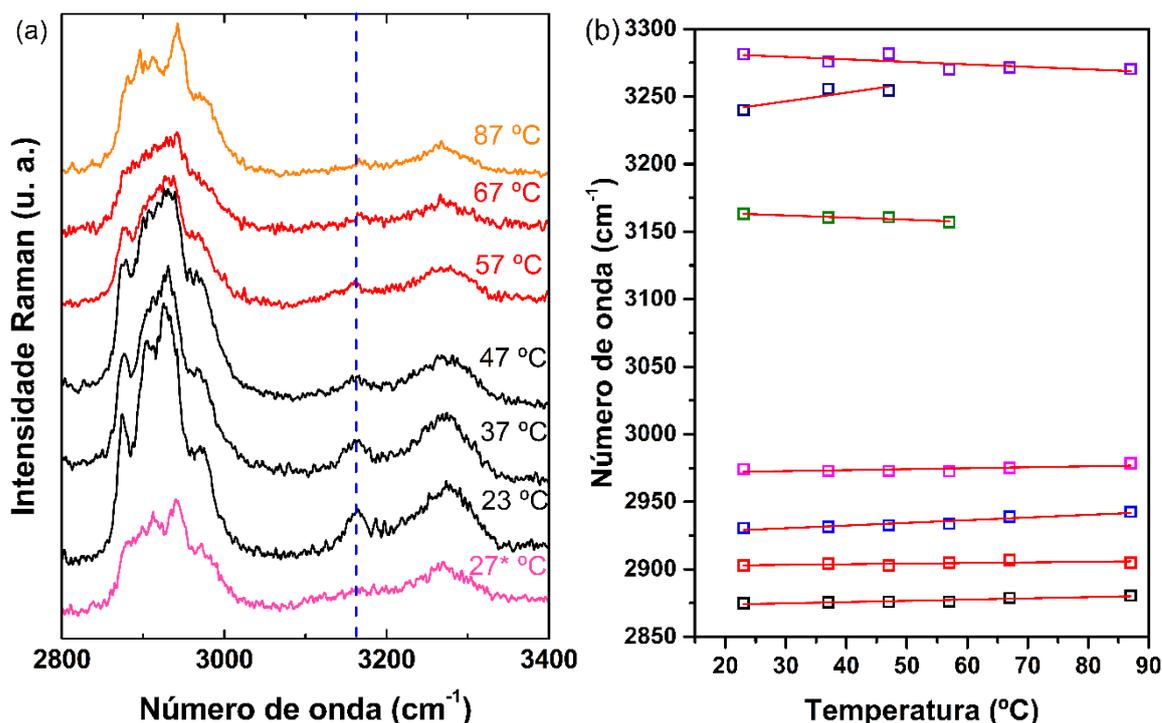


Figura 43. Espectro Raman região de (a) 2750-3400 cm^{-1} juntamente com (b) comportamento das frequências em função da temperatura.

A região compreendida entre 2800 e 3050 cm^{-1} está relacionada aos modos do CH_3 e CH no qual o aumento da temperatura provoca perda de intensidade, bem como um *upshift* desses modos o qual pode ser justificado por meio da maior estabilidade termodinâmica conferida à célula unitária anidra desse cristal, onde o grupo radicalar (isopropil) estará bem ordenado na estrutura do cristal anidro, contribuindo também para sua maior estabilidade. O modo em 3200-3400 cm^{-1} é atribuído à vibração de estiramento assimétrico do grupo amina ($\nu_{\text{as}}\text{NH}_2$), que se alarga e perde intensidade com a variação da temperatura.

A banda entre 3100 e 3200 cm^{-1} faz referência ao modo de estiramento da molécula de água [92]. Percebe-se que entre 37-47 °C a banda de água começa a perder de intensidade,

uma vez que sua saída é completa entre 67-87 °C, concordado com os valores reportados nas análises térmicas e DRX em função da temperatura.

A perda da molécula de água ocasiona uma reorganização estrutural do cristal, pois as bandas na região de mais baixa frequência tendem a se deslocar para números de onda mais alto, conferindo um maior empacotamento da célula unitária. Esse mesmo comportamento também é percebido nas outras regiões do espectro Raman para algumas bandas, onde esses modos tentem a perder intensidade influenciadas pela saída da molécula de água da estrutura do cristal.

5 CONCLUSÃO

O cristal de L-Valinato de Cobre (II) monohidratado em sua forma *cis* foi obtido com êxito pelo método da evaporação lenta do solvente, em tempo médio de 30 dias, favorecida em pH superior ao ponto isoelétrico do aminoácido. A análise de DRX em conjunto com o refinamento Rietveld à temperatura ambiente confirmou a estrutura monoclinica do cristal.

As análises FTIR e Raman comprovam que as moléculas de L-Valina e água se encontram coordenadas ao átomo de cobre. As vibrações características do grupo NH_3^+ não são observadas no cristal formado. Há o surgimento de vibrações pertencentes a L-Valina coordenada ao cobre, além de vibrações pertencentes à água de coordenação.

Nas curvas de DSC e TG/DTA observou-se que o cristal *cis*-LVCu apresenta estabilidade em temperaturas até 50 °C, seguida por uma transformação de fase por perda de água de coordenação, não exibindo ponto de fusão.

As medidas de DRX em função da temperatura comprovou a transformação estrutural em temperaturas superiores a 110 °C para sua forma anidra *trans*-LVCu com estrutura triclinica. A saída de água da estrutura favorece o surgimento de imperfeições na estrutura do cristal.

A espectroscopia Raman em função da temperatura evidenciou que o cristal transita para uma fase mais empacotada, uma vez que as bandas referentes aos modos externos sofrem um descolamento para maiores frequências. Defeitos na estrutura também foram observados devido à perda de intensidade e alargamento das bandas ocasionadas pelo o aumento da temperatura.

O cristal de *cis*-LVCu apresentou baixa estabilidade térmica, visto que sofre perda de água de coordenação em temperaturas inferiores a 100 °C, no qual sua forma *trans*-LVCu é mais estável termodinamicamente a temperatura ambiente (27°C).

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

- Caracterizar os cristais por meio de Difração de raios X e Raman em função da pressão a fim de estudar o efeito da pressão sobre a estrutura do material;
- Averiguar as propriedades magnéticas do cristal devido à presença do íon de cobre na estrutura do material;
- Realizar ensaios biológicos visando obter resultados referentes à absorção de íons cobre pelo organismo, além de testes citotóxicos com células sensíveis aos complexos de cobre;
- Sintetizar novos cristais de L-Valina complexados com outros metais de transição, dentre os quais se destacam os íons de Níquel, Cobalto e Ferro que são pouco explorados na literatura.

7 REFERÊNCIAS

- [1] O.M. Yaghi, M. O’Keeffe, N.W. Ockwig, H.K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, Reticular synthesis and the design of new materials, *Nature*. 423 (2003) 705–714. doi:10.1038/nature01650.
- [2] S. Weiss, Measuring conformational dynamics of biomolecules by single molecule fluorescence spectroscopy., *Nat. Struct. Biol.* 7 (2000) 724–9. doi:10.1038/78941.
- [3] H. Yang, G. Luo, P. Karnchanaphanurach, T.-M. Louie, I. Rech, S. Cova, L. Xun, X.S. Xie, Protein conformational dynamics probed by single-molecule electron transfer., *Science*. 302 (2003) 262–6. doi:10.1126/science.1086911.
- [4] G.R. Burnett, G.D. Rees, D.C. Steytler, B.H. Robinson, Fluorescence correlation spectroscopy of water-in-oil microemulsions: An application in specific characterisation of droplets containing biomolecules, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 250 (2004) 171–178. doi:10.1016/j.colsurfa.2004.05.025.
- [5] N.Ž. Knežević, J.-O. Durand, Large pore mesoporous silica nanomaterials for application in delivery of biomolecules, *Nanoscale*. 7 (2015) 2199–2209. doi:10.1039/C4NR06114D.
- [6] R.J. Davey, S.L.M. Schroeder, J.H. ter Horst, Nucleation of organic crystals--a molecular perspective., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 52 (2013) 2166–79. doi:10.1002/anie.201204824.
- [7] A. Samie, G.R. Desiraju, M. Banik, Salts and Cocrystals of the Antidiabetic Drugs Gliclazide, Tolbutamide, and Glipizide: Solubility Enhancements through Drug-Cofomer Interactions, *Cryst. Growth Des.* 17 (2017) 2406–2417. doi:10.1021/acs.cgd.6b01804.
- [8] M. Fleck, A.M. Petrosyan, *Salts of Amino Acids*, 2014. ISBN: 978-3-319-06298-3.
- [9] D.L. Nelson, M.M. Cox, *Lehninger Principles of Biochemistry*, 7th ed., New York, 2017. ISBN: 0716743396.
- [10] P. Li, Y.-L. Yin, D. Li, S. Woo Kim, G. Wu, Amino acids and immune function, *Br. J. Nutr.* 98 (2007) 237. doi:10.1017/S000711450769936X.
- [11] J. Letto, M.E. Brosnan, J.T. Brosnan, Valine metabolism: Gluconeogenesis from 3 hydroxyisobutyrate., *Biochem. J.* 240 (1986) 909–12. <http://www.pubmedcentral.nih.gov/articlerender.fcgi?artid=1147506&tool=pmcentrez&rendertype=abstract>.
- [12] O.R. Evans, W. Lin, *Crystal Engineering of NLO Materials Based on Metal–Organic*

- Coordination Networks, *Acc. Chem. Res.* 35 (2002) 511–522. doi:10.1021/ar0001012.
- [13] O.R. Evans, R.-G. Xiong, Z. Wang, G.K. Wong, W. Lin, Crystal Engineering of Acentric Diamondoid Metal-Organic Coordination Networks, *Angew. Chemie Int. Ed.* 38 (1999) 536–538. doi:10.1002/(SICI)1521-3773(19990215)38:4<536::AID-ANIE536>3.0.CO;2-3.
- [14] J. Lakshmipraba, S. Arunachalam, D.A. Gandhi, T. Thirunalasundari, Synthesis, nucleic acid binding and cytotoxicity of polyethyleneimine-copper(II) complexes containing 1,10-phenanthroline and l-valine, *Eur. J. Med. Chem.* 46 (2011) 3013–3021. doi:10.1016/j.ejmech.2011.04.033.
- [15] Z. Wang, H. Lin, S. Zhu, T. Liu, Y. Chen, Spectroscopy, cytotoxicity and DNA-binding of the lanthanum(III) complex of an l-valine derivative of 1,10-phenanthroline, *J. Inorg. Biochem.* 89 (2002) 97–106. doi:10.1016/S0162-0134(01)00395-6.
- [16] S. Gao, T. Yin, B. Xu, Y. Ma, M. Hu, Amino acid facilitates absorption of copper in the Caco-2 cell culture model., *Life Sci.* 109 (2014) 50–6. doi:10.1016/j.lfs.2014.05.021.
- [17] M. Baierle, J. Valentini, C. Paniz, A. Moro, F. Barbosa Junior, S.C. Garcia, Possible effects of blood copper on hematological parameters in elderly, *J. Bras. Patol. E Med. Lab.* 46 (2010) 463–470. doi:10.1590/S1676-24442010000600006.
- [18] S. Zhang, Y. Zhu, C. Tu, H. Wei, Z. Yang, L. Lin, J. Ding, J. Zhang, Z. Guo, A novel cytotoxic ternary copper(II) complex of 1,10-phenanthroline and l-threonine with DNA nuclease activity, *J. Inorg. Biochem.* 98 (2004) 2099–2106. doi:10.1016/j.jinorgbio.2004.09.014.
- [19] J. Zuo, C. Bi, Y. Fan, D. Buac, C. Nardon, K.G. Daniel, Q.P. Dou, Cellular and computational studies of proteasome inhibition and apoptosis induction in human cancer cells by amino acid Schiff base–copper complexes, *J. Inorg. Biochem.* 118 (2013) 83–93. doi:10.1016/j.jinorgbio.2012.10.006.
- [20] Z.H. Chohan, M. Arif, M.A. Akhtar, C.T. Supuran, Metal-based antibacterial and antifungal agents: Synthesis, characterization, and in vitro biological evaluation of Co(II), Cu(II), Ni(II), and Zn(II) complexes with amino acid-derived compounds, *Bioinorg. Chem. Appl.* 2006 (2006) 1–13. doi:10.1155/BCA/2006/83131.
- [21] L.R. Mingabudinova, V. V. Vinogradov, V.A. Milichko, E. Hey-Hawkins, A. V. Vinogradov, Metal–organic frameworks as competitive materials for non-linear optics, *Chem. Soc. Rev.* 45 (2016) 5408–5431. doi:10.1039/C6CS00395H.
- [22] C.A. Steren, R. Calvo, E.E. Castellano, M.S. Fabiane, O.E. Piro, Molecular structure and

- single crystal EPR spectra of bis(L-Valinato)copper(II) monohydrate, Cu[H₂NCH(CH₃)₂CHCO₂]₂·H₂O, *Phys. B Condens. Matter.* 164 (1990) 323–330. doi:10.1016/0921-4526(90)90819-G.
- [23] G. Wu, Amino acids: Metabolism, functions, and nutrition, *Amino Acids.* 37 (2009) 1–17. doi:10.1007/s00726-009-0269-0.
- [24] J. Bedford, C. Hyde, T. Johnson, W. Jun, D. Owen, M. Quibell, R.C. Sheppard, Amino acid structure and “difficult sequences” in solid phase peptide synthesis., *Int. J. Pept. Protein Res.* 40 (1992) 300–307. doi:10.1111/j.1399-3011.1992.tb00305.x.
- [25] K.J. Denniston, J.J. Topping, D.R.Q. Dorr, L.C. Caret, *General, Organic, and Biochemistry*, New York, 2017. ISBN: 9780078021541.
- [26] J.F. Carvalho, A.C. Hernandez, F.D. Nunes, L.B.O.A. de Moraes, L. Misoguti, S.C. Zilio, LAP single crystal growth free of microorganisms by an accurately controlled solvent evaporation technique, *J. Cryst. Growth.* 173 (1997) 487–491. doi:10.1016/S0022-0248(96)00849-4.
- [27] M.K. Campbell, O. Farrell, Shawn, *Biochemistry*, (2015). ISBN: 1-285-42910-9.
- [28] P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller, F.A. Armstrong, *Shriver & Atkins’ inorganic chemistry*, 2010. ISBN: 9780199236176.
- [29] G.A. Lawrance, *Introduction to Coordination Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2010. ISBN: 9780470687123.
- [30] J.D. Lee, *Concise Inorganic Chemistry*, 1999. ISBN: 0632052937.
- [31] L. Di Palma, P. Ferrantelli, C. Merli, F. Biancifiori, Recovery of EDTA and metal precipitation from soil flushing solutions, *J. Hazard. Mater.* 103 (2003) 153–168. doi:10.1016/S0304-3894(03)00268-1.
- [32] D.S. Dwyer, Amino Acids: Chemical Properties, in: *Wiley Encycl. Chem. Biol.*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2008. doi:10.1002/9780470048672.wecb007.
- [33] E. Kaxiras, W.D. Callister, D.G. Rethwisch, *Materials Science and Engineering: an introduction*, 2014. ISBN: 1521-9615.
- [34] H.O. Pierson, *Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes*, 1993. ISBN: 978-0-8155-1339-1.
- [35] A. Clearfield, J.H. Reibenspies, N. Bhuvanesh, *Crystal Structure Analysis: Principles and Practice*, 2008. ISBN: 9780191722516.
- [36] N. Kubota, J.W. Mullin, A Kinetic Model for Crystal Growth From Aqueous Solution in the Presence of Impurity, *J. Cryst. Growth.* 152 (1995) 203–208. doi:10.1016/0022-

0248(95)00128-X.

- [37] P.M. Dryburgh, *Crystal growth technology*, 2003. ISBN: 0815514530.
- [38] I. v. Markov, *Crystal Growth for Beginners*, 1998. ISBN: 9788578110796.
- [39] J.A. Dirksen, T.A. Ring, *Fundamentals of Crystallization: Kinetic Effects on Particle Size Distributions and Morphology*, *Chem. Eng. Sci.* 46 (1991) 2389–2427. doi:10.1016/0009-2509(91)80035-W.
- [40] J.W. Mullin, *Crystallization*, (2001) 600. ISBN: 0080530117.
- [41] C.W. Rose, J.E. Johnson, W.J. Haines, The metabolism of valine in phlorhizin glycosuria, *J. Biol. Chem.* 145 (1942) 679–685. <http://www.jbc.org/content/145/2/679.citation.full.html#ref-list-1>.
- [42] C.R. da Luz, H. Nicastro, N.E. Zanchi, D.F. Chaves, A.H. Lancha, Potential therapeutic effects of branched-chain amino acids supplementation on resistance exercise-based muscle damage in humans, *J. Int. Soc. Sports Nutr.* 8 (2011) 23. doi:10.1186/1550-2783-8-23.
- [43] K. Torii, Y. Iitaka, The crystal structure of L-valine, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 26 (1970) 1317–1326. doi:10.1107/S0567740870004065.
- [44] B.Y. Lou, M.C. Hong, μ -4,4'-Bipyridine- κ 2 N : N '-bis[aqua(4,4'-bipyridine- κ N)(L - valinato- κ 2 N , O)copper(II)] dinitrate dihydrate, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online.* 64 (2008) m405–m405. doi:10.1107/S1600536808002109.
- [45] M.K. Sangeetha, M. Mariappan, G. Madhurambal, S.C. Mojumdar, Synthesis growth and characterization of l-valine nickel (II) chloride, *J. Therm. Anal. Calorim.* 108 (2012) 887–894. doi:10.1007/s10973-012-2355-x.
- [46] C.-S. Hwang, N. Lee, Y.-A. Kim, Y.B. Park, Synthesis of the Water Dispersible L-Valine Capped ZnS:Mn Nanocrystal and the Crystal Structure of the Precursor Complex: [Zn(Val)₂(H₂O)], *Bull. Korean Chem. Soc.* 27 (2006) 1809–1814. doi:10.5012/bkcs.2006.27.11.1809.
- [47] A. Kämpfe, F. Lindner, E. Kroke, J. Wagler, l-Valinate hydrates of nickel, copper and zinc – a structural study, *Zeitschrift Für Naturforsch. B.* 70 (2015) 879–883. doi:10.1515/znb-2015-0114.
- [48] M. Marković, N. Judaš, J. Sabolović, Combined Experimental and Computational Study of cis - trans Isomerism in Bis(l -valinato)copper(II), *Inorg. Chem.* 50 (2011) 3632–3644. doi:10.1021/ic102585f.
- [49] V.K. Pecharsky, P.Y. Zavalij, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural*

- Characterization of Materials, 2009. ISBN: 9780387095783.
- [50] B.D. Cullity, S.R. Stock, Elements of X-ray diffraction, 2001. ISBN: 0-201-01174-3.
- [51] M. Jaskolski, Z. Dauter, A. Wlodawer, A brief history of macromolecular crystallography, illustrated by a family tree and its Nobel fruits, FEBS J. 281 (2014) 3985–4009. ISBN:1742-464X.
- [52] W.H. Bragg, W.L. Bragg, The Reflection of X-rays by Crystals, Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci. 88 (1913) 428–438. doi:10.1098/rspa.1913.0040.
- [53] R. Young, The Rietveld Method, Cambridge University Press, Cambridge, 1993. ISBN: 0198559127.
- [54] Y.-I. Kim, F. Izumi, Structure Refinements with a New Version of the Rietveld-Refinement Program RIETAN, J. Ceram. Soc. Japan. 102 (1994) 401–404. doi:10.2109/jcersj.102.401.
- [55] G. Will, Powder Diffraction: the Rietveld method and the two-stage method, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 2006. ISBN: 3-540-27985-7.
- [56] D.B. Wiles, R.A. Young, A new computer program for Rietveld analysis of X-ray powder diffraction patterns, J. Appl. Crystallogr. 14 (1981) 149–151. doi:10.1107/S0021889881008996.
- [57] B.H. Toby, R factors in Rietveld analysis: How good is good enough?, Powder Diffr. 21 (2006) 67–70. doi:10.1154/1.2179804.
- [58] J.J. Shea, Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry, IEEE Electr. Insul. Mag. 14 (1998) 42–42. ISBN: 0131773380.
- [59] F.W. Fifield, D. Kealey, Principles and practice of analytical chemistry, Anal. Chim. Acta. 243 (1991) 324. doi:10.1016/S0003-2670(00)82583-0.
- [60] P. Larkin, Infrared and Raman Spectroscopy - principles and spectral interpretation, Elsevier, 2011. ISBN: 9780123869845.
- [61] B.H. Stuart, Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2004. ISBN: 9780470011140.
- [62] G. Socrates, Infrared and Raman characteristic group frequencies, 2004. ISBN: 978-0-470-09307-8.
- [63] J.R. Ferraro, K. Nakamoto, C.W. Brown, Introductory Raman Spectroscopy, 2003. ISBN: 9780122541056.
- [64] J.W. Strutt, On the Light from the Sky, its Polarization and Colour, in: Sci. Pap., Cambridge University Press, Cambridge, 1871: pp. 87–103. ISBN: 9780511703966.

- [65] K. Altmann, G. Strey, The hyper-Raman effect in molecular gases, *J. Raman Spectrosc.* 12 (1982) 1–15. doi:10.1002/jrs.1250120102.
- [66] G.D. Smith, R.J.H. Clark, Raman microscopy in art history and conservation science, *Stud. Conserv.* 46 (2001) 92–106. doi:10.1179/sic.2001.46.2.92.
- [67] R.L. McCreery, *Raman Spectroscopy for Chemical Analysis*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2000. ISBN: 9780471721642.
- [68] D.N. Nguyen, C. Clasen, G. Van den Mooter, *Pharmaceutical Applications of Electrospraying*, 2016. ISBN: 9780813810133.
- [69] M.E. Brown, *Introduction to Thermal Analysis - Techniques and Applications*, 2004. ISBN: 0-306-48404-8.
- [70] C.G. Mothé, A.D. Azevedo, *Análise Térmica de Materiais*, 2009. ISBN:978-85-88098-49-7.
- [71] P. Gabbot, *Principles and Applications of Thermal Analysis*, Blackwell Publishing Ltd, Oxford, UK, 2008. ISBN: 9780470697702.
- [72] T. Hatakeyama, Z. Liu, *Handbook of thermal analysis*, 1998. ISBN: 0471983632.
- [73] B.W. Pfennig, *Principles of inorganic chemistry*, 2015. ISBN:9781118859100.
- [74] A. Miličević, N. Raos, Estimation of stability constants of copper (II) and nickel (II) chelates with 1,2-diaminoethanes by the overlapping spheres method, *Croat. Chem. Acta.* 78 (2005) 525–534.
- [75] T.P. I, G.H. Nancollas, Thermodynamics of ion association. XXIV. Formation of mixed complexes of copper with glycine, alanine, serine, and valine, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 2414–2425. doi:10.1021/ic50116a025.
- [76] S. Glišić, G. Nikolić, M. Cakić, N. Trutić, Spectroscopic study of copper(II) complexes with carboxymethyl dextran and dextran sulfate, *Russ. J. Phys. Chem. A.* 89 (2015). doi:10.1134/S0036024415070122.
- [77] R. G.Burns, *Mineralogical Application Crystal Field Theory*, 2008. <http://medcontent.metapress.com/index/A65RM03P4874243N.pdf>.
- [78] A. Kamecka, B. Kurzak, Review: Solution equilibria of ternary complexes formed from copper(II), aliphatic amines, and bioligands, *J. Coord. Chem.* 67 (2014) 2497–2529. doi:10.1080/00958972.2014.950957.
- [79] S.F.A. Kettle, *Physical Inorganic Chemistry*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1996. ISBN: 978-0-7167-4514-3.
- [80] J. Jackovitz, J. Walter, *Infrared absorption spectra of metal-amino acid complexes—V.*

- The infrared spectra and normal vibrations of metal-leucine chelates, *Spectrochim. Acta.* 22 (1966) 1393–1406.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0371195166801327>.
- [81] E. Ramachandran, S. Natarajan, Synthesis of L-valine crystals, *Cryst. Res. Technol.* 44 (2009) 641–646. doi:10.1002/crat.200900012.
- [82] I. Nakagawa, R.J. Hooper, J.L. Walter, T.J. Lane, Infrared absorption spectra of metal-amino acid complexes - III - Infrared spectra and normal vibrations of metal-valine chelates, *Spectrochim. Acta.* 21 (1965) 1–14. doi:10.1016/0371-1951(65)80100-X.
- [83] T. V. Berestova, L.G. Kuzina, N.A. Amineva, I.S. Faizrakhmanov, I.A. Massalimov, A.G. Mustafin, ATR-FTIR spectroscopic investigation of the cis- and trans- bis-(α -amino acids) copper(II) complexes, *J. Mol. Struct.* 1137 (2017) 260–266. doi:10.1016/j.molstruc.2017.02.023.
- [84] A.W. Herlinger, T.V. Long, Laser-Raman and infrared spectra of amino acids and their metal complexes. III. Proline and bisprolinato complexes, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 6481–6486. doi:10.1021/ja00725a016.
- [85] A. Stanila, A. Marcu, D. Rusu, M. Rusu, L. David, Spectroscopic studies of some copper(II) complexes with amino acids, *J. Mol. Struct.* 834–836 (2007) 364–368. doi:10.1016/j.molstruc.2006.11.048.
- [86] K. Kirubavathi, K. Selvaraju, R. Valluvan, N. Vijayan, S. Kumararaman, Synthesis, growth, structural, spectroscopic and optical studies of a new semiorganic nonlinear optical crystal: l-Valine hydrochloride, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 69 (2008) 1283–1286. doi:10.1016/j.saa.2007.07.042.
- [87] A. Ihs, B. Liedberg, K. Uvdal, C. Törnkvist, P. Bodö, I. Lundström, Infrared and photoelectron spectroscopy of amino acids on copper: Glycine, l-alanine and β -alanine, *J. Colloid Interface Sci.* 140 (1990) 192–206. doi:10.1016/0021-9797(90)90335-L.
- [88] A.W. Herlinger, S.L. Wenhold, T.V. Longd, A.W. Herlinger, Infrared Spectra of Amino Acids and Their Metal Complexes. II. Geometrical Isomerism in Bis (amino acidato)copper(II) Complexes, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 6474–6481. doi:10.1021/ja00725a015.
- [89] B. Murphy, B. Hathaway, The stereochemistry of the copper(II) ion in the solid-state - Some recent perspectives linking the Jahn-Teller effect, vibronic coupling, structure correlation analysis, structural pathways and comparative X-ray crystallography, *Coord. Chem. Rev.* 243 (2003) 237–262. doi:10.1016/S0010-8545(03)00084-5.

- [90] J.R. Maia, J.A. Lima, P.T.C. Freire, J. Mendes Filho, C.E.S. Nogueira, A.M.R. Teixeira, A.S. De Menezes, C.M.R. Remédios, L.P. Cardoso, FT-IR and Raman spectra and DFT calculations on bis(L-histidinato) nickel(II) monohydrate, *J. Mol. Struct.* 1054–1055 (2013) 143–149. doi:10.1016/j.molstruc.2013.09.042.
- [91] I. Kowalik-Jankowska, T., Kozłowski, H., Farkas, E., & Sóvágó, Nickel and Its Surprising Impact in Nature: Metal Ions in Life Sciences, 2007. doi:9780470016725.
- [92] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*, 2008. doi:10.1002/9780470405888.
- [93] 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. doi:10.1002/jrs.1410.
- [94] E.T.J. Nibbering, T. Elsaesser, Ultrafast vibrational dynamics of hydrogen bonds in the condensed phase, *Chem. Rev.* 104 (2004) 1887–1914. doi:Doi 10.1021/Cr020694p.
- [95] M. Amalanathan, I. Hubert Joe, V.K. Rastogi, Molecular structure, vibrational spectra and nonlinear optical properties of L-Valine Hydrobromide: DFT study, *J. Mol. Struct.* 985 (2011) 48–56. doi:10.1016/j.molstruc.2010.10.012.
- [96] S. Kumar, Vibrational Spectroscopy Spectroscopic studies of valine and leucine molecules a comparative study, *Elixir Vib. Spec.* 39 (2011) 4996–4999. [http://www.elixirpublishers.com/articles/1350637958_39\(2011\)4996-4999.pdf](http://www.elixirpublishers.com/articles/1350637958_39(2011)4996-4999.pdf).
- [97] J.M. Ramos, O. Versiane, J. Felcman, C.A. Téllez Soto, Fourier transform infrared spectrum, vibrational analysis and structural determinations of the trans-bis(glycine)nickel(II) complex by means of the RHF/6-311G and DFT:B3LYP/6-31G and 6-311G methods, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 68 (2007) 1370–1378. doi:10.1016/j.saa.2006.11.055.
- [98] B. Hernández, F. Pflüger, M. Nsangou, M. Ghomi, Vibrational Analysis of Amino Acids and Short Peptides in Hydrated Media. IV. Amino Acids with Hydrophobic Side Chains: L -Alanine, L -Valine, and L -Isoleucine, *J. Phys. Chem. B.* 113 (2009) 3169–3178. doi:10.1021/jp809204d.
- [99] G.-Q. Zhong, Q. Zhong, Solid–solid synthesis, characterization, thermal decomposition and antibacterial activities of zinc(II) and nickel(II) complexes of glycine–vanillin Schiff base ligand, *Green Chem. Lett. Rev.* 7 (2014) 236–242. doi:10.1080/17518253.2014.927008.

[100] Y.C. Lien, W.W. Nawar, Thermal decomposition of some amino acids. Valine, Leucine and Isoleucine, J. Food Sci. 39 (1974) 911–913. doi:10.1111/j.1365-2621.1974.tb07274.x.