

## **Crescimento e Caracterização da Nova Fase dos Cristal *bis*(L-Treoninato) de Cobre (II) Monohidratado**

### **Growth and Characterization of the Monohydrate Copper (II) *bis*(L-Threoninate) Crystal New Phase**

J. G. Oliveira Neto<sup>1</sup>; J. V. Marques<sup>1</sup>; J. R. Viana<sup>1</sup>; O. C. Silva Neto<sup>1</sup>; F. F. Sousa; A. O. Santos<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do Maranhão – UFMA/Campus Avançado do Bom Jesus  
Av. da Universidade, s/n - Residencial Dom Afonso Felipe Gregory, Imperatriz – MA, CEP  
65914-535

e-mail: joaogomes.quimico@gmail.com

#### **Resumo**

*A busca por cristais híbridos tem aumentado bastante devido à compreensão das interações metal-aminoácidos. Este trabalho teve como objetivo sintetizar e caracterizar cristal bis(L-Treoninato) de cobre (II) monohidratado. O sistema cristalino foi obtido após 30 dias, por meio da técnica de evaporação lenta de solvente, em proporção molar de 2:1 do aminoácido para o metal com pH 5,8. O material foi caracterizado por difração de raios X (DRX), termogravimetria, análise térmica diferencial e espectroscopia Raman. Os difratogramas refinados pelo método Rietveld mostraram que o material se cristalizou em um sistema monoclinico com grupo espacial P21. A espectroscopia Raman confirmou a complexação do metal na estrutura orgânica. As análises térmicas mostraram uma possível transformação de fase em 128 °C. O DRX em função da temperatura confirmou a transformação de fase do material para a forma anidra a 130 °C, pelo método Le Bail foi possível determinar a nova estrutura do cristal.*

*Palavras chave: Cristal, L-Treonina, Cobre, Complexos.*

#### **Abstract**

*The search for hybrid crystals has increased greatly due to the understanding of metal-amino acid interactions. The objective of this work was synthesize and characterize of monohydrate copper (II) bis (L-Threoninate) crystal. The crystalline system was obtained after 30 days by solvent slow evaporation technique, in a 2: 1 molar ratio of the amino acid to the metal, with pH 5.8. The material was characterized by X-ray diffraction (XRD), thermogravimetry, differential thermal analysis and Raman spectroscopy. The diffractograms refined by Rietveld method showed that the material crystallized in a monoclinic system with space group P21. Raman spectroscopy confirmed the complexation of the metal in the organic structure. Thermal analyzes showed a possible phase transformation at 128 °C. The XRD with temperature confirmed the phase transformation of the material to the anhydrous form at 130 °C, by Le Bail method it was possible to determine the new structure for the crystal.*

*Keywords: Crystal, L-Threonine, Copper, Complexes.*

## INTRODUÇÃO

A atual sociedade vive a era da tecnologia, onde a síntese de materiais inéditos com altas aplicações tecnológicas tem ganhado cada vez mais espaço no meio científico, uma vez que estes novos buscam benefícios para saúde humana, bem como melhores condições de trabalho em setores variados. Um exemplo disto, pode ser mensurado desde a primeira fonte de luz no ano de 1960, criado por Theodore Maiman, em que um *laser* de rubi era capaz de emitir luz na região do vermelho visível, iniciando com isto, os estudos sobre óptica não linear (ONL) por Franken e seus colaboradores usando um cristal de quartzo [1-3].

A ONL estuda os fenômenos que ocorrem entre o efeito da luz com a matéria, bem como as alterações nas propriedades do material que este efeito luminoso pode gerar. Hoje, a linha de desenvolvimento de cristais tem tido fortes avanços por conta da sua pluralidade nas aplicações em materiais ópticos, ópticos não lineares e semicondutores. A síntese dos primeiros cristais na ONL foi gerada a partir de compostos inorgânicos como o dihidrogênio fosfato de potássio (KDP), todavia, devido às propriedades não lineares serem baixas, culminou na busca por novos materiais que suprissem este déficit [4;5].

Com isto, a demanda pela síntese de cristais híbridos tem aumentado devido à compreensão das interações metal-aminoácido, e também aos seus aspectos geométricos, tal fato pode ser justificado por conta da ascensão de pesquisas na área da cristalografia, que nos últimos anos tem-se tornado um dos campos mais relevantes para a pesquisa científica [6].

Dentre os vários aminoácidos existentes a treonina é caracterizada como um aminoácido essencial devendo ser ingerida pela alimentação, encontrada principalmente em peixes, ovos e grãos [12]. Ou seja, cristais de treonina com metais de transição podem ser aplicados não só em ONL, mas também em modelos bioinorgânicos devido à importância deste aminoácido no organismo, e as funções que são desempenhadas a partir do íon metálico cobre [7,8].

No processo de cristalização o solvente que melhor se adéqua a esta unidade estrutural é a água, onde a mesma é altamente solúvel. Os aminoácidos possuem ainda propriedades físico-químicas características, quando encontrados em solução ou no processo de cristalização, os grupamentos carboxílicos perdem átomos de hidrogênio que ligam-se aos grupos aminos, com isto, o composto passa a ter um caráter bipolar, ou seja, uma estrutura zwitteriônica [4-8].

Quando complexados com diferentes metais, os aminoácidos passam a adquirir possíveis aplicações em óptica não linear, como também na área da bioinorgânica, tal fato

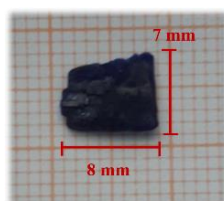
ocorre pelos pontos de ebulições elevados que o complexo adquire, devido à interação entre átomos inorgânicos e moléculas orgânicas, esclarecendo também atividades biológicas a partir da dependência de aminoácidos e proteínas ao cobre. Com isto, vários grupos científicos e de pesquisas têm sintetizados novos cristais híbridos, partindo de aminoácidos com metais de transições complexados [9,10].

Poucos estudos encontram-se dispostos na literatura abordando o processo de formação de cristais de L-Treonina complexado com cobre, o que torna algumas características desse material desconhecidas. Análises estruturais, ópticas, térmicas e vibracionais permitem elucidar e comprovar propriedades optoeletrônicas desse composto, propiciando assim, que esse material seja aproveitado possivelmente em componentes ópticos não lineares e também na área da bioinorgânica devido elucidar detalhes estruturais e mecanismos de aminoácidos, proteínas e enzimas dependentes deste metal no organismo [11].

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Síntese do Cristal

O cristal foi sintetizado pela técnica de evaporação lenta do solvente. Inicialmente, foi utilizado os dois compostos de partida: L-Treonina e cloreto de cobre (II) dihidratado, em proporções molares de 2:1 de forma respectiva. Os materiais foram solubilizados em 15 mL de água deionizada sob agitação constante de 240 rpm até solubilização completa dos solutos, posteriormente, misturou-se as duas soluções e foi ajustado pH para 5.8 utilizando uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 1 M. A solução formada ficou sob um período de 300 minutos em agitação magnética para total homogeneização do material. Feito isto, filtrou-se a solução resultante e a cobriu-se com filme de policloreto de vinila (PVC). Com furos para permitir a evaporação, deixou-se a solução em repouso na sala adaptada para crescimento de cristais em temperatura constante de 25°C. Após 30 dias os cristais foram retirados da solução, apresentando dimensões médias no valor de 8,15 x 7,10 x 2,25 mm<sup>3</sup>. A Figura 1 mostra o cristal obtido.



**Figura 1** – Cristal bis(L-Treoninato) de Cobre (II) monohidratado.

## **Caracterização do Cristal**

Medidas de absorvância foram realizadas em um espectrofotômetro *SHIMADZU UV/VIS/NIR/UV-3600* no intervalo de comprimento de onda de 400 a 1100 nm, para soluções preparadas com pH alcalino e pH ácido afim de verificar qual melhor região para a nucleação da fase sólida.

Para confirmar a cristalização do material, o material foi medido pela técnica de difração de raios X, onde se pulverizou o cristal em almofariz de ágata com pistilo e colocou-se em um porta-amostra de vidro. Posteriormente, o material foi levado a um Difratorômetro da marca da *PANalytical* modelo *Empyrean*, operando com radiação  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), geometria Bragg-Bretano, monocromador de grafite pirolítico, com câmara de temperatura *Anton-Paar* modelo *TTK 450*. Nesta medida, foi utilizado passo angular de  $0,02^\circ$ , em intervalo angular de  $5-45^\circ$ , e tempo de aquisição de 2 s, perante a uma faixa de temperatura variando de 30 a  $180^\circ\text{C}$ . Com os resultados que foram obtidos nas análises pela técnica de DRX do cristal LTCu, empregou-se o método *Rietveld* com intuito de adquirir os parâmetros estruturais do sistema cristalino.

Com intuito de verificar possíveis alterações nas propriedades vibracionais do cristal semiorgânico sintetizado fora realizada medida *Raman* em um espectrômetro triplo, marca *Jobin-Yvon* modelo *T64000* com detector CCD resfriado a ar. Utilizando laser de estado sólido, com  $\lambda = 514,5 \text{ nm}$ , potência de 80 mW e resolução espectral de  $2 \text{ cm}^{-1}$ . Será verificado ainda, o comportamento do material sob a aplicação de altas pressões e variação na temperatura para a Espectroscopia *Raman*.

Foi verificada a mudança de massa na amostra em função da temperatura através de uma programação controlada por meio da técnica de termogravimetria (TG), e também, analisado a variação de temperatura ( $\Delta T$ ) por meio da análise térmica diferencial (DTA). As medidas de TG e DTA foram realizadas de forma simultânea em um analisador termogravimétrico *Shimadzu DTG-60* em cadinho de  $\alpha$ -alumina aberto, sob atmosfera de nitrogênio ( $100 \text{ mL/min}$ ), numa faixa de 20 a  $750^\circ\text{C}$  e razão de aquecimento  $10^\circ\text{C/min}$ .

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **Estudo do pH da solução precursora do cristal**

A Figura 1 mostra os espectros de absorção óptica para as soluções precursoras do cristal *bis(L-Treoninato)* de Cobre (II) monohidratado em diferentes pHs. Os resultados da avaliação do pH comprovam que soluções básicas favorecem a cristalização do material.

Por meio dos espectros de absorção óptica (Figura 2), verifica-se que tanto a solução no estado zwitterion (pH: 5.8), como as soluções em meio alcalino (pH: 6.8 a 8.8) favorecem a complexação do íon metálico ao aminoácido. Pois, em pHs maiores o grupo carboxílico da L-Treonina se dissocia tornando a molécula um ânion, tal fato favorece a formação do sistema, visto que o íon  $\text{Cu}^{2+}$  é um cátion. O cobre em meio ácido encontra-se ligado a ligantes de campo fraco (OH), por isto sua absorção ocorre em um comprimento de onda maior (720 nm). Diferentemente do que é observado para o meio zwitteriônico e alcalino, em que o íon  $\text{Cu}^{2+}$  se coordena a ligantes de campo forte implicando na absorção em comprimento de ondas menores (620 nm). De acordo com Pawlukojc para a formação de monocristais de L-Treonina complexados a metais de transição, as regiões em que os grupos funcionais do aminoácido se encontram desprotonados favorecem a cristalização do material. Baseado nos espectros de absorção óptica determinou-se o pH: 5.8 para a nucleação da fase sólida em solução aquosa [12,13].

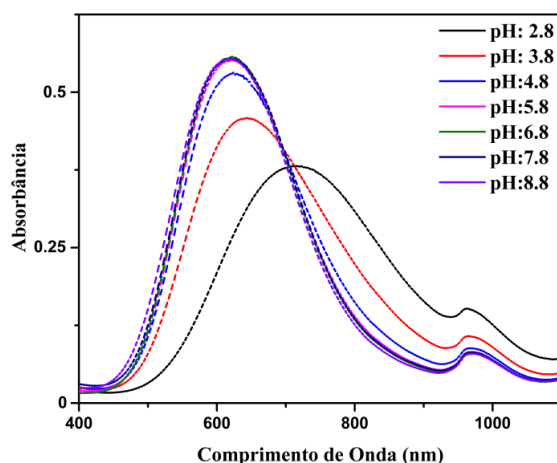
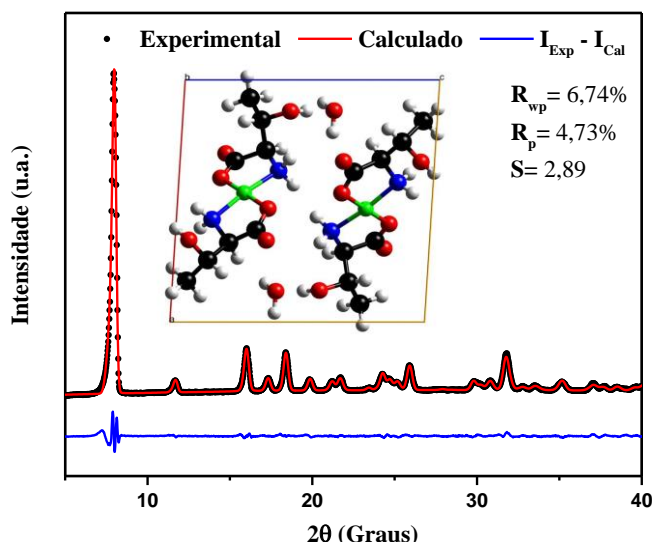


Figura 2 - Espectros de absorção óptica da solução do cristal *bis*(L-Treoninato) de Cobre (II) monohidratado em diferentes pH.

### **Difração de raios X refinado pelo método Rietveld**

A Figura 3 apresenta o padrão do difratograma para o cristal LTCu em temperatura ambiente (30 °C). A partir do difratograma na Figura 3, refinado pelo método de Rietveld verificou que o cristal obtido possui sistema monoclinico com grupo espacial  $P2_1$ , com os seguintes parâmetros de rede:  $a = 11,356(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 9,954(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 11,287(6) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 94,195(1)^\circ$  e  $V = 633,444(4) \text{ \AA}^3$ . Observou-se também que o material cristaliza-se com duas (2) moléculas por célula unitária que se estabilizam por meio de ligações de hidrogênio [14]. Os valores obtidos referentes à qualidade do refinamento:  $R_{wp} = 6,74 \%$ ,  $R_p = 4,73 \%$  e  $S = 2,89$ , estão de acordo com os padrões exigidos na literatura e mostram boa correlação com os dados calculados neste estudo.



**Figura 3** - Difratoograma de raios X refinado pelo método de Rietveld para o cristal bis(L-Treoninato) de Cobre (II) monohidratado.

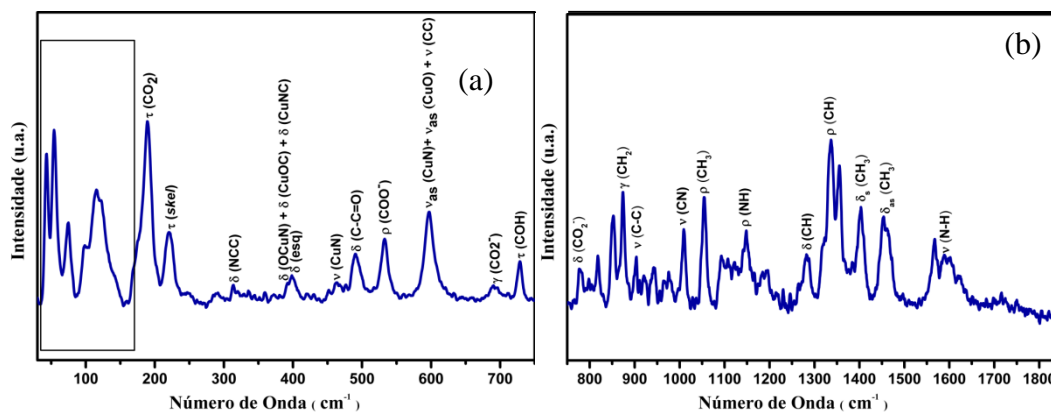
### Espectroscopia Raman a temperatura ambiente

A Figura 4(a) mostra o espectro para o cristal bis(L-Treoninato) de Cobre (II) monohidratado no intervalo espectral de 30 a 750  $\text{cm}^{-1}$ . Usualmente para a cristalografia de aminoácidos se observa no intervalo espectral entre 30 a 200  $\text{cm}^{-1}$  os modos de rede. Isto ocorre devido às bandas que estão localizadas nesta faixa, sendo estas associadas aos modos vibracionais de toda a rede cristalina. Todas as bandas presentes na região inferior a 180  $\text{cm}^{-1}$  foram apontadas como modos da rede, todavia na banda posicionada no número de onda 189  $\text{cm}^{-1}$  localiza-se uma torção do  $\text{CO}_2$ ,  $\tau(\text{CO}_2)$ . Trivialmente, para os cristais de aminoácidos na faixa espectral 180-200  $\text{cm}^{-1}$ , a esta se atribui os modos relacionados à  $\tau(\text{CO}_2)$  [15,16].

As bandas referentes ao íon metálico, são apresentadas em número de onda de 392  $\text{cm}^{-1}$  pela junção de três modos de deformação angular no plano (*scissoring*)  $\delta(\text{OCuN}) + \delta(\text{CuOC}) + \delta(\text{CuNC})$ . Estas atribuições concordam com os dados apontados por Sócrates, 2004, que alega que nas regiões entre 380 a 550  $\text{cm}^{-1}$  são aptas a vibrações para modos de estiramento de Nitrogênio-Metal, e em regiões de 290-420  $\text{cm}^{-1}$ , nestas são particulares aos modos de estiramento para Oxigênio-Metal. Outros modos vibracionais podem ser observados no espectro Raman reportado na Figura 4(a) [17,18].

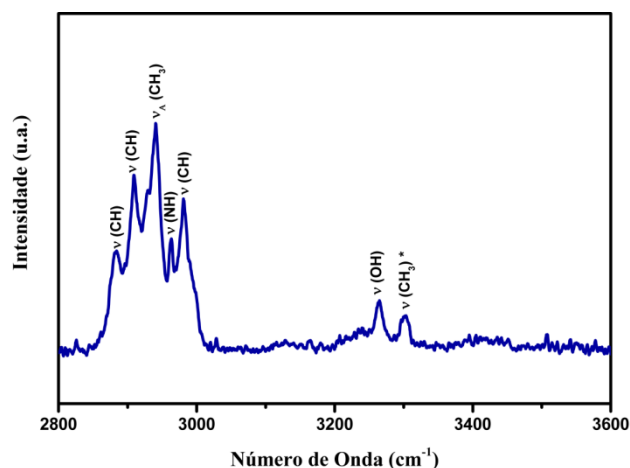
A Figura 4(b) esboça o espectro Raman para o bis(L-Treoninato) de Cobre (II) monohidratado na região espectral de 750 a 1850  $\text{cm}^{-1}$ . Para o espectro de Raman na faixa espectral que compreende o intervalo de 750 a 1850  $\text{cm}^{-1}$ , a banda centrada por volta de 776  $\text{cm}^{-1}$  caracteriza uma vibração de deformação angular no plano para carboxila,  $\delta(\text{CO}_2^-)$ . Próximo a esta frequência ainda, em 852  $\text{cm}^{-1}$ , associado a esta banda tem-se um *twisting* para

a hidroxila,  $\omega(\text{OH})$ . Nota-se para a carboxila um deslocamento de banda quando comparado com os dados reportados na literatura, tal fato evidencia interação forte do aminoácido com o metal [19,20].



**Figura 4** – (a) Espectro Raman a temperatura ambiente na região espectral de 30 a 750  $\text{cm}^{-1}$ . (b) Espectro Raman a temperatura ambiente na região espectral de 750 a 1850  $\text{cm}^{-1}$ .

A Figura 5 apresenta o espectro para o complexo bis(L-Treoninato) de Cobre (II) monohidratado na faixa espectral de 2800 a 3600  $\text{cm}^{-1}$ . Em conformidade com Subhashini *et al.*, 2016, para o número de onda 3264  $\text{cm}^{-1}$ , esta banda faz atribuição para a molécula de OH proveniente da água na estrutura cristalina do material, caracterizando um estiramento,  $\nu(\text{OH})$ . A intensidade baixa para o espalhamento Raman da molécula de água (OH) ocorre devida uma polarizabilidade fraca apresentada pela ligação O-H [21].

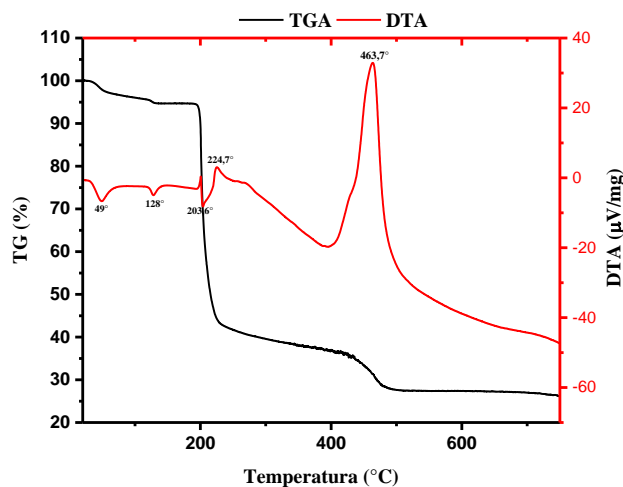


**Figura 5** – Espectro Raman a temperatura ambiente na região espectral de 2800 a 3600  $\text{cm}^{-1}$ .

## Análises Térmicas

A Figura 6 mostra a curva TG-DTA para o cristal. Nota-se a presença de quatro eventos de perda de massa da amostra, o primeiro referente à perda de água de cristalização do material, compreendido entre 20 – 80  $^{\circ}\text{C}$  que corresponde à perda de massa de 3,61%

(0,110 mg). Em 128 °C ocorre o segundo evento, análoga a massa de 1,77% (0,054 mg) da amostra inicial, este decaimento refere-se a perda restante da molécula de água. Os picos presentes na curva DTA em 49 e 128 °C apontam a evaporação das moléculas de água no complexo.



**Figura 6** – Curva TG-DTA para o cristal bis(L-Treoninato) de Cobre (II) monohidratado.

No terceiro evento tem-se a perda de 57,55% (1,752 mg) de massa. Sugere-se que esta maior perda corresponda à decomposição do aminoácido na estrutura cristalina nas temperaturas entre 186 a 305 °C, tal evento é confirmado com o surgimento de um pico exotérmico na curva DTA em 224°C, propondo a decomposição do material. O último evento presente na curva TG compreendido entre 305 a 500 °C corresponde a uma perda de massa de 10,08% (0,307 mg), estando em concordância com a decomposição da amostra em conjunto com o terceiro evento.

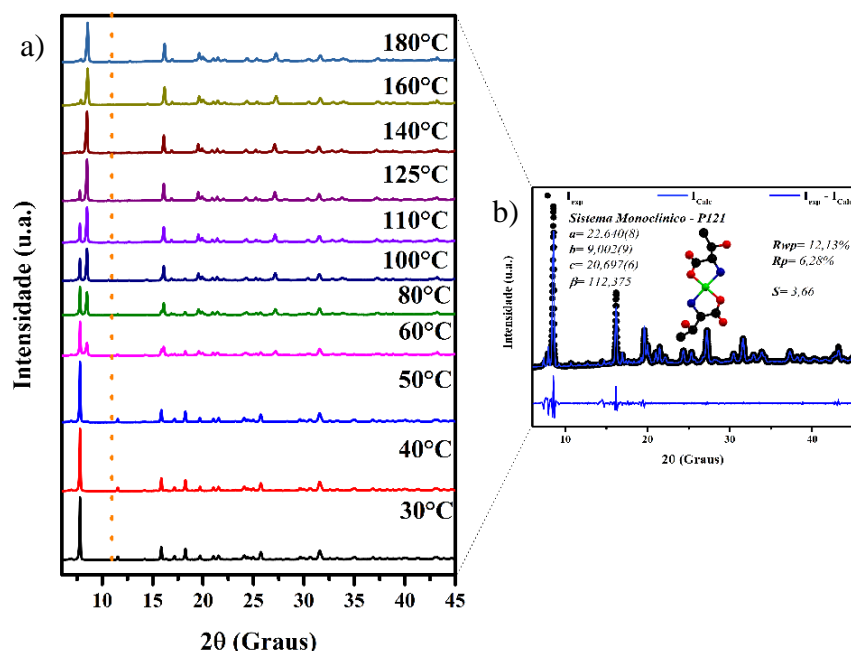
### **Difração de raios X em função da temperatura**

Por meio da curva TG-DTA na Figura 7(a), observa-se que o cristal exibiu perda de água referente à hidratação, ocasionando uma possível transformação de fase para forma anidra do material, este evento, pode ser confirmado por meio da DRX em função da temperatura. A Figura 7(a) apresenta os padrões de DRX em temperaturas distintas. Nota-se que com o aumento da temperatura é observável o aparecimento e o desaparecimento de picos no intervalo analisado ( $7^\circ$ -  $45^\circ$   $2\theta$ ).

Para a variação de temperatura que ocorre entre 60 a 180 °C (referente à evaporação da água) verifica-se o desaparecimento do pico em  $2\theta = 7^\circ$ , bem como o aumento do pico inerente a nova fase do material em  $2\theta = 8^\circ$ . Baseado na Figura 7(a) é notável que para o complexo de cobre a forma anidra demonstra ser mais estável que a hidratada, sendo possível



a determinação estrutural do material perante a nova fase anidra em 180 °C utilizando o método de *Le Bail*, no *software* GSAS com os picos indexados no programa DASH 3.3.6, a Figura 7(b) apresenta o difratograma pertinente a fase anidra. O refinamento dos dados estruturais do material na forma anidra resultou nos seguintes parâmetros de rede da célula unitária  $a = 22,640 (8) \text{ \AA}$ ,  $b = 9,002 (9) \text{ \AA}$ ,  $c = 20,697 (6) \text{ \AA}$  e  $\beta = 112,375^\circ$ , com os ajustes de  $R_{wp} = 12,13\%$  e  $R_p = 6,28\%$ , estes dados apresentam uma boa concordância visual entre as intensidades observadas e calculadas. Confirmando o modelo monoclinico com simetria P121 para à forma anidra do cristal.



**Figura 7** – (a) Difração de raios X em função da temperatura. (b) Determinação da nova fase anidra pelo método *Le Bail*.

## CONCLUSÕES

O cristal bis(L-Treoninato) de cobre (II) monohidratado foi sintetizado pelo método de evaporação lenta do solvente após um período de 30 dias em proporção molar de 2:1 do aminoácido para o metal. O material se cristalizou num sistema monoclinico com grupo espacial  $p2_1$ . As análises térmicas mostraram que o material é estável até por volta de 50 °C sofrendo perda de água posteriormente, o que ocasionou uma possível transformação de fase do cristal por intermédio da desidratação. A transformação de fase foi confirmada pela DRX em função da temperatura, onde foi possível verificar com o aumento da temperatura o surgimento e desaparecimento de picos característicos da nova fase do material. A estrutura da fase anidra do material foi determinada por meio do difratograma a 180 °C pelo método *Le Bail* onde resultou em um sistema monoclinico com grupo espacial  $p121$  para o cristal na

forma anidra.

## AGRADECIMENTOS

Nós autores, agradecemos aos órgãos FAPEMA, CNPQ e CAPES, bem como ao laboratório LDRX e a UFMA, pelo auxílio financeiro e pela contribuição científica.

## REFERÊNCIAS

- [1] Yaghi, O. M., O'keeffe, M., Ockwig, N. W., Chae, H. K., Eddaoudi, M., & Kim, J. *Nature* 423.6941 (2003): 705.
- [2] Franken, E. P., Hill, A. E., Peters, C. W., & Weinreich, G. *Physical Review Letters* 7.4 (1961): 118.
- [3] Scheel, Hans J. *Journal of Crystal Growth* 211.1-4 (2000): 1-12.
- [4] Shen, Yuen-Ron. *New York, Wiley-Interscience, 1984, 575 p.* (1984).
- [5] Halbout, J-M., S. Blit, and Chung Tang. *IEEE Journal of Quantum Electronics* 17.4 (1981): 513-517.
- [6] Misoguti, L., Varela, A. T., Nunes, F. D., Bagnato, V. S., Melo, F. E. A., Mendes Filho, J., & Zilio, S. C. *Optical Materials* 6.3 (1996): 147-152.
- [7] Motta V. T. *Introdução à bioquímica*. Bioquímica. 2 ed. Medbook, p. 1-26, 2011.
- [8] Kaim, Wolfgang, and Jochen Rall. *Angewandte Chemie International Edition in English* 35.1 (1996): 43-60.
- [9] Yang, X., Lu, J., Wang, X. J., & Ching, C. B. "Effect of sodium chloride on the nucleation and polymorphic transformation of glycine." *Journal of Crystal Growth* 310.3 (2008): 604-611.
- [10] Pawlukojć, A., Leciejewicz, J., Tomkinson, J., & Parker, S. F. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 57.12 (2001): 2513-2523.
- [11] Sargentelli, Vagner, Antonio Eduardo Mauro, and Antonio Carlos Massabni. *Química Nova* 19.3 (1996): 290-293.
- [12] Moore, John T. *Chemistry for dummies*. John Wiley & Sons, 2011.
- [13] Lee, J. D., Toma, H. E., Araki, K., & Rocha, R. C. *Química inorgânica não tão concisa*. Edgard Blucher, 1999.
- [14] Amirthalingam, V., and K. V. Muralidharan. *Pramana* 4.2 (1975): 83-94.
- [15] Holanda, R. O., Freire, P. T. C., Silva, J. A. F., Melo, F. E. A., Mendes Filho, J., & Lima Jr, J. A. *Vibrational Spectroscopy* 67 (2013): 1-5.
- [16] Holanda, R. O., Lima Jr, J. A., Freire, P. T. C., Melo, F. E. A., Mendes Filho, J., & Polian, A. *Journal of Molecular Structure* 1092 (2015): 160-165.
- [17] Lozano-Casal, P., D. R. Allan, and S. Parsons. " *Acta Crystallographica Section B: Structural Science* 64.4 (2008): 466-475.
- [18] Dhamelinourt, P., and F. J. Ramirez. *Applied spectroscopy* 47.4 (1993): 446-451.
- [19] Guzzetti, K. A., Brizuela, A. B., Romano, E., & Brandán, S. A. *Journal of Molecular Structure* 1045 (2013): 171-179.
- [20] Kumar, G. Ramesh, et al. *Journal of crystal growth* 275.1-2 (2005): e1947-e1951.
- [21] Ferraro, John R. *Introductory raman spectroscopy*. Elsevier, 2003.