SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, TÉRMICA E VIBRACIONAL DE CRISTAIS DE L-TRIPTOFANO COM ÁCIDO FUMÁRICO

SYNTHESIS AND STRUCTURAL, THERMAL AND VIBRATIONAL CHARACTERIZATION OF L-TRYPTOPHAN CRYSTALS WITH FUMARIC ACID

Francisco D. C. Ribeiro[1*], Jhonatam de O. Carvalho[1], Pedro de F. F. Filho[1]

1 - Programa de Pós Graduação em Ciência dos Materiais - PPGCM, Universidade Federal do Maranhão (UFMA), Imperatriz, MA, Brasil.

danioribeiro@outlook.com

RESUMO

A cristalografia e a ciência de materiais encontram-se firmemente interligadas enquanto agentes de pesquisa científica, uma vez que em ambas há o estudo e desenvolvimento de materias orgânicos como biomoléculas, no caso, aminoácidos, os quais podem apresentar diferentes formas de aplicação, dependendo da forma de obtenção. Neste sentido, a pesquisa experimental de novas fontes de materiais específicos com foco em determinado conjunto de finalidades tem sido função direta de estudos vinculados à síntese de agrupamentos moleculares com arranjos estruturais únicos e propriedades que permitam a sua aplicação em conformidade com o fim objetivado. Assim, este artigo traz o estudo estrutural, térmico e vibracional de cristais obtidos por meio da interação entre um dicarboxílico associado a um aminoácido, com foco na obtenção de propriedades físico-químicas que lhes possam atribuir a possibilidade de aplicação em óptica não linear (nonlinear optical properties – NLO). A síntese dos cristais se deu por meio do método de evaporação lenta do solvente, utilizando 7 mL de água deionizada, além de 1 g de L-triptofano (Sigma-Aldrich, ≥ 98%) e 0,568 g de ácido fumárico (Sigma-Aldrich, ≥ 99%). Por fim, o estudo inicial, com foco nas análises estrutural, térmica e vibracional dos cristais de TAF serviu como base de suporte para a obtenção de informações físico-químicas do material. Seguindo uma perspectiva futura, serão propostas novas análises relacionadas às propriedades dos cristais de TAF, objetivando a melhor compreensão da natureza óptica do composto.

Palavras-chave: *Óptica não linear. Cristalografia. Evaporação lenta do solvente.*

ABSTRACT

Crystallography and materials science are intrinsically connected as means of scientific research, since both are concerned with the study and development of organic materials, particularly biomolecules like amino, with versatile applications contingent upon their method of synthesis. *In this sense, the experimental exploration of new sources of specific materials directed to a particular purpose is a direct function of studies associated with the synthesis of molecular groupings with unique structural arrangements and properties that allow their*

application in accordance with the target. This article presents the structural, thermal and vibrational study of crystals resulting from the interaction between a dicarboxylic acid and an amino acid, focusing on the achievement of physicochemical properties that give them the possibility of application in nonlinear optics (nonlinear optical properties – NLO). Crystals were synthesized by the slow solvent evaporation method using 7 mL of deionized water and an additional 1 g of L-tryptophan (Sigma-Aldrich, ≥ 98%) and 0.568 g of fumaric acid (Sigma-Aldrich , ≥ 99%). Finally, the first study focused on the structural, thermal and vibrational analysis of TAF crystals served as a basis for obtaining physicochemical information about the material. In the future, new analyzes on the properties of the TAF crystals are proposed to better understand the optical nature of the compound.

Keywords: *Nonlinear optics. Crystallography. Slow evaporation of the solvent.*

INTRODUÇÃO

A cristalografia é a base de estudo e articulação de uma parte considerável de novos materiais que surgem como potencial forma de aplicação em diferentes áreas e situações diárias, conforme o fim objetivado para tanto. Essa área do conhecimento permite, além do estudo e desenvolvimento estrutural de materiais, modificar o seu conjunto de propriedades, conformando, adequando e atribuindo diferentes formas de comportamento de suas características, de modo que encontre aplicações em áreas como agroindústria, aeroespacial, farmácia, eletrônica, mineração e informática [1]. A cristalografia e a ciência de materiais encontram-se firmemente interligadas enquanto agentes de pesquisa científica, uma vez que em ambas há o estudo e desenvolvimento de materias orgânicos como biomoléculas, no caso, aminoácidos, os quais podem apresentar diferentes formas de aplicação, dependendo da forma de obtenção [2]. Neste sentido, a pesquisa experimental de novas fontes de materiais específicos com foco em determinado conjunto de finalidades tem sido função direta de estudos vinculados à síntese de agrupamentos moleculares com arranjos estruturais únicos e propriedades que permitam a sua utilidade para adequação e aplicação no segmento objetivado [3]. Assim, os estudos de dicarboxílicos associados a aminoácidos têm sido desenvolvidos de modo articular, uma vez que as formas cristalinas obtidas por meio da interação entre essas classes de moléculas podem apresentar propriedades físico-químicas que lhes atribuem a possibilidade de aplicação em óptica não linear (nonlinear optical properties – NLO) [4–6] como conversores de frequência, tendo em vista as suas características de alta capacidade de geração de segundo harmônico, possibilidade de aplicação em semicondutores, além de dispositivos fotônicos, por exemplo [7,8].

MATERIAIS E MÉTODOS

Método

Na síntese dos cristais de TAF foram utilizados como materiais de partida 1 g de L-Triptofano (Sigma-Aldrich, ≥ 98%) e 0,568 g de ácido fumárico (,Sigma-Aldrich, ≥ 99%), seguindo uma proporção equimolar de 1:1 em quantidade de matéria. A massa total de materiais previamente mensurada foi dissolvida em 7 mL de água deionizada e colocada sob agitação constante em aquecedor-agitador magnético (marca AREC-*Velp Scientifica)* a 300 rpm a 303 K (30 ºC) por cerca de 5 horas. A solução resultante foi filtrada em um sistema de filtração simples. O filtrado foi adicionado a um béquer, no qual o seu pH foi aferido em pHmetro HI 2221 (pH/ORP *Meter*)

da *Hanna Insruments*. Posteriormente, o recipiente contendo o filtrado foi recoberto por uma camada de plástico filme. Em seguida, foram feitas algumas perfurações na superfície da camada de plástico com dimensões de mm (de 4 a 6 furos) de modo a facilitar o processo de evaporação lenta do solvente. Os cristais foram obtidos após cerce de 6 dias.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Cristais de TAF

O cristal crescido é mostrado na Fig. 1 e tem origem na interação entre os compostos de partida (L-Triptofano e ácido fumárico).



Fig. 1 - Cristais TAF crescidos pelo método de evaporação lenta.

Difração de raios X pelo método do pó (DRXP)

Para a medida de DRX foi usado o Difratômetro da marca Rigaku, modelo Miniflex II, em que para os difratogramas obtidos utilizou-se radiação de Cu Kα (λ = 1,5418 Å), com tensão de 40 kV e corrente 30 mA. A estrutura de cada composto de TAF obtido por meio das rotas de síntese empregadas foi caracterizada através da técnica de difração de raios X pelo método do pó, onde os dados obtidos foram submetidos ao refinamento de Rietveld, conforme aponta a Fig. 2. Assim, de acordo com os dados cristalográficos reportados na literatura [9], foram comparados o difratograma experimental com o teórico, disposto na base de dados *CCDC*. A Fig. 2 mostra o refinamento Rietveld à temperatura ambiente do material.

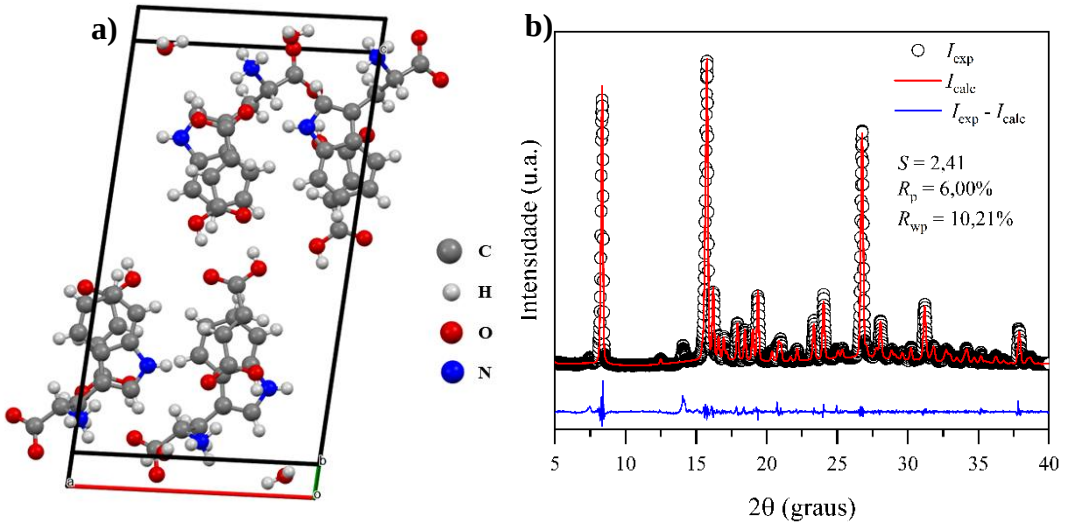


Fig. 2 - (a) Célula unitária do cristal de TAF e (b) Refinamento Rietveld do composto TAF obtido via evaporação lenta, sob condições ambiente.

A Tabela 1 mostra a comparação entre relação de dados de refinamento obtidos experimentalmente para TAFEL e TAFMS com os dispostos na literatura [9], bem como mostra alguns dados de natureza estrutural para o TAF de modo geral.

Tabela 1**:** Dados estruturais e cristalográficos dos compostos TAF.

Dados cristalográficos e informações estruturais	**Valores da literatura [9]**	**Valores experimentais (TAF)**
Fórmula molecular	C_{15} H_{17} N_2O_7	
Massa molecular	337,30 (g/mol)	
Sistema cristalino	Monoclínico ($\alpha = \lambda = 90^o \neq \beta$)	
Parâmetros de rede (a, b, c)	a = 11,392 (8) Å b = 6,647 (4) Å c = 21,421 (13) Å	a = 11,460 (4) Å b = 6,688 (2) Å c = 21,523 (9) Å
Grupo espacial	C_2	
Volume	V = 1614,07 (18) Å^3	V = 1641,618 (4) Å^3
Ângulo	β = 95.801 (3)°	β = 95,819 (4)°
Número de moléculas por célula unitária	Z = 4	

Os dados cristalográficos acima descritos sugerem que os materiais obtidos estão em conformidade com os padrões exigidos, uma vez que estão muito próximos aos dispostos na literatura [9].

Medidas térmicas (TG/DTA e DSC)

Nas análises Termogravimétrica e Térmica Diferencial (TG/DTA) foi utilizado equipamento da marca Shimadzu modelo DTG-60. A faixa de temperatura na qual o material foi estudado consistiu em 25 a 601 °C, e a Calorimetria Diferencial Exploratória (*DSC*) utilizou uma faixa de trabalho de 25 a 300 °C, conforme apontado na Fig. 3.a e 3.b, respectivamente. A massa de amostra utilizada foi de 4,003 mg. Para a medida de DSC foi usado equipamento de análise térmica da Shimadzu, modelo DSC-60. A faixa de temperatura analisada foi de 25 a 300 °C. Além disso, a massa de material utilizada foi 2,010 mg. Em ambas as medidas foi usado cadinho de alumínio sem tampa, bem como taxa de aquecimento de 10 °C/min e atmosfera de nitrogênio com fluxo de 100 mL/min.

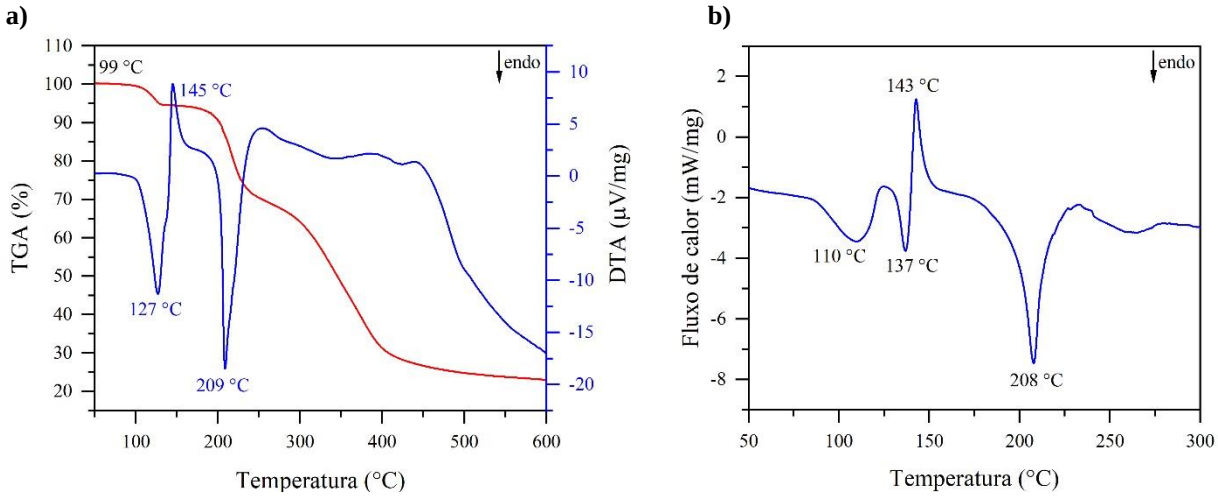


Fig. 3 – (a) Curvas TG/DTA e (b) DSC do composto TAF.

As curvas TG/DTA e DSC mostram, em suma, os seguintes eventos térmicos caracterizados para os cristais de TAF:

Tabela 2: Informações sobre o perfil térmico dos cristais de TAF.

Térmica/Evento	**1**	**2**	**3**	**4**
TG	-	-	-	-
DTA	99 - 138 °C		140 - 168 °C	185 - 249 °C
DSC	108 - 122 °C	125 - 140 ° C	140 - 155 °C	171 - 219 °C
Perda de massa (%)	4,996%		22,508%	39,221%
Natureza do evento	Saída de H_2O		Recristalização	Fusão
Variação de entalpia (ΔH)	> 0 (Endo)		< 0 (Exo)	> 0 (Endo)

Medida de FTIR

Os experimentos de FTIR à temperatura ambiente (298 K e 1 atm) foram realizados em um equipamento da Bruker, modelo Vertex 70v, com resolução espectral de 4 cm^{-1} . A preparação da amostra foi realizada com a formação de uma pastilha com 99% de brometo de potássio (KBr, Sigma-Aldrich, 99%, grau FTIR) e 1% do material estudado (peso/peso). A análise foi proposta no intervalo espectral de 4000 a 400 cm^{-1}.

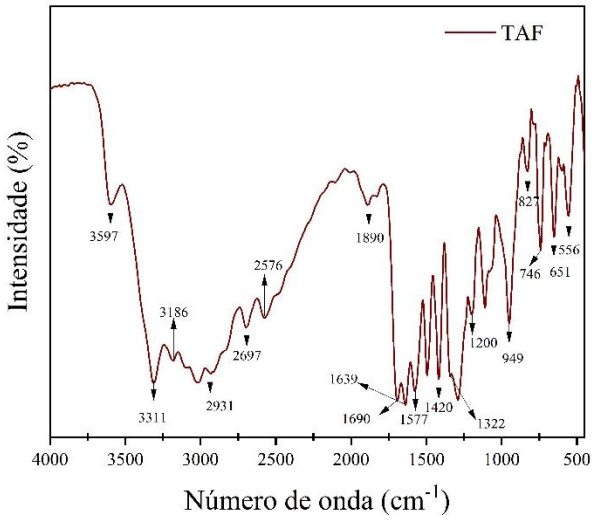


Fig.4 – Espectro FTIR do composto TAF.

Tabela 3: Atribuição das bandas para o espectro FTIR do composto TAF.

Número de onda experimental (cm^{-1})	**Atribuição**	**Referência**
3311	υ(N-H do grupo indol)	9, 10
3186	υ(C-H do anel pirol)	9, 11
2931	υs(C-H)	9
2697	υas(CH_2 do aminoácido)	9
2576	υas(NH_3^+ do aminoácido)	9
1890, 1690 e 1639	υ(COOH)	9, 12
1322	β(O-H-O no plano do cristal)	9
746	β(C-H do indol)	9, 10

Nomenclatura das atribuições: υ = estiramento; υs = estiramento simétrico; υas = estiramento antissimétrico; β = flexão/deformação.

CONCLUSÕES

O estudo inicial, com foco nas análises estrutural, térmica e vibracional dos cristais de TAF serviu como base de suporte para a obtenção de informações físico-químicas do material. Os dados de DRX juntamente com o refinamento de Rietveld mostraram que a natureza estrutural dos cristais está em conformidade com o exposto na literatura. Os ensaios térmicos evidenciaram o perfil térmico de TAF acerca de variações de entalpia decorrentes do fluxo de energia na forma de calor. Os dados de FTIR permitiram a verificação espectroscópicas dos grupos funcionais presentes. Dessa forma, o estudo com foco nas análises estrutural, térmica e

vibracional dos cristais de TAF serviu como base de suporte para a obtenção de informações físico-químicas do material. Seguindo uma perspectiva futura, serão propostas novas análises relacionadas às propriedades dos cristais de TAF, objetivando a melhor compreensão da natureza óptica do composto.

REFERÊNCIAS

[1] IUCR; UNESCO. **Cristalografia e aplicações: no íntimo da matéria!** Paris: 2013. P. 1-19. Disponível em: <https://www.iycr2014.org/__data/assets/pdf_file/0011/98309/Cristalografia-e-aplicaoes_no-intimo-da-materia_final-2.pdf>. Acesso em: 24 jul. 2023.

[2] MPETROSYAN, A. **Salts of Amino Acids Crystallization, Structure and Properties**. New York: Springer, 2014.

[3] DESIRAJU, G. R. Crystal engineering. From molecules to materials. **Journal of Molecular Structure**, v. 656, n. 1–3, p. 5–15, 27 ago. 2003.

[4] ANIS, M. Growth, structural and opto-electrical studies of glycine doped malic acid crystal for nonlinear applications. **Research Journal of Recent Sciences**, v. 3, n. 9, p. 47–51, 2014.

[5] FLECK, M.; PETROSYAN, A. M. **Difficulties in the growth and characterization of non-linear optical materials: A case study of salts of amino acids**. **Journal of Crystal Growth**Elsevier B.V., , 15 jul. 2010.

[6] PRIYADHARSHINI, V. J.; MEENAKSHI, G. Investigation on thermal, functional, dielectric studies of semiorganic bis glycine maleate crystals. **Available online www.jocpr.com Journal of Chemical and Pharmaceutical Research**, v. 8, n. 4, p. 341–352, 2016.

[7] SINGH, N. et al. Optical and dielectric studies of solution grown glycinium maleate single crystal. **Optics Communications**, v. 285, n. 5, p. 659–664, 1 mar. 2012.

[8] BALASUBRAMANIAN, D.; MURUGAKOOTHAN, P.; JAYAVEL, R. Synthesis, growth and characterization of organic nonlinear optical bis-glycine maleate (BGM) single crystals. **Journal of Crystal Growth**, v. 312, n. 11, p. 1855–1859, 15 maio 2010.

[9] PEER MOHAMED, M. et al. Crystal growth, structural, spectral, thermal, linear and nonlinear optical characterization of a new organic nonlinear chiral compound: L-tryptophan-fumaric acid-water (1/1/1) suitable for laser frequency conversion. **Journal of Molecular Structure**, v. 1141, p. 551–562, 5 ago. 2017.

[10] CAO, X.; FISCHER, G. Infrared spectral, structural, and conformational studies of zwitterionic L-tryptophan. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 103, n. 48, p. 9995–10003, 2 dez. 1999.

[11] LEYTON, P. et al. An experimental and theoretical study of l-tryptophan in an aqueous solution, combining two-layered ONIOM and SCRF calculations. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 88, p. 162–170, mar. 2012.

[12] HAY, M. B.; MYNENI, S. C. B. Structural environments of carboxyl groups in natural organic molecules from terrestrial systems. Part 1: Infrared spectroscopy. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 71, n. 14, p. 3518–3532, 15 jul. 2007.