

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE FÍSICA

---

# **Efeitos de altas pressões em compostos moleculares orgânicos \***

María Alexandra Puerto Medina

---

Dissertação realizada sob orientação da professora Dra. Naira Maria Balzaretti e co-orientação do professor Dr. Cláudio Antônio Perottoni, apresentada ao Instituto de Física da UFRGS em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

Porto Alegre

Agosto, 2013

---

\*Trabalho parcialmente financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)

INSTITUTO DE FÍSICA - UFRGS

**Efeitos de altas pressões em compostos moleculares orgânicos<sup>†</sup>**

DATA: 2 de Agosto de 2013

NOME: María Alexandra Puerto Medina

Dissertação aprovada pelos 3 membros da banca examinadora como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Física.

Banca examinadora: \_\_\_\_\_ Presidente

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

---

<sup>†</sup>Trabalho parcialmente financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)

Aos meus pais e irmãos.

# Agradecimentos

Primeiramente a Deus, por ter me permitido estar aqui e conhecer um País tão maravilhoso e traçar meu caminho com as melhores pessoas que pude conhecer.

À professora Naira pela oportunidade oferecida, a confiança, boa disposição, dedicação, ótima orientação e grande acolhida.

Ao professor Cláudio, pela sua ajuda e conselhos.

Aos colegas do LAPMA, pela sua ajuda e boa disposição. Especialmente meus agradecimentos para o Silvio e o Pablo.

À Fernanda Miotto e Jadna Catafesta pelo auxílio na realização dos experimentos de FTIR em altas pressões da 5-Azacitosina na UCS.

Ao CNPq pelo suporte financeiro sem o que tivesse sido impossível estar hoje aqui.

Aos meus amigos, por estarem ao meu lado, sempre apoiando. À Paola, Natalia e Neidy. Ao Yeison e Andres.

À minha bela família, que dia a dia me deu tudo para continuar, conquistar meus objetivos e fazer o melhor da minha vida. Aos meus pais Carlos e Nubia, meus irmãos Vian, Willi, Carlos e Mile. Meus sobrinhos Juli, Cami e Maris. Meu cunhado Omar.

Ao meu querido Gabriel, pelo seu apoio, confiança, compreensão e por fazer minha vida cada dia mais feliz.

María Alexandra Puerto Medina

*Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Agosto 2013*

# Resumo

Nesta dissertação é apresentado um estudo experimental dos modos vibracionais da 5-Azacitosina  $C_3H_4N_4O$  e da parafina tricosano  $C_{23}H_{48}$  em altas pressões e temperatura ambiente. Os compostos foram submetidos à alta pressão com auxílio de uma câmara de bigornas de diamante (DAC), com a qual, foram feitas medidas *in situ* de espectroscopia Raman e de absorção no infravermelho. O deslocamento das principais bandas vibracionais foi acompanhado em pressões de até 13 *GPa* para a 5-Azacitosina e 11 *GPa* para a parafina tricosano. Encontrou-se a dependência com o aumento e com a diminuição da pressão para os modos vibracionais observados e foi calculada a taxa de variação do número de onda com a pressão  $\frac{d\eta}{dP}$  para cada um deles.

Na parafina tricosano foi estudado o favorecimento de confôrmeros *gauche* que levam este composto a um estado de cadeia não estendida devido à desordem conformacional induzida pela pressão. Foram analisadas transições do estado ordenado ao estado de ordem-desordem e deste último ao estado amorfo. A região de estiramento do *C-H* foi base no monitoramento destas transições de fase. Nesta região foi realizada uma comparação da variação do espectro Raman em função da pressão com outro espectro em função da temperatura obtido na literatura. Procurou-se estabelecer uma correlação entre os efeitos da pressão e temperatura, já que estes dois parâmetros modificam a ordem das cadeias de hidrocarboneto.

O comportamento dos espectros vibracionais dos dois compostos investigados, submetidos a altas pressões, indica que as alterações observadas são totalmente reversíveis, mesmo após terem sido submetidos a pressões maiores que 10 *GPa*.

# Abstract

This dissertation presents an experimental study of the vibrational modes of the 5-Azacytosine  $C_3H_4N_4O$  and the tricosane paraffin  $C_{23}H_{48}$  at high pressure and room temperature. These compounds were submitted to high pressure in a diamond anvil cell (DAC) with which we performed *in situ* measurements of Raman and infrared spectroscopy. The shift of the main vibrational bands was accompanied at pressures up to 13 *GPa* for the 5-Azacytosine and 11 *GPa* for the tricosane paraffin. We founded dependence with the pressure variation for the observed modes and calculated the rate of change of wavenumber with the pressure  $\frac{d\eta}{dP}$  for each one of them.

In the tricosane paraffin we studied the favouring of *gauche* conformers of this compound leading to a state of non-extended chain due to conformational disorder induced by pressure. We analyzed the transitions of the crystalline state to the state of order-disorder and this last to the amorphous state. The *C-H* stretching region was the base for monitoring these phase transitions. We performed a comparison of Raman spectrum variation in this region as a function of pressure and another spectrum in function of temperature extracted from literature. We have tried to establish a correlation between the pressure effects and those of the temperature, because these two parameters alter the order of the hydrocarbon chains.

The behavior of the vibrational spectrum of the two investigated compounds, submitted to high pressures, indicates that the observed changes are fully reversible, even after being submitted to pressures higher than 10 *GPa*.

# Sumário

<b>Agradecimentos</b> . . . . .	<b>ii</b>
<b>Sumário</b> . . . . .	<b>v</b>
<b>Lista de Tabelas</b> . . . . .	<b>vii</b>
<b>Lista de Figuras</b> . . . . .	<b>viii</b>
<b>1 Introdução</b> . . . . .	<b>1</b>
<b>2 Revisão Bibliográfica</b> . . . . .	<b>4</b>
2.1 Compostos orgânicos em altas pressões . . . . .	4
2.2 Sistemas moleculares estudados . . . . .	6
2.2.1 5-Azacitosina . . . . .	6
2.2.2 Parafina . . . . .	8
<b>3 Técnicas experimentais</b> . . . . .	<b>17</b>
3.1 Método experimental . . . . .	17
3.1.1 Câmara de bigornas de diamante <i>DAC</i> . . . . .	17
3.1.2 Espectroscopia Raman . . . . .	22
3.1.3 Espectroscopia no Infravermelho . . . . .	23
3.1.4 Amostras . . . . .	24
<b>4 Resultados</b> . . . . .	<b>25</b>
4.1 5-Azacitosina . . . . .	25
4.2 Parafina tricosano . . . . .	35
4.2.1 Relação entre a temperatura e pressão na parafina . . . . .	58
<b>5 Conclusões</b> . . . . .	<b>60</b>
<b>Apêndice A Modos vibracionais em sistemas moleculares</b> . . . . .	<b>63</b>
A.1 Origem do espectro molecular . . . . .	63

A.2 Movimento molecular . . . . .	65
A.3 Vibrações no infravermelho . . . . .	67
A.4 Vibrações Raman . . . . .	69
A.5 Simetria: Vibrações ativas em Raman e Infravermelho . . . . .	73
A.6 Ressonância de Fermi . . . . .	76
<b>Referências Bibliográficas . . . . .</b>	<b>78</b>

# Lista de Tabelas

4.1	Coeficiente de pressão para a banda Raman da 5-Azacitosina que foi acompanhada durante o aumento e a diminuição da pressão. . . . .	28
4.2	Bandas de absorção do IV e seus deslocamentos com a pressão . . . . .	33
4.3	Dependência do deslocamento Raman com a pressão. . . . .	51

# Lista de Figuras

2.1	Estrutura da 5-Azacitosina e citosina. . . . .	7
2.2	Estrutura do metano $CH_4$ , o alcano mais simples. . . . .	9
2.3	Isômeros do $C_4H_{10}$ . (a) n-butano. (b)isobutano . . . . .	10
2.4	Conformações do etano: eclipsada e alternada. . . . .	11
2.5	a) Definição do ângulo diheral. O círculo indica o eixo da ligação central $CC$ que é perpendicular à página. b) Diagrama de energia potencial para o butano como função do ângulo dihedral . . . . .	12
2.6	Estrutura dos isômeros <i>trans</i> e <i>gauche</i> do butano. . . . .	12
2.7	Conformações do pentano normal: ( <i>tt</i> ) <i>trans-trans</i> ( $180^0, 180^0$ ); ( <i>tg</i> ) <i>trans-gauche</i> ( $64^0, 176^0$ ); ( $g^+g^+$ ) <i>gauche(+)-gauche(+)</i> ( $58^0, -58^0$ ); ( $g^+g^-$ ) <i>gauche(+)-gauche(-)</i> ( $60^0, -95^0$ ). 14	14
3.1	Esquema ilustrativo do princípio de funcionamento da DAC. . . . .	18
3.2	Desenho transversal da DAC tipo Piermarini-Block. . . . .	19
3.3	Dependência da pressão em função do comprimento de onda (Å) e do número de onda ( $cm^{-1}$ ) para a linha de fluorescência $R_1$ do rubi. Os valores de pressão são baseados na equação de estado para o $NaCl$ de Decker. . . . .	20
3.4	Evolução do dubleto de fluorescência do rubi ( $R_2, R_1$ da esquerda para a direita) com a pressão. . . . .	21
3.5	Equipamento de espectroscopia Raman montado no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados do IF/UFRGS. . . . .	23
4.1	Espectro Raman para a 5-Azacitosina virgem. . . . .	26
4.2	Espectro Raman da 5-Azacitosina em função da pressão a) aumentado a pressão, b) diminuindo a pressão. . . . .	27
4.3	Deslocamento do pico P1 durante o aumento e a diminuição da pressão. . . . .	28
4.4	Variação da largura à meia altura para a banda P1 em função da pressão. (a) Aumentando a pressão. (d) Diminuindo a pressão. . . . .	29
4.5	Espectro Raman da 5-Azacitosina virgem e <i>ex-situ</i> , após processamento até $\sim 13$ $GPa$ . . . . .	29
4.6	Espectro de absorção no infravermelho para a 5-Azacitosina. . . . .	30

4.7	Figura simples . . . . .	31
4.8	Variação com a pressão para bandas selecionadas da 5-Azacitosina . . . . .	32
4.9	Espectro de absorção no infravermelho para a 5-Azacitosina <i>ex-situ</i> ( $\sim 10$ GPa). . . . .	35
4.10	Medidas de difração de raios-X e calorimetriadiferencial de varredura. . . . .	36
4.11	Espectro Raman da parafina tricosano no intervalo de $800-1650\text{ cm}^{-1}$ . . . . .	37
4.12	Espectro Raman da parafina tricosano no intervalo de $2600-3200\text{ cm}^{-1}$ . . . . .	38
4.13	Espectro Raman da parafina tricosano em função da pressão no intervalo de $800-1250\text{ cm}^{-1}$ com o aumento e diminuição da pressão. . . . .	39
4.14	Espectro Raman da parafina tricosano em função da pressão no intervalo de $2600-3200\text{ cm}^{-1}$ com o aumento e diminuição da pressão. . . . .	40
4.15	Espectro Raman da parafina tricosano <i>ex-situ</i> num intervalo de $(800 - 1200\text{ cm}^{-1})$ até $8,4\text{ GPa}$ . . . . .	41
4.16	Espectro Raman da parafina tricosano <i>ex-situ</i> num intervalo de $(2600 - 3200\text{ cm}^{-1})$ até $8,4\text{ GPa}$ . . . . .	42
4.17	Espectro Raman da Parafina <i>in situ</i> na DAC no intervalo de $750-1250\text{ cm}^{-1}$ . (a) Aumentando a pressão. (b) Diminuindo a pressão. . . . .	43
4.18	Espectro Raman da Parafina <i>in situ</i> na DAC no intervalo de $2600-3200\text{ cm}^{-1}$ . (a) Aumentando a pressão. (b) Diminuindo a pressão. . . . .	45
4.19	Espectro Raman da parafina em função da temperatura no intervalo de A) $3100-2600\text{ cm}^{-1}$ e B) $1500-800\text{ cm}^{-1}$ . . . . .	47
4.20	$S_{lateral}$ para a parafina em função da pressão. . . . .	49
4.21	Dependência do deslocamento Raman aumentando e diminuindo a pressão. . . . .	50
4.22	Espectro Infravermelho da parafina tricosano no intervalo de $500-4000\text{ cm}^{-1}$ . . . . .	52
4.23	Espectro de absorção no infravermelho da parafina para diferentes pressões no intervalo de $1600-400\text{ cm}^{-1}$ . (a) Aumentando a pressão. (b) Diminuindo a pressão. . . . .	53
4.24	Espectro de absorção no infravermelho da parafina para diferentes pressões no intervalo de $3200-2800\text{ cm}^{-1}$ . (a) Aumentando a pressão. (b) Diminuindo a pressão. . . . .	54
4.25	Deslocamento das bandas de absorção no infravermelho para a parafina tricosano em função da pressão aplicada. . . . .	55
4.26	Diagrama de difração de raios-X da parafina tricosano $C_{23}H_{48}$ após de processamento de $7,7\text{ GPa}$ . . . . .	57
4.27	Variação do parâmetro $S_{Lateral}$ . (a) Em função da pressão. (b) em função da temperatura. . . . .	58
4.28	Representação das transições de fase da parafina quando tem-se variação da pressão ou temperatura. . . . .	59
A.1	Níveis de energia para uma molécula diatômica. (Os espaços de níveis eletrônicos são maiores, e aqueles dos níveis rotacionais são menores, que aqueles mostrados na figura). . . . .	64

A.2	Modos normais de vibração da molécula $CO_2$ . . . . .	65
A.3	Modos normais de vibração para a) HCl e b) benzeno. O deslocamento em função do tempo é senoidal. . . . .	66
A.4	O campo elétrico oscilante gera oscilações. Forças são dirigidas opostamente sobre as cargas positivas e negativas do dipolo molecular. O espaçamento entre as cargas oscila com a mesma frequência que o campo incidente. . . . .	68
A.5	Momento dipolar induzido de um sistema homonuclear proveniente do campo elétrico oscilante da radiação incidente. . . . .	71
A.6	Espalhamento Rayleigh e Raman Stokes e anti-Stokes. . . . .	72
A.7	Centro de simetria para o $H_2$ , $CO_2$ e o benzeno. As vibrações Raman ativas de estiramento simétrico são simétricas em relação ao centro de simetria. Algumas vibrações infravermelho ativas de estiramento simétrico também são mostradas. . .	74
A.8	Três moléculas diferentes, nitrato, sulfato e 1,2,3 benzeno trissubstituído. Estas moléculas não tem um centro de simetria. As vibrações de estiramento em fase das três são Raman ativas, mas infravermelho inativas. . . . .	75
A.9	Diagrama ilustrativo da ressonância de Fermi. O espectro vibracional idealizado para vibrações de estiramento e curvatura são mostrados antes a) e depois da ressonância de Fermi b). Na esquerda do espectro idealizado está o diagrama de nível de energia. . . . .	77

# Capítulo 1

## Introdução

A utilização da pressão como parâmetro termodinâmico de controle na síntese de materiais e no estudo do equilíbrio de fases apresenta algumas vantagens muito interessantes. Ao contrário da temperatura, a variação de pressão provoca mudanças na energia livre do sistema sem alterar significativamente a cinética do processo que se está estudando. Dependendo do tipo de transição de fase a que o material se submete, a simples inversão da estabilidade relativa de duas fases não é suficiente para provocar a transição, de modo que o aspecto cinético não pode ser desprezado. Assim, a aplicação de altas pressões permite alterar a estabilidade relativa entre as diferentes fases de um material, deixando a temperatura como parâmetro auxiliar de controle da cinética do processo de transição.

Dentre as variáveis físicas, a pressão é uma das que apresenta o maior intervalo, cobrindo cerca de 60 ordens de magnitude [1]. Em condições extremas de pressão, as propriedades exibidas pelos materiais podem ser completamente diferentes das observadas à pressão ambiente, uma vez que a variação energética provocada pela compressão da matéria, dentro dos limites das técnicas atualmente disponíveis, é da mesma ordem de grandeza da energia de ligação química. Em geral, a aplicação de altas pressões permite modificações da energia livre dos materiais muito superiores às obtidas pela simples variação da temperatura [2].

A espectroscopia vibracional em altas pressões é uma ferramenta útil para analisar interações moleculares em sólidos cristalinos e amorfos [3]. Informações detalhadas de propriedades

como configuração, conformação e composição química podem ser obtidas através da espectroscopia Raman e infravermelho. Existem outras técnicas para medir as propriedades dos materiais como a equação de estado (relações entre  $p, T, V$ ) que estão relacionadas ao nível macroscópico. Ambos estudos são importantes e complementares. Por exemplo, uma variação ao nível molecular, como mudanças conformacionais ou transições de fase que alteram a estrutura, apresentam efeitos visíveis nas propriedades macroscópicas. O estudo do comportamento de diferentes materiais sob altas pressões é de importante interesse científico. A maioria dos elementos da tabela periódica já foram estudados em alta pressão [4]. Além das transições entre as fases sólido, líquido e gás, muitos materiais exibem transições de fase sólido-sólido onde o arranjo de átomos no cristal varia quando a pressão ou temperatura cruzam a linha de estabilidade no diagrama de fases pressão-temperatura.

A aplicação de pressão em sistemas moleculares que são mantidos unidos por interações de van der Waals modifica o equilíbrio das forças intra e intermoleculares provocando mudanças nas distâncias entre as moléculas. Por exemplo, para alcanos lineares como o  $n$ -pentano,  $n$ -hexano,  $n$ -heptano e  $n$ -octano a aplicação de pressão perturba a distribuição de conformações moleculares na fase líquida, já que eles têm muitos graus de liberdade intramoleculares [5, 6, 7, 8]. Então, com a aplicação de pressão nestes alcanos, tem-se um incremento na população de confôrmeros com ligações gauche.

O estudo de cadeias alquila é muito importante para compreender a variedade de fenômenos em biologia e na ciência dos polímeros, como por exemplo o comportamento de fases de conjuntos de cadeias de hidrocarbonetos de lípidos altamente ordenados e a morfologia e o crescimento cristalino de polímeros [9, 10]. A transferência de um grupo alquila de uma molécula para outra por exemplo, é utilizada em quimioterapia para danificar o DNA das células cancerosas [11].

Nesse contexto, na presente dissertação foram investigados os sistemas 5-Azacitosina - ( $C_3H_4N_4O$ ) e a parafina tricosano ( $C_{23}H_{48}$ ) submetidos a altas pressões. Espectroscopia Raman e infravermelho foram utilizadas para acompanhar a evolução dos modos vibracionais durante o aumento e a diminuição da pressão. A 5-Azacitosina por um lado, consiste num sistema cíclico contendo  $C, H, N$  e  $O$ . Já a parafina é constituída de cadeias lineares simples de  $C$  e  $H$ . O principal objetivo deste trabalho foi investigar o efeito da conformação inicial do sistema molecular na evolução dos modos vibracionais em altas pressões.

A apresentação e a análise dos resultados obtidos neste trabalho estão dispostos da seguinte maneira: No capítulo 2 serão descritos os sistemas moleculares, inicialmente fazendo um esboço de alguns compostos orgânicos sob altas pressões já investigados na literatura, depois uma descrição dos sistemas moleculares estudados neste trabalho, incluindo uma revisão bibliográfica e uma análise da sua estrutura, características e aplicações. No capítulo 3, será descrito o método experimental implementado nesta dissertação junto com a descrição da câmara de bigornas de diamante *DAC* e as espectroscopias Raman e infravermelho. No capítulo 4 serão descritos os resultados obtidos do estudo do efeito da pressão nos modos vibracionais da 5-Azacitosina e a parafina tricosano. Finalmente, no último capítulo, serão revistas as conclusões gerais obtidas no decorrer deste trabalho e sucintamente discutidas em seu conjunto. No Apêndice A é apresentada uma revisão dos modos vibracionais em sistemas moleculares, estudando principalmente a origem do espectro e movimento molecular, as vibrações infravermelho e Raman ativas e a sua simetria, bem como uma descrição de ressonância de Fermi.

## Capítulo 2

# Revisão Bibliográfica

Neste capítulo é feita uma revisão bibliográfica dos estudos realizados em alguns compostos orgânicos em altas pressões e, na continuação, é feita uma descrição dos compostos estudados neste trabalho: a 5-Azacitosina e a parafina, incluindo sua estrutura, características e estudos encontrados na literatura para a sua caracterização.

### 2.1 Compostos orgânicos em altas pressões

Compostos orgânicos tem sido amplamente estudados usando espectroscopia vibracional. Exemplos claros são hidrocarbonetos alifáticos como os alcanos, hidrocarbonetos aromáticos como o benzeno, compostos heterocíclicos e organometálicos e uma infinidade de polímeros [12].

Por exemplo, a estrutura das proteínas e a sua dinâmica em altas pressões foi estudada por Keremans e Sneller [13]. Eles discutiram o efeito da pressão na estrutura e dinâmica de proteínas através da estabilidade do diagrama de fases de pressão e temperatura. Eles obtiveram informação da estrutura da proteína através das vibrações do grupo amida. A banda vibracional mais característica é a amida I, procedente do estiramento de  $C=O$ , com o aumento da pressão, tem-se uma diminuição da frequência, o qual foi justificado pelo fortalecimento da ligação de hidrogênio que diminui a densidade eletrônica da ligação  $C=O$ .

Estudos sobre o efeito de altas pressões nos modos vibracionais da sacarose sob 14 *GPa* foram feitos por Ribeiro et al [14]. Foi observado que os modos associados às vibrações do *CH*, *CO* e *CC* tem um deslocamento para altas frequências induzidos por altas pressões, enquanto que a banda associada ao estiramento do *OH* tem um deslocamento para baixas frequências devido à formação de uma ligação de hidrogênio intermolecular induzida pela pressão. A sacarose tem uma estrutura cristalina estável pois o comportamento de todos seus modos vibracionais é completamente reversível após alívio da pressão máxima estudada em temperatura ambiente.

Sob alta pressão (5 *GPa*) e altas temperaturas (perto de 300 °C) dinitrilos como a malononitrila e a succinonitrila foram polimerizados por Kimihiko et al. [15] dando uma cadeia longa *CN* de polímeros conjugados com a estrutura principal  $(-C = N-)_n$  e mostrando que a alta pressão é, junto com altas temperaturas necessária para a polimerização.

A hexametilenotetramina foi estudada em altas pressões através de espectroscopia Raman até 20*GPa* por Rao et al. [16]. A evolução do seu espectro Raman com o aumento da pressão mostra que o sistema tem duas transições de fase perto de 1,4 *GPa* e 12,5 *GPa*. O alargamento e a diminuição em intensidade dos modos internos próximos a 15 *GPa* indica que o sistema poderia estar em desordem acima desta pressão.

As propriedades vibracionais do polietileno cristalino foram investigadas até 50 *GPa* ao longo de diferentes isotermas por espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier e Raman e a 0K por cálculos com a Teoria do Funcional da Densidade. Fontana e colaboradores encontraram que o polietileno é quimicamente estável sob estas condições de pressão extremas, já que as propriedades que caracterizam este composto em condições ambiente são recuperadas depois da descompressão [17].

A absorção no infravermelho com transformada de Fourier do polimetilmetacrilato (PMMA) foi estudada em altas pressões ( $\sim 8$  *GPa*). As frequências dos modos de absorção no infravermelho foram medidas em função da pressão para determinar os parâmetros de Gruneisen e avaliar

a importância de anarmonicidades. Os modos vibracionais foram analisados usando modelos que incluem parâmetros de Gruneisen dependentes e independentes do volume, e ambos modelos foram comparados [18].

Pode-se apreciar, então, as múltiplas mudanças que pode ter um composto orgânico num processo de compressão e como a estrutura deste (por exemplo se é uma cadeia ou um anel), influi no comportamento da estrutura com a pressão. Por exemplo, a molécula da sacarose tem dois anéis de cinco e seis átomos que faz com que as ligações químicas deste composto sejam estáveis ante mudanças de pressão e, assim, volte à sua estrutura original depois da descompressão. No entanto, compostos como a malononitrila e a succinonitrila, polimerizam com o aumento da pressão sendo irreversível a mudança com este parâmetro. Já para cadeias como o polietileno, observou-se absoluta reversibilidade num processo de compressão- descompressão.

Por esta razão é importante analisar as diferenças que podem apresentar compostos orgânicos cuja estrutura seja cíclica ou linear sob altas pressões. Nesta dissertação vamos estudar os compostos 5-Azacitosina e a parafina tricosano que têm uma estrutura cíclica e linear respectivamente.

## **2.2 Sistemas moleculares estudados**

À continuação faremos uma descrição dos compostos orgânicos objetos de estudo deste trabalho, analisando suas principais características e aplicações e fazendo referência aos estudos já feitos para a caracterização deles.

### **2.2.1 5-Azacitosina**

Os organismos vivos contêm um conjunto de instruções que especificam cada passo necessário para que possam construir e se replicar por si mesmos. Esta informação é armazenada no ácido desoxirribonucléico, DNA. Estruturas tridimensionais e a dinâmica dos ácidos nucleicos são fortemente influenciadas pelas interações que envolvem bases de ácidos nucleicos aromáticos. Tem-se

dois tipos de interações básicas das bases do DNA: complexos planares (ligações H), que detêm em conjunto as fitas de DNA, e as interações verticais (empilhamento). Embora as interações de empilhamento são menos estudadas que as interações por ligações de H, elas são igualmente importantes para a estrutura e funcionamento do DNA.

A 5-Azacitosina ( $C_3H_4N_4O$ ) é um composto heterocíclico que é um anel do qual faz parte o nitrogênio além do carbono. Este é um análogo da citosina, onde o anel de pirimidina é substituído com o anel 1,3,5-triazina (ver figura 2.1).

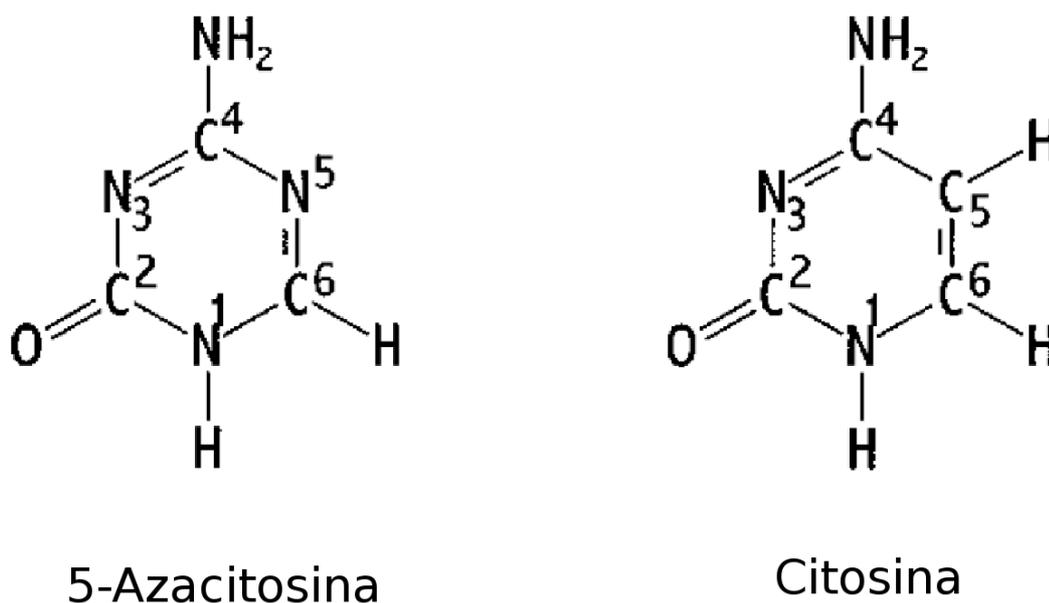


Figura 2.1: Estrutura da 5-Azacytosina e citosina [19].

As linhas retas denotam ligações sigma que vinculam o átomo de carbono com o nitrogênio. Como composto aromático, os elétrons de ligação dupla na 5-Azacytosina podem circular de uma ligação a outra, seja ligação dupla ou simples, conferindo para a molécula uma maior estabilidade que a conferida se ditos elétrons permanecessem fixos na ligação dupla.

Diferentemente da citosina, a 5-Azacytosina não foi detectada em DNA natural ou nos ácidos nucleicos RNA. No entanto, ela pode ser incorporada no DNA ou RNA pela citosina e a sua capacidade de emparelhamento à guanina foi estudada teoricamente [20].

A 5-Azacitosina tem importância biológica devido a que possui efeitos cancerostáticos. Foi desenvolvida como agente antitumoral e tem sido útil para o tratamento de leucemia infantil e de adulto [21, 22]. Várias pesquisas indicam que a 5-Azacitosina possui atividade mutagênica [23, 24].

Vários estudos mostram a 5-Azacitosina como um inibidor das metiltransferases\* da citosina [25, 26]. Inibidores de metiltransferases de DNA são candidatos a medicamentos potenciais para restabelecer funções celulares críticas que são anormalmente silenciadas em células tumorais pela metilação do DNA [27]. A 5-Azacitosina foi realmente incorporada no DNA no lugar da citosina; cerca de 50 % da citosina foi substituída pela 5-Azacitosina. Após a sua incorporação no DNA, a 5-azacitosina bloqueou a metiltransferases da 5-citosina e inibiu a metilação do DNA [21, 28]. Estudos recentes mostram que o tratamento dos fungos *Aspergillus parasitus* com 5-Azacitosina inibe a ação deles na produção de aflaxinas, que são substâncias tóxicas causadoras de câncer em humanos e outros animais [29].

Estudos teóricos e experimentais do espectro de absorção no ultravioleta da 5-Azacitosina tem sido realizados [30]. Também foi feito um estudo ab-initio post-Hartree-Fock do espectro vibracional infravermelho em dois dos mais estáveis tautômeros da 5-Azacitosina e citosina [19]. No entanto, ainda não foram reportados dados experimentais dos espectros infravermelho e Raman da 5-Azacitosina. Assim, é muito interessante e importante estudar e fazer uma comparação das distintas propriedades que possui este composto. Neste trabalho analisamos o efeito de altas pressões nos modos vibracionais desta molécula através de espectroscopia Raman e infravermelho.

### 2.2.2 Parafina

Os hidrocarbonetos parafínicos ou parafinas são cadeias lineares ou ramificações saturadas de compostos orgânicos. As parafinas estão presentes em grande quantidade na natureza, mas também podem ser produzidas sinteticamente e ser formadas como subprodutos em processamentos de algumas substâncias naturais. As parafinas de baixo peso molecular são encontradas em gás natural e as parafinas de médio e alto peso molecular em petróleo e a ozocerita<sup>†</sup>. Em escala industrial a

---

\*As metiltransferases são enzimas responsáveis pela produção de padrões de metilação no DNA.

<sup>†</sup>A ozocerita é uma cera mineral derivada do petróleo. É uma mistura natural de alcanos. Alguns deles contendo azoto, oxigênio e compostos de enxofre.

parafina pode ser fabricada do carvão pela síntese Fischer-Tropsch [31].

A parafina é composta de uma mistura de alcanos saturados de alto peso molecular. Para entender sua estrutura e diferentes conformações, vamos considerar os alcanos mais simples para ter uma noção das variações que ela pode apresentar.

Os alcanos são hidrocarbonetos alifáticos saturados (os átomos de carbono estão em estruturas de cadeias utilizando apenas ligações simples) de fórmula geral  $C_nH_{2n+2}$ . A estrutura de cadeia em que estes se apresentam podem ser lineares ou ramificadas. Todas as ligações dos átomos de carbono são idênticas e os ângulos de ligação são aproximadamente de 109 graus. Deste modo, cada átomo de carbono está no centro de uma estrutura tetraédrica, com qualquer um dos átomos de carbono ou de hidrogênio nos vértices do tetraedro. Todas as ligações entre os átomos de carbono, ou entre um átomo de carbono e o hidrogênio, são ligações sigma (formadas pela sobreposição de orbitais híbridos do tipo  $sp^3$  dos átomos de carbono em ligações  $CC$  e por orbitais  $sp^3$  com os orbitais  $s$  do hidrogênio em ligações  $CH$ ). A figura 2.2 apresenta a estrutura tetraédrica do metano ( $CH_4$ ).

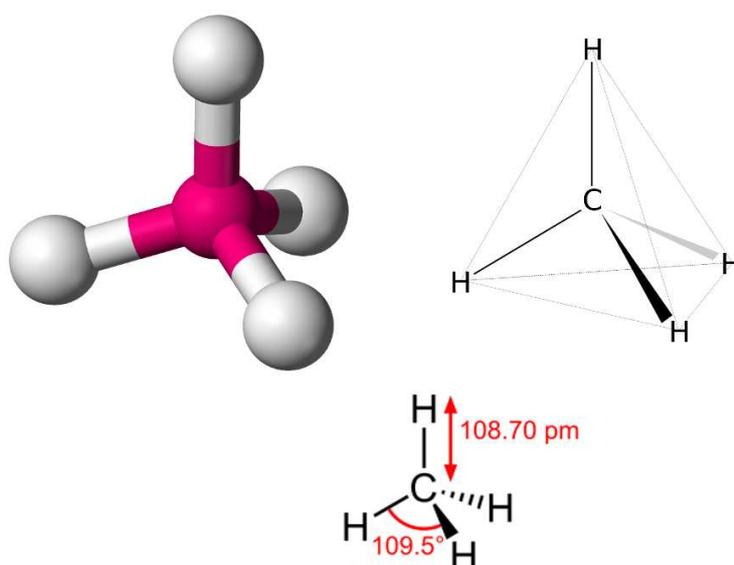


Figura 2.2: Estrutura do metano  $CH_4$ , o alcano mais simples.

Alcanos com mais de três átomos de carbono podem estar dispostos de várias maneiras, formando diferentes isômeros. O número de isômeros cresce com o número de carbonos presentes na estrutura do alcano, por exemplo, para alcanos com 1 a 12 átomos de carbonos, o número de isômeros é igual a 1, 1, 1, 2, 3, 5, 9, 18, 35, 75, 159, e 355, respectivamente.

A figura 2.3 apresenta dois isômeros do butano  $C_4H_{10}$ .

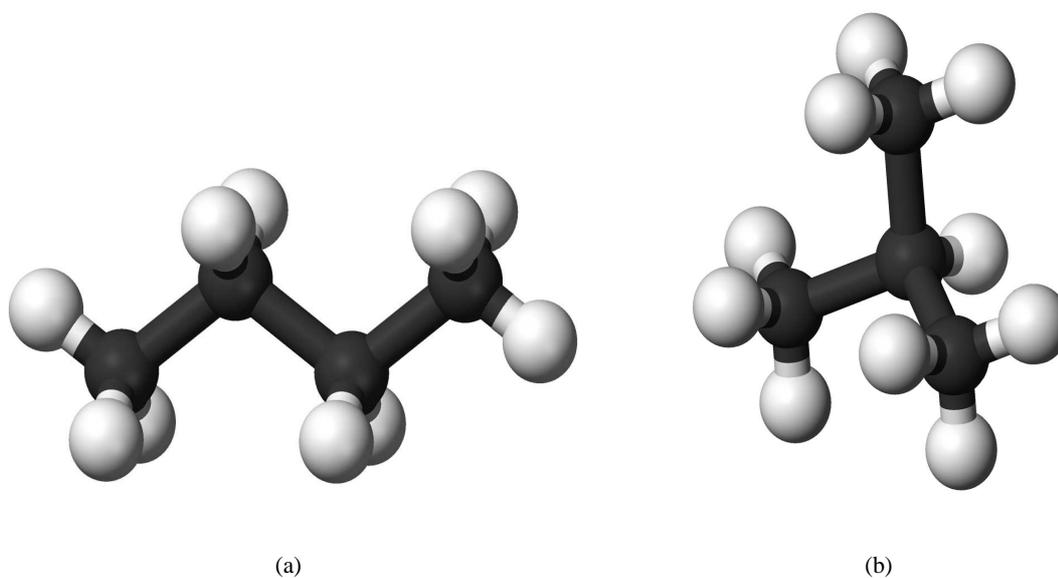


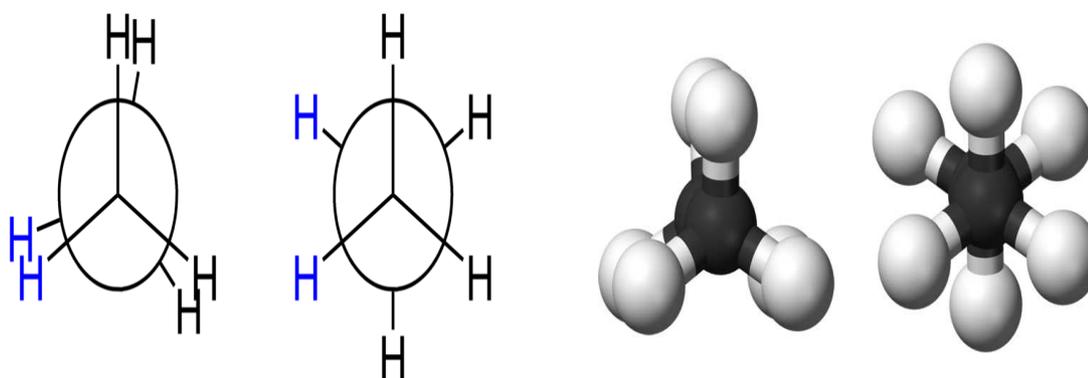
Figura 2.3: Isômeros do  $C_4H_{10}$ . (a) n-butano. (b) isobutano

Estes isômeros surgem pela possibilidade de ramificação nas cadeias de carbono. Em 2.3(a), os átomos de carbono se encontram numa "cadeia linear", enquanto que em 2.3(b) a cadeia é ramificada.

A fórmula estrutural e os ângulos de ligação não são suficientes para completar a descrição da geometria de uma molécula. Existe um grau de liberdade adicional para cada carbono devido a um ângulo de torção entre eles e os átomos em cada extremidade da ligação. O arranjo espacial que é descrito pelos ângulos de torção da molécula é conhecido como a sua conformação. Os confômeros caracterizam-se por se interconverter, ou seja, modificar a sua orientação espacial convertendo-se em outro isômero da mesma molécula em temperatura ambiente por rotação em torno de ligações simples [32].

Os conformêmeros nos alcanos surgem da rotação de ligações sigma  $CC$  hibridizadas. O etano ( $C_2H_6$ ) é o caso mais simples para estudar a conformação de alcanos. Este composto existe com um número de conformações com relação à rotação em torno da ligação  $CC$ .

Para o etano, os átomos de hidrogênio tanto no átomo de carbono anterior como no átomo de carbono posterior têm um ângulo de  $120^\circ$  graus entre eles, resultante da projeção da base do tetraedro numa superfície plana. No entanto, o ângulo de torsão entre um átomo de hidrogênio dado do carbono anterior e um átomo de hidrogênio dado do carbono posterior pode variar livremente entre  $0^\circ$  e  $360^\circ$ . Isto é uma consequência da rotação livre ao redor da ligação  $CC$ . Apesar desta aparente liberdade, existem somente duas conformações importantes: a conformação eclipsada e a conformação alternada. As duas conformações, também conhecidas como rotâmeros, diferem em energia: a conformação alternada é a de menor energia ( $12,6 kJ/mol$ ) e, portanto, mais estável em comparação com a eclipsada (Figura 2.4).



(a) Projeções de Newman <sup>§</sup>Ao ver ao longo da ligação  $CC$  se terá a denominada projeção de Newman.

(b) Modelo 3D

Figura 2.4: Conformações do etano: eclipsada e alternada.

Para uma molécula de butano ( $C_4H_{10}$ ) a energia potencial é uma função do ângulo dihedral entre a primeira e a terceira ligação  $CC$ . A energia potencial tem um mínimo global perto de  $180^\circ$  e dois mínimos locais perto de  $\pm 60^\circ$ . As moléculas serão encontradas numa destas configurações de mínima energia (ver figura 2.5).

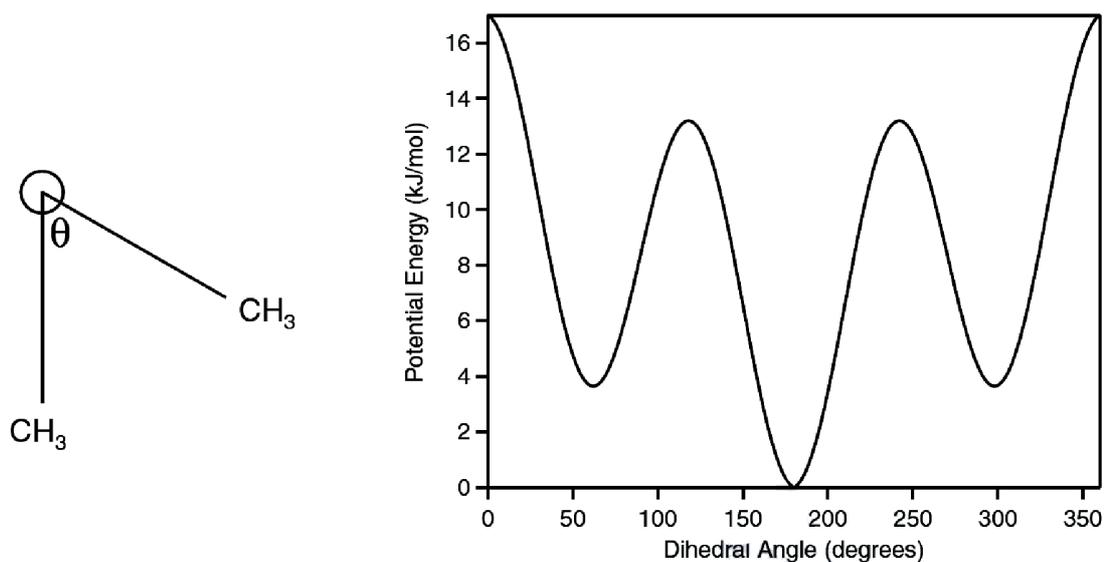


Figura 2.5: a) Definição do ângulo diheral. O círculo indica o eixo da ligação central  $CC$  que é perpendicular à página. b) Diagrama de energia potencial para o butano como função do ângulo diheral [33].

O valor em  $180^{\circ}$  é uma conformação denominada conformação *trans*. As conformações em  $\pm 60^{\circ}$  são conhecidas como conformações *gauche*. Estruturas tridimensionais das duas conformações para o butano são apresentadas na figura 2.6

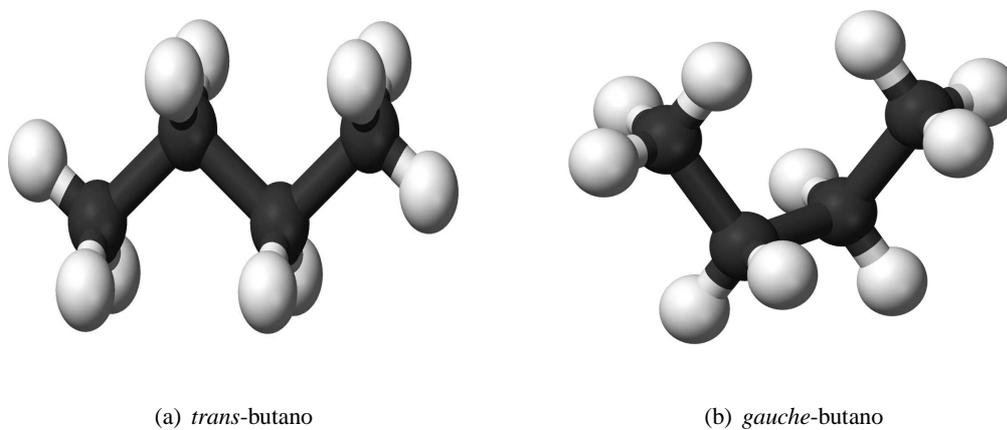


Figura 2.6: Estrutura dos isômeros *trans* e *gauche* do butano.

No caso do *n*-pentano o confôrmero com dois ângulos de torção de  $180^0$  é considerado como *trans-trans* ou *tt* e o confôrmero com um ângulo de  $180^0$  e outro de aproximadamente  $60^0$  como um *gauche-trans* ou *tg*. Para uma conformação *gauche* por molécula, não há diferença entre  $+60^0$  e  $-60^0$ . A conformação para o *n*-pentano com dois ângulos de aproximadamente  $60^0$  e do mesmo sinal é denominado *gauche(+)-gauche(+)* ou  $g^+g^+$ , e os confôrmeros com dois ângulos de aproximadamente  $60^0$  e de diferentes sinais *gauche(+)-gauche(-)* ou  $g^+g^-$  [34]. A figura 2.7 apresenta as conformações *tt*, *tg*,  $g^+g^+$  e  $g^+g^-$ .

Para alcanos maiores como a parafina, tem-se uma maior complexidade, porém é baseado nos mesmos princípios com a conformação antiperiplanar (*trans*) sendo mais favorecida ao redor de cada ligação *CC*.

Por esta razão os alcanos costumam apresentar uma disposição em zigzag nos diagramas e modelos. Na parafina, as suas regiões cristalinas tendem a adotar uma configuração planar total *trans*. A estrutura real sempre vai ser de alguma forma diferente das formas idealizadas, devido às diferenças em energia entre as conformações serem pequenas comparadas com a energia térmica das moléculas.

O número de carbonos numa cadeia de *n*-alcanos influencia nas propriedades que ela tem. Por exemplo, os pontos de fusão e ebulição aumentam geralmente com o peso molecular e com o comprimento da cadeia carbônica principal. Em condições normais, do  $CH_4$  até  $C_4H_{10}$  os alcanos são gasosos; do  $C_5H_{12}$  até  $C_{17}H_{36}$  são líquidos; e depois de  $C_{18}H_{38}$  são sólidos (com o que teríamos varios tipos de parafina a partir deste comprimento).

As moléculas de alcanos interagem entre si por forças de van der Waals. Estas forças tornam-se mais importantes à medida que o tamanho das moléculas aumenta. Um alcano de cadeia linear terá um maior ponto de ebulição que um alcano de cadeia ramificada, devido à maior área da superfície de contato, com o que há forças de van der Waals mais intensas entre moléculas adjacentes [35].

As moléculas de uma cadeia de *n*-alcanos estão arranjadas em camadas nas quais os eixos da cadeia molecular são paralelos uns aos outros. Para *n*-alcanos pares, encontram-se duas modificações, a triclinica de número de átomos de carbono  $n \leq 26$  e monoclinica com  $n > 26$ . A inclinação

das moléculas é com relação à normal da superfície da camada. Para  $n$ -alcanos ímpares, a estrutura é ortorrômbica e os eixos da cadeia são perpendiculares à superfície da camada.

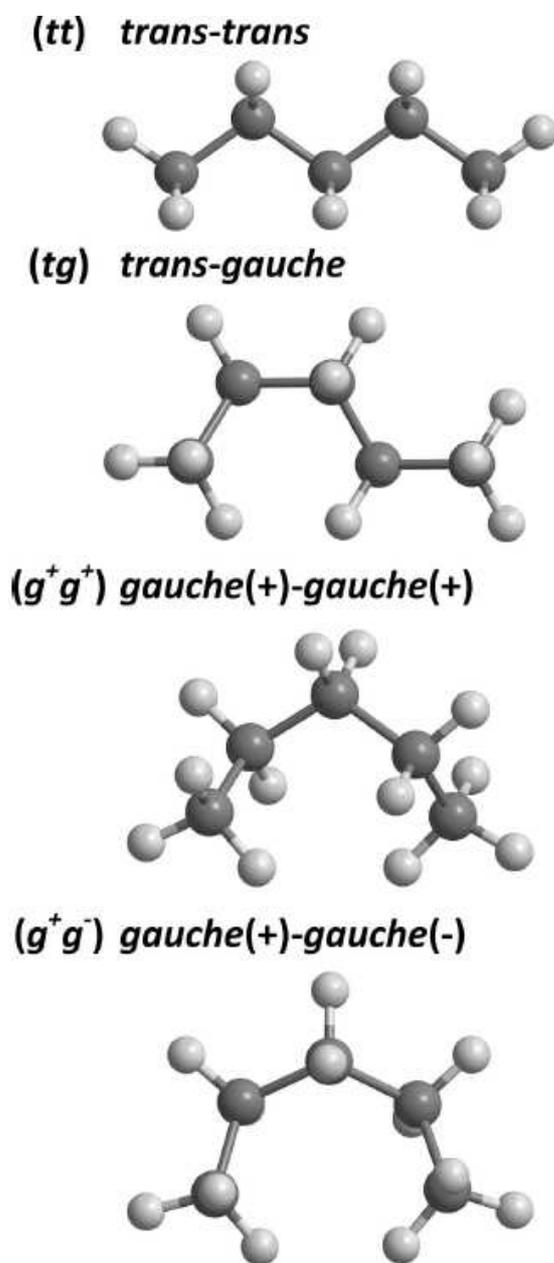


Figura 2.7: Conformações do pentano normal: (tt) *trans-trans* [180<sup>0</sup>, 180<sup>0</sup>]; (tg) *trans-gauche* [64<sup>0</sup>, 176<sup>0</sup>]; (g<sup>+</sup>g<sup>+</sup>) *gauche(+)-gauche(+)* [58<sup>0</sup>, -58<sup>0</sup>]; (g<sup>+</sup>g<sup>-</sup>) *gauche(+)-gauche(-)* [60<sup>0</sup>, -95<sup>0</sup>][34].

Em relação aos pontos de fusão e ebulição, há uma diferença significativa: os sólidos têm uma estrutura mais rígida que os líquidos. Esta estrutura rígida requer energia para poder romper as ligações durante a fusão. Então, as estruturas sólidas melhor construídas requerem maior energia para a fusão. Os alcanos com um número de carbonos ímpar têm pontos de fusão ligeiramente menores que os esperados, comparados com os alcanos com número de carbonos par. Isto é devido a que os alcanos de comprimento par são “embalados” bem na fase sólida, formando uma estrutura bem organizada, que requer maior energia para se quebrar. Os alcanos de comprimento ímpar empacotam-se com menor eficiência, requerendo menor energia para fundir [36].

A estrutura e o comportamento termodinâmico da parafina tem sido estudados amplamente. Chevallier et al. estudaram a mistura de diferentes *n*-alcanos por difração de raios-X e análise térmica diferencial com o aumento da temperatura [37].

Guo et al. estudaram a cristalização de cadeias longas de *n*-parafinas ( $C_{28}$ ,  $C_{32}$  e  $C_{36}$ ) e da sua mistura binária a partir de massa fundida e da solução em decano através de análise térmica [38].

Os defeitos de estrutura e o movimento molecular da parafina tritriacontana  $n-C_{33}H_{68}$  com o aumento da temperatura foram estudados por Strobl et al. a partir de difração de raios X em baixo ângulo em interfaces de lamelas [39]. Ewen et al. também estudaram o movimento molecular da parafina tritriacontana usando espectroscopia no infravermelho e medidas de ressonância magnética nuclear [40].

A estrutura cristalina tridimensional de uma cera de parafina linear artificial com comprimentos de cadeia próximos de uma distribuição Gaussiana e polidispersibilidade de 1,003 foi determinada a partir de dados de intensidade de difração de elétrons [41].

Mingjie Zheng e Weimin Du realizaram um estudo do espectro Raman com temperatura variável de cera de parafina multicomponente, analisando o comportamento de fase, conformações, propriedades termodinâmicas e movimento molecular [42].

Che-Kuang Wu e Malcolm Nicol estudaram os modos vibracionais em baixas frequências ( $0 - 500\text{cm}^{-1}$ ) do polietileno e das parafinas  $n-C_{23}H_{48}$  e  $n-C_{44}H_{90}$  com espectroscopia Raman até  $4\text{ GPa}$  [35]. Em outros estudos os mesmos autores reportaram o espectro Raman das parafinas  $n-C_{23}H_{48}$  e  $n-C_{44}H_{90}$  no intervalo  $1400 - 1500\text{cm}^{-1}$  analisando as interações de ressonância. Os

experimentos foram realizados em  $77^{\circ}K$  e à temperatura ambiente até uma pressão de  $4\text{ GPa}$  [43].

A parafina utilizada neste trabalho foi caracterizada para saber o número de átomos de carbono da cadeia (lembrando que um alcano é considerado parafina a partir de cadeias de 18 átomos de carbono  $C_{18}$ ). Os resultados indicam que se trata de uma cadeia de 23 carbonos, conhecida como tricosano  $C_{23}H_{48}$ . No capítulo de resultados, na seção 4.2 são apresentadas as medidas que permitieron identificar à parafina.

É interessante conhecer o comportamento deste material para pressões maiores que  $4\text{ GPa}$  e num intervalo de frequências maior por meio de espectroscopia Raman e infravermelho. Discutir aspectos do movimento molecular e conformações que podem levar às modificações da cadeia em altas pressões de acordo com o deslocamento das suas bandas vibracionais é um dos principais objetivos neste trabalho.

## Capítulo 3

# Técnicas experimentais

Neste capítulo são descritas as técnicas experimentais utilizadas para estudar o comportamento em altas pressões da 5- Azacitosina e da parafina nesta dissertação.

### 3.1 Método experimental

Os experimentos em alta pressão foram conduzidos com ajuda de uma câmara de bigornas de diamante (DAC, da sigla para *Diamond Anvil Cell* ) equipada com diamantes de alta pureza (tipo IIa) adequados para medidas espectroscópicas. A DAC usada nesta dissertação é do tipo *Piermarini-Block* [44] e foi confeccionada no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados do IF/UFRGS. Foi realizada uma série de medidas *in-situ* incluindo espectroscopia Raman e de absorção no infravermelho. Esta câmara permite a geração de pressões estáticas de até 40 *GPa*.

#### 3.1.1 Câmara de bigornas de diamante *DAC*

O desenvolvimento da tecnologia da DAC tem resultado em enormes ganhos em conhecimento do mundo físico através de investigação do comportamento da matéria sob uma ampla gama de pressões. A câmara de bigornas de diamante (DAC) é o dispositivo mais versátil e popular usado para criar pressões muito altas, porém trabalha-se como uma amostra de massa limitada a poucos microgramas.

O princípio básico da DAC consiste numa amostra colocada entre as faces planas paralelas opostas de duas bigornas de diamante (Fig 3.1) que é submetida a uma pressão quando uma força uniaxial é aplicada. No modelo desenvolvido por Piermarini e Block, uma bigorna de diamante é fixa a uma base cilíndrica, cuja posição horizontal pode ser ajustada através de três parafusos de fixação lateral e a outra é montada sobre um hemisfério móvel que permite ajustar o paralelismo entre as faces opostas dos diamantes.

Os diamantes são uma excelente escolha para as bigornas, devido à sua alta resistência à compressão por tratar-se do material mais duro conhecido pelo homem, além de fornecer o acesso ótico à amostra. O diamante é transparente a radiações, variando do infravermelho até o ultravioleta próximo ( $E \leq 5$ )  $keV$  e é bastante transparente aos raios-X de energia superior a  $10 keV$  o qual permite a realização de diversas medidas espectroscópicas *in situ* na DAC [45].

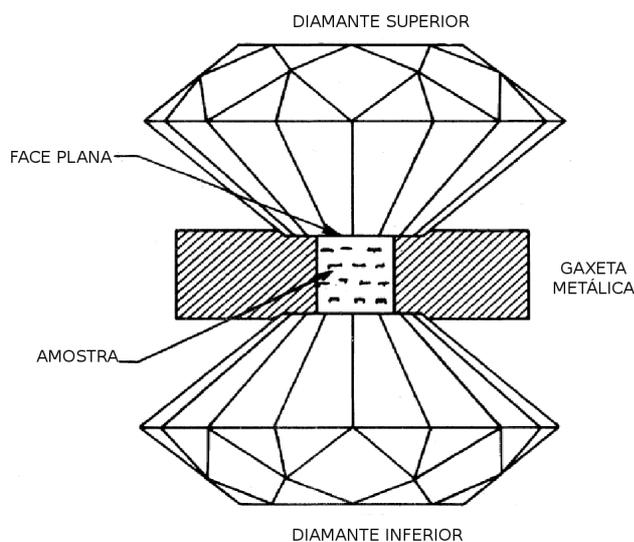


Figura 3.1: Esquema ilustrativo do princípio de funcionamento da DAC [46].

Entre os diamantes, a amostra é confinada numa gaxeta. Ela é feita a partir de uma lâmina metálica com  $\sim 1cm$  de aresta que é pré-imprensa entre os dois diamantes. No centro é feito um furo com diâmetro da ordem de  $250\mu m$  que é preenchido com a amostra. A gaxeta é colada à bigorna fixa. Além de condicionar a amostra, a gaxeta fornece sustentação lateral para os diamantes.

A pressão pode ser monitorada no interior da DAC usando um material de referência cujo comportamento sob pressão seja conhecido. No nosso caso foi usado o rubi ( $Al_2O_3$  dopado com  $Cr^{+3}$ ) junto com a amostra.

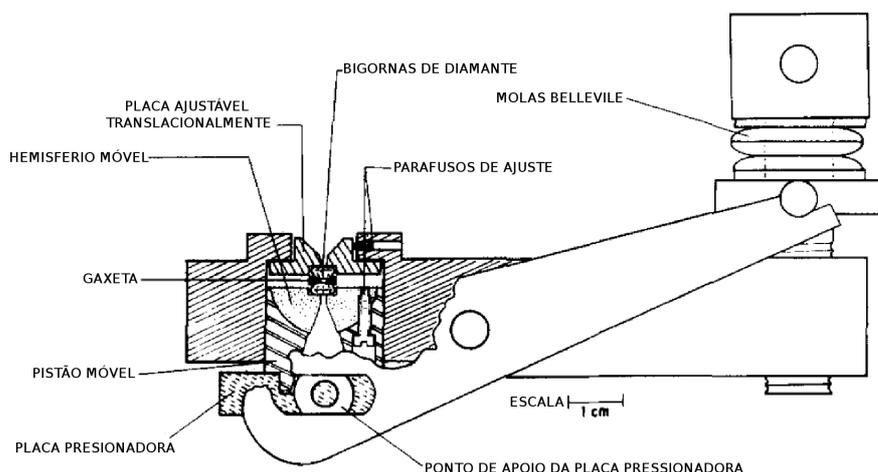


Figura 3.2: Desenho transversal da DAC tipo Piermarini-Block [44].

Na DAC do tipo Piermarini-Block a força de pequena componente não axial é gerada através de uma estrutura mecânica de alta rigidez. A força é transmitida na base cilíndrica a partir do hemifério móvel (sendo um sistema êmbolo-cilindro) com auxílio de um parafuso que comprime as molas prato (Belleville) sendo transmitida por dois braços de alavanca. A compressão das molas permite que o carregamento do êmbolo seja contínuo, garantindo um aumento suave da pressão no interior da DAC. A figura 3.2 apresenta o diagrama da DAC do tipo Piermarini-Block com algumas de suas principais características.

Em experimentos de altas pressões precisa-se gerar pressões estaticamente elevadas e conseguir medir *in situ* o seu valor. Piermarini *et al.* introduziram a utilização da técnica de fluorescência do rubi em 1975 [47]. A técnica baseia-se na utilização da linha R1 de fluorescência do rubi como calibrante de pressão. Em condições de temperatura e pressão ambiente, a linha R1 do duplete de fluorescência do rubi apresenta um comprimento de onda  $\sim 694,2nm$ , e esta linha varia de maneira praticamente linear com a pressão até uma pressão de aproximadamente 20 GPa.

Piermarini e seus colaboradores utilizaram como padrão primário de pressão a equação de estado do  $NaCl$ , que tinha sido determinada por Decker em 1971 [48]. Observando conjuntamente o espectro de difração do  $NaCl$  e o deslocamento da posição do pico de fluorescência R1 do rubi, em função da pressão, Piermarini et al. puderam estabelecer uma escala de pressão baseada na medida do espectro de fluorescência do rubi.

A figura 3.3 apresenta os resultados experimentais obtidos por Piermarini e Block para a dependência com a pressão da linha de fluorescência R1 do Rubi como função do comprimento de onda e a frequência.

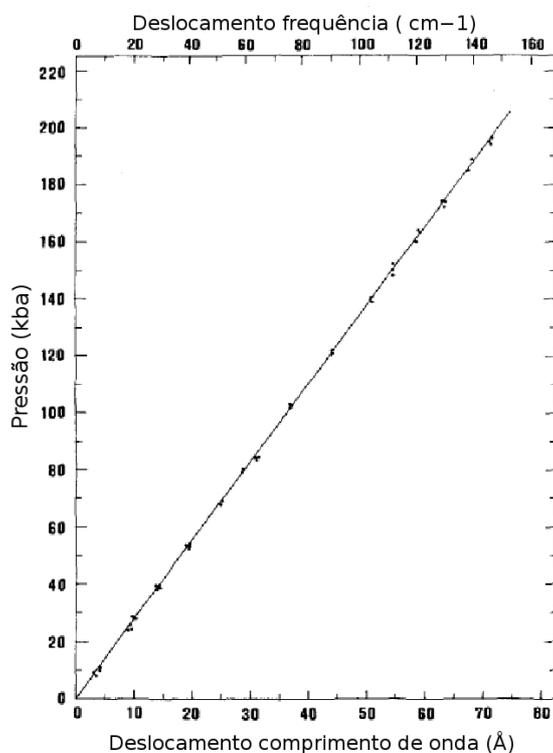


Figura 3.3: Dependência da pressão em função do comprimento de onda  $\text{\AA}$  e do número de onda  $cm^{-1}$  para a linha de fluorescência R1 do rubi. Os valores de pressão são baseados na equação de estado para o  $NaCl$  de Decker [48].

De acordo aos deslocamentos da linha R1 do rubi, Piermarini et al. estabeleceram a seguinte relação para a pressão:

$$P(\text{GPa}) = 0,274(\lambda - \lambda_0), \quad (3.1)$$

onde  $\lambda(\text{\AA})$  é o comprimento de onda da linha R1 do espectro de fluorescência do rubi numa pressão  $P$  e  $\lambda_0$  é o valor à pressão ambiente. Este deslocamento pode ser observado na figura 3.4. Além de possibilitar a medida da pressão a que a amostra se encontra submetida dentro da DAC, a técnica de fluorescência do rubi fornece um meio de verificar a condição de hidrostaticidade do meio, pois a largura dos picos do dubleto aumenta consideravelmente à medida que o rubi é sujeito a tensões que atuam de maneira não-isotrópica [49].

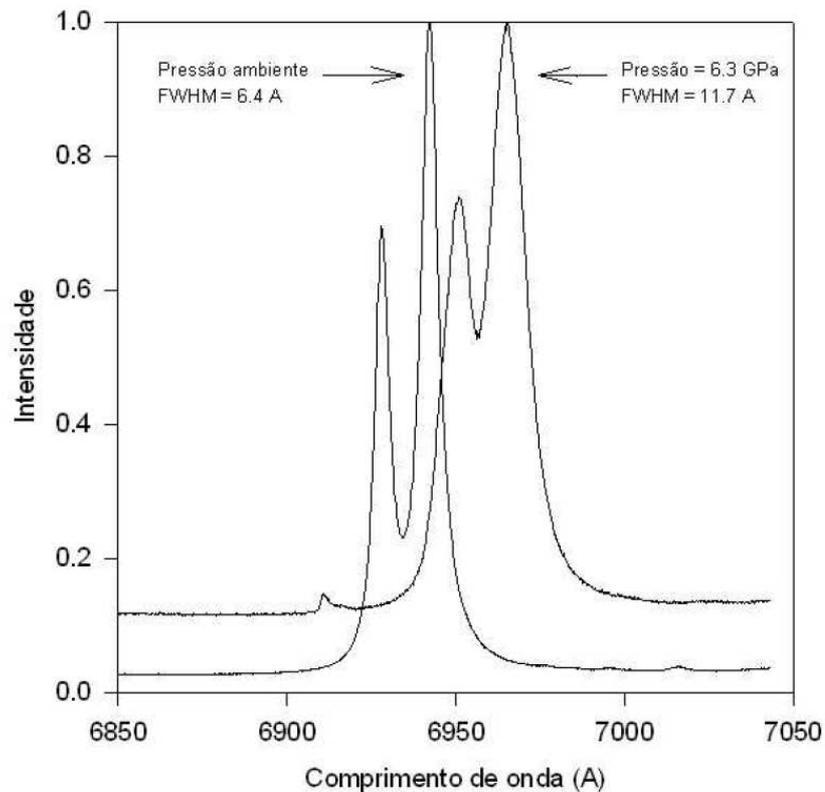


Figura 3.4: Evolução do dubleto de fluorescência do rubi ( $R_2$ ,  $R_1$  da esquerda para a direita) com a pressão. [49].

A largura à meia altura, intensidade e posição dos picos de fluorescência do rubi são determinados mediante ajuste de um perfil Lorentziano [50]. Neste trabalho os dados foram avaliados usando o programa Origin 8.1.

### 3.1.2 Espectroscopia Raman

As medidas Raman nesta dissertação foram feitas à temperatura ambiente com um espectrômetro montado no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados, o qual foi adaptado para as medições de pressão *in situ* com a DAC (ver figura 3.5).

O equipamento utiliza como fonte de excitação um laser de *HeNe*(632nm) de potência nominal de 10 mW . O feixe incide verticalmente sobre a amostra, retornando na mesma direção de incidência. O sistema está acoplado a um microscópio óptico. A luz espalhada pela amostra é dispersa por um monocromador simples (Jobin-Yvon, modelo HR320), munido de uma grade de difração holográfica (com 600 ou 1800 linhas/mm). Adaptado a este monocromador encontra-se um detector CCD “Charged Coupled Device” (Symphony), refrigerado com nitrogênio líquido, com 1024x256 pixels, especialmente sensível na região de comprimento de onda próximo à linha de emissão do laser *HeNe*. No eixo óptico do microscópio um divisor de feixe holográfico (HB-1887, Kaiser Optical Systems, Inc) e um filtro Super Notch (HSNF-3057, Kaiser Optical Systems, Inc.), atenuam o espalhamento Rayleigh por um fator de  $10^5$ . Com este equipamento é possível obter os espectros Raman das amostras submetidas a altas pressões e os espectros de fluorescência do rubi para determinar a pressão no interior da DAC.

Nas medições Raman as amostras estudadas foram usadas de forma pura, devido à baixa intensidade de seus picos ativos (pequena quantidade de amostra). O tempo necessário para cada medição *in situ* foi de 50 s para a 5-Azacitosina e 270 s para a parafina.

As medições do espectro Raman das amostras virgem (antes do processamento em pressão), são feitas pegando uma quantidade de amostra considerável e posicionado-a num porta-amostras com ajuste X-Y-Z para incidir sobre o laser de excitação. As medições do espectros *ex-situ* são feitas após remoção da gaxeta da DAC, posicionado esta última num porta-amostras e incidindo com o laser nos cantos da gaxeta onde tenha ficado alguma quantidade da amostra processada.

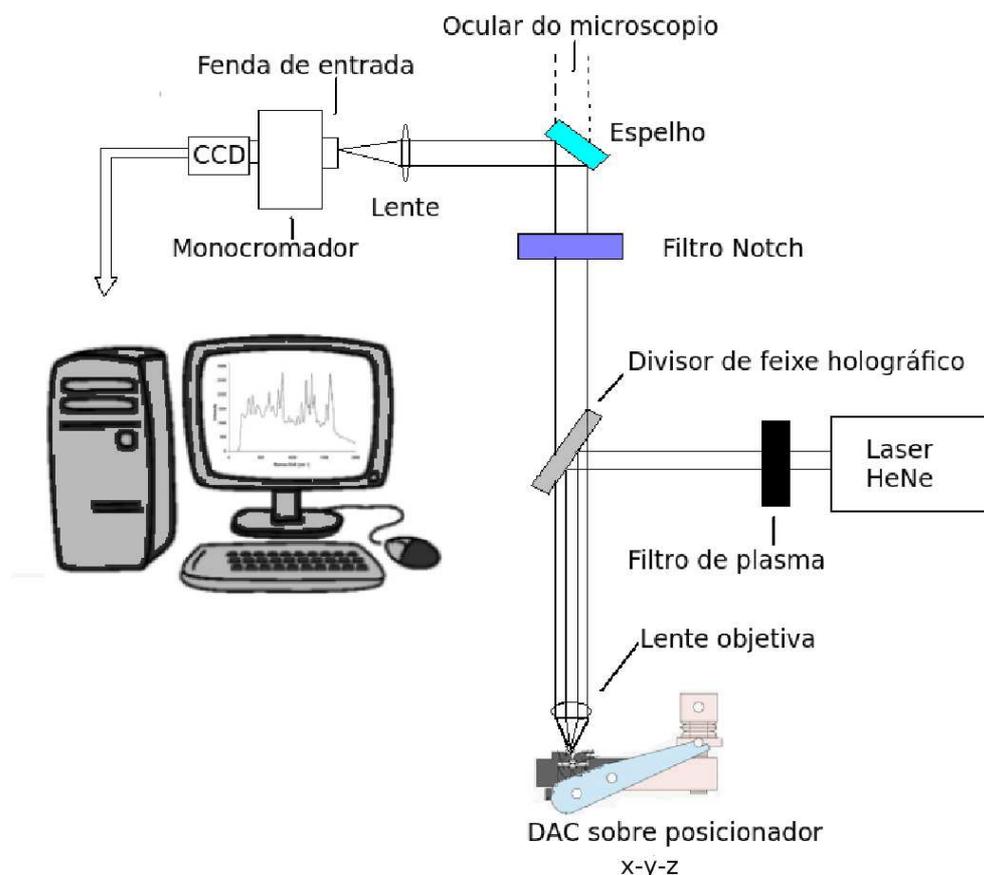


Figura 3.5: Equipamento de espectroscopia Raman montado no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados do IF/UFRGS.

### 3.1.3 Espectroscopia no Infravermelho

As medidas de absorção no infravermelho da parafina foram realizadas num espectrômetro FT-IR Bomem, modelo MB100 equipado com um detetor DTGS e divisor de feixes de KBr instalado também no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados. Os espectro FTIR na DAC foram coletados em transmitância no intervalo de  $350\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$  e adquiridos com 512 varreduras numa resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ . O equipamento dispõe de um interferômetro de Michelson com um espelho móvel. O equipamento registra um interferograma que posteriormente é convertido num espectro de transmitância versus número de onda, mediante transformada de Fourier.

As medidas de absorção no infravermelho para a 5-Azacitosina foram obtidas num espectrômetro Perkin-Elmer Spectrum 400 MIR/FIR da Universidade de Caxias do Sul.

O Brometo de Potássio (KBr) foi utilizado como meio transmissor de pressão nas amostras estudadas. O KBr torna mais hidrostática a pressão transmitida à amostra, além de ser transparente ao infravermelho. Assim as amostras foram diluídas em KBr a uma porcentagem de 5% em massa (caso contrário o sinal medido por transmitância teria intensidade suficiente para ser detectado).

A través das medidas de espectroscopia Raman e de absorção no infravermelho, é possível detectar os modos vibracionais característicos para cada amostra, e, com as medidas *in situ* dentro da DAC, pode-se acompanhar o deslocamento destes modos devido às mudanças de frequências em processos de compressão e descompressão.

#### **3.1.4 Amostras**

A 5-Azacitosina foi adquirida do fabricante Acros organics (New Jersey, USA) e a parafina, da Petrobras Distribuidora, sendo do tipo PARABRAX 120/125 °F.

## Capítulo 4

# Resultados

Neste capítulo são apresentados os principais resultados obtidos no decorrer deste trabalho, para os compostos 5-Azacitosina  $C_3H_4N_4O$  e a parafina tricosano  $C_{23}H_{48}$  submetidos em altas pressões. Os espectros Raman e de absorção no infravermelho são mostrados no processo de compressão e descompressão e é analisado o deslocamento dos modos vibracionais pela variação de frequências. No Apêndice A são apresentados conceitos básicos sobre modos vibracionais e sua medida por espectroscopia Raman e infravermelho.

### 4.1 5-Azacitosina

#### Micro Raman

A figura 4.1 apresenta o espectro Raman para a 5-Azacitosina. Pode-se apreciar que o espectro apresenta picos Raman nos números de onda  $\sim 567\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 612\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 689\text{ cm}^{-1}$  e  $\sim 821\text{ cm}^{-1}$ .

Ainda não foram reportados dados do espectro Raman para a 5-Azacitosina na literatura. Por esta razão se desconhece quais são os modos vibracionais responsáveis especificamente os picos observados no espectro Raman.

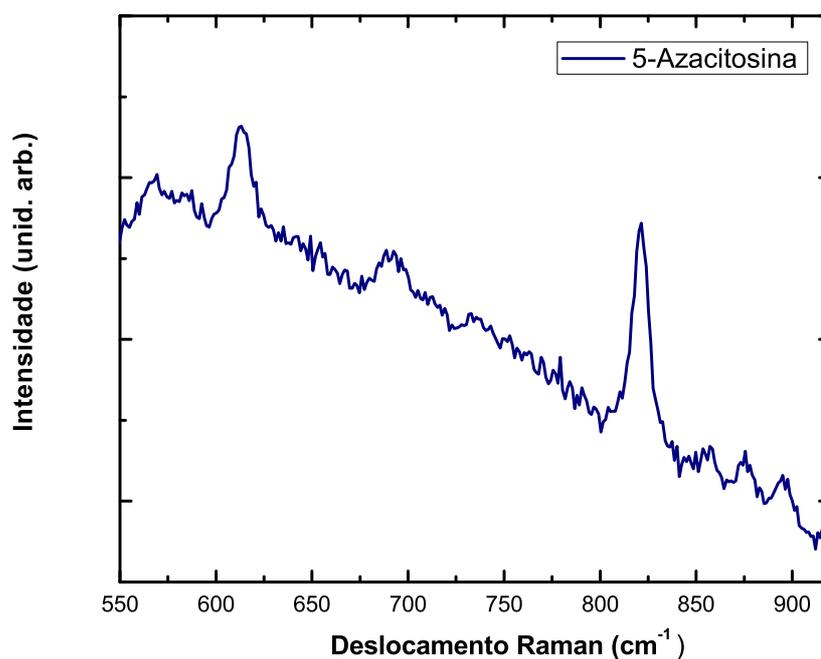


Figura 4.1: Espectro Raman para a 5-Azacitosina virgem.

De outro lado, vemos que da figura 4.1 o espectro da 5-Azacitosina apresenta um background luminescente devido à excitação das moléculas pela radiação de comprimento de onda do laser *He-Ne* utilizado para obter os espectros Raman.

A 5-Azacitosina foi processada até uma pressão de  $\sim 13$  GPa. A figura 4.2 apresenta os espectros Raman medidos *in situ* na DAC durante o aumento e a diminuição da pressão respectivamente.

No interior da DAC, devido à pequena quantidade de amostra, apenas o pico em  $821\text{cm}^{-1}$  (*P1*) é intenso o suficiente para viabilizar as medidas *in situ*. Como pode-se apreciar, a banda *P1* desloca-se para frequências maiores com o aumento da pressão devido à redução das distâncias atômicas. No processo de descompressão, a banda volta à sua posição inicial, antes da compressão, indicando que a 5-Azacitosina sofre um processo reversível quando é submetida à pressão. Para ver isso com maior clareza, a figura 4.3 mostra o deslocamento de *P1* com o aumento e a diminuição da pressão. O gráfico foi ajustado para um comportamento linear.

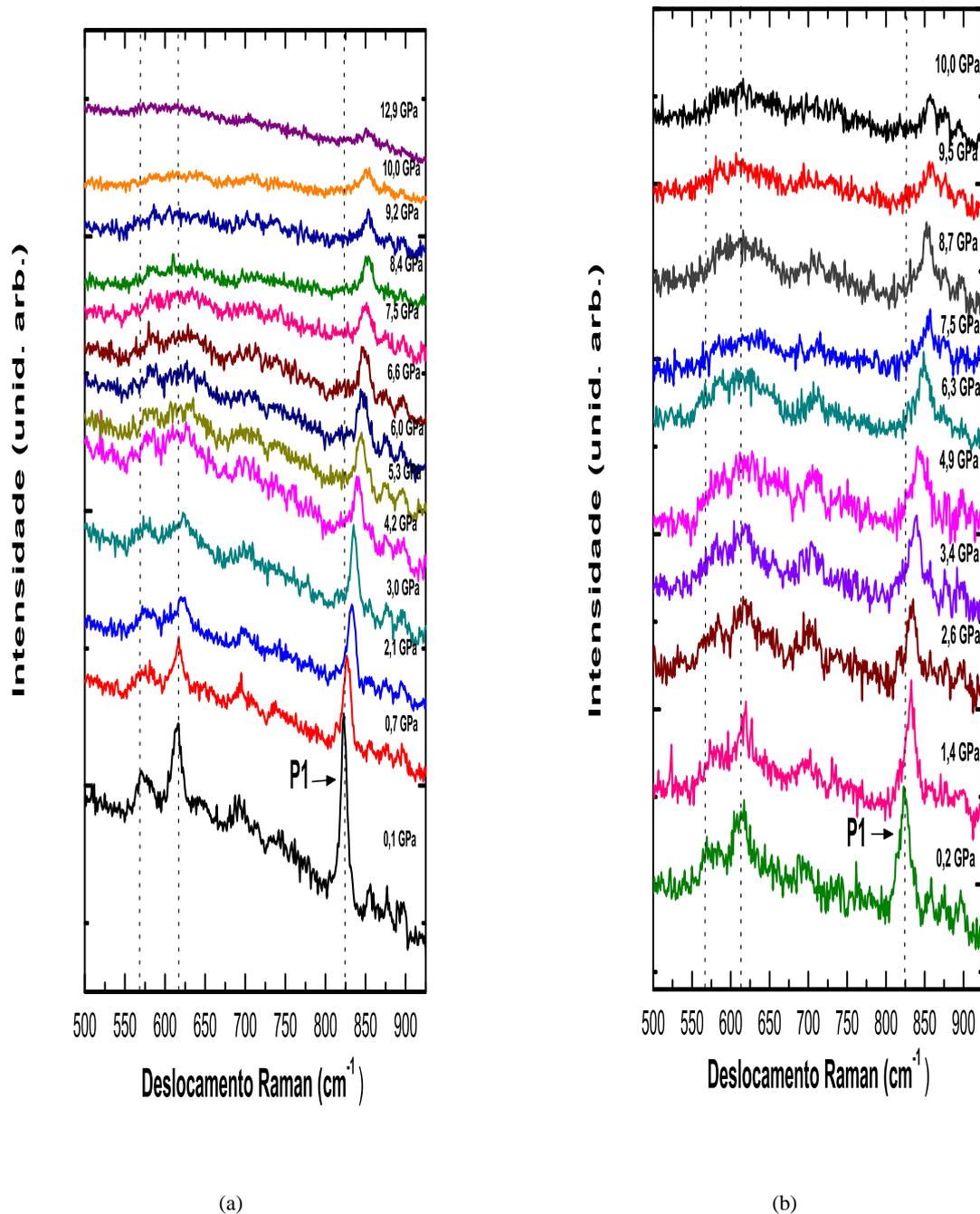


Figura 4.2: Espectro Raman da 5-Azacytosina em função da pressão a) aumentado a pressão, b) diminuindo a pressão.

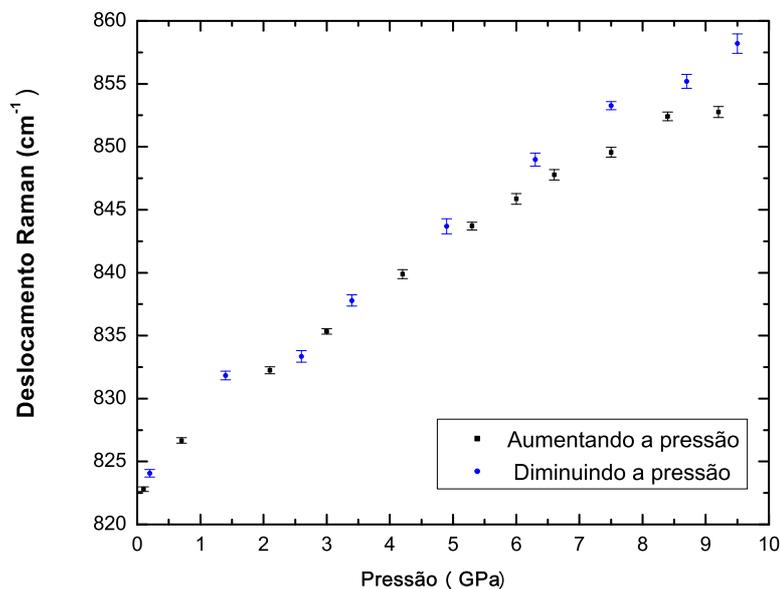


Figura 4.3: Deslocamento do pico P1 durante o aumento e a diminuição da pressão.

Pode-se ver como a banda  $P1$  desloca-se a frequências maiores com uma pressão crescente. No processo de descompressão, a banda diminui de frequência voltando praticamente à sua frequência inicial (antes do processo em pressão), indicando um comportamento reversível.

A taxa de variação do número de onda do modo Raman  $P1$  em  $13 \text{ GPa}$  ( $\frac{d\eta}{dP}$ ) é apresentado na tabela 4.1

Tabela 4.1: Coeficiente de pressão para a banda Raman da 5-Azacitosina que foi acompanhada durante o aumento e a diminuição da pressão.

Banda Raman $821, 2(\text{cm}^{-1})$	Aumento da pressão	Diminuição da pressão
$\eta_0(\text{cm}^{-1})$	$824, 7 \pm 0, 8$	$825, 2 \pm 0, 9$
$\left(\frac{d\eta}{dP}\right) \left(\frac{\text{cm}^{-1}}{\text{GPa}}\right)$	$3, 3 \pm 0, 1$	$3, 6 \pm 0, 2$

A variação da largura à meia altura do pico P1 em função da pressão é apresentada na figura 4.4.

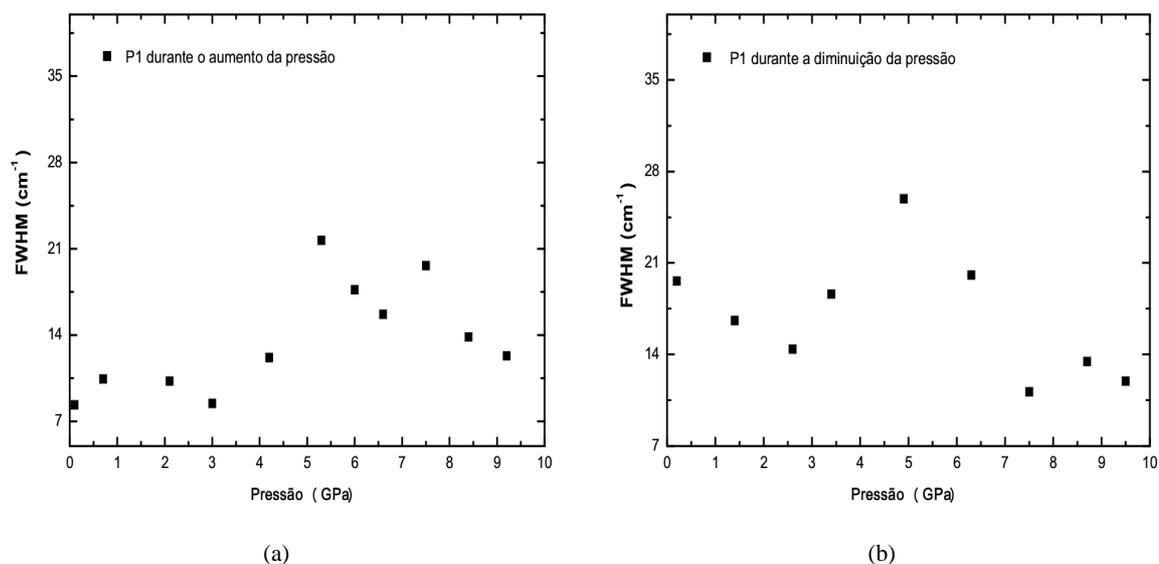


Figura 4.4: Variação da largura à meia altura para a banda P1 em função da pressão. (a) Aumentando a pressão. (d) Diminuindo a pressão.

Os espectros Raman obtidos para a amostra virgem e *ex-situ* após remoção da gaxeta da DAC, são apresentados na figura 4.5.

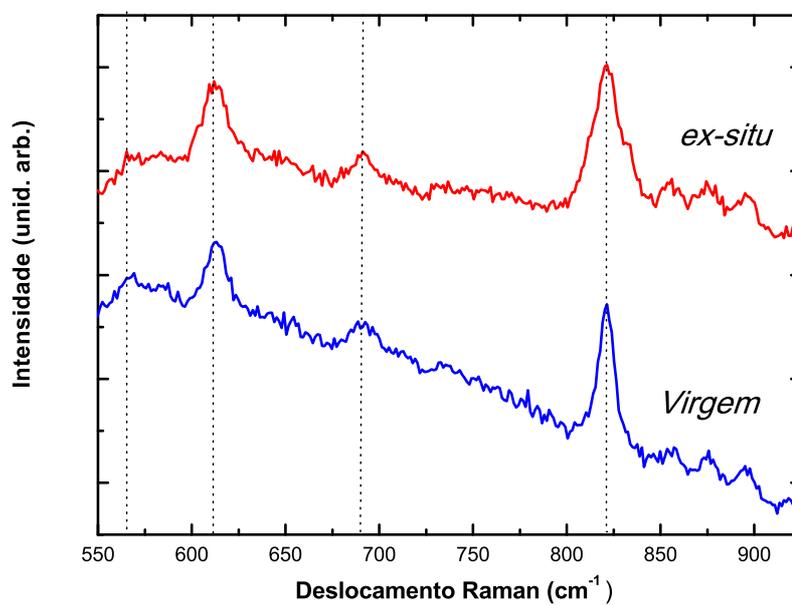


Figura 4.5: Espectro Raman da 5-Azacytosina virgem e *ex-situ*, após processamento até  $\sim 13$  GPa.

Pode-se apreciar que as bandas presentes na amostra virgem são as mesmas bandas presentes após do processamento em altas pressões. Isto é um indicio da estabilidade da estrutura em forma de anel da 5-Azacitosina, pelo menos até a pressão de  $\sim 13 \text{ GPa}$  (comportamento reversível).

### Absorção no Infravermelho

A Figura 4.6 mostra o espectro de absorção no espectro infravermelho para a 5-Azacitosina. A identificação dos principais modos vibracionais foi feita a partir de um espectro infravermelho obtido teoricamente por cálculos de primeiros princípios [19].

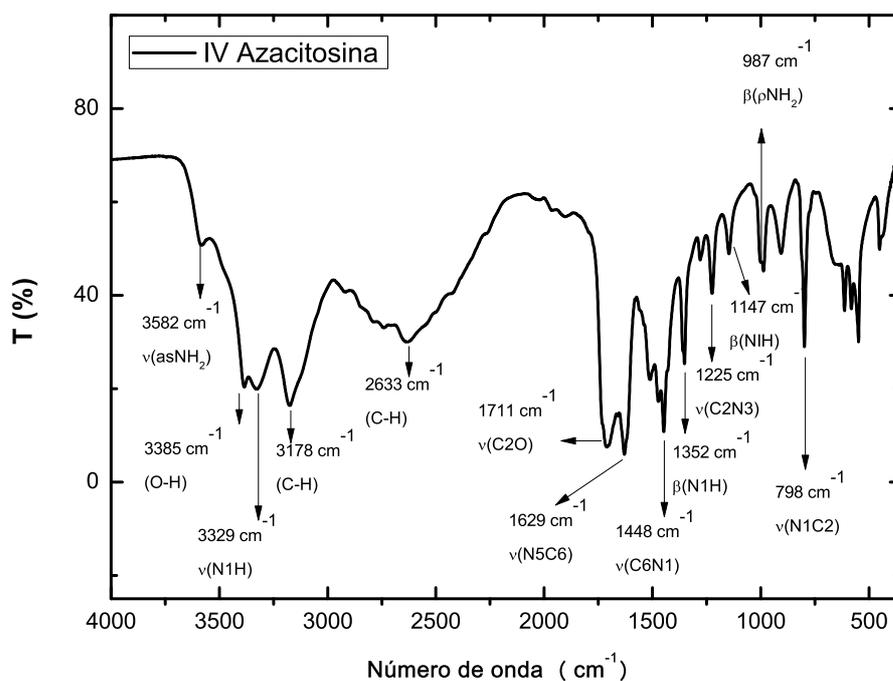


Figura 4.6: Espectro de absorção no infravermelho para a 5-Azacitosina.

Podem se identificar as bandas de absorção em  $798 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1225 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1448 \text{ cm}^{-1}$  e  $1629 \text{ cm}^{-1}$  que estão associadas a vibrações de estiramento do  $CN$ ; em  $1147 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1352 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3329 \text{ cm}^{-1}$  e  $3582 \text{ cm}^{-1}$  às vibrações de deformação angular do  $NH$ ; em  $2633 \text{ cm}^{-1}$  e  $3178 \text{ cm}^{-1}$  as

vibrações do *C-H*; em  $1711\text{ cm}^{-1}$  a vibração de estiramento do *C-O* e em  $3385\text{ cm}^{-1}$  a vibração do *O-H*.

Na figura 4.7 pode se observar a variação com a pressão do espectro infravermelho da 5-Azacitosina até uma pressão máxima de  $\sim 10\text{ GPa}$  à temperatura ambiente.

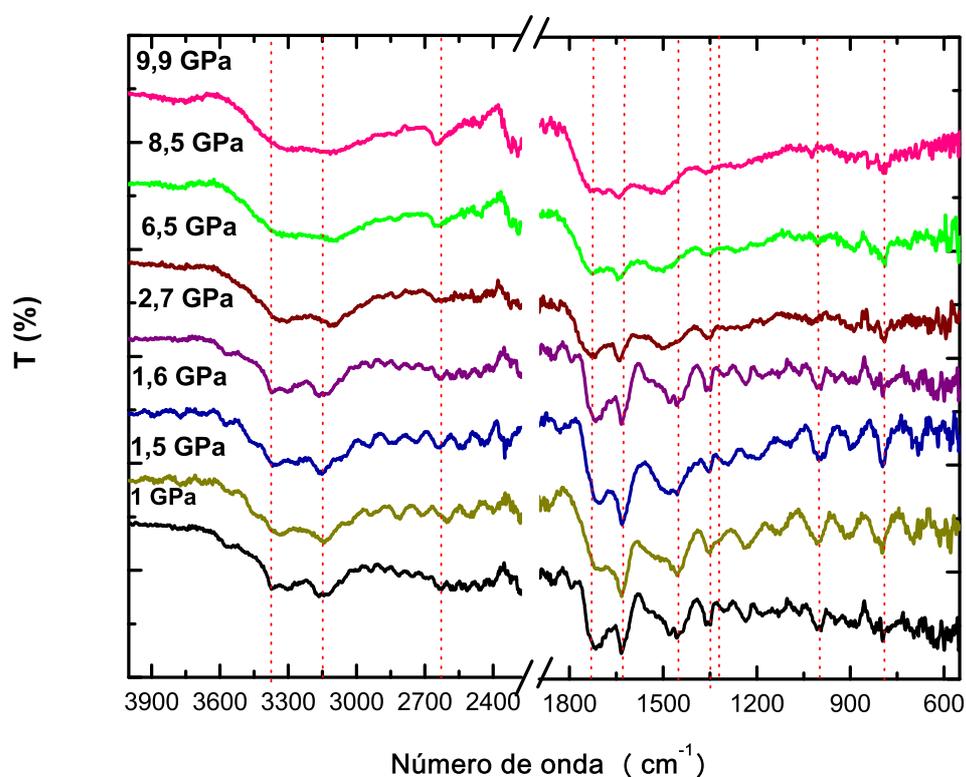


Figura 4.7: Espectros de absorção no infravermelho da 5-Azacitosina para diferentes valores de pressão medidos *in situ* na DAC

A figura 4.8 mostra um ajuste linear feito para 10 bandas escolhidas para a 5-Azacitosina. A escolha foi baseada na capacidade de acompanhar as bandas durante a variação da pressão.

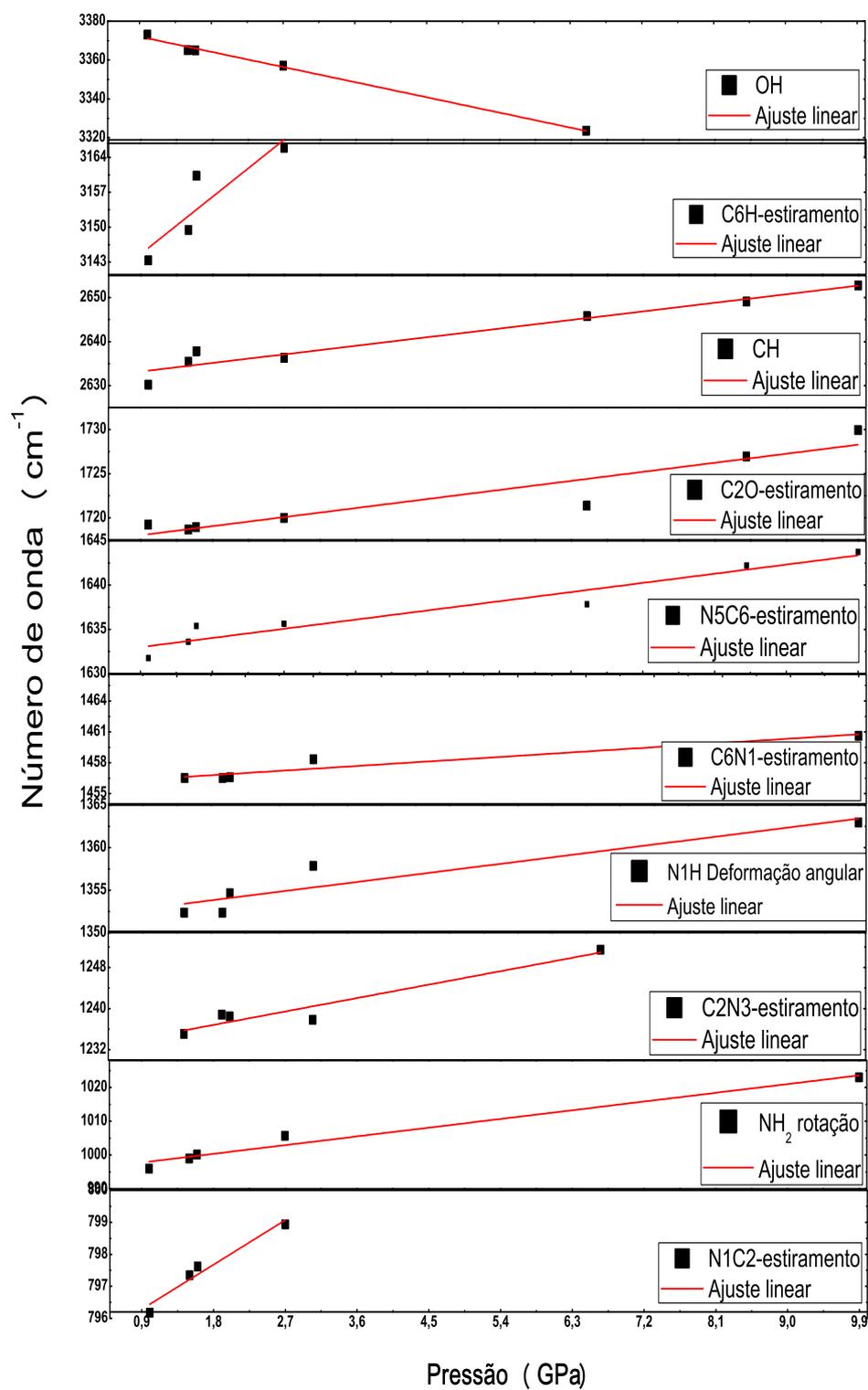


Figura 4.8: Variação com a pressão para bandas selecionadas da 5-Azacitosina

Com exceção da banda associada ao *OH*, todas as demais bandas da 5-Azacitosina se deslocam a números de onda mais elevados quando a pressão aumenta. Isso é esperado pelo aumento da energia das vibrações devido à redução das distâncias atômicas induzidas pelo aumento da pressão. A tabela 4.2 apresenta os resultados obtidos da taxa de variação do número de onda dos modos IV estudados  $\left(\frac{d\eta}{dP}\right)$  em  $\sim 10 \text{ GPa}$  através dos ajustes lineares.

Tabela 4.2: Bandas de absorção do IV e seus deslocamentos com a pressão

<b>Banda IV</b> $\eta(\text{cm}^{-1})$ [19]	$\eta_0(\text{cm}^{-1})$	$\left(\frac{d\eta}{dP}\right) \left(\frac{\text{cm}^{-1}}{\text{GPa}}\right)$	<b>Modo Vibracional</b>
798	$794,9 \pm 0,4$	$1,6 \pm 0,2$	N1C2- estiramento
987	$995 \pm 1$	$2,9 \pm 0,3$	<i>NH</i> <sub>2</sub> -rotação
1225	$1233 \pm 1$	$2,8 \pm 0,4$	<i>C2N3</i> -estiramento
1352	$1352 \pm 1$	$1,1 \pm 0,3$	<i>N1H</i> -deformação angular
1447	$1456,2 \pm 0,4$	$0,5 \pm 0,1$	<i>C6N1</i> - estiramento
1629	$1631,9 \pm 0,8$	$1,2 \pm 0,1$	<i>N5C6</i> -estiramento
1711	$1717 \pm 1$	$1,1 \pm 0,2$	<i>C2O</i> -estiramento
2633	$2631 \pm 1$	$2,2 \pm 0,2$	<i>C – H</i>
3178	$3133 \pm 8$	$13 \pm 4$	<i>C6H</i> -estiramento
3385	$3380 \pm 1,$	$-8,6 \pm 0,4$	<i>O – H</i>

A inclinação depende do grupo específico e do modo vibracional responsável pela banda na região do infravermelho. No entanto, a banda associada à ligação do hidrogênio- grupo hidroxila (O-H) se desloca a números de onda menores com uma pressão crescente. A banda está centrada na região de  $3320\text{-}3380 \text{ cm}^{-1}$  e o deslocamento provavelmente está relacionado com a formação de ligação de hidrogênio intermolecular induzidas pela pressão.

Grupos hidroxila isolados existem raramente e, em carboidratos os grupos *OH* são envolvidos em ligações hidrogênio intra e intermolecular com outros grupos hidroxila. O deslocamento a pequenos números de onda da banda *OH* indica que este grupo tende a formar uma ligação hidrogênio com outros átomos de oxigênio em altas pressões.

Isto também foi observado por Kruger, Williams e Jeanloz no espectro vibracional do  $Mg(OH)_2$  e  $Ca(OH)_2$  sob pressão [51]. Eles concluíram que o efeito da compressão é reforçar a ligação do hidrogênio causando adicionalmente o estiramento e a diminuição da frequência com o aumento da pressão.

No estudo da sacarose em altas pressões, foi observado que o deslocamento da banda referente ao  $OH$  também foi para números de onda menores com o aumento da pressão com  $\left(\frac{d\eta}{dP}\right) = -4,9$  [14]. O estudo da correlação das distâncias  $O - H \dots O$  em ligações de hidrogênio e as frequências de absorção no infravermelho atribuídas a movimentos de estiramento do grupo  $OH$  é compatível com este comportamento [52].

Para a 5-Azacitosina o comportamento para todos os modos vibracionais é praticamente reversível até  $\sim 10 \text{ GPa}$ , revelando a sua estabilidade frente a transformações de fase já que as ligações químicas não são alteradas de maneira irreversível.

A figura 4.9 apresenta o espectro de absorção no infravermelho para a 5-Azacitosina *ex-situ*. De acordo com a figura 4.6, temos que este espectro é semelhante ao da amostra virgem (antes do processamento em pressão), já que as bandas praticamente voltam as suas posições de equilíbrio, confirmando o comportamento reversível da estrutura após processamento até  $\sim 10 \text{ GPa}$ .

A estrutura da 5-Azacitosina é um anel aromático simples. Quando ele é submetido à pressão, as distâncias atômicas diminuem, fazendo com que as bandas (Raman e infravermelho ativos), sejam deslocadas a números de onda maiores (salvo a banda  $OH$ ). Porém a estrutura de anel favorece a estabilidade da 5-azacitosina que faz que nestas condições de alta pressão não sejam alteradas as suas ligações químicas de maneira irreversível. Assim, no processo de descompressão as bandas deslocam-se às suas posições originais, revelando comportamento reversível em pressão da 5-Azacitosina, pelo menos até a pressão máxima estudada de  $\sim 13 \text{ GPa}$ .

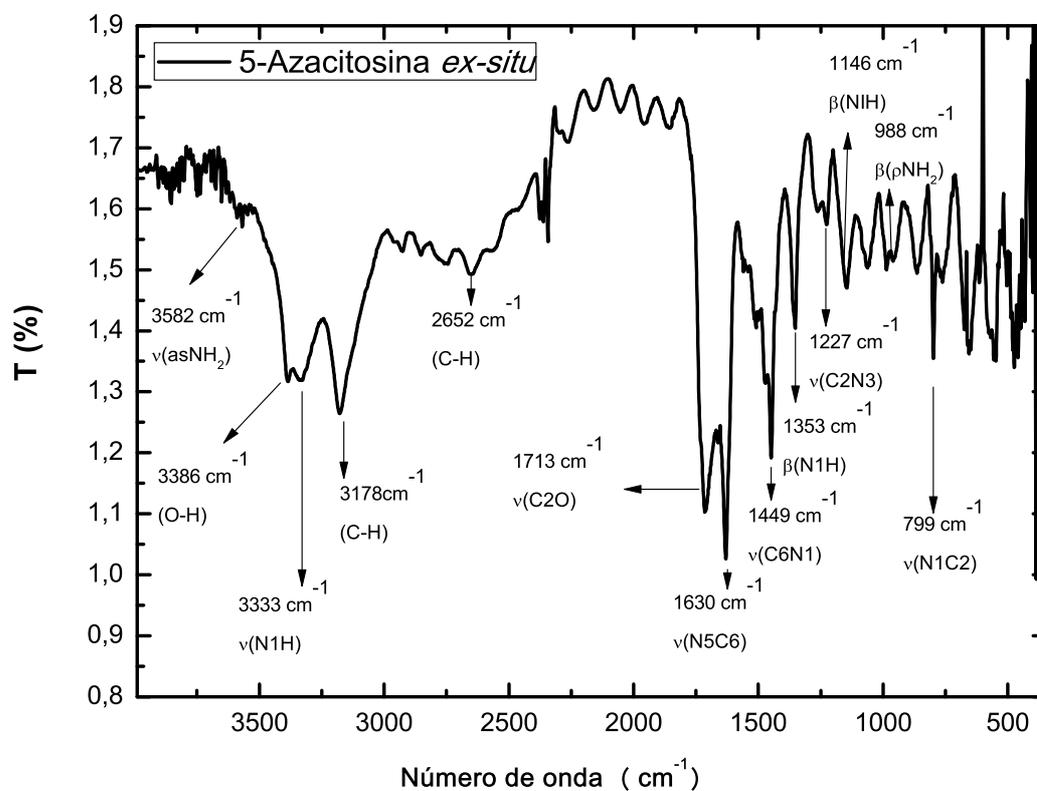
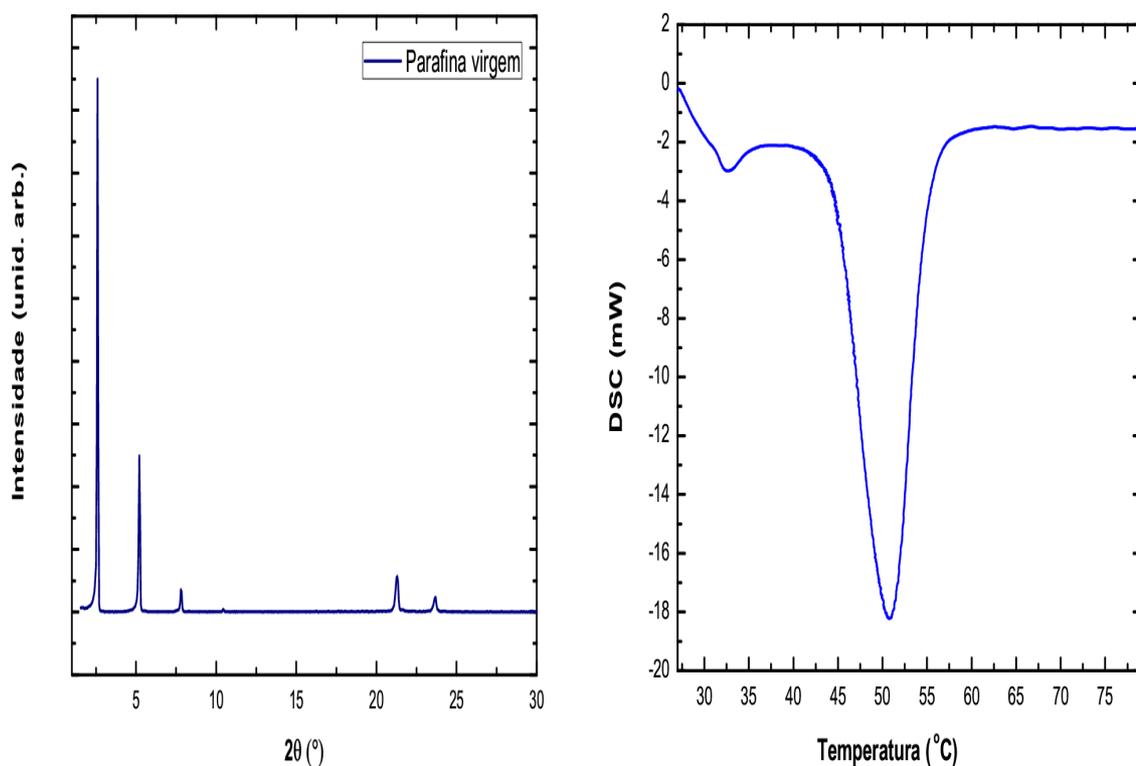


Figura 4.9: Espectro de absorção no infravermelho para a 5-Azacitosina *ex-situ* ( $\sim 10$  GPa).

## 4.2 Parafina tricosano

Para conhecer o grau de cristalinidade e o número de carbonos da cadeia da parafina utilizada neste trabalho, foram realizadas medidas de difração de raios-X e de calorimetria diferencial de varredura *DSC*. A figura 4.10 (a) apresenta o espectro de difração de raios-X e a 4.10 (b) as medidas *DSC* para a parafina virgem.



(a) Diagrama de difração de raios-X da parafina

(b) Medidas de *DSC* da parafina em função da temperatura

Figura 4.10: Medidas de difração de raios-X e calorimetria diferencial de varredura.

Como pode ser visto, a parafina tem um grande grau de cristalinidade. Para conhecer as características estruturais, o espectro foi comparado numa base de dados com outros difratogramas compatíveis. Esta parafina é comparável com uma cadeia de 23 carbonos, o tricosano  $C_{23}H_{48}$ . Para corroborar esta informação, de acordo à medida de análise de calorimetria diferencial de varredura foi calculada a temperatura de fusão, que deve que ser compatível com a temperatura de fusão do tricosano ( $48 - 50^{\circ}C$ ). Devido ao alto grau de cristalinidade da parafina, apenas um pico endotérmico de fusão é observado em  $\sim 50,6^{\circ}C$  (temperatura onset  $\sim 44,3^{\circ}C$ ). Estes resultados são comparáveis com a temperatura de fusão do tricosano, indicando que a parafina estudada em este trabalho tem em média uma cadeia de 23 carbonos. O tricosano cristaliza no sistema ortorrômbico, no grupo espacial  $Pnam$  com parâmetros de rede  $a = 7,419 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,948 \text{ \AA}$ ,  $c = 61,96 \text{ \AA}$  [53].

### Micro Raman

O espectro Raman medido para a parafina tricosano foi dividido em duas regiões principais para seu estudo, a primeira de 800 a 1650  $cm^{-1}$  e a segunda de 2600 a 3200  $cm^{-1}$  como se pode ver nas figuras 4.11 e 4.12 respectivamente. A identificação de bandas vibracionais é baseada na referência [42].

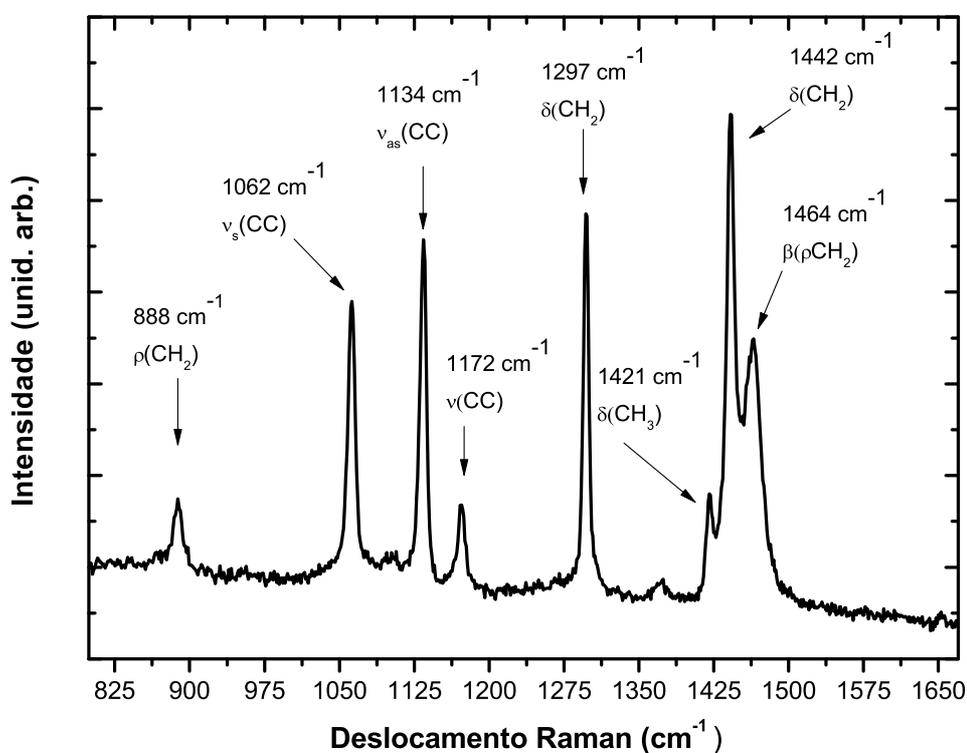


Figura 4.11: Espectro Raman da parafina tricosano no intervalo de 800-1650  $cm^{-1}$ .

Da figura 4.11 podemos ver vários modos de estiramento de  $CC$  que representam o estado de cadeia estendida.

Para o polietileno, as bandas em  $\sim 1062cm^{-1}$  e  $\sim 1134cm^{-1}$  representam o estiramento simétrico e assimétrico do  $CC$  de todas as cadeias *trans* [54].

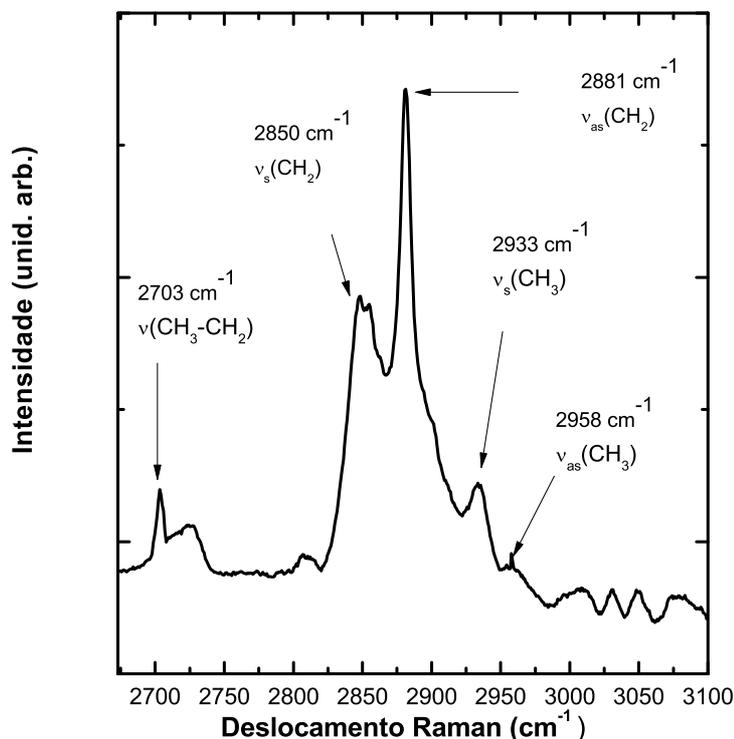


Figura 4.12: Espectro Raman da parafina tricosano no intervalo de 2600-3200  $cm^{-1}$ .

Na figura 4.12 as bandas em  $2850cm^{-1}$  e  $2881cm^{-1}$  são relacionadas às vibrações de  $CH_2$  simétricos e assimétricos [55]. A banda  $\sim 2880cm^{-1}$  é atribuída à ressonância Fermi entre o estiramento simétrico do  $CH_2$  e os harmônicos do  $CH_2$  de deformação angular em  $1442cm^{-1}$  e  $1464cm^{-1}$  [56]. Pequenas mudanças na frequências do  $CH_2$  deformação angular pela formação de isômeros gauche podem remover a condição de ressonância, resultando na diminuição da intensidade da banda em  $2880cm^{-1}$  [57].

O estudo Raman da parafina tricosano  $C_{23}H_{48}$  em altas pressões foi feito até um valor máximo de  $\sim 8 GPa$ . Dentro da DAC somente são visíveis os picos correspondentes às ligações do estiramento simétrico e assimétrico do  $CC$  ( $1062 cm^{-1}$ ), ( $1134 cm^{-1}$ ), o estiramento do  $CC$  ( $1172 cm^{-1}$ ) e a região do estiramento  $CH$  ( $2800-3000 cm^{-1}$ ).

As figuras 4.13 e 4.14 mostram o comportamento do espectro Raman da parafina medido *in situ* na DAC com o aumento e diminuição da pressão na região do *CC* e do *CH*, respectivamente.

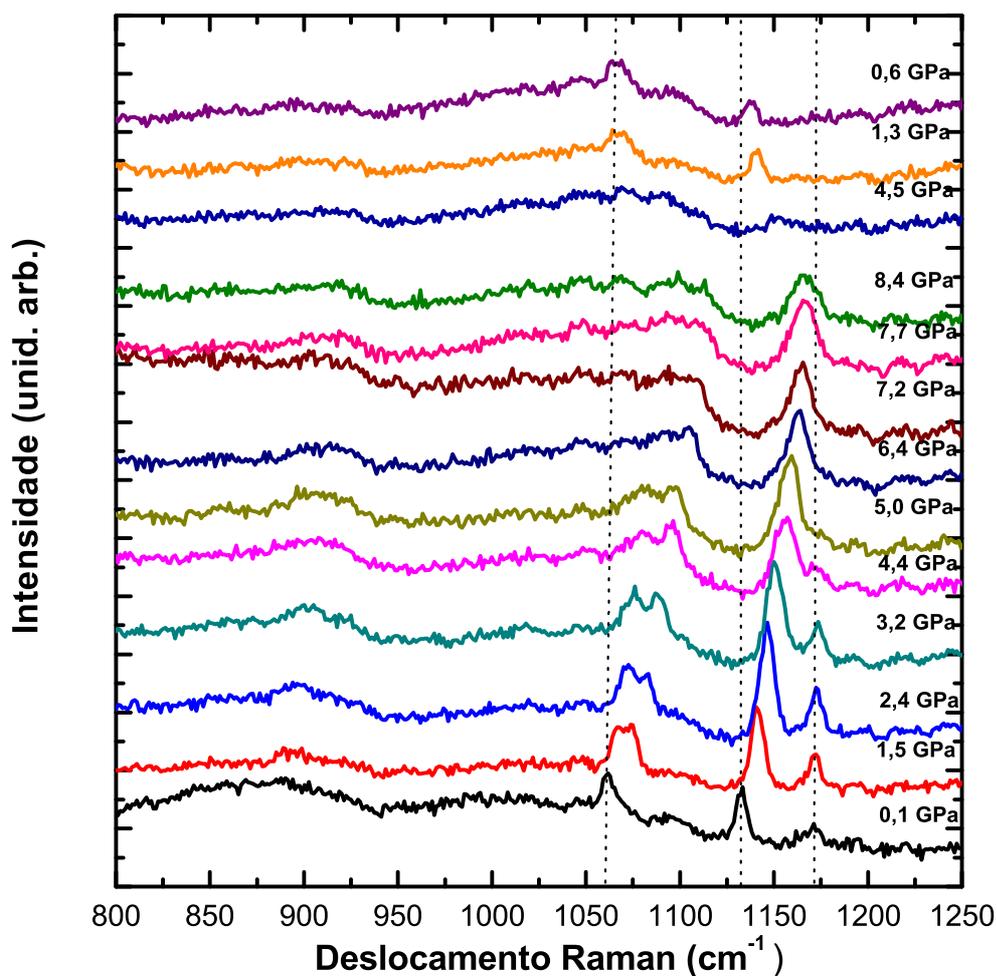


Figura 4.13: Espectro Raman da parafina tricosano em função da pressão no intervalo de 800-1250  $cm^{-1}$  com o aumento e diminuição da pressão.

Da figura 4.13 vemos como em  $\sim 0,1 GPa$ , temos representado o estado de cadeia estendida ou conformação *trans* pelas intensidades e definições das bandas de estiramento do *CC*.

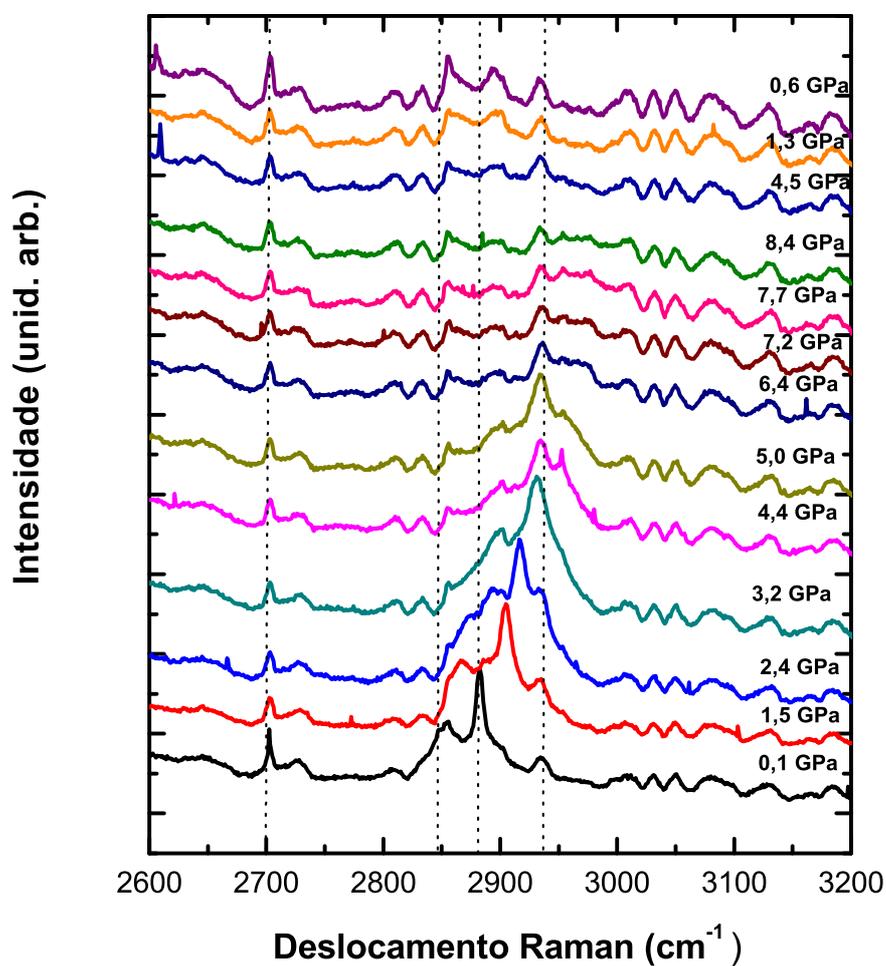


Figura 4.14: Espectro Raman da parafina tricosano em função da pressão no intervalo de 2600-3200  $cm^{-1}$  com o aumento e diminuição da pressão.

Pode-se apreciar que aparentemente todas as bandas da parafina tricosano deslocam-se a números de onda maiores com o aumento da pressão, porém vai se perdendo o estado de cadeia estendida, já que após de  $\sim 5$  GPa as bandas tanto da região do CC (Fig. 4.13) como do CH (Fig. 4.14) perdem sua definição e intensidade, provavelmente devida à desordem conformacional induzida pela pressão.

Assim, a parafina tricosano aparentemente apresenta uma transição de fase de um estado ordenado a um estado desordenado quando submetido à alta pressão. Esta afirmação pode-se justificar, já que levando em conta os espectros Raman com o aumento e a diminuição da pressão, para valores maiores a  $5 \text{ GPa}$ , as bandas da região do  $CC$  ( $1062\text{cm}^{-1}$ ,  $1134\text{cm}^{-1}$ ,  $1172\text{cm}^{-1}$ ) sofrem fortes modificações pois a banda de estiramento simétrico do  $CC$  ( $1062\text{cm}^{-1}$ ) sofre uma divisão depois de  $1,5 \text{ GPa}$  e ao final do processamento em pressão perde quase toda a sua intensidade, e a banda do estiramento assimétrico do  $CC$  ( $1134\text{cm}^{-1}$ ) fica superposta com a banda do estiramento de  $CC$  ( $1172\text{cm}^{-1}$ ). Na região  $CH$  perde-se completamente a intensidade de quase todas as bandas após de  $5 \text{ GPa}$  (a exceção da banda de estiramento  $CH_3 - CH_2$  ( $2703\text{cm}^{-1}$ ) que permanece inalterada durante todo o processamento em pressão).

No entanto, no processo de decompressão a parafina tricosano gradualmente vai retornando ao seu estado de cadeia estendida. Isto pode ser visto com maior clareza nas figuras 4.15 e 4.16 que representam o espectro Raman da parafina *ex-situ* no intervalo de  $800 - 1200\text{cm}^{-1}$  e  $2600 - 3200\text{cm}^{-1}$ , respectivamente.

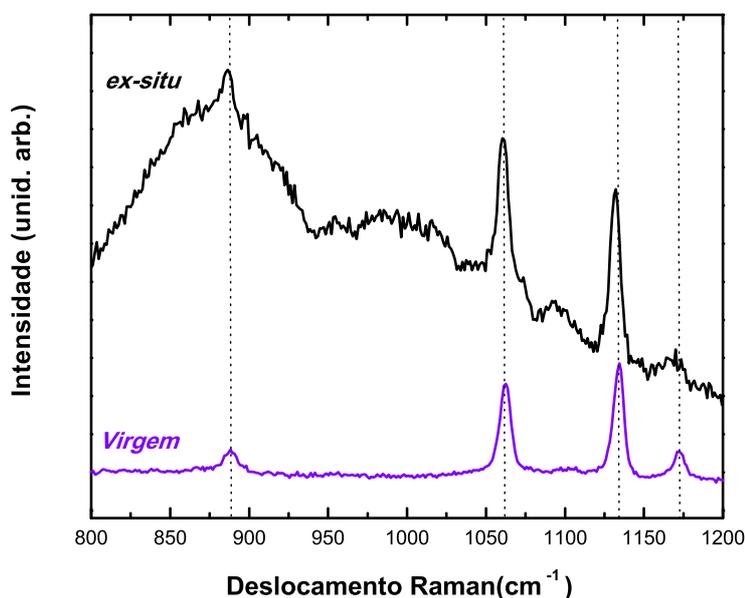


Figura 4.15: Espectro Raman da parafina tricosano *ex-situ* num intervalo de ( $800 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ ) até  $8,4 \text{ GPa}$ .

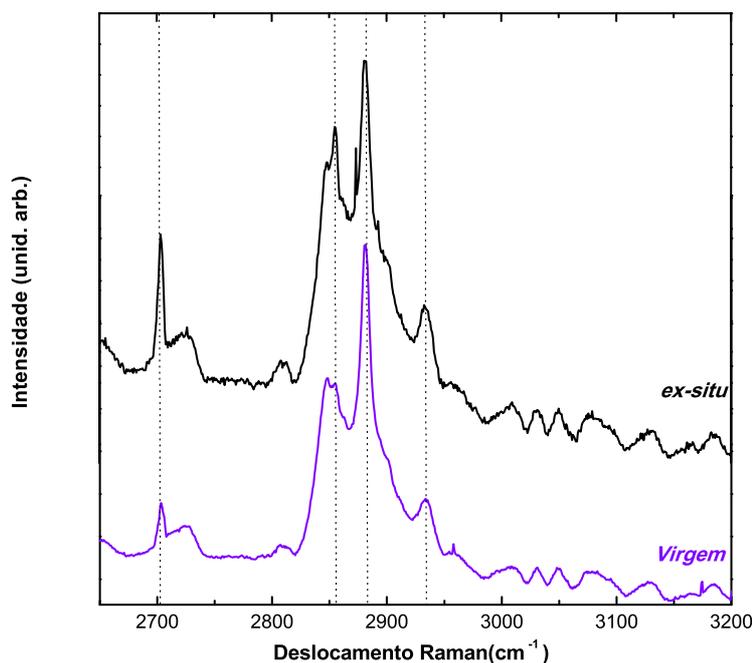


Figura 4.16: Espectro Raman da parafina tricosano *ex-situ* num intervalo de  $(2600 - 3200 \text{ cm}^{-1})$  até  $8,4 \text{ GPa}$ .

Vemos que as bandas da região do *CC* e *CH* sofrem um deslocamento quase imperceptível.

Com o aumento da pressão, as cadeias vão perdendo seu estado de cadeia estendida (conformação *trans*) e vai se favorecendo a conformação *gauche* que como se sabe, é outra das suas conformações estáveis. Com isso está se favorecendo um estado desordenado, pelo aumento da população dos conformêmeros *gauche*, o qual se ve refletido na perda de intensidade e a deformação das bandas de estiramento do *CC* pelas mudanças de frequências. Apesar disso, ao descomprimir a estrutura, as cadeias voltam à sua conformação *trans* que é a mais estável, em condições de pressão e temperatura ambiente.

Para fazer uma análise com maior detalhe sobre este processo de ordem e desordem na parafina tricosano, foram feitas novas medições até pressões próximas a  $\sim 6 \text{ GPa}$ , devido a que

neste intervalo, as bandas do *CC* e *CH* mudam notavelmente, e então se quer acompanhar minuciosamente a mudança do espectro Raman neste intervalo de pressão em processos de compressão e descompressão.

As figuras 4.17 e 4.18 mostram o comportamento do espectro Raman da parafina medido *in situ* na DAC com o aumento e a diminuição da pressão até 5,6 *GPa*.

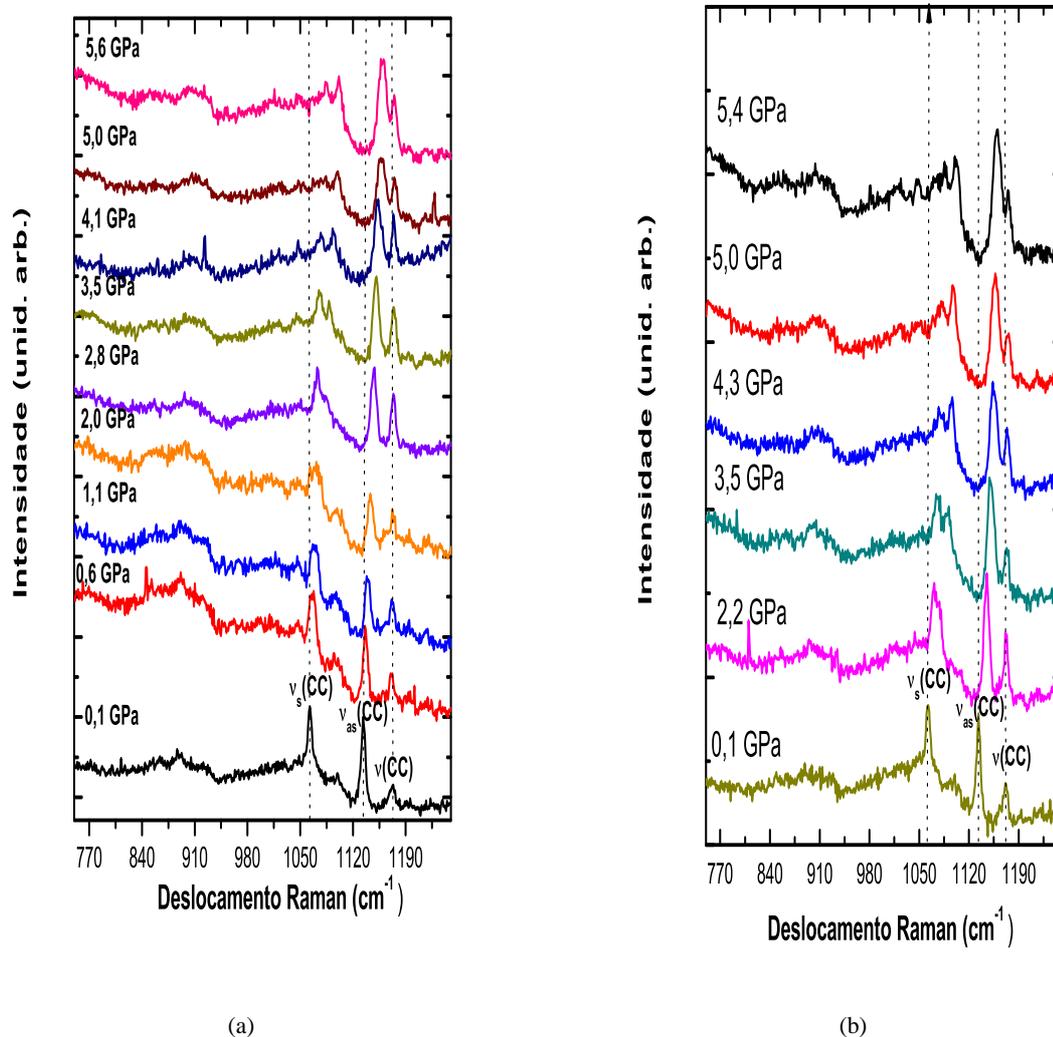


Figura 4.17: Espectro Raman da Parafina *in situ* na DAC no intervalo de 750-1250 $cm^{-1}$ . (a) Aumentando a pressão. (b) Diminuindo a pressão.

Da figura 4.17 pode-se ver que os três picos correspondentes às bandas de estiramento simétrico e assimétrico do  $CC$  ( $1062\text{cm}^{-1}$ ,  $1134\text{cm}^{-1}$ ) e o estiramento do  $CC$  ( $1172\text{cm}^{-1}$ ), deslocam-se para frequências maiores com o aumento da pressão (deslocamento ao azul), indicando redução de distâncias interatômicas.

O pico correspondente à ligação estiramento simétrico do  $CC$  ( $1062\text{cm}^{-1}$ ) vai se deformando acima de  $\sim 2\text{ GPa}$  e apresenta uma divisão em  $\sim 3,5\text{ GPa}$  que cada vez vai se acentuando mais até  $5,6\text{ GPa}$ .

A banda dividida em  $\sim 1080\text{cm}^{-1}$  em  $\sim 3,5\text{ GPa}$  é característica de uma cadeia desordenada conformacionalmente e é o reflexo da presença de outras fases amorfas ou fases de fusão no polietileno ou alcanos longos [54]. Então, este seria um indicio de que está se favorecendo a desordem conformacional na estrutura com o aumento da pressão o que provavelmente pode induzir a uma transição para um estado amorfo pelo aumento na população de confôrmeros *gauche* para valores de pressão maiores. As bandas em  $\sim 1062\text{cm}^{-1}$  e  $\sim 1134\text{cm}^{-1}$  representam o estiramento simétrico e assimétrico do  $CC$  e que são um reflexo da conformação total *trans* da cadeia vão perdendo definição e intensidade depois de  $\sim 1,1\text{ GPa}$  o que é congruente com o aumento de confôrmeros que estão reduzindo o estado de cadeia estendida na parafina tricosano .

Assim, a modificação das bandas do estiramento do  $CC$  depois de  $\sim 2\text{ GPa}$  é sinal de uma transição ordem-desordem na parafina tricosano, provavelmente devida ao favorecimento de confôrmeros *gauche* no estado da cadeia não estendida pela mudança de frequências.

Com a diminuição da pressão depois de  $\sim 6\text{ GPa}$ , vemos como esta condição de desordem-ordem vai se reduzindo, levando esta parafina novamente ao seu estado de cadeia estendida. Isso é verificado pela definição e intensidade das bandas de estiramento do  $CC$  ( $1062\text{cm}^{-1}$ ,  $1134\text{cm}^{-1}$ ,  $1172\text{cm}^{-1}$ ) em  $0,1\text{ GPa}$  (Fig. 4.17).

Na figura 4.18 pode se-observar a região de estiramento do  $CH$  ( $2800\text{-}3000\text{cm}^{-1}$ ) em função do aumento e a diminuição da pressão.

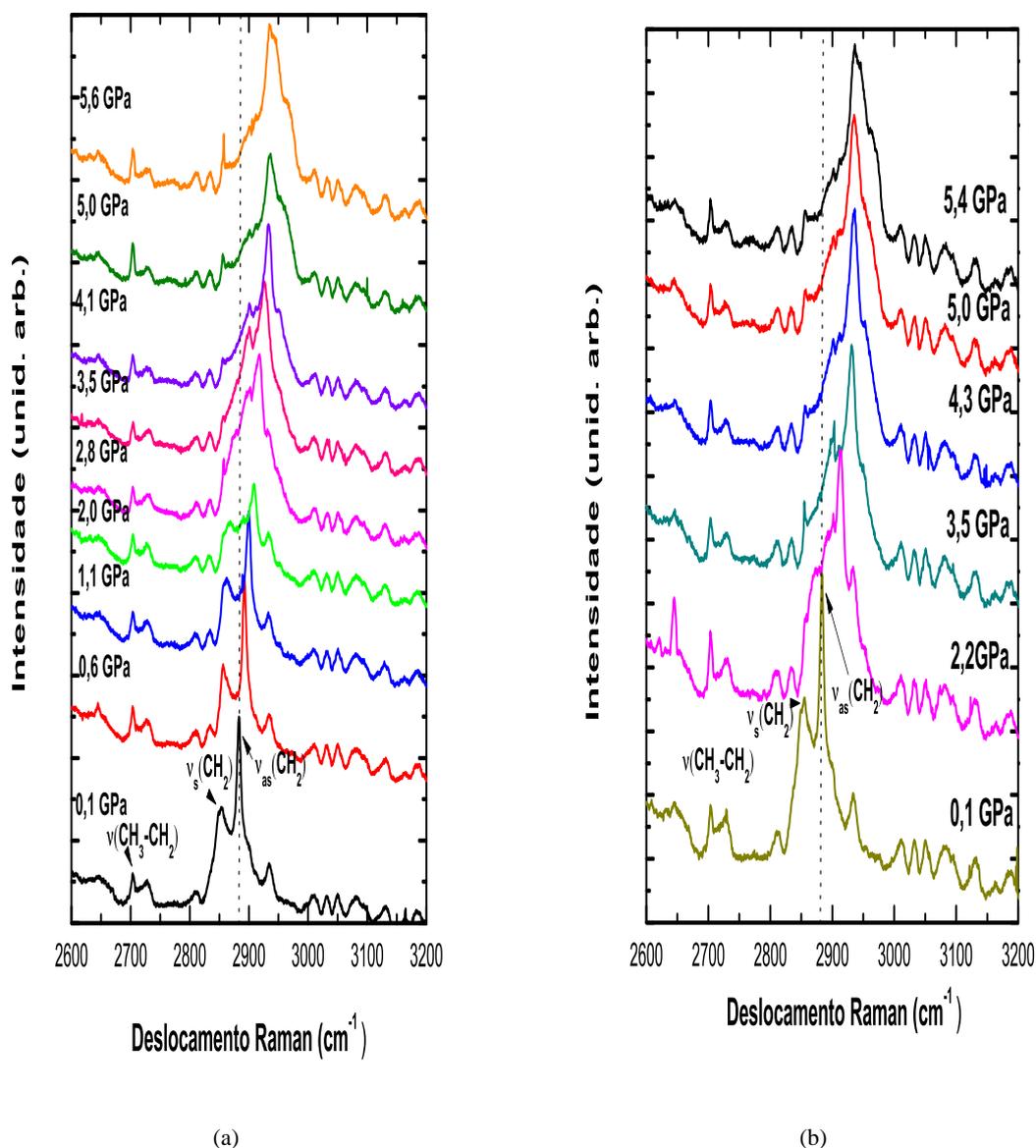


Figura 4.18: Espectro Raman da Parafina *in situ* na DAC no intervalo de  $2600\text{-}3200\text{cm}^{-1}$ . (a) Aumentando a pressão. (b) Diminuindo a pressão.

Temos que a estrutura complexa da banda associada com o estiramento do  $CH$  se deve a uma ressonância de Fermi que é dada pela interação  $CH$  fundamental e um “continuum” perto de harmônicos de  $CH_2$  fundamentais (bandas em  $1297\text{cm}^{-1}$ ,  $1442\text{cm}^{-1}$  e  $1464\text{cm}^{-1}$ ). Mas pequenas mudanças de frequência de vibração do  $CH_2$  devido a formações de conformeros levam ao

desaparecimento dessa condição de ressonância. Isto resulta na diminuição do valor máximo observado característico que compreende os harmônicos e a banda intensa sobreposta do estiramento assimétrico do *CH*. Por isso, com o aumento da pressão, nesta zona percebemos a deformação da região do *CH*. Podemos falar então de uma transição de fase durante este processo (pressão  $\sim 2GPa$ ).

Esta transição de fase pode também ser explicada pelo movimento molecular que acompanha a variação da estrutura. A evolução que ela tem e o movimento molecular podem ser analisados pela dependência com a pressão no espectro Raman. As bandas de estiramento do *CC* em  $1062cm^{-1}$  e  $1034cm^{-1}$  para baixas pressões representam o estado em cadeia estendida porém a divisão e alargamento da banda em  $1062cm^{-1}$  para altas pressões representa o estado em cadeia não estendida, possivelmente devido a conformações induzidas pela pressão.

Então podemos sugerir pelo espectro Raman no intervalo de  $0, 1GPa$  a  $2GPa$ , que a parafina está numa transição ordem-desordem, já que inicialmente as bandas apresentadas são mais nítidas, e o estado de cadeia estendida é privilegiado pela intensidade das bandas de estiramento do *CC*, mas com o aumento da pressão as bandas vão se deformando, indicando movimento molecular.

De  $2GPa$  a  $\sim 5GPa$  teríamos uma transição ordem-desordem para uma fase considerada “amorfa”, pelo fato de que predomina a conformação gauche nas cadeias desta parafina. Tem-se um efeito da dispersão da frequência o qual se deve à existência destes confôrmeros.

No processo de descompressão, a parafina, depois de estar num estado de desordem, volta ao seu estado inicial de cadeia estendida.

Esto indica que a parafina tricosano está numa transição de ordem-desordem com o aumento da pressão pela divisão da banda de estiramento simétrica *CC* e a deformação da região de estiramento do *CH* devida ao desaparecimento da condição de ressonância de Fermi. Com o aumento da pressão vai se privilegiando a formação de confôrmeros na estrutura. No entanto, ao diminuir a pressão a parafina volta a seu estado de cadeia estendida através de um processo reversível. Teríamos então que na fase que está dominada pelos conformeros gauche, estes não interagem mutuamente, porém estão presentes em grande quantidade em pressões maiores a  $5GPa$ , mas este

fato de não interagir, permite que com a descompressão a cadeia recupere a sua conformação *trans* (cadeia estendida).

De acordo com estudos sobre a variação do espectro Raman da parafina em função da temperatura ( $72 - 20^\circ$ ), a parafina apresenta transições de fase líquido-sólido e desordem-ordem [42]. Os autores estudaram a variação do espectro Raman com a diminuição da temperatura argumentando que ela representa a evolução da estrutura e o movimento molecular durante a cristalização da parafina.

Foi monitorada esta transição de fase na região de estiramento do *CH* ( $2800-3000\text{cm}^{-1}$ ) de acordo com a relativa intensidade das bandas *CH* para analisar o comportamento de fase [57]. Os autores obtiveram espectros Raman dependentes da temperatura muito similares aos obtidos variando pressão no nosso caso (ver figura 4.19).

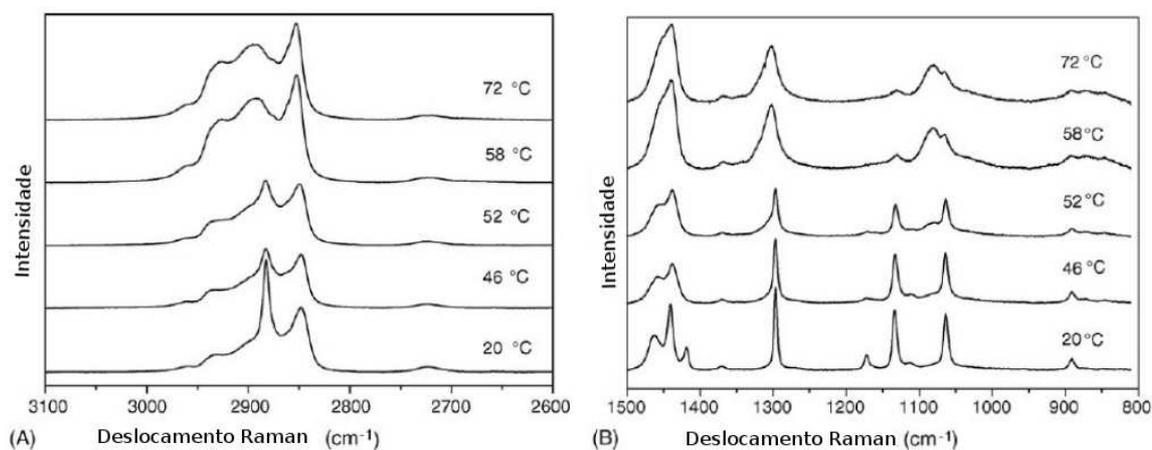


Figura 4.19: Espectro Raman da parafina em função da temperatura no intervalo de A)  $3100-2600\text{ cm}^{-1}$  e B)  $1500-800\text{ cm}^{-1}$  [42].

Teríamos então que o fato de uma transição de fase ordem-desordem e líquido-sólido num intervalo de temperatura de  $20 - 72^\circ$  para a parafina, seria compatível com a transição ordem-desordem e amorfo com a variação da pressão.

As variações observadas no espectro Raman em função da pressão revelam, portanto, que ocorre uma transição para uma fase desordenada com o aumento da pressão. Entretanto esta transição não provocaria alterações na estrutura química da parafina pois ao reduzir a pressão, o estado cristalino de menor energia, é recuperado.

Para ver com maior detalhe a diminuição da ordem das cadeias da parafina tricosano pelo aumento do desordem conformacional com aumento da pressão, vamos a estudar um parâmetro semi-quantitativo que permite conhecer o grau de ordem intercadeia lateral e ordem conformacional intracadeia localizada.

Gaber e Peticolas propuseram um parâmetro de ordem para diferenciar a ordem devida à estrutura intracadeia e a ordem devida ao acoplamento entre cadeias adjacentes para polímeros lineares. Para isto, eles propuseram um parâmetro semi-quantitativo o qual permite obter algum conhecimento da quantidade de interações cristalinas laterais em polímeros lineares como a parafina [58]. Dos resultados experimentais para o hexadecano, eles encontraram que o efeito do acoplamento vibracional intercadeia e o efeito de dispersão de fônons devido ao encurtamento da cadeia quando isômeros “gauche” são formados têm a mesma magnitude em relação à diminuição da intensidade da formação do modo assimétrico do  $CH$ . Baseando-se nisso, eles concluíram que o parâmetro de dispersão  $S_{Lateral}$  pode ser representado pela equação:

$$S_{Lateral} = \frac{I_{CH_2(amostra)} - I_{CH_2(liq.)}}{I_{CH_2(crist.)} - I_{CH_2(liq.)}}, \quad (4.1)$$

ou

$$S_{Lateral} = \frac{I_{CH_2(amostra)} - 0,7}{1,5}, \quad (4.2)$$

onde  $I_{CH_2} = I_{2881}/I_{2846}$ . Para  $S_{lateral} = 1$  tem-se um estado de cadeia ordenado e para  $S_{lateral} = 0$  tem-se um estado de cadeia desordenado, com valores intermediários esperados para outros casos.

Foi usada a equação 4.2 levando em conta a relação das intensidades das bandas de estiramento do  $CH_2$  simétrica e assimétrica medidas durante o aumento da pressão.

Somente foram tomados os dados até 3,5 GPa já que a identificação do estiramento do  $CH_2$  simétrico e assimétrico se perde completamente para valores acima desta pressão.

A figura 4.20 apresenta variação do parâmetro  $S_{lateral}$  em função da pressão para a parafina tricosano.

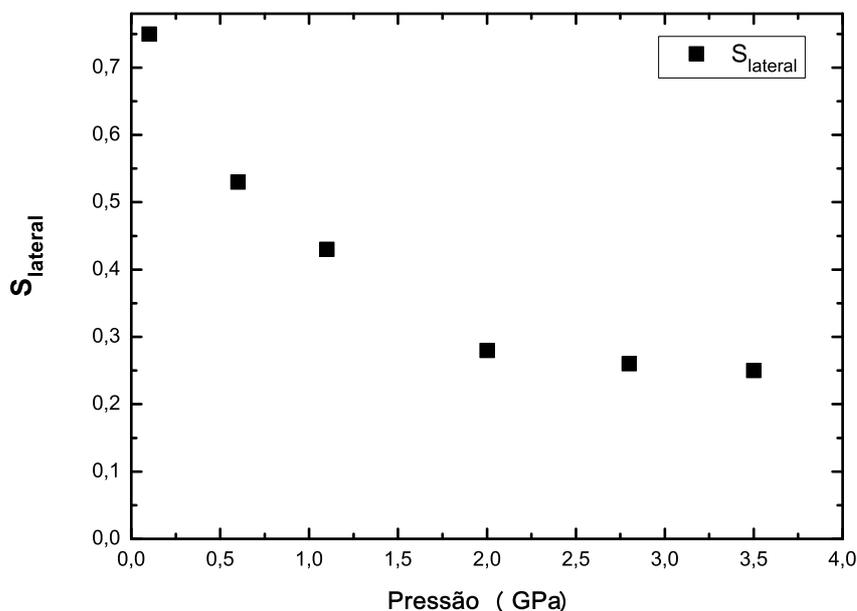


Figura 4.20:  $S_{lateral}$  para a parafina em função da pressão.

Pode-se ver que a medida que aumenta a pressão vai se diminuindo o valor do parâmetro  $S_{Lateral}$ . No começo do processamento em pressão  $\sim 0,1 \text{ GPa}$  o valor  $S_{Lateral} \sim 0,75$  indica o estado de cadeia estendida (ordenada) na que as cadeias da parafina estão na sua configuração *trans* que é a mais estável. Em  $\sim 2 \text{ GPa}$ , o valor do  $S_{Lateral}$  reduziu-se para  $\sim 0,28$ , indicando que com o aumento da pressão, esta se perdendo a conformação *trans* e está se favorendo a *gauche* (implicando aumento de desordem na estrutura). Já para  $\sim 4 \text{ GPa}$  o  $S_{Lateral}$  está em  $\sim 0,23$  indicando que com o aumento da pressão está crescendo a população dos conformêros *gauche*. Com esta análise, poderíamos sugerir que para pressões entre  $\sim 0,1 \text{ GPa}$  e  $\sim 2 \text{ GPa}$  tem-se uma transição do estado ordenado (conformação *trans*) para um estado de ordem-desordem (aumento de conformêros *gauche*). Para pressões acima de  $\sim 2 \text{ GPa}$  teríamos uma transição do estado ordem-desordem, para um estado ainda mais desordenado que poderia ser considerado “amorfo” pelo considerável aumento das conformações *gauche*.

A figura 4.21 apresenta a dependência com o aumento e a diminuição da pressão para os modos observados na parafina até uma pressão de  $\sim 6\text{GPa}$  em temperatura ambiente.

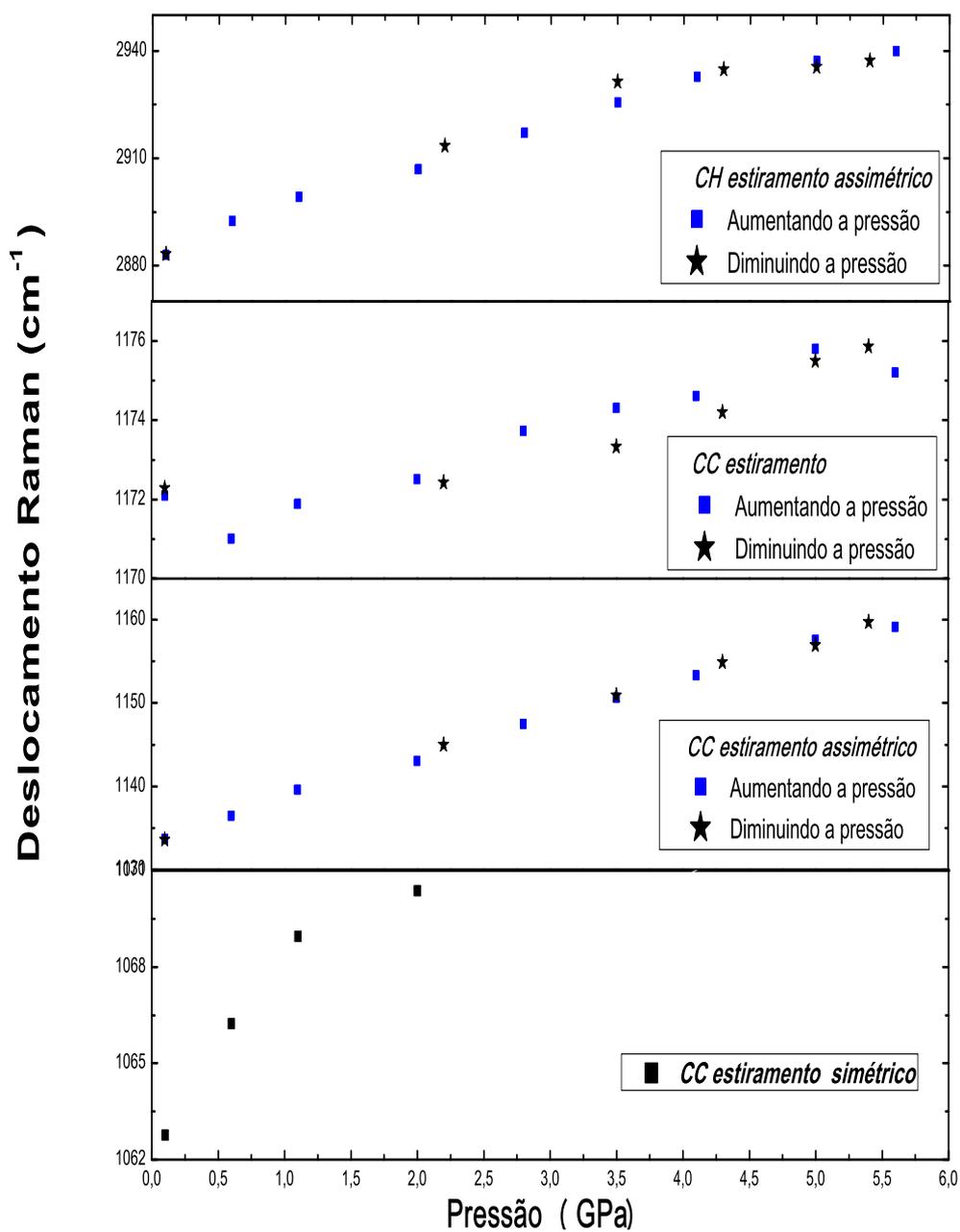


Figura 4.21: Dependência do deslocamento Raman aumentando e diminuindo a pressão.

Foi feito um ajuste linear para calcular a taxa de variação do número de onda dos modos Raman estudados ( $d\eta/dP(\text{cm}^{-1}/\text{GPa})$ ) em  $\sim 6\text{GPa}$ . Eles estão listados na tabela 4.3

Tabela 4.3: Dependência do deslocamento Raman com a pressão.

Banda Raman [42] $\eta(\text{cm}^{-1})$	$\eta_0(\text{cm}^{-1})$	$\left(\frac{d\eta}{dP}\right) \left(\frac{\text{cm}^{-1}}{\text{GPa}}\right)$	Modo Vibracional
Aumento da pressão			
1062	$1063 \pm 1$	$1,9 \pm 0,5$	<i>CC estiramento simétrico</i>
1134	$1134 \pm 1$	$2,3 \pm 0,1$	<i>CC estiramento assimétrico</i>
1172	$1171,2 \pm 0,3$	$0,4 \pm 0,1$	<i>CC estiramento</i>
2880	$2886 \pm 2$	$5,0 \pm 0,3$	<i>CH estiramento assimétrico</i>
Diminuição da pressão			
1134	$1133,5 \pm 0,7$	$2,4 \pm 0,1$	<i>CC estiramento assimétrico</i>
1172	$1171,5 \pm 0,6$	$0,3 \pm 0,1$	<i>CC estiramento</i>
2880	$2887 \pm 5$	$5,0 \pm 0,7$	<i>CH estiramento assimétrico</i>

A taxa de variação do número de onda para o estiramento simétrico do *CC* é comparável ao valor obtido por Sharma et. al. que foi de  $\left(\frac{d\eta}{dP}\right) = 1,6 \left(\frac{\text{cm}^{-1}}{\text{GPa}}\right)$  para a  $\alpha$  glicina totalmente deuterada [59].

Para a ligação *CH* estiramento assimétrico, segundo resultados de Murli e Song no estudo da polimerização do ácido acrílico eles obiveram um  $\left(\frac{d\eta}{dP}\right) = 8,8 \left(\frac{\text{cm}^{-1}}{\text{GPa}}\right)$  numa região de 0,3 a 2,7 *GPa* e  $\left(\frac{d\eta}{dP}\right) = 9,1 \left(\frac{\text{cm}^{-1}}{\text{GPa}}\right)$  num intervalo de pressão de 2,7 a 8,0 *GPa* [60]. Nos estudos de Sousa et al. para a L-histidina mono-hidrato de hidrocloreto obtiveram um  $\left(\frac{d\eta}{dP}\right) = 5,3 \left(\frac{\text{cm}^{-1}}{\text{GPa}}\right)$  [61]. Goryainov et al. estudaram a transição de fase reversível em  $\beta$ -glicina, achando um  $\left(\frac{d\eta}{dP}\right) = 5,8 \left(\frac{\text{cm}^{-1}}{\text{GPa}}\right)$  [62]. Para a parafina o valor correspondente observado foi de  $5,0 \pm 0,3 \left(\frac{\text{cm}^{-1}}{\text{GPa}}\right)$ , comparável ao valor relacionado à L-histidina e  $\beta$ -glicina.

### Absorção no Infravermelho

A Figura 4.22 apresenta o espectro de absorção no infravermelho para a parafina tricosano. A atribuição das bandas vibracionais é baseada nas referências [63], [64] e [65].

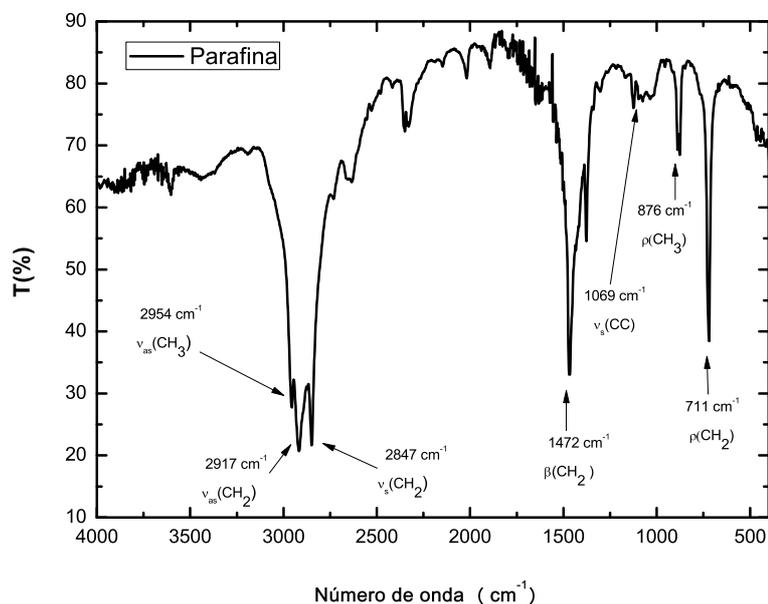


Figura 4.22: Espectro Infravermelho da parafina tricosano no intervalo de 500-4000  $cm^{-1}$ .

Podem-se apreciar as bandas de rotação do  $CH_2$  e  $CH_3$  nas frequências  $711cm^{-1}$  e  $876cm^{-1}$  respectivamente. Em  $1069cm^{-1}$  está a banda atribuída ao estiramento simétrico do  $CC$  e em  $1472cm^{-1}$  a banda associada à deformação angular do  $CH_2$ . Na região do  $CH$  temos a banda de estiramento simétrico do  $CH_2$  em  $2847cm^{-1}$ , a banda do estiramento assimétrico do  $CH_2$  em  $2917cm^{-1}$  e banda do estiramento assimétrico do  $CH_3$  em  $2954cm^{-1}$ .

Medidas *in situ* de absorção no infravermelho foram realizadas para a parafina tricosano até  $\sim 11 GPa$ . As Figuras 4.23 e 4.24 apresentam o espectro de absorção aumentando e diminuindo a pressão no intervalo de  $1600 cm^{-1}$  a  $400 cm^{-1}$  e de  $3200 cm^{-1}$  a  $2800 cm^{-1}$ , respectivamente. Foram analisados os deslocamentos das bandas visíveis dentro da DAC (rotação do  $CH_2$  e  $CH_3$ , estiramento simétrico de  $CC$ , deformação angular do  $CH_2$  e estiramento simétrico do  $CH_2$ ).

Nas medições do espectro de absorção no infravermelho *in situ* na DAC, temos que a distância entre as duas bigornas de diamante é comparável com o comprimento de onda do feixe infravermelho com o que se está incidindo a amostra. Então, como resultado, o espectro aparece com interferência. É necessário filtrar estas medições para obter um espectro “limpo”. Isto foi

realizado para o espectro de absorção no intervalo de  $1600\text{ cm}^{-1}$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ . No entanto, para os espectros da região do  $CH$  ( $3200\text{ cm}^{-1}$  a  $2800\text{ cm}^{-1}$ ) não foi aplicado o filtro devido à perda nas informações dos modos simétrico e assimétrico do  $CH$ , pois como estas bandas estão tão próximas, ao tratar de “limpar” o espectro perdia-se informação destes modos. Por esta razão os espectros relacionados com a região do  $CH$  (Figura 4.24) aparecem com esta interferência.

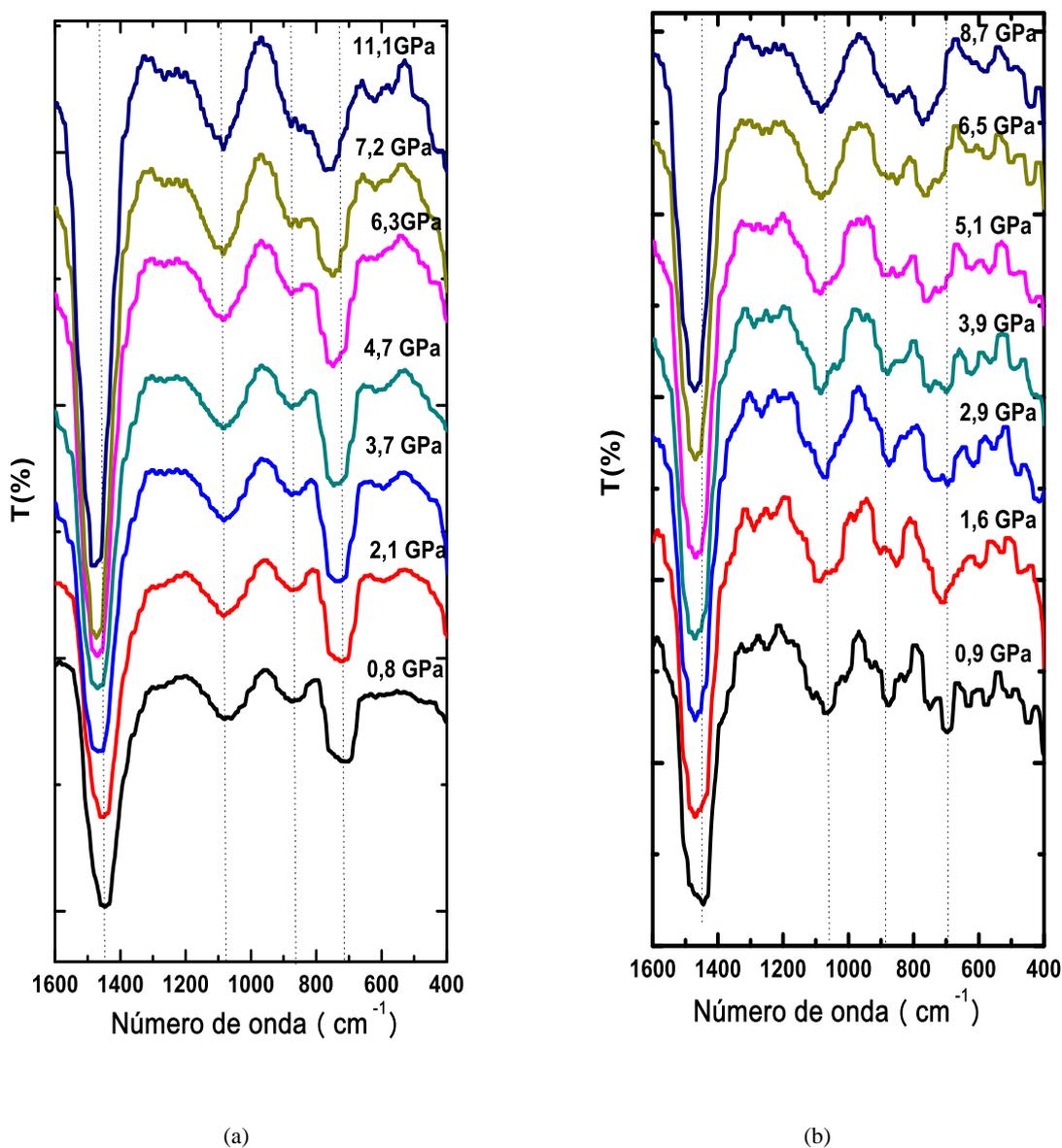


Figura 4.23: Espectro de absorção no infravermelho da parafina para diferentes pressões no intervalo de  $1600\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ . (a) Aumentando a pressão. (b) Diminuindo a pressão.

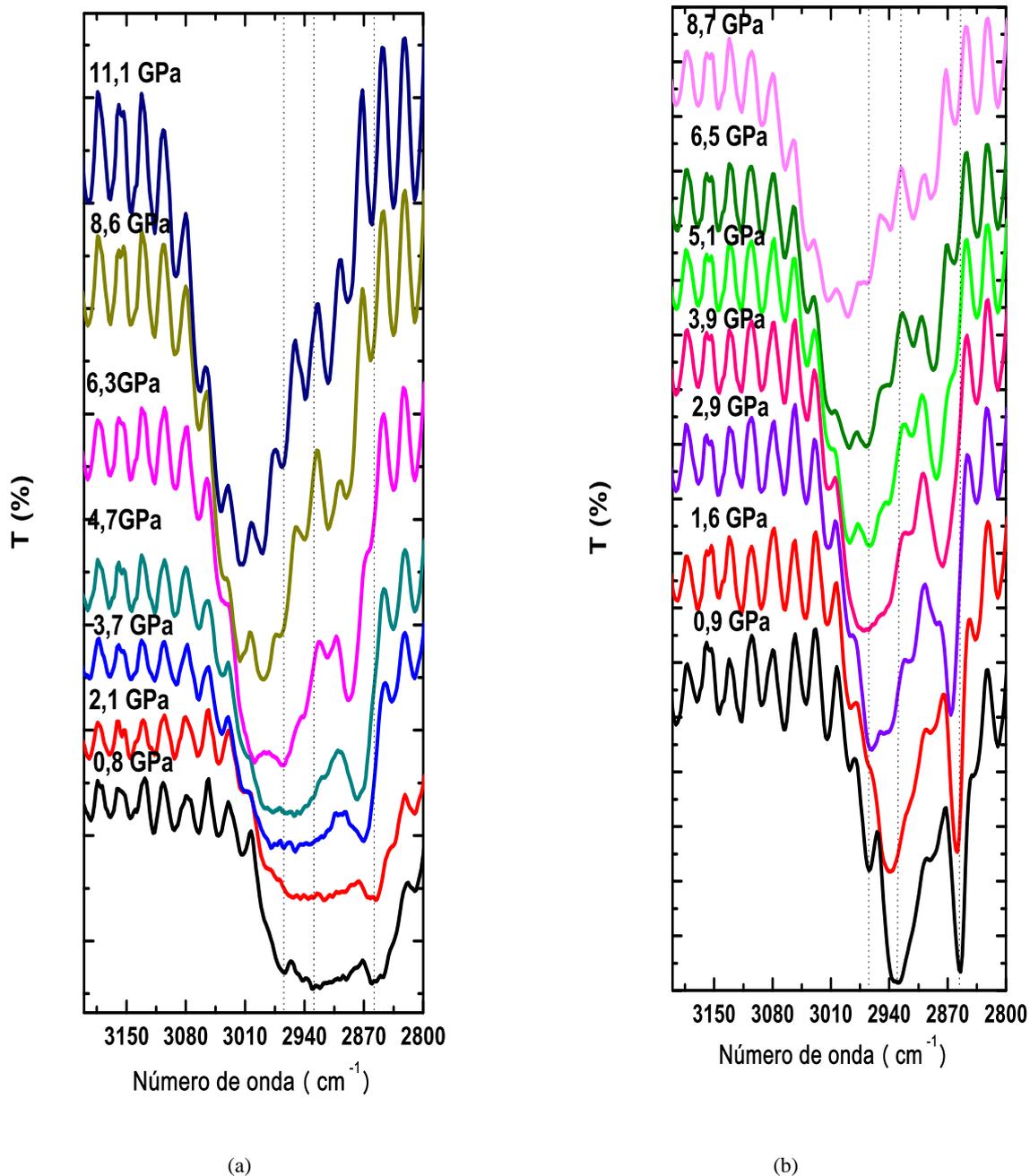


Figura 4.24: Espectro de absorção no infravermelho da parafina para diferentes pressões no intervalo de 3200-2800  $\text{cm}^{-1}$ . (a) Aumentando a pressão. (b) Diminuindo a pressão.

Das figuras 4.23 e 4.24 podemos ver que durante o procesamento em pressão, os modos vibracionais da parafina tricosano sofrem alterações significativas de acordo com o observado por espectroscopia Raman. A região do  $CH$  (que é o monitoramento de transição de fase), apresenta

consideráveis modificações no estiramento simétrico e assimétrico. Depois de 2 *GPa* essa região fica completamente deformada, sendo compatível com a remoção da ressonância de Fermi.

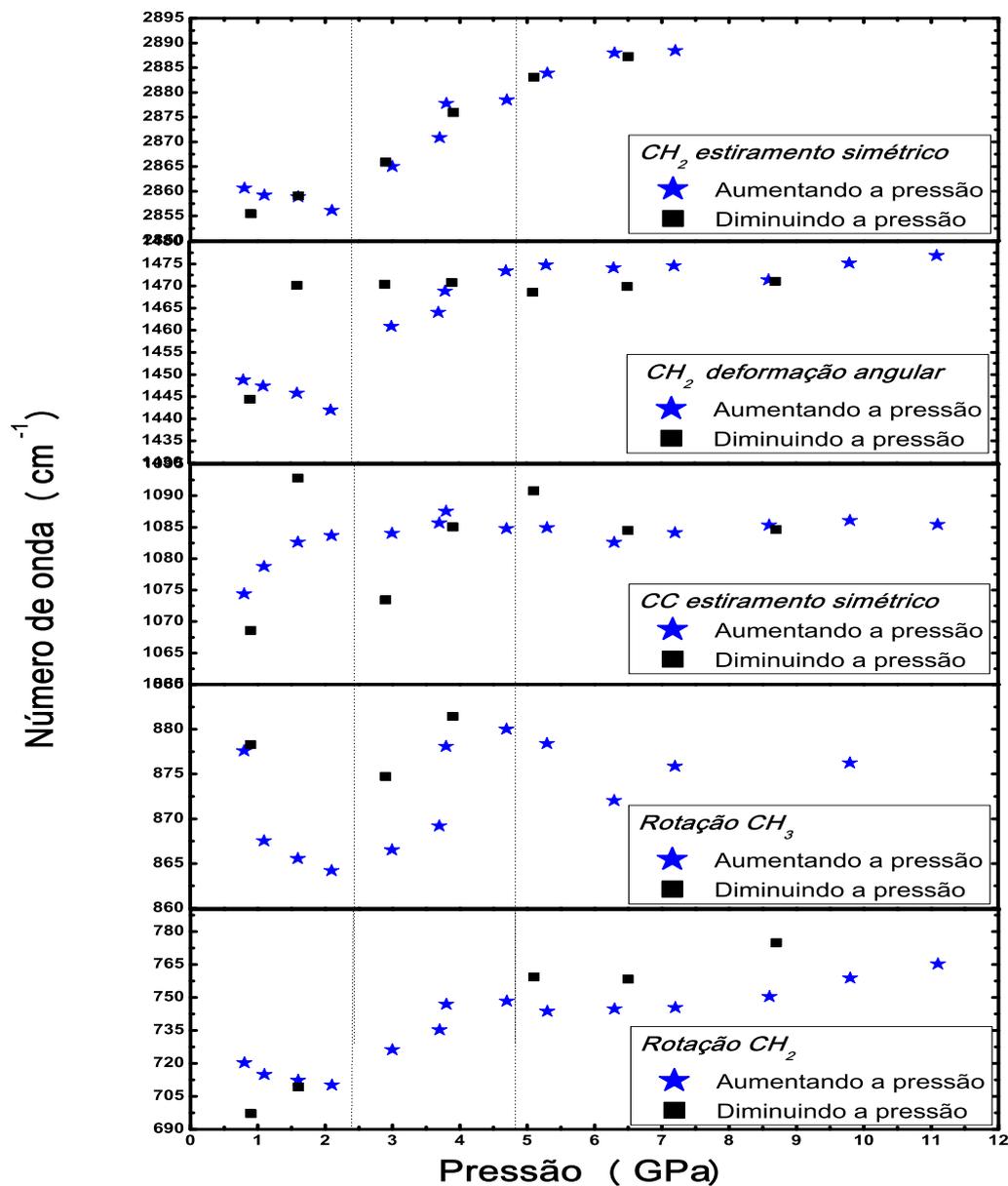


Figura 4.25: Deslocamento das bandas de absorção no infravermelho para a parafina tricosano em função da pressão aplicada.

A figura 4.25 apresenta a dependência das bandas de absorção com a pressão para os modos na parafina em condições de temperatura ambiente.

Do comportamento geral das bandas durante o processamento em pressão, podemos distinguir vários comportamentos delas que são indicadores de transição de fase do estado de cadeia estendida, para o estado desordenado na parafina tricosano.

Primeramente pode-se ver na figura 4.25 que as bandas rotação do  $CH_2$  e  $CH_3$ , o  $CH_2$  de formação angular e o estiramento simétrico do  $CH_2$  apresentam um deslocamento para números de onda menores até uma pressão de  $\sim 2 \text{ GPa}$ . Aqui poderíamos considerar que a parafina tricosano está numa transição do estado ordenado ao estado ordem-desordem levando em conta o que foi observado via espectroscopia Raman. No intervalo de  $2,1 \text{ GPa}$  a  $4,7 \text{ GPa}$  estas bandas deslocam-se para números de onda maiores, sendo bem marcado o novo comportamento delas (transição ordem-desordem ao estado amorfo é dizer mais desordenado). Para pressões entre  $4,7 \text{ GPa}$  e  $11 \text{ GPa}$  o comportamento apresentado é devido à maior quantidade de conformações gauche que apresenta esta parafina que deixam claro a desordem conformacional que têm as cadeias (predomínio do estado amorfo).

A banda de estiramento simétrico do  $CC$  durante todo o processo de compressão, desloca-se para números de onda maiores. Lembrando o comportamento Raman desta banda, ela, depois de  $2 \text{ GPa}$  apresentava uma divisão e alargamento que indicava uma transição de um estado cristalino a um estado de ordem-desordem e finalmente a um estado amorfo. O estiramento simétrico do  $CC$  representa um estado de cadeia estendida, mas com o aumento da pressão e as modificações que ele tem (tanto na análise Raman como no infravermelho) vai se favorecendo a geração de confôrmeros que levam a parafina tricosano a um estado amorfo.

Depois da análise da parafina tricosano por espectroscopia Raman e infravermelho, pode-se sugerir que, até uma pressão de  $\sim 2 \text{ GPa}$ , a parafina vai do estado ordenado ao estado ordem-desordem, e que, depois de  $\sim 5 \text{ GPa}$  a parafina vai para um estado amorfo. Contudo no processo de descompressão, a parafina volta ao seu estado ordenado inicial, tendo assim um comportamento completamente reversível, pelo menos até uma pressão  $\sim 11 \text{ GPa}$ .

Para verificar o grau de cristalinidade da parafina após o processamento em altas pressões, foi feita uma nova análise sob pressão por meio de uma câmara de alta pressão toroidal que permite atingir pressões próximas a  $8 \text{ GPa}$  para um volume maior da amostra, que permite análise por

difração de raios-X. A figura 4.26 mostra o diagrama de difração de raios-X da parafina tricosano, depois de ter sido submetida numa pressão de 7,7 *GPa* comparado com a amostra virgem.

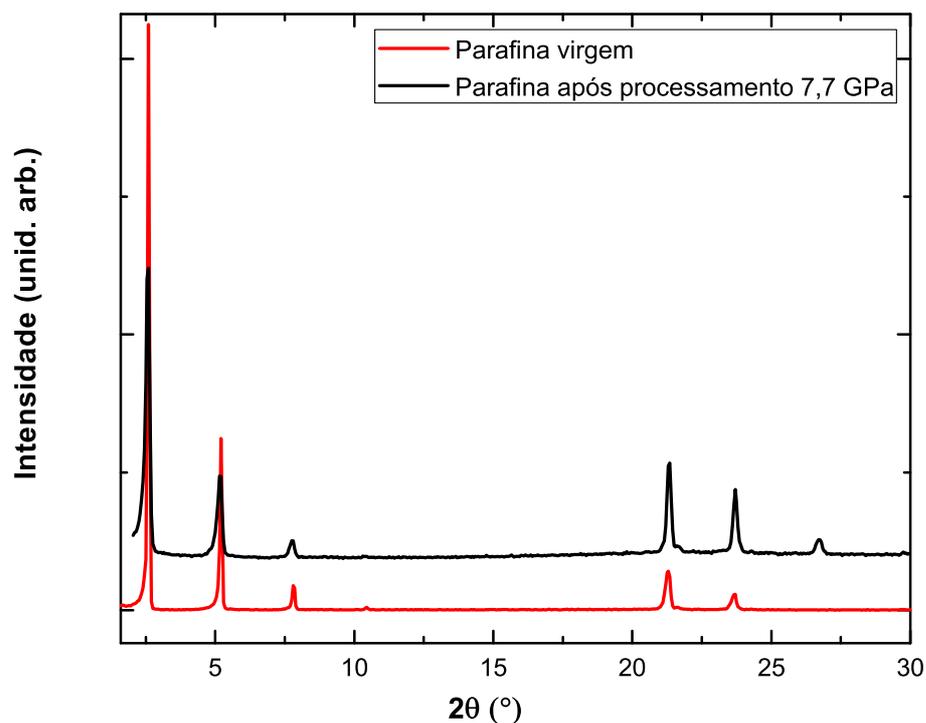


Figura 4.26: Diagrama de difração de raios-X da parafina tricosano  $C_{23}H_{48}$  após de processamento de 7,7 *GPa*.

Comparando os dois difratogramas, vemos que a parafina tricosano aparentemente recupera seu estado de cadeia estendida após ter sido processado a  $\sim 8$  *GPa*, tendo atingido um estado de desordem pelo favorecimento de conformêmeros *gauche* com a pressão, de acordo com os dados obtidos por espectroscopia Raman e infravermelho. Então que para altas pressões (8 *GPa*) a parafina tricosano passa por uma transição de ordem e desordem ficando finalmente num estado amorfo, porém após alívio da pressão, ela recupera a sua estrutura ordenada (estado de caedeia estendida-conformação *trans*).

### 4.2.1 Relação entre a temperatura e pressão na parafina

De acordo com a análise feita para a parafina tricosano, encontramos que os espectros Raman em função da pressão (até  $\sim 6 \text{ GPa}$ ) são muito semelhantes aos obtidos pela variação da temperatura segundo estudos de Mingjie Zheng e Weimin Du [42]. Os autores usaram o parâmetro  $S_{Lateral}$  para monitorar a transição ordem-desordem da parafina.

Podemos fazer uma comparação com os dados que temos em função da pressão e os obtidos pelos autores em função da temperatura para explicar como a variação destes parâmetros pode levar a parafina de um estado ordenado para um estado desordenado.

As figura 4.27 apresenta o  $S_{Lateral}$  em função da pressão e o obtido por Mingjie Zheng e Weimin Du em função da temperatura.

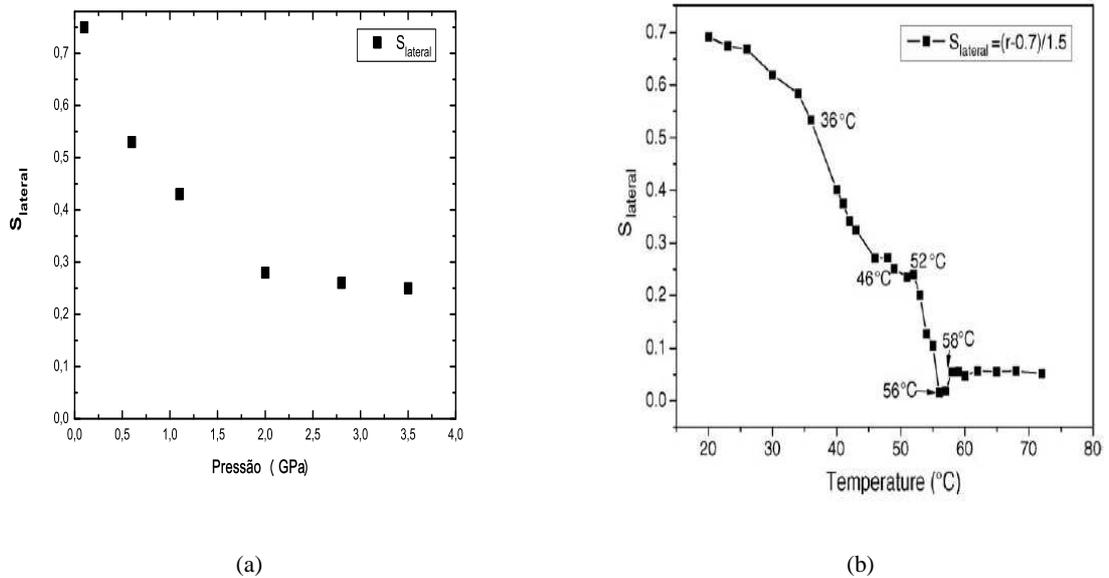


Figura 4.27: Variação do parâmetro  $S_{Lateral}$ . (a) Em função da pressão. (b) em função da temperatura [42].

De acordo com os valores do  $S_{Lateral}$  podemos associar pressão  $\sim 0,1 \text{ GPa}$  a uma temperatura de  $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$  que representariam a condição ambiente (em temperatura ou pressão) nas que que a parafina está num estado de cadeia estendida. Como analisamos antes, na pressão de  $\sim 2 \text{ GPa}$

ocorre a transição do estado ordenado para uma mistura de ordem-desordem. A temperatura associada seria  $46\text{ }^{\circ}\text{C}$ , o qual é razoável com os resultados de espectros Raman com a temperatura já que os autores deram o intervalo de  $36$  a  $46\text{ }^{\circ}\text{C}$  para a transição ordem-desordem ( $S_{Lateral} \sim 0,3$ ). Na pressão de  $\sim 4\text{ GPa}$  pode-se associar a temperatura de  $52\text{ }^{\circ}\text{C}$  na que a parafina aumenta a desordem conformacional indo para um estado no que prevalece em maioria as conformações *gauche*. Isso é razoável ao comparar com os resultados com a temperatura, já que no intervalo de  $52\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $56\text{ }^{\circ}\text{C}$  a parafina está numa transição sólido-líquido. Além disso, lembrando que a parafina tricosano tem uma temperatura de fusão de  $\sim 50,6\text{ }^{\circ}\text{C}$  o qual, de acordo com a pressão e temperatura associadas é congruente, já que depois de  $\sim 4\text{ GPa}$  a parafina está numa transição ordem-desordem para uma fase amorfa e no caso da temperatura, em  $52\text{ }^{\circ}\text{C}$  ela está numa transição para o estado líquido.

A figura 4.28 apresenta um esquema\* da comparação do comportamento da parafina em função da pressão e a temperatura.

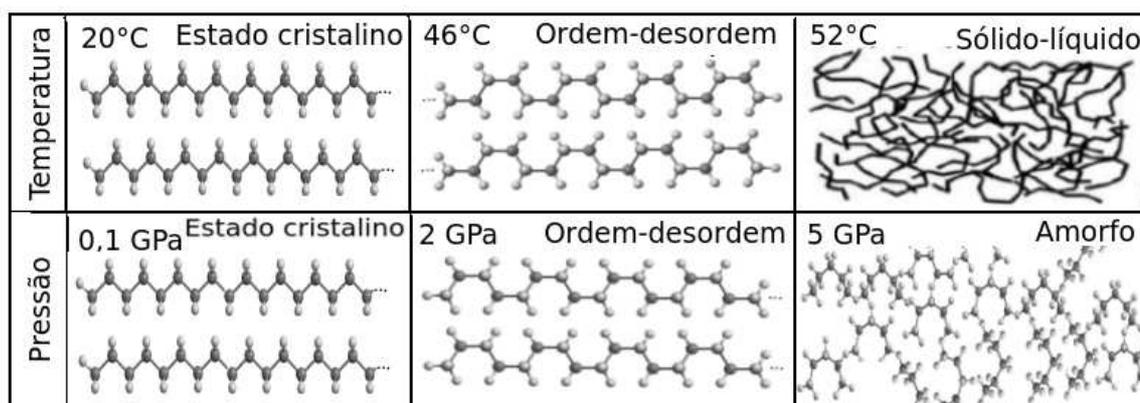


Figura 4.28: Representação das transições de fase da parafina quando tem-se variação da pressão ou temperatura.

Podemos ver então, como com a variação da pressão ou da temperatura, a parafina passa por uma transição ordem e desordem e depois, no caso da pressão, ela vai para um estado amorfo, enquanto que com a temperatura ela vai para uma fase líquida.

A análise conjunta destes resultados indica que o aumento da pressão estaria reduzindo a temperatura de fusão da parafina.

\*O esquema é meramente ilustrativo para ver as semelhanças quando a parafina é submetida em condições de alta pressão e temperatura.

## Capítulo 5

# Conclusões

A evolução dos espectros Raman e infravermelho da 5-Azacitosina em função da pressão até  $\sim 13 \text{ GPa}$  revela mudanças com caráter reversível após a redução da pressão. Esta estabilidade pode estar relacionada à estrutura em forma de anel deste composto orgânico. Os modos vibracionais sofreram deslocamentos para maiores energias com aumento da pressão, conforme esperado, com exceção da banda hidroxila ( $OH$ ) que desloca-se a números de onda menores com uma pressão crescente, devido ao fortalecimento de ligações hidrogênio com outros oxigênios da molécula.

Os resultados para a parafina tricosano em função da pressão crescente revelaram transições do estado ordenado a um estado de ordem-desordem e finalmente para um estado amorfo num processo de compressão (até  $11 \text{ GPa}$ ). Observamos que depois de  $\sim 2 \text{ GPa}$  esta parafina começa a perder sua ordem, submetendo-se a um processo de ordem-desordem devido ao favorecimento de confôrmeros *gauche* pelo aumento da pressão. Perto de  $5 \text{ GPa}$  o composto aumenta seu grau de desordem indo para um estado amorfo (maior desordem conformacional). A razão entre a conformação *trans* (cadeia estendida) e os confôrmeros *gauche* diminui notavelmente, já que o aumento da pressão faz que aumente população destes confôrmeros uma vez que as cadeias ficam mais próximas e é mais estável energeticamente que elas adotem uma conformação *gauche* a que continuem na sua conformação total *trans* levando a um aumento de desordem na estrutura com uma pressão crescente. No entanto, com a diminuição da pressão, as cadeias deixam de estar tão próximas e voltam a adotar sua conformação *trans*. Evidência deste fato são os espectros Raman, infravermelho e o

diagrama de difração de raios-X onde é verificado que o tricosano recupera a sua estrutura ordenada original.

A transição de ordem-desordem da parafina foi monitorada com auxílio da região do  $CH$ , onde conhece-se que a sua forma característica em espectroscopia Raman é devida à ressonância de Fermi entre o estiramento simétrico do  $CH_2$  e os harmônicos do  $CH_2$  deformação angular. Com o aumento da pressão, estado de cadeia estendida deixa de ser privilegiado pelo favorecimento de confôrmeros e, por esta razão, se perde esta condição ressonante pela mudança de frequências. As intensidades das bandas de estiramento simétricas e assimétricas do  $CH_2$ , permitiram conhecer semi-quantitativamente o acoplamento vibracional intercadeia que leva ao encurtamento da cadeia desta parafina por meio do parâmetro  $S_{Lateral}$ . Verificamos que, com o aumento da pressão, vai se favorecendo um estado de cadeia desordenado.

Contudo, observamos que no processo de descompressão a parafina tricosano retoma a definição de todas suas bandas características (tanto em Raman como no infravermelho) demonstrando-se um estado de cadeia estendida após do processamento em pressão. Assim, a parafina tricosano apresenta um comportamento reversível para altas pressões, pelo menos até 11  $GPa$ .

Por outro lado, o deslocamento Raman da região do  $CH$  no intervalo de 0, 1–6  $GPa$  é muito semelhante ao deslocamento Raman em função da temperatura de 20 – 72  $^{\circ}C$  (a pressão e temperatura alteram a ordem das cadeias de hidrocarboneto). Temos, então, que com a variação da pressão ou a temperatura, o aumento na população de confôrmeros *gauche* privilegia ao estado de cadeia não estendida e, portanto, “desordenada” que leva a parafina, no caso da variação com pressão, a um estado amorfo. A relação pressão-temperatura feita com relação ao parâmetro de dispersão  $S_{Lateral}$  é consistente com os intervalos de pressão em que indicou-se transição ordem-desordem e estado amorfo na parafina. Pelo dito anteriormente, podemos sugerir que a pressão diminui a temperatura de fusão da parafina, fazendo que com a variação da pressão e em temperatura ambiente, ela apresente um comportamento similar com a variação da temperatura em pressão ambiente.

Ao comparar a 5-Azacitosina e a parafina tricosano, temos que estes são compostos orgânicos que têm comportamentos reversíveis em altas pressões. No entanto, há notáveis diferenças para a ocorrência deste fato. No caso da 5-Azacitosina, este é um composto aromático que alterna no seu anel átomos de carbono e de nitrogênio e ligações simples e duplas conferindo-lhe alta estabilidade.

Com o aumento de pressão, o anel tende a ser deformado, evidência deste fato é a diminuição das distâncias interatômicas pelo deslocamento das bandas Raman e infravermelho. Porém a pressão não é suficiente para modificar de forma permanente o anel já que com a descompressão ele volta a sua estrutura original. No caso da parafina tricosano, ela é um conjunto de cadeias “lineares” com ligações simples entre o carbono e o hidrogênio. A pressão modifica a disposição destas cadeias fazendo com que elas percam sua ordem pelo favorecimento de *conformers*, que levam a uma desordem conformacional na estrutura. As suas ligações são modificadas em posição, mas não são alteradas quimicamente após alívio de pressão, simplesmente recupera sua estrutura original de cadeia estendida, conformação *trans*, que é energeticamente mais estável, em condições ambiente.

### *Perspectivas deste trabalho*

Para complementar os resultados referentes as medições Raman para a 5-Azacitosina, seria muito interessante realizar cálculos *ab-initio* para predecir o espectro vibracional Raman desta amostra (já que até o momento não se tem nenhum reporte na literatura), e assim poder atribuir os modos vibracionais para as bandas que apresenta o espectro experimental que foi medido.

Seria muito importante estudar a variação de modos vibracionais da 5-Azacitosina em função da pressão e da temperatura, para analisar como a variação destes parâmetros poderia refletir em modificações das ligações químicas definitivas que modificariam permanentemente a estrutura aromática.

Para a parafina tricosano, estudos *in situ* na DAC de difração de raios-X em função da pressão seriam muito relevantes para verificar o tipo de transição cristalina que apresenta este composto com o aumento e diminuição da pressão, já que de acordo aos resultados obtidos via espectroscopia Raman de absorção no infravermelho, o aumento da pressão faz que se perca o estado de cadeia estendida e se aumente a população de *conformers gauche* que levam a um estado de desordem na estrutura. Então medições de difração permitirão conhecer como é a perda deste estado cristalino que estariam predizendo os espectros vibracionais.

## Apêndice A

# Modos vibracionais em sistemas moleculares

### A.1 Origem do espectro molecular

Numa primeira aproximação, é possível separar a energia de uma molécula em três componentes associadas com: a rotação de uma molécula como um todo, as vibrações dos átomos constituintes, e o movimento dos elétrons na molécula. A energia translacional da molécula pode ser ignorada nesta discussão. No modelo quântico, a radiação eletromagnética tem energia  $h\nu$  que poderá ser transferida à molécula quando:

$$\Delta E = h\nu, \quad (\text{A.1})$$

onde  $\Delta E$  é a diferença em energia entre dois estados quantizados da molécula ou átomo,  $h$  é a constante de Planck e  $\nu$  é a frequência da luz. Se

$$\Delta E = E'' - E', \quad (\text{A.2})$$

onde  $E''$  é um estado quantizado de energia mais elevada do que  $E'$ , a molécula absorve radiação quando é excitada de  $E'$  a  $E''$  e emite radiação da mesma frequência dada por A.1 quando vai de  $E''$  para  $E'$ . A energia dos modos vibracionais é relativamente baixa e, portanto, as transições



Como a figura mostra, os intervalos entre os níveis rotacionais tendem a aumentar quando o número quântico rotacional  $J$  aumenta, enquanto que os intervalos vibracionais têm o mesmo espaçamento.

## A.2 Movimento molecular

Uma molécula de  $N$  átomos tem  $3N$  graus de liberdade, 3 de translação, 3 de rotação (2 se é linear),  $3N - 6$  de vibração ( $3N - 5$  se é linear). Os movimentos de vibração de uma molécula podem se decompor em oscilações nas quais os átomos movem-se em fase e que são chamadas de *modos normais de vibração*, onde cada um tem uma frequência característica.

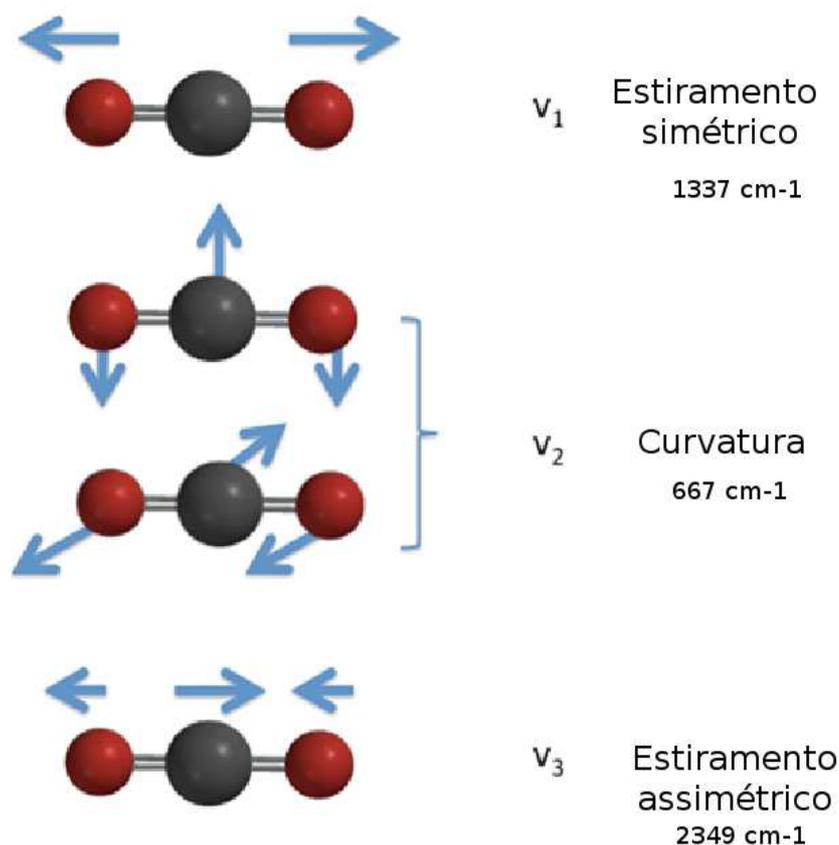


Figura A.2: Modos normais de vibração da molécula  $\text{CO}_2$ .

Na figura A.2 estão representados os modos vibracionais do  $\text{CO}_2$ . Dois são de estiramento e dois são de curvatura. Eles são modos puros de vibração onde o centro de gravidade da molécula

não se move (já que o deslocamento do carbono e dos oxigênios se compensam mutuamente) e também não gira.

Assim, no caso de osciladores harmônicos, os deslocamentos em coordenadas cartesianas de cada átomo são representados graficamente como uma função do tempo, tendo forma de uma onda senoidal. As amplitudes relativas vibracionais podem diferir em qualquer sentido ou magnitude. A Figura A.3 mostra o modo normal de vibração para uma molécula diatômica simples, tal como *HCl* e um mais complexo como o estiramento *CH* totalmente simétrico do benzeno.

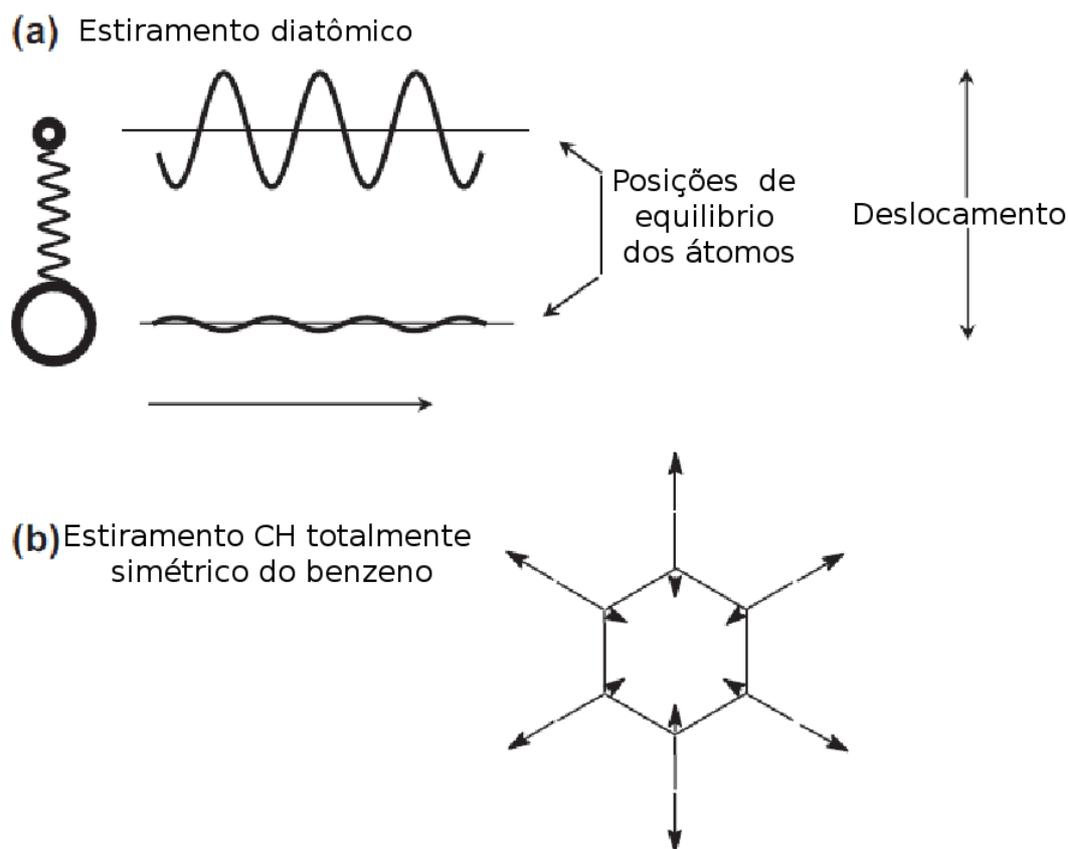


Figura A.3: Modos normais de vibração para a) *HCl* e b) benzeno. O deslocamento em função do tempo é senoidal [67].

### A.3 Vibrações no infravermelho

As vibrações moleculares produzem oscilações nas cargas elétricas com frequências governadas pelas frequências normais de vibração do sistema. Um dipolo molecular oscilante pode interagir diretamente com uma radiação eletromagnética da mesma frequência produzindo a absorção de energia por ressonância. Estas absorções, em geral, estão na faixa do infravermelho. Num espectrômetro infravermelho, a molécula é irradiada com todas as frequências situadas na região espectral do infravermelho, mas somente é capaz de absorver radiação com frequências específicas, que necessariamente, devem igualar às frequências vibracionais naturais da molécula, o que ocorre na região do infravermelho do espectro electromagnético. Uma banda de absorção situada num número de onda, ou comprimento de onda indica absorção IV pela molécula nesta frequência, porque esta é a frequência natural em que ocorre uma determinada vibração fundamental da molécula. Portanto, a frequência de absorção depende da frequência de vibração molecular, mas a intensidade da absorção dependerá de quão efetivamente o fóton de radiação infravermelha pode ser transferido à molécula, e também como ele pode variar o momento de dipolo da molécula.

A fim de que a energia do fóton IV seja transferida à molécula por meio de absorção, a vibração molecular deve causar uma mudança no momento dipolar da molécula. Esta é a regra de selecção familiar para espectroscopia de infravermelho, a qual requer uma mudança no momento dipolar durante a vibração para ser IV ativo.

O momento dipolar  $\mu$  para uma molécula é uma função da magnitude da carga atômica  $e_i$  e a sua posição  $r_i$

$$p = \sum e_i r_i. \quad (\text{A.3})$$

O momento dipolar de moléculas não carregadas derivam das cargas parciais sobre os átomos, os quais podem ser determinados a partir de cálculos de orbitais moleculares. Como uma aproximação simples, as cargas parciais podem ser estimadas pela comparação das eletronegatividades dos átomos. O processo de absorção no infravermelho envolve a absorção de energia por molécula se a vibração causar uma mudança no momento dipolar, resultando numa mudança no nível de energia vibracional.

A figura A.4 mostra o campo elétrico oscilante da radiação IV gerando forças sobre o dipolo molecular, onde o campo elétrico oscilante provoca a oscilação do momento dipolar molecular e faz aumentar e diminuir alternadamente o espaçamento do dipolo.

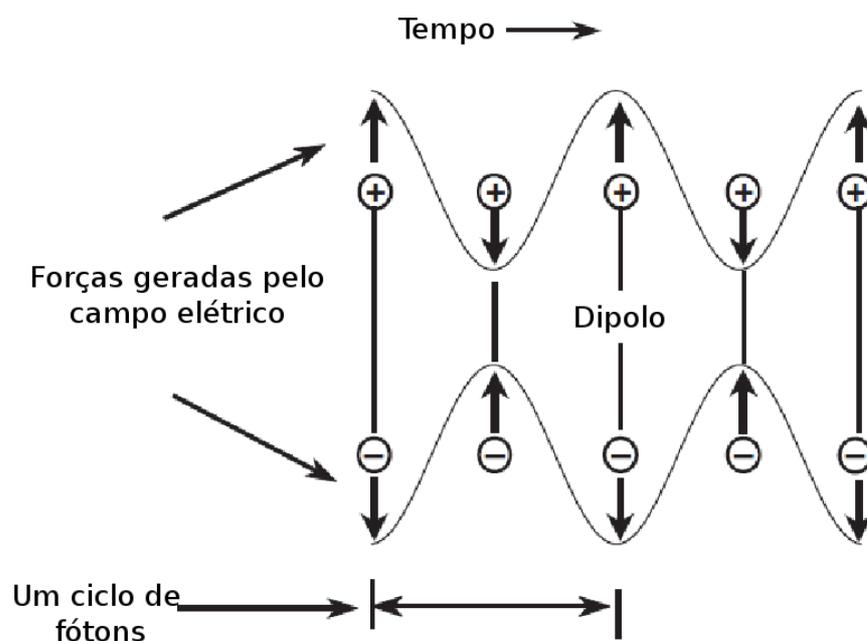


Figura A.4: O campo elétrico oscilante gera oscilações. Forças são dirigidas opostamente sobre as cargas positivas e negativas do dipolo molecular. O espaçamento entre as cargas oscila com a mesma frequência que o campo incidente [67].

Aqui, o campo elétrico é considerado ser uniforme ao longo de toda a molécula desde que  $\lambda$  seja muito maior do que o tamanho da molécula. Em termos de mecânica quântica, a absorção de IV é uma transição mediada do operador dipolo elétrico onde a mudança do dipolo elétrico  $\mu$  com respeito a uma alteração na amplitude vibrational  $Q$ , é maior do que zero

$$\frac{\partial \mu}{\partial Q} \neq 0. \quad (\text{A.4})$$

A medida da intensidade da banda IV é proporcional ao quadrado da variação do momento dipolar.

## A.4 Vibrações Raman

Uma molécula pode absorver um fóton se a energia dele coincide com uma diferença entre níveis quânticos. Mas a colisão entre o fóton e a molécula pode também espalhar o fóton independentemente da energia dele. A maioria dos fótons espalhados não sofre nenhuma mudança na sua frequência e energia (espalhamento Rayleigh), porém uma pequena fração troca energia com a molécula durante a colisão (Efeito Raman). As linhas Raman são muito fracas, já que somente um 0,001% da radiação incidente é espalhada e apenas 1% desta é radiação Raman.

O espalhamento Raman não é uma interação de ressonância. A interação se produz entre a polarização da nuvem eletrônica e o vetor oscilante da radiação. O fenômeno de espalhamento da luz pode se descrever classicamente em termos de radiação eletromagnética produzida por dipolos oscilantes induzidos na molécula pelos campos eletromagnéticos da radiação incidente.

Ao considerar uma onda eletromagnética de frequência  $\nu$  com um campo elétrico de intensidade  $E$  que oscila com a frequência  $\nu$ , temos que:

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu t), \quad (\text{A.5})$$

onde  $E_0$  é a amplitude e  $t$  o tempo. Se uma molécula diatômica é irradiada por esta luz, o momento de dipolo da molécula pode ser gerado ou modificado pelo campo elétrico da luz. Quanto maior o campo, maior o momento de dipolo, segundo a expressão

$$p = \alpha E = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu t), \quad (\text{A.6})$$

onde  $\alpha$  é uma constante de proporcionalidade, chamada a polarizabilidade eletrônica. O momento de dipolo induzido ocorre como o resultado da polarizabilidade molecular  $\alpha$  que é dada pela deformabilidade da nuvem de elétrons sobre a molécula por um campo elétrico externo. Se a molécula está vibrando com frequência  $\nu_1$ , o deslocamento nuclear  $q$  pode-se escrever como:

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu_1 t), \quad (\text{A.7})$$

onde  $q_0$  é a amplitude vibrational. Para pequenas amplitudes de vibração,  $\alpha$  é uma função linear de  $q$ . Assim pode-se escrever:

$$\alpha = \alpha_0 + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q. \quad (\text{A.8})$$

Aqui  $\alpha_0$  é a polarizabilidade na posição de equilíbrio, e  $\left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0$  representa a taxa de variação de  $\alpha$  respeito à variação em  $q$  avaliada na posição de equilíbrio. Ao combinar as equações A.6 e A.7 temos que:

$$\begin{aligned} p &= \alpha E_0 \cos(2\pi\nu t) \\ &= \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu t) + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 \cos(2\pi\nu t) \cos(2\pi\nu_1 t) \\ &= \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu t) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 \cos[2\pi(\nu + \nu_1)t] + \cos[2\pi(\nu - \nu_1)t]. \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

De acordo à teoria clássica, o primeiro termo descreve um dipolo oscilante que irradia luz de frequência  $\nu$  (Espalhamento Rayleigh). O segundo termo representa o espalhamento Raman de frequências  $\nu + \nu_1$  (anti-Stokes) e  $\nu - \nu_1$  (Stokes). Se  $\left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0$  é zero, o segundo termo desaparece. Deste modo, a vibração Raman não é ativa a menos que a polarizabilidade varie durante a vibração.

Então para ter uma vibração Raman ativa, a seguinte condição deve ser satisfeita:

$$\left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 \neq 0. \quad (\text{A.10})$$

A Figura A.5 mostra a resposta de um sistema não polar colocado num campo eletromagnético oscilante. Aqui, o campo elétrico estático é representado pelas placas de um condensador carregado. A placa de carga negativa atrai o núcleo, enquanto que a placa de carga positiva atrai os elétrons, resultando num momento de dipolo induzido. Este momento de dipolo induzido é uma interação fora de ressonância mediada por um campo elétrico oscilante.

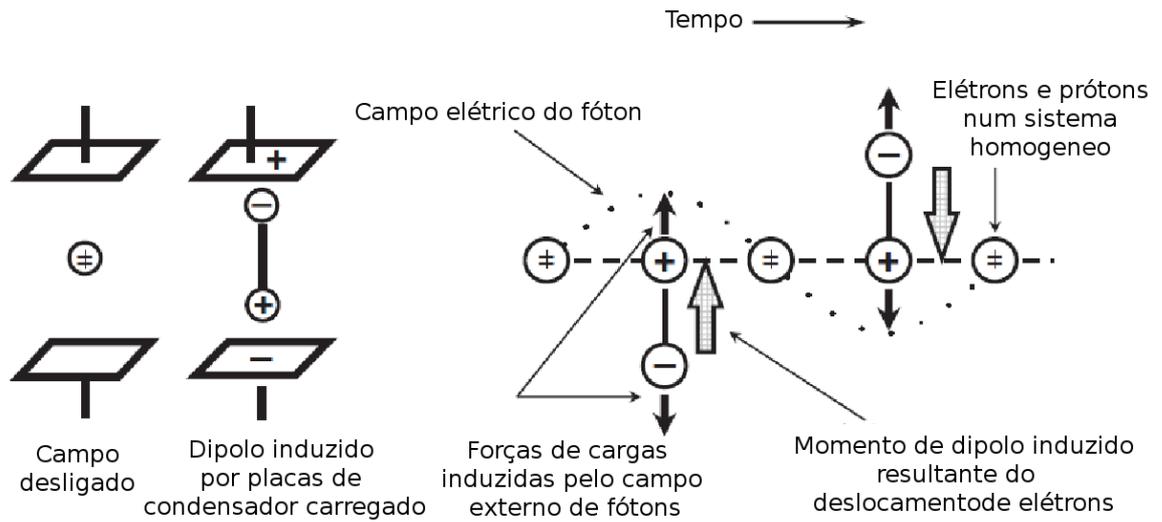


Figura A.5: Momento dipolar induzido de um sistema homonuclear proveniente do campo elétrico oscilante da radiação incidente [67].

O dipolo oscilante gerado modifica a amplitude da onda eletromagnética fazendo com que essa amplitude oscile com a frequência da vibração. Então teria-se uma onda "modulada" pela variação do dipolo. Parte da energia da onda é perdida na interação. Esse é o caso Stokes. O caso anti-Stokes ocorre quando a amplitude é aumentada pela vibração já existente do dipolo da molécula. Essa vibração é devida à agitação térmica. A troca de calor (energia) com as moléculas, excita algumas delas a seus modos normais de vibração. São essas que podem produzir o espalhamento Raman anti-Stokes.

Num típico experimento Raman, um laser é usado para irradiar a amostra com radiação monocromática. Fontes de laser são disponíveis para a excitação no UV, visível e IV perto na região espectral (785 e 1064 nm). Assim, se a excitação visível é usada, a luz Raman espalhada será também na região do visível.

Os processos Rayleigh e Raman são apresentados na figura A.6.

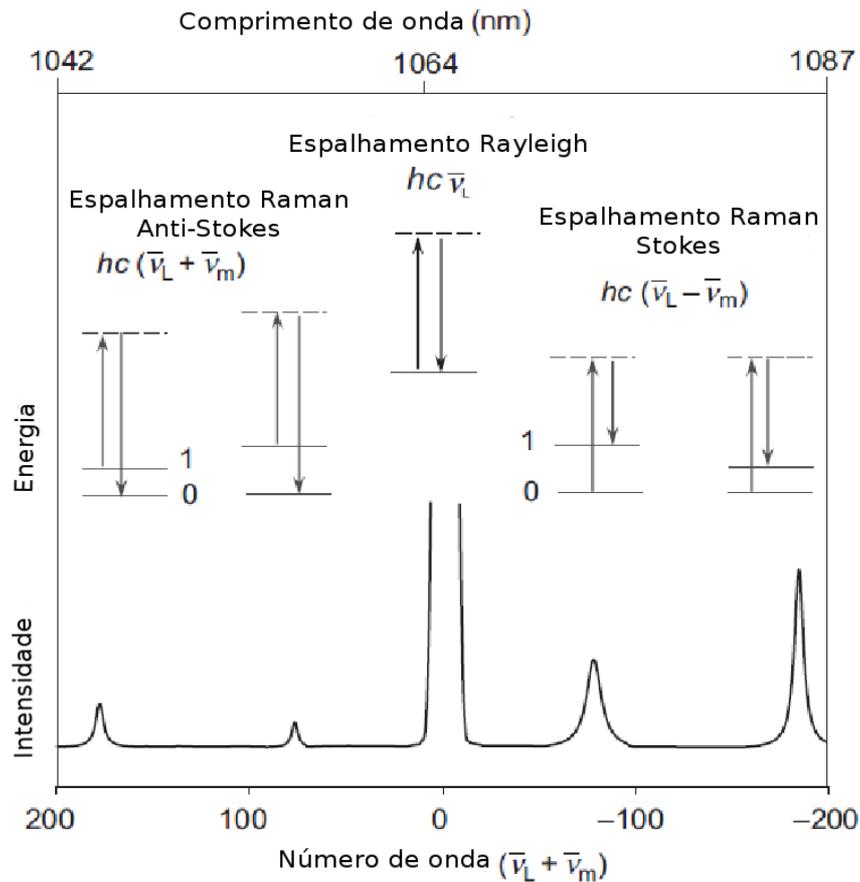


Figura A.6: Espalhamento Rayleigh e Raman Stokes e anti-Stokes [67].

No processo Rayleigh nenhuma energia é perdida, já que o fóton tem um espalhamento elástico, enquanto no Raman, tem-se um espalhamento inelástico. Ele pode se apresentar em dois casos. O primeiro é devido a que o fóton incidente excita a molécula a um estado de maior energia (excitação eletrônica), e a molécula decai rapidamente para estados de menor energia, (estados vibracionais), então o fóton emitido é de menor energia que o incidente (linhas Stokes). No segundo caso se a molécula já está vibrando quando o fóton incide para este estado vibracional, a molécula é levada a um estado de energia bem mais alto, e a molécula decai ao estado fundamental, emitindo um fóton de maior energia ao incidente (Linhas anti-Stokes).

Para que as bandas Raman possam ser observadas, a vibração molecular deve resultar numa mudança na polarizabilidade.

A relação da intensidade das bandas Stokes relativa às bandas Raman anti-Stokes é governada pela temperatura absoluta da amostra, e a diferença de energia entre o estado fundamental e estados excitados de vibração. No equilíbrio térmico a lei de Boltzmann descreve a relação entre a proporção das linhas Raman Stokes e anti-Stokes. As linhas Raman Stokes são muito mais intensas do que as anti-Stokes desde que em temperatura ambiente a maioria das moléculas estejam no estado fundamental.

A intensidade da radiação do espalhamento Raman  $I_R$  é dada por:

$$I_R \propto \nu^4 I_0 N \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q_0} \right), \quad (\text{A.11})$$

onde  $I_0$  é a intensidade do laser incidente,  $N$  é o número de moléculas espalhadas em determinado estado,  $\nu$  é a frequência de excitação do laser,  $\alpha$  é a polarizabilidade das moléculas e  $q_0$  é a amplitude vibracional.

## A.5 Simetria: Vibrações ativas em Raman e Infravermelho

A simetria ou falta de simetria numa molécula definirá que vibrações Raman e infravermelho são ativas [68]. Em geral, vibrações em fase ou simétricas e grupos não polares são mais facilmente estudado por Raman enquanto que as vibrações assimétricas ou fora de fase e os grupos polares são mais facilmente estudado por infravermelho. A classificação de uma molécula pela sua simetria permite entender a relação entre a estrutura molecular e o espectro vibracional. Elementos de simetria incluem planos de simetria, eixos de simetria e um centro de simetria.

A Teoria de Grupos é uma disciplina matemática que aplica os conceitos de simetria ao espectro vibracional e prediz quais vibrações serão ativas no Raman e infravermelho. Os elementos de simetria da molécula permitem que seja classificada por um grupo pontual e a análise vibracional pode ser aplicada para moléculas individuais.

Para pequenas moléculas, as atividades Raman e infravermelho podem ser frequentemente determinadas por uma inspeção simples da forma das vibrações. Para moléculas que tem um centro de simetria, a regra de estados de exclusão mútua diz que nenhuma vibração pode ser ativa em ambos espectros Raman e infravermelho. Para as vibrações destas moléculas altamente simétricas que são

Raman ativas, são infravermelho inativas e vice-versa e algumas vibrações podem ser inativas em ambos espectros Raman e infravermelho.

A figura A.7 mostra alguns exemplos de moléculas com este importante elemento de simetria, o centro de simetria. Para definir um centro de simetria, simplesmente começa-se com qualquer átomo. Se vai em linha reta através do centro e uma distância igual até encontrar outro átomo, idêntico. Em tais casos, a molécula não tem o momento de dipolo permanente. Os exemplos mostrados incluem  $H_2$ ,  $CO_2$  e benzeno e a regra de exclusão mútua se mantém.

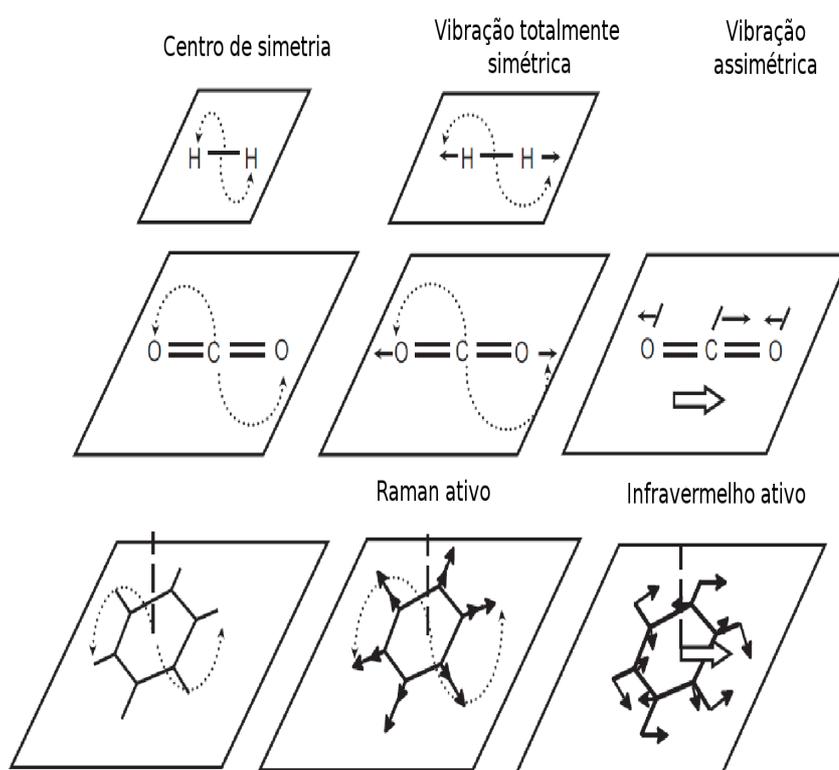


Figura A.7: Centro de simetria para o  $H_2$ ,  $CO_2$  e o benzeno. As vibrações Raman ativas de estiramento simétrico são simétricas em relação ao centro de simetria. Algumas vibrações infravermelho ativas de estiramento simétrico também são mostradas [67].

Numa molécula com centro de simetria, as vibrações que mantêm o centro de simetria são infravermelho inativas e podem ser Raman ativas. Estas vibrações geram uma variação na polarizabilidade durante a vibração, porém, não variam o momento de dipolo. Pelo contrário, vibrações que

não mantém o centro de simetria são Raman inativas, mas podem ser ativas no infravermelho desde que ocorra uma variação no momento de dipolo.

Para moléculas sem um centro de simetria, algumas vibrações podem ser ativas em ambos espectros Raman e infravermelho.

As moléculas que não tem um centro de simetria podem ter outros elementos de simetria adequados, portanto, algumas vibrações serão ativas somente em Raman ou somente no infravermelho. Bons exemplos disso são o estiramento em fase do nitrato inorgânico e o sulfato, mostrados na figura A.8. Estes são Raman ativos e infravermelho inativos. Aqui nenhuma molécula tem um centro de simetria, mas os átomos de oxigênio negativos movem-se radialmente ao mesmo tempo resultando em nenhuma variação do momento de dipolo.

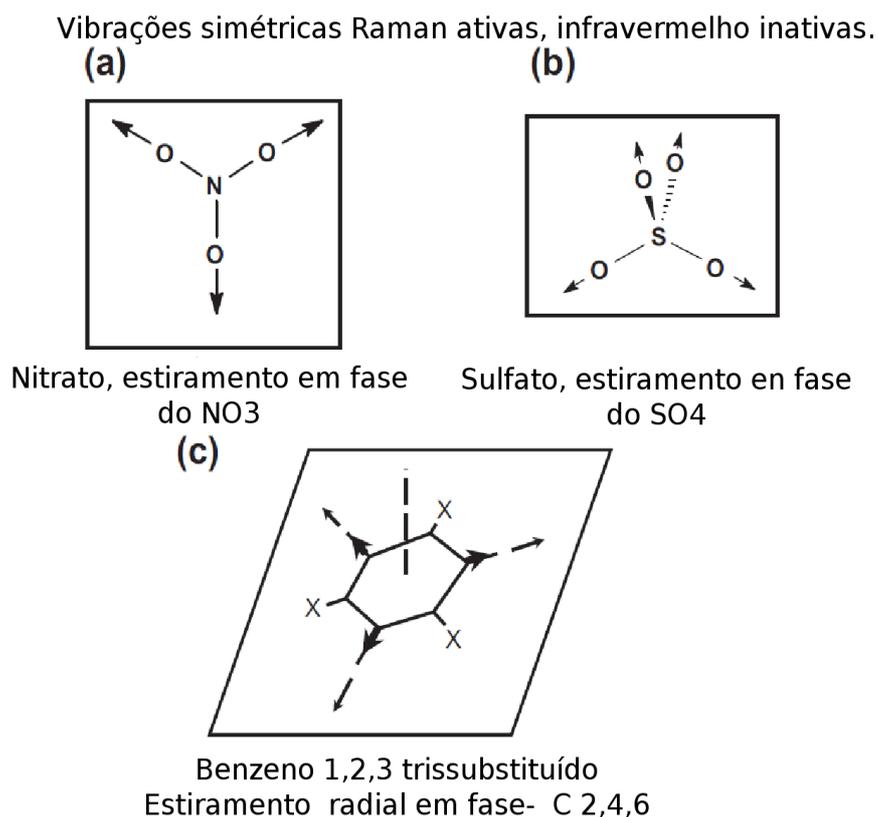


Figura A.8: Três moléculas diferentes, nitrato, sulfato e 1,2,3 benzeno trissubstituído. Estas moléculas não tem um centro de simetria. As vibrações de estiramento em fase das três são Raman ativas, mas infravermelho inativas. [67].

## A.6 Ressonância de Fermi

O espectro de vibração de uma molécula normalmente é considerado com coordenadas vibracionais isoladas resultantes de vibrações fundamentais. Por exemplo, o dióxido de carbono o qual tem quatro vibrações totais ( $3N - 5$ ), tem duas vibrações infravermelho ativas, um estiramento fora de fase, uma deformação duplamente degenerada e um estiramento em fase Raman ativo (ver figura A.2). No entanto, em certas condições os níveis vibracionais não são bem separados e podem interagir, aparecendo assim o fenômeno conhecido como ressonância de Fermi. No caso do dióxido de carbono, o espectro Raman deveria mostrar somente uma banda em  $\sim 1377\text{cm}^{-1}$  correspondente ao estiramento simétrico fundamental, no entanto, ele apresenta duas bandas intensas em  $\sim 1388\text{cm}^{-1}$  e  $\sim 1266\text{cm}^{-1}$ . A ressonância de Fermi envolve um modo fundamental que interage com modos harmônicos ou modos de combinação, resultando em duas bandas relativamente fortes.

Numa molécula poliatômica do tipo oscilador harmônico (molécula do tipo *OH*), cada modo normal de vibração está associado, idealmente, a uma transição espectroscopicamente ativa com origem no estado fundamental. Se existe anarmonicidade, bandas extras geradas por transições de harmônicos e combinações podem aparecer no espectro, porém, estas bandas são normalmente fracas. As vezes, no entanto, a frequência de uma banda harmônica ou de combinação pode situar-se próxima da frequência de uma outra vibração fundamental. Neste caso, pode-se observar a ocorrência de duas bandas relativamente intensas, onde era de se esperar a ocorrência de apenas uma banda, do modo vibracional fundamental. Estas são observadas em frequências ligeiramente mais altas e mais baixas do que as frequências correspondentes à harmônica e ao fundamental não perturbado [69].

A ressonância de Fermi precisa de simetria adequada para as duas vibrações: uma natureza anarmônica da vibração, e uma energia semelhante para os dois estados (normalmente entre  $30\text{cm}^{-1}$ ). As vibrações não podem estar significativamente separadas dentro de partes da molécula distintamente diferentes e devem interagir mecanicamente a fim de que as duas vibrações consigam se misturar.

Também os dois estados de vibração da molécula devem se transformar de acordo com a mesma representação irreduzível do grupo puntual molecular (as duas vibrações devem ter as mesmas simetrias) [70].

A figura A.9 mostra o espectro vibracional idealizado para uma vibração de estiramento e curvatura antes e depois da ressonância de Fermi junto com um diagrama de nível de energia idealizado. A ressonância de Fermi idealizada mostra o harmônico envolvido de uma vibração de curvatura  $\nu_\delta$  com uma vibração de estiramento simétrico  $\nu_s$  que resulta num dubleto clássico de ressonância de Fermi que conserva a frequência da banda simétrica original.

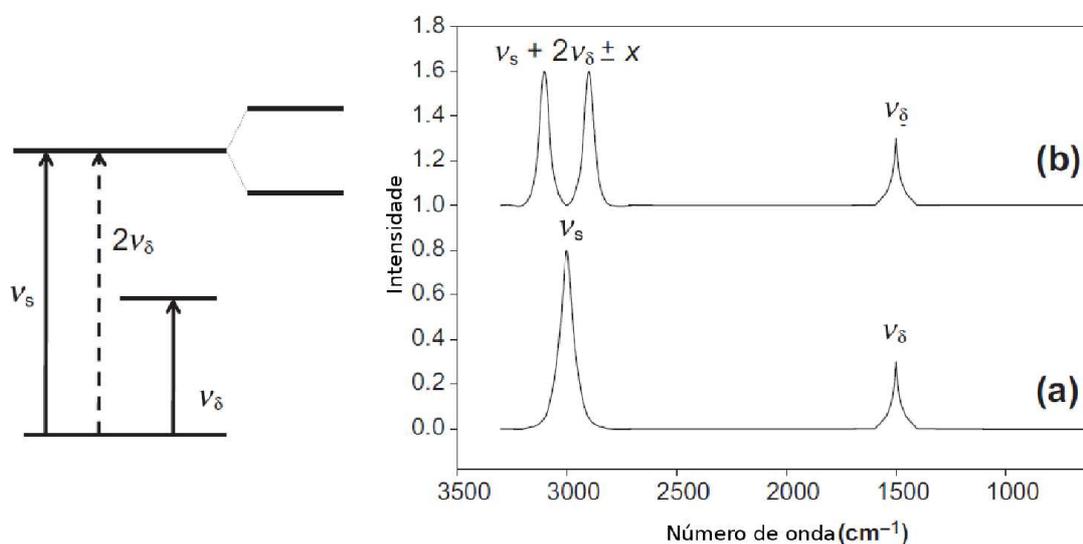


Figura A.9: Diagrama ilustrativo da ressonância de Fermi. O espectro vibracional idealizado para vibrações de estiramento e curvatura são mostrados antes a) e depois da ressonância de Fermi b). Na esquerda do espectro idealizado está o diagrama de nível de energia [67].

# Referências Bibliográficas

- [1] A. Jayaraman. The diamond-anvil high-pressure cell. 250(4):54–62 (Intl. ed. 42–50), April 1984.
- [2] R Jeanloz. Physical chemistry at ultrahigh pressures and temperatures. *Annual Review of Physical Chemistry*, 40(1):237–259, 1989.
- [3] J.R. Ferraro. *Vibrational Spectroscopy At High External Pressures: The Diamond Anvil cell*. Elsevier Science, 1984.
- [4] D.A. Young. *Phase diagrams of the elements*. University of California Press on Demand, 1991.
- [5] P. E. Schoen, R. G. Priest, J. P. Sheridan, and J. M. Schnur. Pressure induced changes in liquid alkane chain conformation. *The Journal of Chemical Physics*, 71(1):317–323, 1979.
- [6] Minoru Kato and Yoshihiro Taniguchi. High pressure study on molecular conformational equilibria of n-pentane. *The Journal of Chemical Physics*, 94(6):4440–4445, 1991.
- [7] P. T. T. Wong, T. E. Chagwedera, and H. H. Mantsch. Structural aspects of the effect of pressure on the raman and infrared spectra of n-hexadecane. *The Journal of Chemical Physics*, 87(8):4487–4497, 1987.
- [8] Masashi Yamaguchi, Scott V. Serafin, Thomas Hellman Morton, and Eric L. Chronister. Infrared absorption studies of n-heptane under high pressure. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(12):2815–2821, 2003.
- [9] J.R. Trudell, W.L. Hubbell, and E.N. Cohen. Pressure reversal of inhalation anesthetic-induced disorder in spin-labeled phospholipid vesicles. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes*, 291(2):328 – 334, 1973.
- [10] Wong T.T. Raman spectroscopy of thermotropic and high-pressure phases of aqueous phospholipid dispersions. 13.
- [11] Almeida Vera Lucia de, Leitão Andrei, Reina Luisa del Carmen Barrett, Montanari Carlos Alberto, Donnici Claudio Luis, and Lopes Míriam Teresa Paz. Câncer e agentes antineoplásicos

ciclo-celular específicos e ciclo-celular não específicos que interagem com o {DNA}: uma introdução. *Química Nova*, 28:118 – 129, 02 2005.

- [12] D. Lin-Vien, N.B. Colthup, W.G. Fateley, and J.G. Grasselli. *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*. Elsevier Science, 1991.
- [13] K. Heremans and L. Smeller. Protein structure and dynamics at high pressure. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Protein Structure and Molecular Enzymology*, 1386(2):353 – 370, 1998.
- [14] G.C. Ribeiro, T.M.H. Costa, A.S. Pereira, L.A. Cassol, C.A. Perottoni, and N.M. Balzaretti. In situ infrared spectroscopy study of sucrose up to 14 GPa. *Vibrational Spectroscopy*, 57(1):152–156, 2011.
- [15] Kimihiko Hara. High pressure and high temperature reactions in the organic solid state: Polimerization of nitriles. *The Review of Physical Chemistry of Japan*, 40(2):73–92, 1970.
- [16] Rao R., Sakuntala T., Deb S.K., Roy A.P., Vijayakumar V., Godwal B.K., and Sikka S.K. High-pressure raman scattering studies on hexamethylenetetramine. *Chemical Physics Letters*, 313(5):749–754, 1999.
- [17] Luca Fontana, Mario Santoro, Roberto Bini, Diep Q. Vinh, and Sandro Scandolo. High-pressure vibrational properties of polyethylene. *The Journal of Chemical Physics*, 133(20):204502, 2010.
- [18] E. D. Emmons, R. G. Kraus, Srividya S. Duvvuri, J. S. Thompson, and A. M. Covington. High-pressure infrared absorption spectroscopy of poly(methyl methacrylate). *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 45(3):358–367, 2007.
- [19] Yevgeniy Podolyan and Yury V. Rubin. An ab initio post-Hartree-Fock study of vibrational infrared spectra of 5-azacytosine and cytosine. *International Journal of Quantum Chemistry*, 83:203–212, 2001.
- [20] Yevgeniy Podolyan, Yury V. Rubin, and Jerzy Leszczynski. An ab initio post-hartree–fock comparative study of 5-azacytosine and cytosine and their dimers with guanine. *The Journal of Physical Chemistry A*, 104(44):9964–9970, 2000.
- [21] Taylor SM. 5-aza-2'-deoxycytidine: cell differentiation and dna methylation. *Leukemia*, 7:3–8, 1993.
- [22] Holbrook T Camitta B Land V Sexauer C Mahoney D Weinstein H SteuberCP, Krischer J. Therapy of refractory or recurrent childhood acute myeloid leukemia using amsacrine and etoposide with or without azacitidine: a pediatric oncology group randomized phase ii study. *J Clin Oncol.*, 14(5):1521–1525, 1996.

- [23] Kathy M.J Doiron, Johann Lavigne-Nicolas, and Claire G Cupples. Effect of interaction between 5-azacytidine and {DNA} (cytosine-5) methyltransferase on c-to-g and c-to-t mutations in escherichia coli. *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, 429(1):37 – 44, 1999.
- [24] Lieve Naesens, Graciela Andrei, Ivan Votruba, Marcela Krečmerová, Antonín Holý, Johan Neyts, Erik De Clercq, and Robert Snoeck. Intracellular metabolism of the new antiviral compound 1-(s)-[3-hydroxy-2-(phosphonomethoxy)propyl]-5-azacytosine. *Biochemical Pharmacology*, 76(8):997 – 1005, 2008.
- [25] Humaira Gowher, Kenneth C. Ehrlich, and Albert Jeltsch. {DNA} from aspergillus flavus contains 5-methylcytosine. *{FEMS} Microbiology Letters*, 205(1):151 – 155, 2001.
- [26] Lee Dong W., Michael Freitag, Eric U. Selker, and Rodolfo Aramayo. A cytosine methyltransferase homologue is essential for sexual development in aspergillus nidulans. *PLoS ONE*, 3(6):1 – 10, 2008.
- [27] Dana M. van Bommel, Adam S. Brank, Ramon Eritja, Victor E. Marquez, and Judith K. Christman. {DNA} (cytosine-c5) methyltransferase inhibition by oligodeoxyribonucleotides containing 2-(1h)-pyrimidinone (zebularine aglycon) at the enzymatic target site. *Biochemical Pharmacology*, 78(6):633 – 641, 2009.
- [28] Som S and Friedman S. Autogenous regulation of the ecorii methylase gene at the transcriptional level: effect of 5-azacytidine. *EMBO*, 11(12):4297–4303, 1993.
- [29] Jeffrey R. Wilkinson, Shubha P. Kale, Deepak Bhatnagar, Jiujiang Yu, and Kenneth C. Ehrlich. Expression profiling of non-aflatoxigenic aspergillus parasiticus mutants obtained by 5-azacytosine treatment or serial mycelial transfer. *Toxins*, 3(8):932–948, 2011.
- [30] K. Raksányi, I. Földváry, J. Fidy, and L. Kittler. The electronic structure of cytosine, 5-azacytosine, and 6-azacytosine. *Biopolymers*, 17(4):887–896, 1978.
- [31] G. Mózes. *Paraffin Products*. Developments in Petroleum Science. Elsevier Science, 1983.
- [32] A. D. McNaught and A. Wilkinson. *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book")*. Blackwell Scientific Publications.
- [33] E.D. Emmons and Reno. Physics University of Nevada. *Vibrational Spectroscopy of Polymers at High Pressure*. University of Nevada, Reno, 2007.
- [34] Roman M. Balabin. Enthalpy difference between conformations of normal alkanes: Raman spectroscopy study of n-pentane and n-butane. *The Journal of Physical Chemistry A*, 113(6):1012–1019, 2009. PMID: 19152252.

- [35] Che-Kuang Wu and Malcolm Nicol. Low frequency modes in the raman spectra of polyethylene and paraffins. i. lattice vibrations and their pressure dependence. *The Journal of Chemical Physics*, 58(11):5150–5162, 1973.
- [36] A. Streitwieser, C.H. Heathcock, and E.M. Kosower. *Introduction to organic chemistry*. Macmillan, 1992.
- [37] V. Chevallier, D. Petitjean, M. Bouroukba, and M. Dirand. Mixtures of numerous different n-alkanes: 2. studies by x-ray diffraction and differential thermal analyses with increasing temperature. *Polymer*, 40(8):2129 – 2137, 1999.
- [38] Xuhong Guo, Brian A. Pethica, John S. Huang, and Robert K. Prud'homme. Crystallization of long-chain n-paraffins from solutions and melts as observed by differential scanning calorimetry. *Macromolecules*, 37(15):5638–5645, 2004.
- [39] G. Strobl, B. Ewen, E.W. Fischer, and W. Piesczek. Defect structure and molecular motion in the four modifications of n -trtriacontane. i. study of defect structure in the lamellar interfaces using small angle x-ray scattering. *The Journal of Chemical Physics*, 61(12):5257–5264, 1974.
- [40] B. Ewen, E. W. Fischer, W. Piesczek, and G. Strobl. Defect structure and molecular motion in the four modifications of n -trtriacontane. ii. study of molecular motion using infrared spectroscopy and wide-line nuclear magnetic resonance measurements. *The Journal of Chemical Physics*, 61(12):5265–5272, 1974.
- [41] Douglas L. Dorset. Chain length distribution and the lamellar crystal structure of a paraffin wax. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(35):8346–8350, 2000.
- [42] Mingjie Zheng and Weimin Du. Phase behavior, conformations, thermodynamic properties, and molecular motion of multicomponent paraffin waxes: A raman spectroscopy study. *Vibrational Spectroscopy*, 40(2):219 – 224, 2006.
- [43] Che-Kuang Wu and Malcolm Nicol. Raman spectrum of n-c23h48 and n-c44h90 at high pressures: Fermi resonance between the {CH<sub>2</sub>} deformation and bending modes. *Chemical Physics Letters*, 24(3):395 – 398, 1974.
- [44] G. J. Piermarini and S. Block. Ultrahigh pressure diamond-anvil cell and several semiconductor phase transition pressures in relation to the fixed point pressure scale. *Review of Scientific Instruments*, 46(8):973–979, 1975.
- [45] D J Dunstan and I L Spain. Technology of diamond anvil high-pressure cells: I. principles, design and construction. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 22(11):913, 1989.
- [46] A. Jayaraman. Diamond anvil cell and high-pressure physical investigations. *Rev. Mod. Phys.*, 55:65–108, Jan 1983.

- [47] G. J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett, and R. A. Forman. Calibration of the pressure dependence of the  $r_1$  ruby fluorescence line to 195 kbar. *Journal of Applied Physics*, 46(6):2774–2780, 1975.
- [48] D. L. Decker. High-pressure equation of state for nacl, kcl, and cscl. *Journal of Applied Physics*, 42(8):3239–3244, 1971.
- [49] Cláudio A. Perottoni e João Alziro Herz da Jornada. Física de altas pressões e a câmara de bigornas de diamante. *Revista de Física Aplicada e Instrumentação*, 17(2):39–52, 2004.
- [50] R. G. Munro, G. J. Piermarini, S. Block, and W. B. Holzapfel. Model line-shape analysis for the ruby  $r$  lines used for pressure measurement. *Journal of Applied Physics*, 57(2):165–169, 1985.
- [51] M. B. Kruger, Q. Williams, and R. Jeanloz. Vibrational spectra of  $\text{mg}(\text{oh})_2$  and  $\text{ca}(\text{oh})_2$  under pressure. *The Journal of Chemical Physics*, 91(10):5910–5915, 1989.
- [52] George C. Pimentel and Charles H. Sederholm. Correlation of Infrared Stretching Frequencies and Hydrogen Bond Distances in Crystals. *The Journal of Chemical Physics*, 24(4):639–641, 1956.
- [53] Koji Nozaki, Naoki Higashitani, Takashi Yamamoto, and Tetsuhiko Hara. Solid–solid phase transitions in  $n$ -alkanes  $\text{C}_{23}\text{H}_{48}$  and  $\text{C}_{25}\text{H}_{52}$ : X-ray power diffraction study on new layer stacking in phase v. *The Journal of Chemical Physics*, 103(13):5762–5766, 1995.
- [54] Robert J. Meier. Studying the length of trans conformational sequences in polyethylene using raman spectroscopy: a computational study. *Polymer*, 43(2):517 – 522, 2002.
- [55] H.G.M Edwards and M.J.P Falk. Fourier-transform raman spectroscopic study of unsaturated and saturated waxes. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 53(14):2685 – 2694, 1997.
- [56] R. A. MacPhail, H. L. Strauss, R. G. Snyder, and C. A. Elliger. Carbon-hydrogen stretching modes and the structure of  $n$ -alkyl chains. 2. long, all-trans chains. *The Journal of Physical Chemistry*, 88(3):334–341, 1984.
- [57] Hirofumi Okabayashi and Teizo Kitagawa. Assignments of the  $\text{CH}$  stretching raman lines of hydrocarbon chains. raman spectra of normal  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$  ( $n = 3, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, \text{ and } 18$ ) and their specifically deuterated derivatives. *The Journal of Physical Chemistry*, 82(16):1830–1836, 1978.

- [58] Bruce P. Gaber and Warner L. Peticolas. On the quantitative interpretation of biomembrane structure by raman spectroscopy. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes*, 465(2):260 – 274, 1977.
- [59] Bharat Bhooshan Sharma, Chitra Murli, R. Chitra, and Surinder M. Sharma. Hydrogen-bonding interactions in fully deuterated  $\alpha$ -glycine at high pressures. *Journal of Raman Spectroscopy*, 43(1):138–145, 2012.
- [60] Chitra Murli and Yang Song. Pressure-induced polymerization of acrylic acid: A raman spectroscopic study. *The Journal of Physical Chemistry B*, 114(30):9744–9750, 2010.
- [61] G.P. De Sousa, P.T.C. Freire, J.A. Lima Jr., J. Mendes Filho, and F.E.A. Melo. High-pressure raman spectra of l-histidine hydrochloride monohydrate crystal. *Vibrational Spectroscopy*, 57(1):102 – 107, 2011.
- [62] S.V. Goryainov, E.N. Kolesnik, and E.V. Boldyreva. A reversible pressure-induced phase transition in  $\beta$ -glycine at 0.76;gpa. *Physica B: Condensed Matter*, 357(3–4):340 – 347, 2005.
- [63] Norman Sheppard and Delia M. Simpson. The infra-red and raman spectra of hydrocarbons. part ii. paraffins. *Q. Rev. Chem. Soc.*, 7:19–55, 1953.
- [64] S. Krimm, C. Y. Liang, and G. B. B. M. Sutherland. Infrared spectra of high polymers. ii. polyethylene. *The Journal of Chemical Physics*, 25(3):549–562, 1956.
- [65] Yong Qian, Ping Wei, Pingkai Jiang, and Jiping Liu. Preparation of halogen-free flame retardant hybrid paraffin composites as thermal energy storage materials by in-situ sol–gel process. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 107(0):13 – 19, 2012.
- [66] Kazuo Nakamoto. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
- [67] Peter J. Larkin. *Infrared and Raman spectroscopy : principles and spectral interpretation*. Elsevier, 2011.
- [68] Van Zandt Williams. Infrared and raman spectra of polyatomic molecules (herzberg, gerhard). *Journal of Chemical Education*, 22(11):572, 1945.
- [69] G.M. de Oliveira. *Simetria de Moléculas e Cristais : Fundamentos da espectroscopia vibracional*. Bookman.
- [70] David Kiemle Robert M. Silverstein, Francis X. Webster. *Spectrometric identification of organic compounds*. John Wiley & Sons, 2005.