



UNIVERSIDADE D  
COIMBRA

Vera Alexandra Afonso Gamboa

**ESTUDO ESPECTROSCÓPICO E ESTRUTURAL  
DE MOLÉCULAS FRAGRANTES:  
VANILINA E GUAIACOL**

Dissertação no âmbito do mestrado em Química, área de especialização em Química, vertente Controlo da Qualidade e Ambiente, orientada pelo Professor Doutor Rui Fausto e apresentada ao Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Outubro de 2021

Vera Alexandra Afonso Gamboa

**ESTUDO ESPECTROSCÓPICO E ESTRUTURAL  
DE MOLÉCULAS FRAGRANTES:  
VANILINA E GUAIACOL**

Dissertação apresentada para provas do Mestrado em Química  
Área de especialização em Química, vertente Controlo da Qualidade e  
Ambiente

Orientação:  
Professor Doutor Rui Fausto  
Doutora Susy Lopes

Outubro de 2021

Faculdade de Ciências e Tecnologia  
Da Universidade de Coimbra



*“Success is not the key to happiness. Happiness is the key to success. If you love what you are doing, you will be successful. “*

**Albert Schweitzer**



# Agradecimentos

A elaboração desta dissertação foi um desafio que exigiu muito esforço e adaptação, o que torna esta conquista ainda mais especial. Não poderia deixar de agradecer a algumas pessoas que me acompanharam durante todo este percurso.

Gostaria de expressar o meu agradecimento ao Professor Doutor Rui Fausto, pela exímia orientação, preocupação e transmissão de conhecimentos, que me abriram portas para uma área que me era distante. A sua experiência profissional é admirável, e é seguramente uma inspiração.

À Doutora Susy Lopes pela pontual orientação, por toda a ajuda na concretização deste projeto, na discussão de resultados e troca de ideias, contribuindo para o meu enriquecimento académico. Um enorme agradecimento por ter sido incansável.

Ao Doutor Alcides Simão, que desde o início depositou uma enorme confiança em mim e no meu trabalho, e que por motivos profissionais não pode acompanhar o meu percurso até ao fim. À Doutora Maria Luísa Ramos, pela colaboração nas experiências de RMN. À Doutora Anna Brito que foi um grande apoio nesta fase final de maior nervosismo, obrigada por me fazer acreditar em mim. Ao mestre Bernardo Albuquerque Nogueira, pelos ensinamentos transmitidos e pela disponibilidade que sempre demonstrou para me auxiliar nas experiências de Raman. Aos restantes membros do laboratório de Crio-espectroscopia e Bio-espectroscopia Moleculares agradeço por estarem sempre disponíveis para auxiliar em qualquer dificuldade.

Não poderia deixar de agradecer a todos os meus amigos que de algum modo contribuíram neste meu percurso académico, e com os quais partilhei momentos inesquecíveis. Em especial, aos meus colegas de curso Alex, Diana, Vigia, que me acompanharam nestes últimos 6 anos e a quem desejo imensa sorte na vida pessoal e profissional. À Ana e à Cátia, as minhas amigas de sempre. À Beatriz, à Marlene e ao Miguel, um obrigado especial por terem sempre as palavras certas nos momentos certos. Às minhas colegas de trabalho, em especial, à Bárbara, por terem ouvido os meus devaneios nesta fase final da dissertação. Ao Rafa, por todo o carinho e por ter impulsionado uma melhor versão de mim própria. A estes e aos restantes, um sincero obrigado.

Porque em último fica o mais importante, quero agradecer à minha família por todo o apoio que me deram desde sempre. Sobretudo um agradecimento muito especial à minha mãe, Gracinda Gamboa, que sempre foi a minha âncora, não há palavras suficientes para descrever a minha gratidão por tudo o que fez por mim, a sua presença constante e as palavras de apoio foram essenciais para conseguir ultrapassar os desafios.

A Coimbra, que foi palco de grandes marcos importantes na minha vida.

A todos, o meu obrigada!

# Índice

<b>Lista de Figuras</b> .....	<b>ix</b>
<b>Lista de Tabelas</b> .....	<b>xii</b>
<b>Nomenclatura e Abreviaturas</b> .....	<b>xv</b>
<b>Resumo</b> .....	<b>xix</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>xxi</b>
<b>Capítulo 1. Introdução</b> .....	<b>3</b>
1.1 Vanilina.....	3
1.2 Guaiacol .....	9
1.3 Descrição do trabalho realizado .....	12
<b>Capítulo 2. Métodos Experimentais e Computacionais</b> .....	<b>15</b>
2.1 Métodos Teóricos .....	15
2.1.1 Cálculos <i>ab initio</i> . Método Hartree-Fock.....	15
2.1.2 Teoria dos funcionais de densidade .....	19
2.1.3 Bases de Funções.....	21
2.1.4 Análise de coordenadas normais .....	22
2.2 Espectroscopia Molecular.....	25
2.2.1 Espectroscopia de Infravermelho .....	25
2.2.2 Espectroscopia de Raman .....	26
2.2.3 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear .....	28
2.2.4 Isolamento em matrizes.....	29
2.2.4.1 Espectroscopia de infravermelho com isolamento em matrizes.....	30
2.3 Materiais, Condições Experimentais e Detalhes Computacionais.....	32
2.3.1 Materiais.....	32
2.3.2 Espectroscopia de Infravermelho com isolamento em matriz.....	32
2.3.3 Sistema de Irradiação .....	33
2.3.4 Espectroscopia de Raman .....	34
2.3.5 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	35
2.3.6 Detalhes computacionais.....	35
<b>Capítulo 3. Vanilina: Resultados e Discussão</b> .....	<b>39</b>
3.1 Análise Conformacional e Vibracional da Vanilina.....	39
3.1.1 Confórmeros e Energias .....	39



3.1.2 Caracterização Vibracional da Molécula Isolada da Vanilina .....	47
3.1.3 Fotoquímica da Vanilina Isolada em Matriz Criogénica .....	54
3.1.4 Espectros de RMN da Vanilina em Solução .....	58
3.1.5 Espectros de IV e de Raman da Vanilina Pura .....	61
<b>Capítulo 4. Resultados e Discussão do Guaiacol .....</b>	<b>70</b>
4.1 Análise Conformacional e Vibracional do Guaiacol.....	70
4.1.1 Confórmeros e Energias .....	70
4.1.2. Caracterização Vibracional da Molécula Isolada de Guaiacol .....	73
4.1.3 Fotoquímica do Guaiacol Isolado em Matriz Criogénica .....	78
4.1.4 Espectros de RMN do Guaiacol em Solução .....	79
4.1.5 Espectros de IV e de Raman do Guaiacol Puro .....	83
<b>Capítulo 5. Conclusões e Perspetivas Futuras .....</b>	<b>90</b>
<b>Referências bibliográficas .....</b>	<b>93</b>

## Lista de Figuras

<b>Figura 1</b> - Representação dos diferentes tipos de vibração de uma molécula .....	xv
<b>Figura 1.1</b> - Representação da estrutura da vanilina (4-hidróxi-3-metoxibenzaldeído, $C_8H_8O_3$ ) .....	3
<b>Figura 1.2</b> - Reação de formação da vanilina, 4-hidróxi-3-metoxibenzaldeído, via isoeugenol, proposta por Lampman e Sharpe(1983) <sup>32</sup> .....	5
<b>Figura 1.3</b> - Reação de formação da vanilina, 4-hidróxi-3-metoxibenzaldeído, via reação de Sandmeyer ...	5
<b>Figura 1.4</b> - Esquema proposto para a degradação por pirólise da vanilina, proposto por Liu <i>et al.</i> <sup>53</sup> .....	8
<b>Figura 1.5</b> - Estrutura molecular do guaiacol (2-metoxifenol, $C_7H_8O_2$ ) .....	9
<b>Figura 2.1</b> - Dispersão de Rayleigh e mecanismos da dispersão de Raman, em que $k$ representa o estado fundamental e $l$ o primeiro estado excitado. Figura adaptada da ref. <sup>113</sup> .....	27
<b>Figura 2.2</b> - Desdobramento dos níveis de energia de spin nuclear na presença de um campo magnético externo. Adaptado da ref. <sup>111</sup> .....	28
<b>Figura 2.3</b> - Ilustração esquemática do isolamento em matrizes, em que as moléculas do gás de suporte (representadas a branco) impedem a difusão e a rotação das moléculas do substrato (representadas a amarelo). (a representação é bidimensional, mas as matrizes são, de facto, tridimensionais, com espessuras que podem variar de alguns micrómetros até alguns milímetros) .....	30
<b>Figura 2.4</b> - Ilustração esquemática do sistema de criogenia utilizado nas experiências de isolamento em matrizes criogénicas. As dimensões da figura não estão à escala. Adaptado de <a href="http://WELCOME.uc.pt">WELCOME (uc.pt)</a> <sup>127</sup> .....	31
<b>Figura 2.5</b> - Ilustração dos sistemas de criogenia e espectrómetros de infravermelho utilizados nas experiências de isolamento em matrizes .....	33
<b>Figura 2.6</b> - Configuração para a irradiação da amostra no Criostato 1 (à esquerda) e no Criostato 2 (à direita). A seta a vermelho representa o feixe do laser .....	33
<b>Figura 2.7</b> - Equipamento utilizado nas experiências de irradiação das matrizes criogénicas: Laser e oscilador paramétrico óptico, à esquerda; lâmpada de Hg(Xe) à direita, com as respetivas fontes de alimentação e sistemas de controle .....	34
<b>Figura 2.8</b> - Sistema Raman Horiba LabRam HR Evolution. (1 - Unidade de controlo de temperatura T95-PE Linkpad; 2 - Dewar com Azoto Líquido; 3 - placa de aquecimento THMS 600) .....	35
<b>Figura 3.1</b> - Estruturas otimizadas dos 6 confórmeros da vanilina, calculadas ao nível B3LYP/6-311++G(d,p), e numeração dos átomos adotada. As cores identificam os diferentes tipos de átomo: Carbono - cinzento, Oxigénio - vermelho e Hidrogénio – branco .....	40
<b>Figura 3.2</b> - Mapa topográfico da variação de energia relativa ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) em função dos ângulos diedros C5-C4-O18-H19 e C2-C3-O13-C14. Os ângulos diedros foram alterados com incrementos de $30^\circ$ . A barra de cores representa a escala das energias relativas. A energia eletrónica do confórmero I foi escolhida como zero relativo. As linhas isoenergéticas estão traçadas com um intervalo de $4 \text{ kJ mol}^{-1}$ .....	42

**Figura 3.3** - Mapa topográfico da variação de energia relativa ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) em função dos ângulos diedros C5-C4-O18-H19 e C2-C3-O13-C14. Os ângulos diedros foram alterados com incrementos de  $30^\circ$ . A barra de cores representa a escala das energias relativas. A energia eletrónica do confórmero I foi escolhida como zero relativo (II -  $4.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). As linhas isoenergéticas estão traçadas com um intervalo de  $4 \text{ kJ mol}^{-1}$  .. **43**

**Figura 3.4** - Espectros de infravermelho experimental da vanilina isolada numa matriz de árgon a 15 K (a) e numa matriz de nitrogénio a 15 K (b), espectro calculado ao nível DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p) obtido somando os espectros dos dois confórmeros da molécula (c) e espectros teóricos calculados ao nível DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p) dos dois confórmeros individuais (d). No espectro soma (c) as intensidades calculadas das bandas dos espectros dos confórmeros individuais foram escaladas através das suas populações relativas a 298.15 K, estimadas a partir das energias relativas calculadas e assumindo a distribuição de Boltzmann (0.87 para o confórmero I e 0.16 para o confórmero II). Nos espectros calculados as bandas são representadas por funções de Lorentzianas ( $\text{fwhm} = 2 \text{ cm}^{-1}$ ) centradas nos números de onda calculados (as frequências calculadas foram escaladas por meio de um fator multiplicativo de 0.980 para valores abaixo de  $3000 \text{ cm}^{-1}$  e por 0.945 para valores acima de  $3000 \text{ cm}^{-1}$ ). \* mostra as bandas de água monomérica presentes na matriz ..... **51**

**Figura 3.5** - Espectros experimentais de infravermelho de diferença obtidos por subtração dos espectros do composto isolado em matrizes de árgon e os espectros após 60 minutos de irradiação (a) e espectros diferença obtidos por subtração dos espectros após 5 horas de irradiação e os espectros após 60 minutos de irradiação (b) em comparação com os espectros teóricos dos vários fotoprodutos e dos dois confórmeros mais estáveis da vanilina (confórmeros I e II) (c) calculados ao nível DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p): dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), monóxido de carbono (CO), cetenos (6 e 7), formaldeído (9), ciclohexadienonas (3 e 4), 1-metoxiciclobuta-1,3-dieno (13), metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), metano ( $\text{CH}_4$ ) e ciclobutadieno (14). Nos espectros calculados as bandas são representadas por funções Lorentzianas ( $\text{fwhm} = 2 \text{ cm}^{-1}$ ) centradas nos números de onda calculados (as frequências calculadas foram escaladas por meio de um fator multiplicativo único de 0.98) ..... **54**

**Figura 3.6** – Proposta mecanística para os possíveis caminhos reacionais da fotoquímica da vanilina, bem como a representação da estrutura dos vários fotoprodutos: ciclohexadienonas (3 e 4), cetenos (6 e 7), dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), monóxido de carbono (CO), formaldeído (9), 1-metoxiciclobuta-1,3-dieno (13), metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), metano ( $\text{CH}_4$ ) e ciclobutadieno (14) ..... **56**

**Figura 3.7** - Espectro  $^1\text{H}$  RMN de uma solução de vanilina  $1.0 \text{ mol dm}^{-3}$  em  $\text{CDCl}_3$  (298 K). Ver Figura 3.1 com a numeração dos átomos do confórmero mais estável (I) da vanilina ..... **58**

**Figura 3.8** - Espectro  $^{13}\text{C}$  RMN de uma solução de vanilina  $1.0 \text{ mol dm}^{-3}$  em  $\text{CDCl}_3$  (298 K). Ver Figura 3.1 com a numeração dos átomos da confórmero mais estável (I) da vanilina ..... **59**

**Figura 3.9** - Espectro 2D-COSY RMN (H-H) de uma solução de vanilina  $1.0 \text{ mol dm}^{-3}$  em  $\text{CDCl}_3$  (298 K) ..... **59**

**Figura 3.10** - Espectro 2D-HSQC RMN (C-H) de uma solução de vanilina  $1.0 \text{ mol dm}^{-3}$  em  $\text{CDCl}_3$  (298 K) ..... **60**

<b>Figura 3.11</b> - Espectro 2D-HMBC RMN (C-H) de uma solução de vanilina 1.0 mol dm <sup>-3</sup> em CDCl <sub>3</sub> (298 K) .....	<b>60</b>
<b>Figura 3.12</b> - Espectro experimental de Raman da vanilina registado a 25 °C, e espectro teórico calculado ao nível DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p) do conformero mais estável (I) da vanilina .....	<b>62</b>
<b>Figura 3.13</b> - Espectros experimentais de Raman (região espectral selecionada) da vanilina registados a diferentes temperaturas: 40, 60 e 75°C .....	<b>64</b>
<b>Figura 3.14</b> - Espectro experimental de infravermelho (região 500-4000 cm <sup>-1</sup> ) da vanilina registado à temperatura ambiente, a 25°C e espectro teórico calculado ao nível DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p) do conformero mais estável (I) da vanilina (em baixo) .....	<b>65</b>
<b>Figura 3.15</b> - Espectros experimentais de infravermelho da vanilina registado a várias temperaturas: 35, 65, 85 °C .....	<b>65</b>
<b>Figura 4.1</b> - Estruturas otimizadas dos conformeros mais estáveis do guaiacol, calculadas ao nível B3LYP/6-311++G(d,p), com a numeração dos átomos adotada. As cores identificam diferentes átomos: Carbono - cinzento, Oxigénio - vermelho e Hidrogénio - branco .....	<b>70</b>
<b>Figura 4.2</b> - Mapa topográfico da variação de energia relativa (kJ mol <sup>-1</sup> ) em função dos ângulos diedros C5-C4-O15-H16 e C2-C3-O10-C11. Os ângulos diedros foram alterados com incrementos de 30°. A barra de cores representa a escala das energias relativas. A energia eletrónica do conformero <b>I</b> foi escolhida como zero relativo. As linhas isoenergéticas estão traçadas com um intervalo de 4 kJ mol <sup>-1</sup> .....	<b>71</b>
<b>Figura 4.3</b> - Espectros de infravermelho experimental do guaiacol isolado numa matriz de árgon a 14 K (a) e numa matriz de nitrogénio a 15 K (b), e espectro teórico calculado ao nível DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p) do conformero <b>I</b> (c). No espectro calculado as bandas são representadas por funções de Lorentzianas (fwhm = 2 cm <sup>-1</sup> ) centradas nos números de onda calculados (as frequências calculadas foram escaladas por meio de um fator de 0.98 para valores abaixo de 3000 cm <sup>-1</sup> e por 0.946 para valores acima de 3000 cm <sup>-1</sup> ) .....	<b>76</b>
<b>Figura 4.4</b> - Representação dos possíveis caminhos reacionais da fotólise UV resultantes da irradiação do guaiacol isolado em matrizes criogénicas de árgon ou xénon, propostos na ref. <sup>4</sup> .....	<b>79</b>
<b>Figura 4.5</b> - Espectro <sup>1</sup> H RMN de uma solução de guaiacol 1.0 mol dm <sup>-3</sup> em CDCl <sub>3</sub> (298 K). A Figura apresenta também uma expansão na região de 6.75 a 7.15 ppm para uma melhor visualização dos sinais. Ver Figura 4.1 com a numeração dos átomos do conformero mais estável (I) do guaiacol .....	<b>80</b>
<b>Figura 4.6</b> - Espectro <sup>13</sup> C RMN de uma solução de guaiacol 1.0 mol dm <sup>-3</sup> em CDCl <sub>3</sub> (298 K). Ver Figura 4.1 com a numeração dos átomos do conformero mais estável (I) do guaiacol .....	<b>80</b>
<b>Figura 4.7</b> - Espectro 2D-COSY RMN (H-H) de uma solução de guaiacol 1.0 mol dm <sup>-3</sup> em CDCl <sub>3</sub> (298 K) .....	<b>81</b>
<b>Figura 4.8</b> - Espectro 2D-HSQC RMN (C-H) de uma solução de guaiacol 1.0 mol dm <sup>-3</sup> em CDCl <sub>3</sub> (298 K) .....	<b>81</b>

<b>Figura 4.9</b> - Espectro 2D-HMBC RMN (C-H) de uma solução de guaiacol 1.0 mol dm <sup>-3</sup> em CDCl <sub>3</sub> (298 K) .....	<b>82</b>
<b>Figura 4.10</b> - Espectro experimental de Raman do Polimorfo β Guaiacol registado a 140 °C (a), e espectro teórico calculado ao nível DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p) do conformero mais estável (I) do Guaiacol (b) . .....	<b>83</b>
<b>Figura 4.11</b> - Espectros experimentais de Raman do guaiacol registado a várias temperaturas: 0, -45, -140 e -145 °C .....	<b>86</b>
<b>Figura 4.12</b> – Espectro experimental de infravermelho do guaiacol à temperatura ambiente .....	<b>86</b>

## Lista de Tabelas

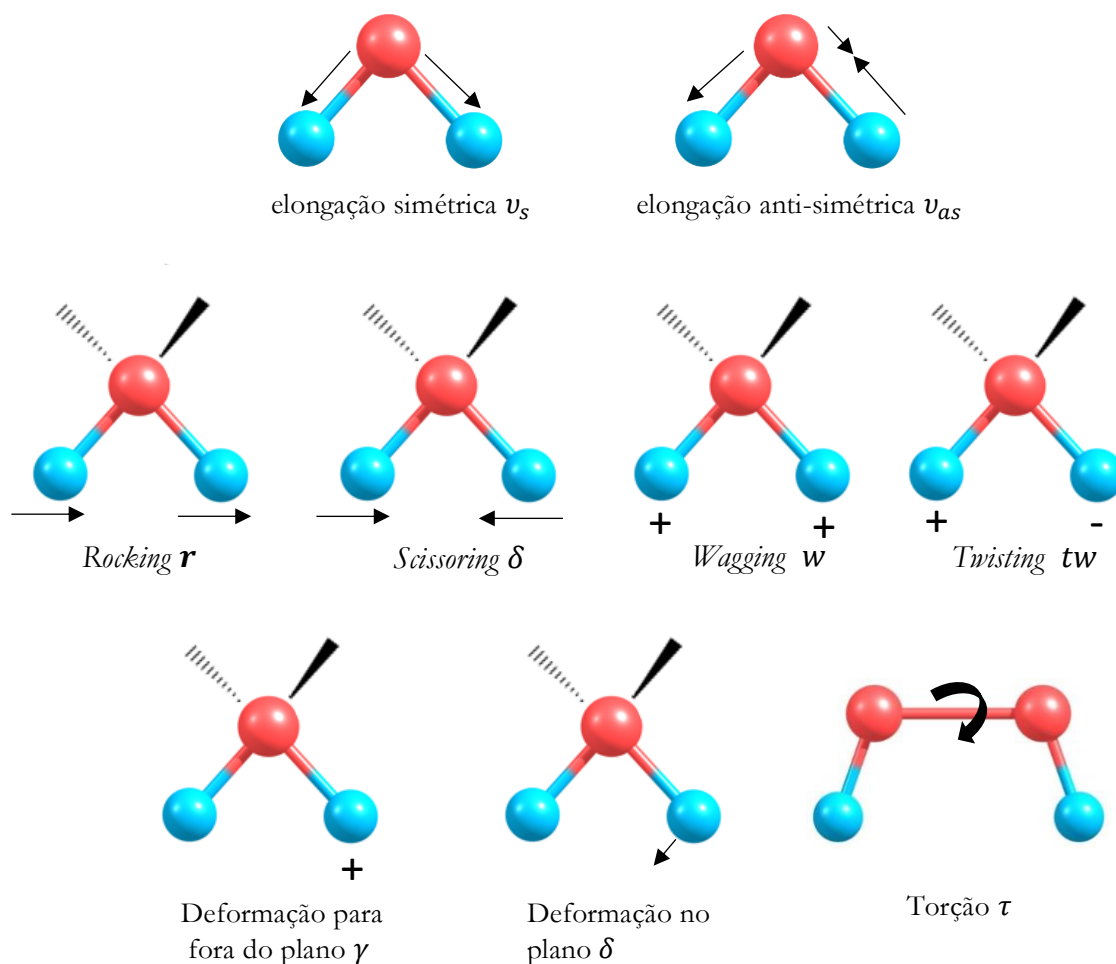
<b>Tabela 3.1</b> - Energias relativas eletrônicas calculadas ( $\Delta E/kJ mol^{-1}$ ) e de Gibbs relativas calculadas ( $\Delta G/kJ mol^{-1}$ ), populações (pop., %) de Boltzmann na fase gasosa a 298.15 K, calculadas nos níveis B3LYP/6-311++G(d,p) e B3LYP/6-311++G(2d,2p) para os diferentes conforméromos da vanilina. As energias relativas de Gibbs ( $\Delta G$ ) incluem os termos da energia eletrônica ( $\Delta E$ ) e da energia vibracional do ponto zero (EVPZ) .....	<b>41</b>
<b>Tabela 3.2</b> - Parâmetros estruturais (comprimentos de ligação e ângulos de ligação) calculados para o conforméromo I da vanilina e obtidos experimentalmente .....	<b>44</b>
<b>Tabela 3.3</b> - Parâmetros estruturais (comprimentos de ligação e ângulos de ligação) calculados e obtidos experimentalmente para os conforméromos mais energéticos da vanilina .....	<b>45</b>
<b>Tabela 3.4</b> - Definição das coordenadas internas de simetria utilizadas na análise de coordenadas normais dos conforméromo I e II da vanilina .....	<b>48</b>
<b>Tabela 3.5</b> - Frequências, intensidades de absorção no infravermelho e distribuição de energia potencial (DEP) calculadas para o conforméromo mais estável (I) da vanilina ao nível DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p). As frequências calculadas foram escaladas por meio de um fator multiplicativo de 0.980 para valores abaixo de $3000 cm^{-1}$ e por 0.945 para valores acima de $3000 cm^{-1}$ para os conforméromos da vanilina (I e II).....	<b>49</b>
<b>Tabela 3.6</b> - Frequências, intensidades de absorção no infravermelho e distribuição de energia potencial (DEP) calculadas para o segundo conforméromo mais estável (II) da vanilina ao nível DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p) .....	<b>50</b>
<b>Tabela 3.7</b> - Frequências de infravermelho experimentais (matrizes de árgon e $N_2$ ) e frequências e intensidades calculadas (DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p)) dos conforméromos I e II da vanilina ..	<b>52</b>
<b>Tabela 3.8</b> - Frequências de infravermelho experimentais (matrizes de árgon e $N_2$ ) e frequências e intensidades calculadas (DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p)) dos fotoprodutos da vanilina. As frequências calculadas dos fotoprodutos foram escaladas por meio de um fator multiplicativo de 0.980 .....	<b>57</b>
<b>Tabela 3.9</b> - Desvios químicos $^1H$ - and $^{13}C$ -RMN experimentais e calculados ( $\delta / ppm$ ) da vanilina .....	<b>59</b>
<b>Tabela 3.10</b> - Atribuição das frequências no espectro de Raman experimental e calculadas (DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p)) do cristal e do polimorfo I da vanilina .....	<b>63</b>
<b>Tabela 3.11</b> - Frequências de infravermelho experimentais (matrizes de árgon e $N_2$ ), e do polimorfo I do composto (em pastilha de KBr, $T = 25 ^\circ C$ ), com a respetiva atribuição das vibrações .....	<b>66</b>

<b>Tabela 4.1</b> - Energias relativas eletrônicas calculadas ( $\Delta E/kJ\ mol^{-1}$ ) e de Gibbs relativas calculadas ( $\Delta G/kJ\ mol^{-1}$ ), populações (pop., %) de Boltzmann na fase gasosa a 298.15 K, calculadas nos níveis B3LYP/6-311++G(d,p) e B3LYP/6-311++G(2d,2p) para os diferentes conformeros do guaiacol. As energias relativas de Gibbs ( $\Delta G$ ) incluem os termos da energia eletrônica ( $\Delta E$ ) e da energia vibracional do ponto zero (EVPZ) .....	<b>71</b>
<b>Tabela 4.2</b> - Parâmetros estruturais (comprimentos de ligação e ângulos de ligação) calculados e obtidos experimentalmente para o conformero I do guaiacol .....	<b>72</b>
<b>Tabela 4.3</b> - Definição das coordenadas internas de simetria utilizadas na análise de coordenadas normais do conformero I do guaiacol .....	<b>74</b>
<b>Tabela 4.4</b> - Frequências, intensidades de absorção no infravermelho e distribuição de energia potencial (DEP) calculadas para o conformero mais estável (I) do guaiacol ao nível DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p) .....	<b>75</b>
<b>Tabela 4.5</b> - Atribuição do espectro de infravermelho do conformero I do guaiacol isolado nas matrizes de argon e nitrogênio, em conjunto com as frequências e intensidades teóricas, calculadas utilizando o método DFT/B3LYP e a base de funções 6-311++G(d,p) .....	<b>77</b>
<b>Tabela 4.6</b> - Desvios químicos $^1H$ - and $^{13}C$ -RMN experimentais e calculados ( $\delta / ppm$ ) do guaiacol .....	<b>80</b>
<b>Tabela 4.7</b> - Atribuição das frequências no espectro de Raman experimental e calculadas (DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p)) do guaiacol líquido, na fase cristalina $\beta$ e no estado vítreo ....	<b>84</b>

## Nomenclatura e Abreviaturas

### Nomenclatura

Ao longo desta dissertação proceder-se-á à caracterização vibracional de um conjunto de moléculas, sendo necessário considerar diferentes tipos de vibração: movimentos de elongação, de deformação angular e torções. Alguns termos, por não existir uma tradução inequívoca para a língua portuguesa, não foram traduzidos.



**Figura 1** - Representação dos diferentes tipos de vibração de uma molécula.



## Abreviaturas

DFT – “Density Functional Theory” (Teoria dos Funcionais da Densidade)

DE – Difração de Elétrons

DEP – Distribuição de Energia Potencial

EVPZ – Energia Vibracional do Ponto Zero

UV-Vis – Ultravioleta-Visível

UV – Ultravioleta

HF – Hartree-Fock

IV – Infravermelho

RMN – Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

RMN -  $^1\text{H}$  – Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear Protônica

RMN -  $^{13}\text{C}$  – Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13

NIR- “Near Infrared” (infravermelho próximo)

MIR – “Mid Infrared” (infravermelho médio)

FTIR – “Fourier Transform Infrared” (infravermelho por transformada de Fourier)

LASER – “Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation” (amplificação de luz por emissão estimulada de radiação)

SEP – Superfície de Energia Potencial

## Resumo

O objetivo da presente dissertação é a caracterização estrutural e vibracional e o estudo da fotoquímica da vanilina (4-hidróxi-3-metoxibenzaldeído,  $C_8H_8O_3$ ) e do guaiacol (2-metoxifenol,  $C_7H_8O_2$ ), dois compostos fragrantes cuja determinação analítica e controlo de qualidade são requeridos para a sua apropriada utilização nas indústrias de perfumaria e alimentar. Para esse efeito, utilizaram-se técnicas experimentais (em particular a espectroscopia de infravermelho com isolamento em matrizes) e métodos computacionais mecânico-quânticos (Teoria dos Funcionais da Densidade; DFT).

Nos cálculos DFT realizados, foi usado o funcional B3LYP e as bases de funções 6-311++G(d,p) e 6-311++G(2d,2p). Os estudos computacionais previram a existência de quatro conformémeros para o guaiacol e oito para a vanilina. Foram obtidas as energias relativas dos conformémeros das duas moléculas e as suas estruturas, bem como as barreiras de interconversão conformacional. Calcularam-se também os espetros de infravermelho dos vários conformémeros das duas moléculas. Os resultados teóricos obtidos foram instrumentais para o processo de identificação e caracterização dos diferentes conformémeros de cada molécula observados experimentalmente.

Nos estudos experimentais realizados, investigaram-se as moléculas dos compostos isoladas em matrizes criogénicas inertes (árgon; nitrogénio). Foi efetuada a caracterização da composição conformacional dos compostos nas matrizes, seguindo-se o estudo da sua fotoquímica induzida por irradiação das matrizes *in situ* com radiação ultravioleta. Como técnica de análise foi usada a espectroscopia de infravermelho, que permitiu a identificação das diferentes formas conformacionais dos compostos presentes nas matrizes e monitorizar as suas transformações fotoquimicamente induzidas.

No caso da vanilina, verificou-se a existência de dois conformémeros nas matrizes, identificados como sendo os conformémeros **I** e **II** previstos teoricamente. As barreiras de energia para conversão destes conformémeros noutros conformémeros, bem como para a sua interconversão são, de acordo com cálculos teóricos efetuados, suficientemente elevadas ( $>40 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) para impedir que este tipo de transformações pudesse ser observado experimentalmente em resultado da variação de temperatura da matriz (nos intervalos de temperatura acessíveis experimentalmente: ca. 10-30 K). Para o guaiacol, apenas se observou a presença nas matrizes do conformémero mais estável (**I**) da molécula.

Por irradiação na região do UV ( $\lambda > 235 \text{ nm}$ ) prevê-se que a vanilina se decomponha numa primeira fase no radical fenoxilo correspondente que, contudo, não se observa nas matrizes por sofrer reações posteriores rápidas. O radical evolui segundo dois caminhos reacionais distintos, dando origem às ciclo-hexadienonas *ortho* (caminho A) ou *para* (caminho B). Estas espécies, observáveis experimentalmente, convertem-se de seguida nos correspondentes isómeros Dewar (compostos bicíclicos), bem como em derivados ceteno (por abertura do anel). Os isómeros Dewar, que também não são observáveis experimentalmente dada a facilidade com que sofrem reações subsequentes,

podem também reagir por abertura de anel originando outras espécies, tais como formaldeído, formato de metilo, metanol, CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> e derivados do ciclobutadieno. No caso do guaiacol, as experiências realizadas usando diferentes fontes de irradiação e diferentes comprimentos de onda não permitiram observar espectroscopicamente quaisquer sinais de transformação fotoquímica do composto.

Foram ainda realizados estudos de espectroscopia de infravermelho e de Raman com variação de temperatura nos compostos puros. No caso da vanilina, os estudos realizados permitiram estender resultados anteriormente publicados na literatura, em particular para o composto em fase cristalina e líquida. Foi identificado um polimorfo da vanilina que foi caracterizado por espectroscopia de Raman. Quanto ao guaiacol, as experiências realizadas permitiram caracterizar espectroscopicamente as fases líquida e amorfa, bem como a do polimorfo  $\beta$  do composto (não tendo sido possível cristalizar o composto na sua forma  $\beta$ , apesar das múltiplas tentativas realizadas).

Finalmente, foram também obtidos os espectros de RMN dos compostos em clorofórmio deuterado e compararam-se os deslocamentos químicos experimentais de <sup>1</sup>H- e <sup>13</sup>C-RMN da vanilina e do guaiacol com os calculados ao nível DFT(B3LYP)/GIAO 6-311++G(d,p) (vanilina: conformero **I**; guaiacol: conformero **I**).

Os estudos realizados forneceram informação relevante para utilização em análise química, por métodos espectroscópicos, dos dois compostos, com potencial utilização também no controlo da qualidade de produtos das indústrias de perfumaria, farmacêutica e alimentar.

# Abstract

The aim of this dissertation was the structural and vibrational characterization and the study of the photochemistry of vanillin (4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde,  $C_8H_8O_3$ ) and guaiacol (2-methoxyphenol,  $C_7H_8O_2$ ), two fragrant compounds whose analytical determination and quality control are required for its proper use in the perfume and food industries. For this purpose, experimental techniques were used (in particular, infrared spectroscopy with isolation in matrix) as well as quantum-mechanical computational methods (Density Functional Theory; DFT).

In the DFT calculations performed, the B3LYP functional and the bases of functions 6-311++G(d,p) and 6-311++G(2d,2p) were used. The computational studies predicted the existence of four conformers for guaiacol and eight for vanillin. The relative energies of the conformers of the two molecules and their structures were obtained, as well as the conformational interconversion barriers, and the infrared spectra of the various conformers of the two molecules were also calculated. The theoretical results obtained were instrumental for the process of identification and characterization of the different conformers of each molecule in the experiments.

In the experimental studies carried out, the molecules of the compounds isolated in inert cryogenic matrices (argon; nitrogen) were investigated. The characterization of the conformational composition of the compounds in the matrices was carried out, followed by the study of their photochemistry induced by *in situ* irradiation of the matrices with ultraviolet radiation. As analysis technique, infrared spectroscopy was used, which allowed the identification of the different conformational forms of the compounds present in the matrices and monitoring their photochemically induced transformations. In the case of vanillin, the existence of two conformers in the matrices was verified, which were identified as being the theoretically predicted conformers **I** and **II**. The energy barriers for converting these conformers into other conformers, as well as for their interconversion, are, according to the performed theoretical calculations, sufficiently high ( $>40$  kJ mol<sup>-1</sup>) to prevent this type of transformation from being observed experimentally as a result of matrix temperature variation (within the experimentally accessible temperature ranges: ca. 10-30 K). For guaiacol, the most stable conformer (**I**) of the molecule was the sole form observed in the matrices.

By irradiation in the UV region ( $\lambda > 235$  nm) it was concluded that the vanillin shall decompose in a first stage into the corresponding phenoxy radical, which, however, is not observed in the matrices because it undergoes rapid subsequent reactions. The radical evolves along two distinct reaction paths, giving rise to cyclohexadienones *ortho* (path **A**) and *para* (path **B**). These experimentally observable species then convert into the corresponding Dewar isomers (bicyclic compounds) as well as into ketene derivatives (by ring opening). The Dewar isomers, which are also not observable experimentally given the ease with which they undergo subsequent reactions, may also react by ring opening, giving rise to other species, such as formaldehyde, methyl formate, methanol, CO<sub>2</sub>, CO,

CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> and derivatives of cyclobutadiene. In the case of guaiacol, the experiments carried out using different irradiation sources and different wavelengths did not allow to observe spectroscopically any signs of photochemical transformation of the compound.

Infrared and Raman spectroscopy studies with temperature variation in pure compounds were also carried out. In the case of vanillin, the performed studies allowed to extend previously published results in the literature, in particular for the compound in crystalline and liquid phase. A polymorph of vanillin was identified that was characterized by Raman spectroscopy. As for guaiacol, the experiments carried out allowed the spectroscopic characterization of the liquid and amorphous phases, as well as the polymorph  $\beta$  of the compound (it was not possible to crystallize the compound in its  $\alpha$  form, despite multiple attempts made).

Finally, the NMR spectra of the compounds in deuterated chloroform solution were also obtained and the experimental <sup>1</sup>H- and <sup>13</sup>C-NMR chemical shifts of vanillin and guaiacol were compared with those calculated at the DFT(B3LYP)/GIAO 6-311++ level G(d,p) (for the most stable conformer of each molecule).

The studies carried out provided relevant information for use in chemical analysis, by spectroscopic methods, of the two compounds, with potential use also in the quality control of products in the perfume, pharmaceutical and food industries.

# Capítulo 1

## Introdução



# Capítulo 1

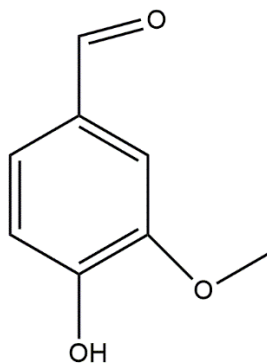
## Introdução

O trabalho relatado nesta dissertação centrou-se sobre o estudo de dois compostos aparentados, a vanilina (4-hidróxi-3-metoxibenzaldeído,  $C_8H_8O_3$ ) e o guaiacol (2-metoxifenol,  $C_7H_8O_2$ ), comumente utilizados nas indústrias de perfumaria e alimentar como fragâncias. Neste Capítulo, faz-se uma revisão da literatura sobre estes compostos e apresenta-se a estrutura geral do trabalho.

### 1.1 Vanilina

#### 1.1.1 Propriedades e Aplicações

A vanilina é um composto orgânico, também designado por 4-hidróxi-3-metoxibenzaldeído,  $C_8H_8O_3$  (Figura 1.1). Pertence à família dos aldeídos fenólicos, e é o aldeído mais utilizado como agente aromatizante<sup>1-4</sup>. É caracterizada por possuir grupos funcionais bastante reativos, i.e., grupos aldeído, metoxilo e hidroxilo, nas posições 1, 3 e 4 do anel, respetivamente, que determinam maioritariamente as suas propriedades físicas e químicas.



**Figura 1.1** - Representação da estrutura molecular da vanilina (4-hidróxi-3-metoxibenzaldeído,  $C_8H_8O_3$ ).

A vanilina possui um aroma intenso a baunilha, que justifica a sua extensa utilização como agente aromatizante em alimentos<sup>5</sup>, bebidas<sup>6</sup> e fragâncias<sup>7</sup>. No entanto, apesar de o composto ser mais conhecido pela sua utilização como agente aromatizante nas indústrias alimentar e de cosméticos,



aproximadamente 50% da produção mundial da vanilina destina-se à sua utilização como intermediário para a síntese de fármacos, entre os quais se destacam a papaverina, a L-dopa e a L-metildopa, bem como vários agentes anti-microbianos. Vários estudos têm também indicado que a vanilina possui propriedades anti-microbianas<sup>8,9</sup>, anti-inflamatórias<sup>10,11</sup>, antioxidantes<sup>12,13</sup>, anti-diabéticas<sup>14</sup> e anti-carcinogénicas<sup>15</sup>.

As propriedades antioxidantes da vanilina devem-se ao facto do composto interagir facilmente com espécies radicalares, evitando, dessa forma, os processos oxidativos<sup>12</sup>.

A principal fonte de obtenção da vanilina são as vagens da planta tropical orquídea-baunilha (principalmente *Vanilla planifolia*)<sup>16</sup>. A extração de vanilina a partir da fonte natural é, no entanto, um processo caro, o que tem estimulado o estudo de rotas sintéticas para a sua produção<sup>17</sup>. Foi pela primeira vez sintetizada a partir do eugenol, sendo que atualmente pode ser sintetizada a partir do eugenol<sup>18</sup>, do guaiacol<sup>19</sup> e da lignina<sup>20</sup>. Os cristais de vanilina exibem propriedades óticas não-lineares, sendo utilizados em sistemas de geração de segundo harmónico<sup>21,22</sup>. O composto apresenta-se sob a forma de cristais de cor branca, e é solúvel em clorofórmio, éter e etanol<sup>2-4</sup>. A sua solubilidade em água é 1 g/100 ml<sup>23</sup>. Apresenta um ponto de fusão entre 81-83 °C e possui como características moleculares: hidrofobicidade do anel aromático, capacidade para formar ligações de hidrogénio (podendo funcionar tanto como aceitador como dador de protões) e uma reatividade multifuncional característica dos diferentes substituintes presentes no anel aromático e do próprio anel aromático<sup>24,25</sup>.

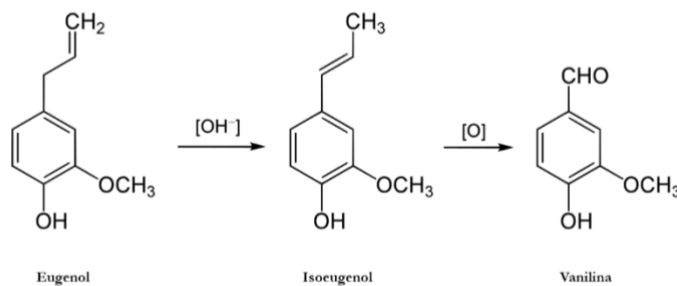
Devido às características estruturais do anel, em particular a presença de um sistema eletrónico  $\pi$  deslocalizado (deslocalização essa que se estende aos substituintes), e à natureza dos substituintes nele presentes, a vanilina tem grande tendência para formar agregados onde as moléculas interagem através de ligações de hidrogénio ou por interações de tipo dispersivas envolvendo o anel aromático<sup>21-23</sup>. Quando exposta ao ar, a vanilina oxida lentamente, transformando-se em ácido vanílico<sup>26</sup>, sendo também sensível à luz solar<sup>27</sup>. Em solução, a pH alcalino, a vanilina sofre fotodegradação<sup>28</sup>, ocorrendo abertura do anel aromático e descarboxilação.

O reconhecimento da vanilina e da etil-vanilina pelos recetores olfativos foi investigada por Touhara *et al.*, que avaliaram a sensibilidade de várias moléculas fragrantas com semelhanças estruturais à etil-vanilina e ao eugenol<sup>29</sup>. Os resultados mostraram que a vanilina e a isovanilina (4-metoxi-3-hidróxibenzaldeído) são reconhecidas pelos recetores mOR-EG e mOR-EV de maneira diferente. O recetor mOR-EV é mais sensível à vanilina do que à etil-vanilina, enquanto que para o recetor mOR-EG verifica-se o contrário. Sabe-se também que a estereoquímica das moléculas fragrantas, entre as quais a vanilina, é um fator essencial no reconhecimento molecular pelos recetores olfativos<sup>29</sup>, pelo que a caracterização estrutural e conformacional deste tipo de compostos assume grande importância.

### 1.1.2 Síntese

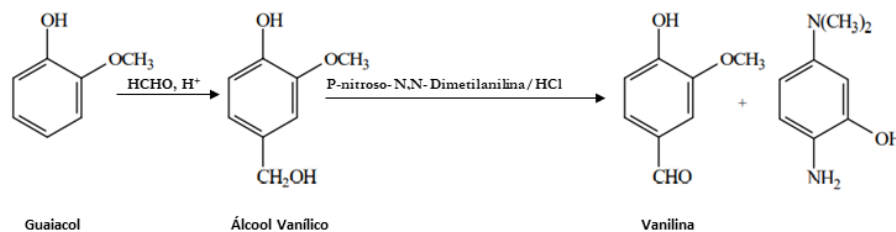
Existem várias vias sintéticas para produzir a vanilina. A maioria delas compreende a introdução do grupo funcional aldeído no anel benzênico<sup>30,31</sup>, como por exemplo a síntese proposta por Mottern, em 1934, que depende de um rearranjo de Fries no guaiacol e posterior oxidação<sup>19</sup>. O primeiro passo envolve a formação de acetato de guaiacol, através da esterificação do guaiacol com anidrido acético na presença de ácido sulfúrico. O acetato de guaiacol, tratado com cloreto de alumínio anidro a baixa temperatura, sofre rearranjo e forma o composto intermediário apocinina. Este intermediário pode então ser oxidado num meio fortemente alcalino para formar ácido vanilofórmico, que ao ser aquecido se decompõe em vanilina.

Noutro dos processos de síntese da vanilina mais comum, o eugenol é tratado com uma base forte, sofrendo rearranjo que leva à formação de isoeugenol. Posteriormente, a oxidação do isoeugenol produz a vanilina (Figura 1.2).



**Figura 1.2** - Reação de formação da vanilina, 4-hidróxi-3-metoxibenzaldeído, *via* isoeugenol, proposta por Lampman e Sharpe (1983)<sup>32</sup>.

O aquecimento de uma mistura de guaiacol, formaldeído e *p*-nitrosodimetilanilina em solução de metanol na presença de ácido clorídrico foi também descrito como um método de síntese da vanilina (Figura 1.3). É uma reação de substituição aromática nucleofílica, denominada reação de Sandmeyer<sup>33</sup>.



**Figura 1.3** - Reação de formação da vanilina, 4-hidróxi-3-metoxibenzaldeído, via reação de Sandmeyer<sup>33</sup>.

Recentemente, Li *et al.* relataram a síntese enzimática da vanilina a partir da glicose<sup>34</sup>, e Bjørsvik e Minisci desenvolveram uma síntese química da vanilina por oxidação de lignossulfonatos<sup>35</sup>.

As vias sintéticas aqui referidas são apenas alguns exemplos que possibilitam a síntese da vanilina. Existem outras metodologias para sintetizar este composto, que se encontram descritas em detalhe na ref.<sup>16</sup>.

### 1.1.3 Estudos estruturais

Dada a importância da vanilina em várias áreas, este composto tem sido objeto de intenso estudo, não só no que concerne às suas aplicações práticas<sup>9-14,21,22,36</sup>, mas também numa perspectiva mais académica.

De entre os trabalhos com este último tipo de incidência, que se pode considerar mais relevante no contexto do presente trabalho, podem referir-se os estudos estruturais computacionais de Cesari *et al.*, que exploraram pela primeira vez o espaço conformacional da molécula usando o método DFT<sup>37</sup>, tendo concluído que as conformações mais estáveis da molécula de vanilina correspondem àquelas onde os grupos metoxilo e hidroxilo estão alinhados com o plano do anel aromático. As conformações da vanilina em fase gasosa foram investigadas por Binoy, Joe e Jayakumar<sup>25</sup> utilizando espectroscopia foto eletrónica e métodos computacionais, confirmando a planaridade do esqueleto da molécula de vanilina.

Os espectros de Raman e IV de cristais da vanilina foram comparados com os espectros vibracionais calculados a nível DFT por Weerawatanakorn e colaboradores<sup>24</sup>. A análise dos espectros obtidos à temperatura ambiente, suportada pelos espectros calculados computacionalmente para a molécula isolada do composto, revelou que o modo de elongação do grupo hidroxilo origina uma banda larga, evidenciado o envolvimento de ligações de hidrogénio intermoleculares fortes na construção da rede cristalina. As elongações simétricas e antissimétricas do grupo metoxilo foram observadas a frequências substancialmente menores que as previstas pelos cálculos, sugerindo que estes modos vibracionais são influenciados quer pelas repulsões de Van der Waals entre os hidrogénios do grupo metoxilo e os hidrogénios do anel aromático, quer pelas ligações de hidrogénio intermoleculares<sup>26</sup>. Mostrou-se ainda que a elongação do grupo aldeído ( $\nu(\text{CH})$ ) interage com o sobretom da deformação angular no plano  $\delta(\text{CH})$  por ressonância de Fermi<sup>24</sup>.

De forma a descrever as vibrações moleculares complexas da vanilina, Gunasekaran e Ponnusamy<sup>39</sup> efetuaram uma análise de coordenadas normais utilizando o método FG de Wilson, apresentando uma caracterização detalhada dos diferentes modos vibracionais da molécula em termos das suas coordenadas internas. Balachandran e Parimala<sup>40</sup> realizaram uma análise comparativa entre os espectros de Raman e de infravermelho da vanilina e da isovanilina, com recurso a cálculos computacionais realizados ao nível B3LYP/6-311++G(d,p). Velcheva e Stamboliyska<sup>41</sup> estudaram as alterações espectrais e estruturais causadas pela conversão da molécula da vanilina em solução de

DMSO deuterado no oxianião correspondente, tendo recorrido a cálculos do tipo B3LYP/6-31+G(d,p) e à espectroscopia de IV.

O estudo de difração de elétrons da vanilina em fase gasosa foi realizado por Egawa, Kameyama e Takeuchi<sup>42</sup>, que efetuaram também cálculos MP2 para o composto, prevendo a existência de dois confórmeros estáveis do composto. Os resultados obtidos por difração de elétrons mostraram-se consistentes com as estrutura conformacionais previstas teoricamente.

Velavan *et al.*<sup>43</sup> descreveram a estrutura cristalina do composto, usando difração de raios-X de cristal único. Neste estudo, mostrou-se que o correto sistema cristalino da forma cristalina estudada da vanilina é monocíclico e não ortorrômbico, como tinha sido sugerido anteriormente<sup>41</sup>. A relevância das interações intermoleculares (ligações de hidrogénio em particular) pode atestar-se pela comparação das geometrias das moléculas de vanilina em fase cristalina e para a molécula isolada em fase gasosa, por exemplo comparando os valores dos ângulos C-C=O e C-O-C: o ângulo C-C=O para o cristal,  $126.1 \pm 0.2^\circ$ ,<sup>43</sup> é significativamente maior que o obtido para a fase gasosa,  $119.4 \pm 1.6^\circ$ ,<sup>42</sup> em resultado da existência de uma ligação de hidrogénio intermolecular entre os grupos C=O e O-H<sup>43</sup>.

A otimização do processo de cristalização da vanilina é bastante importante, pois existe uma busca constante por cristais de melhor qualidade por parte das indústrias citadas anteriormente, em particular as que trabalham no domínio da ótica não linear. Em 1950, Mc Crone verificou que a vanilina cristalizava em 4 formas polimórficas distintas, I-IV, sendo o polimorfo I a forma cristalina estável à temperatura ambiente. Um arrefecimento rápido do composto em solução resulta numa mistura da forma I e da forma II, enquanto que a forma III apenas foi observada durante a fusão da forma I e a ocorrência da forma IV é ainda mais rara<sup>43,44</sup>. A cristalização lenta do composto produz apenas o polimorfo monoclinico I (grupo espacial P2<sub>1</sub>), que tem uma vasta aplicabilidade industrial<sup>21,45,46</sup>.

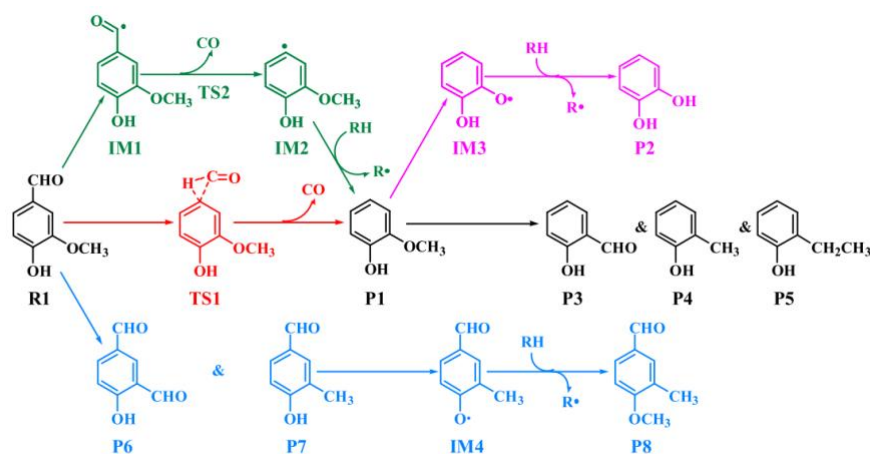
Existem poucos trabalhos em que se conseguiu a cristalização da forma ortorrômbica metastável II da vanilina (grupo espacial Pna2<sub>1</sub>), tendo-se concluído que a nucleação da forma II só acontece em condições muito específicas<sup>47,48</sup>. Parimaladevi e Srinivasan conseguiram obter este polimorfo da vanilina sob condições especiais de crescimento, na presença da forma I, utilizando nucleação heterogénea induzida por polímero e com a aplicação de ultrassons<sup>49</sup>.

A nucleação polimórfica dependente da supersaturação da vanilina foi investigada pela primeira vez em solução aquosa pura por Sundareswaran e Karuppannam<sup>50</sup>, adotando o processo de cristalização por arrefecimento rápido. A supersaturação gerada pela variação da concentração de soluto produz uma variação significativa no tempo de indução, nucleação e morfologia dos polimorfos da vanilina: um nível mais baixo de supersaturação favorece a nucleação da forma estável I e um nível intermediário favorece a nucleação de ambos os polimorfos I e II. A supersaturação mais elevada favorece a formação da forma II metaestável. Num outro trabalho realizado por estes autores<sup>51</sup>, a forma II foi obtida na presença de uma espuma de níquel sob condições de supersaturação. Não existe até ao momento nenhum trabalho em que se tivesse

conseguido o isolamento da forma II metaestável da vanilina a partir de uma solução aquosa pura (sem se utilizar nenhum aditivo). As formas III e IV nunca foram isoladas.

### 1.1.4 Reatividade

Shin *et al.*<sup>52</sup> estudaram a pirólise da vanilina entre 500-800 °C e identificaram, por espectrometria de massa, vários possíveis produtos. Categorizaram-nos em: primários (vanilina e os seus fragmentos ionizados), secundários (guaiacol, catecol, etc.) e terciários (fenol, benzeno, etc.). Wang *et al.*<sup>27</sup> estudaram computacionalmente a pirólise da vanilina a nível M06-2X/6-31+G(d,p). Na Figura 1.4 estão representadas as possíveis vias de degradação por pirólise da vanilina, na faixa de temperatura de 400-600 °C, descritas num estudo conduzido por Liu *et al.*<sup>53</sup>. Estes autores identificaram o guaiacol como o principal produto da pirólise da vanilina a 500 °C.



**Figura 1.4** - Esquema para a degradação por pirólise da vanilina, proposto por Liu *et al.*<sup>53</sup>.

Vários trabalhos caracterizaram a vanilina por espectroscopia de ressonância magnética nuclear, como o elaborado por Bonniot *et al.*, onde foi efetuada uma análise comparativa de seis amostras da vanilina obtidas por diferentes rotas sintéticas<sup>54</sup> e os estudos de Caer *et al.* e Bonniot<sup>55,54</sup> onde foi utilizada a técnica *SNIF-NMR* (*site-specific natural isotopic fractionation studied by nuclear magnetic resonance*)<sup>54,55</sup>.

Nobuyuki Akai<sup>56</sup> identificou oito confórmeros da vanilina, estimados ao nível B3LYP/6-31++G(d,p) e, posteriormente, comparou o espectro de infravermelho simulado dos dois confórmeros mais estáveis da vanilina (designados nesse estudo por A e B) com o espectro observado do composto isolado em matriz, tendo concluído a presença destas duas formas na matriz. Posteriormente, procedeu à irradiação da matriz com luz UV, observando a conversão do confórmero A (mais estável) no confórmero B.

## 1.2 Guaiacol

O guaiacol, ou 2-metoxifenol,  $C_7H_8O_2$  (Figura 1.5), é um derivado do fenol cuja molécula possui um substituinte metoxilo na posição *orto* em relação ao grupo fenólico. Tal como a vanilina (de que difere pela ausência do grupo aldeído presente neste último composto), o guaiacol é um composto fragrante com origem natural, e foi isolado pela primeira vez a partir da resina da *Guaiacum officinale* (também conhecida como Guaiac)<sup>57</sup> como produto da oxidação da lignina<sup>20</sup>.

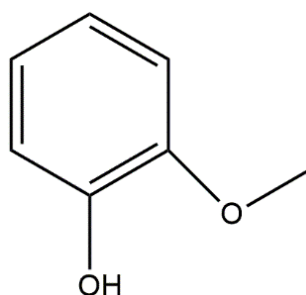


Figura 1.5 - Estrutura molecular do guaiacol (2-metoxifenol,  $C_7H_8O_2$ ).

### 1.2.1 Propriedades e Aplicações

O guaiacol tem um ponto de fusão entre 26-29 °C, pelo que se pode encontrar facilmente sob a forma de cristais transparentes ou âmbar, ou de líquido oleoso transparente ou amarelo<sup>57</sup>. Encontra-se presente no fumo que resulta da pirólise da lignina<sup>58</sup>, que é um constituinte da madeira, sendo um dos agentes responsáveis pelo seu odor característico.

O guaiacol foi identificado como antioxidante<sup>59</sup>, e é utilizado como expetorante, antisséptico e anestésico local<sup>60-62</sup>. É ainda usado como intermediário na síntese química de produtos farmacêuticos e aromatizantes para utilização na indústria alimentar e na perfumaria<sup>63,64</sup>. O guaiacol tem um sabor intenso, contribuindo para o sabor característico de vários alimentos<sup>65</sup>, por exemplo, o café torrado<sup>69</sup>, sendo responsável pelo aroma de alimentos defumados como o bacon<sup>70</sup>, e bebidas como o uísque<sup>71</sup> e o vinho<sup>72-74</sup>.

### 1.2.3 Estudos estruturais

Estão publicados alguns estudos em que é discutida a ligação intramolecular do hidrogénio na molécula do guaiacol<sup>75</sup>. Muitas das investigações supõem que a estrutura com esqueleto planar *anti-syn* (representada na Figura 1.5) é a mais estável, devido à presença da ligação de hidrogénio

intramolecular  $\text{OH}\cdots\text{O}(\text{CH}_3)$ . A superfície de energia potencial do guaiacol foi calculada em função da rotação dos grupos metoxilo e hidroxilo utilizando métodos de mecânica molecular, num estudo conduzido por Konijn *et al.*<sup>76</sup>, que indicou uma vez mais que o mínimo global da superfície de energia potencial corresponde à estrutura *anti-syn*.

Por espectrometria de massa, foram identificados dois conforméromos do guaiacol. No entanto, alguns estudos teóricos descrevem a existência de três conforméromos do composto<sup>77,78</sup>, que diferem na orientação relativa dos grupos hidroxílico (fenólico) e metoxilo. Agache e Popa<sup>78</sup> investigaram a superfície de energia potencial do guaiacol através de cálculos MP2, enquanto Dorofeeva *et al.*<sup>77</sup> utilizaram tanto o método MP2 como cálculos DFT, em conjunção com difração de elétrons em fase gasosa, para estudar a estrutura molecular do guaiacol. Foram previstos três conforméromos, identificando o conforméromo de menor energia como possuindo um esqueleto molecular planar (simetria  $C_s$ ) com uma ligação intramolecular de hidrogénio entre o hidrogénio fenólico e o oxigénio do grupo metoxilo, tal como sugerido anteriormente. De acordo com os cálculos teóricos realizados nesse trabalho, a abundância do conforméromo mais estável é de cerca de 99%, o que está de acordo com as conclusões obtidas no trabalho realizado por Agache e Popa<sup>78</sup>.

Recentemente, o guaiacol foi caracterizado por espectroscopia rotacional, complementado por cálculos MP2/6-311++G(d,p)<sup>79</sup>. Mais recentemente, as estruturas do estado fundamental e do primeiro estado excitado eletrónico do guaiacol (e do mequinol) foram estudadas por espectroscopia de fluorescência, em conjunto com cálculos *ab initio*<sup>80</sup>. Foi apenas observado o conforméromo mais estável do guaiacol (tal como seria previsível face aos estudos anteriores). Os resultados obtidos demonstraram que, no primeiro estado excitado, o esqueleto molecular desse conforméromo sofre distorção quer no plano quer para fora deste, e evidenciaram o papel da ligação de hidrogénio intramolecular nessa dinâmica.

Dímeros de guaiacol foram estudados experimentalmente por IR/UV e UV/UV<sup>81</sup>, e teoricamente através de cálculos B3LYP/6-31+G(d). Foi demonstrado que as moléculas de guaiacol existiam nos dímeros numa única conformação e que os dímeros estavam ligados por ligações de hidrogénio intermoleculares envolvendo os grupos fenólicos. Dean *et al.*<sup>82</sup> confirmaram a presença de um único conforméromo do guaiacol nos dímeros do composto, por espectroscopia UV.

Tylli, Konschin e Tenhu<sup>83</sup> identificaram duas fases cristalinas distintas do guaiacol (polimorfos  $\alpha$  e  $\beta$ ) e dos seus análogos deuterados por espectroscopia de Raman, e estudaram a transição entre estas fases por calorimetria diferencial de varrimento.

### 1.2.4 Reatividade

Scheer e colaboradores<sup>84,85</sup> estudaram a pirólise do guaiacol e detetaram os produtos de decomposição quer por espectroscopia de infravermelho com isolamento em matrizes, quer por espectrometria de massa. A abordagem através do isolamento em matriz simplifica o estudo da

reatividade de um composto, pois permite apenas a ocorrência de processos confinados, eliminando vias reacionais alternativas que pudessem surgir por difusão molecular, ou que dependessem de rearranjos conformacionais que são fortemente impedidos pela matriz. Devido a estas simplificações, os estudos espectroscópicos em condições de isolamento em matriz originam resultados com maior resolução e mais facilmente comparáveis aos obtidos através de simulações computacionais. De acordo com os estudos realizados por Scheer e colaboradores,<sup>84,85</sup> os primeiros fragmentos resultantes da pirólise do guaiacol são os radicais metilo e hidróxifenoxilo (Figura 1.6).

A fotoquímica do guaiacol em solução foi investigada por Greenough e colaboradores<sup>86</sup>, que demonstraram que é possível acompanhar a fotodissociação de um conformero específico do composto dependendo da escolha do solvente. Num ambiente com um solvente não polar (ciclohexano), o conformero previsto por cálculos DFT como o mais estável (conformero A) é o mais abundante. No entanto, num solvente com ligações de hidrogénio (como o metanol ou a água) observou-se a predominância de um segundo conformero (B, onde os grupos metoxilo e hidroxilo apresentam uma orientação *syn*) e a substituição da ligação de hidrogénio intramolecular por uma ligação de hidrogénio intermolecular entre o solvente e o grupo OH do composto.

Por seu lado, Gebicki e Krantz<sup>87</sup> e Tylli e Konschin<sup>75</sup> estudaram o guaiacol isolado em matrizes criogénicas de árgon e N<sub>2</sub>, respetivamente. Os primeiros autores concluíram que o guaiacol isolado numa matriz criogénica de árgon existe na conformação *anti-syn* e a irradiação a  $\lambda = 250$  nm é ineficiente para a transformação desta forma noutros possíveis conformeros da molécula.

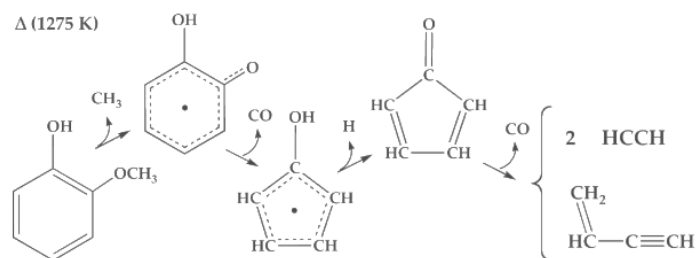


Figura 1.6 - Mecanismo de pirólise do guaiacol<sup>84,85</sup>.

Mais recentemente, Krupa, Pagacz-Kostrzewa e Wierzejewska<sup>88</sup> realizaram um estudo estrutural e fotoquímico do guaiacol isolado em matrizes de árgon e xénon usando espectroscopia de infravermelho como método de análise, onde foram propostos quatro possíveis canais de reação fotoquímicos e propostas estruturas para os possíveis produtos. Os resultados deste trabalho experimental serão discutidos com mais detalhe numa secção posterior da presente dissertação.



### 1.3 Descrição do Trabalho Realizado

O trabalho apresentado nesta dissertação focou-se na análise estrutural e vibracional dos monómeros da vanilina e do guaiacol isolados em matrizes criogénicas (Árgon e N<sub>2</sub>), e posterior caracterização das diferentes espécies por espectroscopia de infravermelho, complementada por cálculos computacionais de mecânico-quântica. Os estudos realizados incluíram também o estudo dos compostos puros, usando espectroscopias de infravermelho e de Raman e o estudo dos compostos em solução usando espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN). Estes estudos estão descritos nos Capítulos 3 e 4 desta dissertação, para a vanilina e para o guaiacol, respetivamente.

No Capítulo 2, é feita uma breve descrição dos métodos de espectroscopia vibracional (IV convencional e com isolamento em matrizes, difusão de Raman) e espectroscopia RMN, além de uma breve descrição dos métodos teóricos usados neste trabalho. Os detalhes experimentais e computacionais relevantes relativos às experiências e cálculos realizados neste estudo são também fornecidos nesse capítulo.

Por fim, no Capítulo 5, é apresentada uma conclusão geral e as perspetivas para o desenvolvimento futuro deste projeto de investigação.

## **Capítulo 2**

# **Métodos Experimentais e Computacionais**



## Capítulo 2

# Métodos Experimentais e Computacionais

## 2.1 Métodos Computacionais

A química computacional é um ramo da química que utiliza a aplicação de métodos matemáticos, baseados em leis físicas<sup>88-90</sup>, no estudo de processos de relevância química. A grande eficiência dos computadores para a resolução de equações, nomeadamente o cálculo de integrais, e o fácil armazenamento e acesso a dados, permitiram que os químicos teóricos se debruçassem sobre problemas que de outra forma seriam impraticáveis de estudar.

Os resultados obtidos através de métodos computacionais são de elevada utilidade para determinação de estruturas de equilíbrio de moléculas e da sua reatividade química, análise conformacional, previsão de possíveis intermediários das reações em que participam, barreiras energéticas e interações intra- e intermoleculares, bem como na previsão de propriedades moleculares, incluindo espectros vibracionais, eletrónicos e de RMN, momentos dipolares, polarizabilidades moleculares, etc. Estes elementos são muitas vezes essenciais para fundamentar e interpretar resultados obtidos experimentalmente, tal como no caso do presente trabalho, onde se utilizou o método DFT (com o funcional B3LYP, em conjugação com as bases de funções 6-311++G(d,p) e 6-311++G(2d,2p) para o estudo teórico dos sistemas em análise. Este método e funcional, bem como as bases de funções selecionadas, foram escolhidos por se saber que descrevem adequadamente as propriedades de interesse (energias e geometrias moleculares dos mínimos, espectros vibracionais, energias e estruturas de estados de transição) em compostos orgânicos contendo exclusivamente átomos de hidrogénio, carbono e oxigénio<sup>91-94</sup>.

Em seguida são apresentados de forma sucinta os fundamentos teóricos dos métodos de química computacional utilizados neste estudo ou relevantes para a compreensão destes.

### 2.1.1 Cálculos *ab initio*. Método Hartree-Fock

A química computacional veio permitir a resolução da equação de Schrödinger para sistemas químicos complexos. No entanto, a equação de Schrödinger não pode ser resolvida analiticamente para sistemas polieletrónicos, sendo necessário recorrer a aproximações para a sua resolução.

Portanto, para sistemas polieletrônicos, a resolução da equação de Schrödinger só nos permite obter soluções aproximadas. A natureza e a complexidade dessas aproximações permitem-nos dividir os cálculos de orbitais moleculares em três grupos: cálculos semiempíricos, *ab initio* e DFT.

O método de Hartree teve um papel determinante como base no desenvolvimento de metodologias mais sofisticadas. O objetivo é resolver a equação de Schrödinger (equação 2.1) e obter a função de onda de um determinado sistema ( $\psi$ ). A função de onda contém toda a informação sobre a estrutura eletrônica do sistema.

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (2.1)$$

Na equação 2.1,  $\hat{H}$  é o operador Hamiltoniano,  $\psi$  é a função de onda e  $E$  a energia do sistema.

Como mencionado acima, esta equação só possui soluções analíticas exatas para um conjunto restrito de sistemas químicos, como por exemplo o átomo de hidrogênio ou os átomos hidrogenóides. De acordo com o Teorema Variacional, a função de onda irá descrever o sistema mais precisamente quanto menor for a energia total do sistema. Por isso, a resolução do sistema de modo a minimizar a sua energia resulta na otimização da função de onda.

O típico operador Hamiltoniano tem em consideração cinco contribuições para a energia total do sistema: a energia cinética dos núcleos e dos elétrons, a atração entre os elétrons e os núcleos, e as repulsões intereletrônicas e internucleares<sup>95</sup>. Para uma molécula com  $n$  elétrons e  $N$  núcleos, este operador é dado pela equação 2.2.

$$\begin{aligned} \hat{H} = & - \sum_i^{\text{elétrons}} \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_i^{\text{núcleos}} \frac{\hbar^2}{2m_A} \nabla_A^2 \\ & - \sum_i^{\text{elétrons}} \sum_A^{\text{núcleos}} \frac{e^2 Z_A}{r_{iA}} \\ & + \sum_{i>j}^{\text{elétrons}} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{A>B}^{\text{núcleos}} \frac{e^2 Z_A Z_B}{r_{AB}} \end{aligned} \quad (2.2)$$

onde  $r_{iA}$  representa a distância entre o elétron  $i$  e o núcleo  $A$ ,  $m_e$  e  $m_A$  representam as massas dos elétrons e dos núcleos, respectivamente,  $\hbar$  é a constante de Planck dividida por  $2\pi$ ,  $e$  a carga do elétron,  $Z$  o número atômico e  $\nabla^2$  representa o operador de Laplace, que pode ser definido como:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}.$$

Os diferentes métodos *ab initio* utilizados na química computacional diferem na natureza das aproximações realizadas para resolver a equação de Schrödinger para sistemas polieletrônicos. Consoante as aproximações utilizadas, as metodologias são mais ou menos exatas e têm um maior ou menor custo computacional<sup>88,95-97</sup>.

Uma vez que os núcleos atômicos são muito mais pesados que os elétrons, e conseqüentemente se movem muito mais lentamente que estes últimos, podemos considerar então os núcleos estacionários, enquanto os elétrons se movem no campo de potencial dos núcleos. Deste modo, podemos resolver a equação de Schrödinger para obter as funções de onda somente dos elétrons. Esta aproximação chama-se aproximação de Born-Oppenheimer, e é a primeira de várias aproximações utilizadas que permite simplificar os problemas moleculares, separando para resolução independente os movimentos eletrônicos e nucleares. Da aproximação de Born-Oppenheimer advém o conceito de superfície de energia potencial, que nos mostra de que maneira a energia eletrônica de um sistema molecular varia com pequenas mudanças na sua geometria (posição relativa dos núcleos). Cada ponto numa superfície de energia potencial corresponde a diferentes valores para as várias distâncias de ligação, ângulos de ligação e ângulos diedros da molécula<sup>88</sup>.

Após esta aproximação, a dificuldade de resolução da equação de Schrödinger passa a dever-se à consideração do termo de repulsão intereletrônica. Hartree propôs tratar um sistema de  $n$  elétrons como um conjunto de  $n$  sistemas monoelétrônicos que sofrem o efeito de um campo elétrico médio produzido pelos restantes elétrons, além do campo elétrico formado por todos os núcleos fixos. A aproximação proposta por Hartree, denominada aproximação do campo auto-coerente, é o ponto de partida para todos os outros métodos quânticos *ab initio*. Hartree descreveu o Hamiltoniano de acordo com a equação 2.3:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n (h_i + V_i\{j\}) = \sum_{i=1}^n \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{k=1}^N \frac{e^2 Z_k}{r_{ik}} + V_i\{j\} \right) \quad (2.3)$$

onde  $h_i$  é um operador monoelétrônico,  $n$  e  $N$  o número total de elétrons e núcleos, respetivamente,  $\hbar$  é a constante de Planck dividida por  $2\pi$ ,  $\nabla_i^2$  é o operador Laplaciano,  $r$  a distância entre duas partículas,  $e$  a carga do elétron,  $Z$  é o número atômico, e  $V_i\{j\}$  o potencial médio que os elétrons  $j$  exercem sobre o elétron  $i$ .

Ao aproximar o termo de interação intereletrônica para um termo de campo médio, Hartree pôde separar as funções de onda de cada elétron  $n$  inserido num sistema de  $N$  elétrons.

$$\psi(r) = \prod_i^N \phi_i \quad (2.4)$$

$$\phi = \sum_{a=1}^B c_a \psi_a \quad (2.5)$$

Na sua formulação, Hartree considerou que a função de onda do sistema polieletrônico poderia ser descrita por um produto de funções de onda monoelétrônicas ( $\phi$ ), conhecido por produto de Hartree (equação 2.4), sendo que estas mesmas funções seriam uma combinação linear de orbitais atômicas, designadas por funções de base (equação 2.5).

No entanto, o método proposto por Hartree não respeita o princípio de exclusão de Pauli, referente à anti-simetria das funções de onda (troca de sinal por troca de dois, quaisquer, elétrons). Por isso, o método foi reformulado por Fock: a função de onda eletrônica anti-simétrica passou a consistir num determinante dos produtos de funções orbitais e de spin, conhecido por determinante de Slater. Para uma função de onda de camada fechada, definida por  $\frac{n}{2}$  funções orbitais de um sistema de  $n$  elétrons, este determinante é representado da seguinte forma (equação 2.6):

$$\psi(r) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(r_1)\alpha(1) & \phi_1(r_1)\beta(1) & \dots & \phi_{\frac{n}{2}}(r_1)\alpha(1) & \phi_{\frac{n}{2}}(r_1)\beta(1) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(r_n)\alpha(n) & \phi_1(r_n)\beta(n) & \dots & \phi_{\frac{n}{2}}(r_n)\alpha(n) & \phi_{\frac{n}{2}}(r_n)\beta(n) \end{vmatrix} \quad (2.6)$$

Utilizando a aproximação da combinação linear de orbitais atômicas, Roothaan<sup>96</sup> desenvolveu um procedimento matricial para resolver as equações do modelo Hartree-Fock (equação 2.7):

$$FC = SC\varepsilon \quad (2.7)$$

Na equação 2.7,  $\varepsilon$  representa as energias das orbitais,  $C$  e  $S$  as matrizes dos coeficientes e de sobreposição, respetivamente, e  $F$  a matriz de Fock.

É importante salientar que no método de Hartree-Fock não se considera que o movimento de um elétron está correlacionado com o movimento dos outros e, por isso, a correlação eletrônica não é estimada. Assim, definiu-se que a diferença entre a energia exata de um sistema e a energia obtida por este método, utilizando uma base de funções infinita, seria chamada de energia de correlação. Esta energia é parcialmente considerada em métodos mais elaborados (e mais exigentes computacionalmente), como por exemplo o método da interação das configurações (*Configuration Interaction*)<sup>88-90,95</sup>. Este método envolve a mistura de funções de onda de Hartree-Fock do estado fundamental com funções de onda de estados excitados, o que implica a consideração de uma função de onda total como uma combinação linear de todos os determinantes de Slater possíveis que podem ser construídos com um conjunto de orbitais-spin e que incluem os estados excitados. Este método tem a desvantagem de só poder ser utilizado para sistemas moleculares muito pequenos, devido ao crescimento exponencial das configurações com o aumento do número de elétrons. Outra forma de introduzir correlação eletrônica é através do método perturbacional de Møller e Plesset (MP)<sup>97</sup>, desenvolvido por aplicação da teoria perturbacional a sistemas

moleculares, assumindo que o Hamiltoniano,  $\hat{H}$ , pode ser dividido em duas partes:  $\hat{H}_0$  que tem solução exacta e,  $\hat{V}$  que é a perturbação aplicada a  $\hat{H}_0$ . Uma das vantagens dos cálculos MP é o facto de serem computacionalmente mais eficientes que o método de interação das configurações.

### 2.1.2 Teoria dos funcionais de densidade (DFT)

Este método fornece uma aproximação diferente dos métodos anteriores para o tratamento da correlação eletrónica, pois utiliza funcionais da densidade eletrónica para determinar a energia de um sistema molecular, incluindo parcialmente os efeitos da correlação eletrónica. Apresenta um custo computacional baixo e uma boa precisão quando comparado com o método de Hartree-Fock<sup>98-99</sup>.

Na método DFT, o sistema eletrónico é caracterizado em termos de densidade eletrónica,  $\rho$ , que, integrada por todo o espaço, determina o número total de eletrões.  $\rho(\vec{r})$ , representa a densidade eletrónica total de um ponto específico no espaço,  $r$ . A energia eletrónica,  $E$ , é um funcional da densidade eletrónica, designada por  $E[\rho]$ , sendo que cada função  $\rho(\vec{r})$  tem a sua energia correspondente.

O método DFT provem do teorema de Hohenberg-Kohn<sup>100</sup>, proposto em 1964. Este teorema demonstra que todas as propriedades de uma molécula no estado fundamental são unicamente definidas por  $\rho(\vec{r})$ . Visto que a densidade eletrónica obedece ao Teorema Variacional, dada uma densidade eletrónica específica a sua energia será sempre maior do que ou igual à energia exata<sup>101,102</sup>. Mais tarde, em 1965, Kohn e Sham desenvolveram um método no qual a energia pode ser dividida nas suas componentes cinética e potencial como funções da densidade eletrónica:  $E^T$ , energia cinética eletrónica,  $E^V$ , energia de atração eletrão-núcleo e  $E^N$ , energia de repulsão internuclear. O termo  $E^N$  pode ainda ser decomposto em  $E^J$ , repulsão Coulômbica clássica, e  $E^{XC}$ , energia de troca e correlação. Assim,

$$E(\rho) = E^T(\rho) + E^V(\rho) + E^N(\rho) \quad (2.8)$$

$$\text{ou } E(\rho) = E^T(\rho) + E^V(\rho) + E^J(\rho) + E^{XC}(\rho) \quad (2.9)$$

Para se determinar as orbitais de Kohn-Sham,  $\phi_i^{KS}$ , que minimizam a energia, resolvem-se as equações monoelétrónicas de Kohn-Sham,

$$\hat{h}_i^{KS} \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (2.10)$$



Sendo  $\hat{h}_i^{KS}$  o operador monoelétrónico de Kohn-Sham, definido por:

$$\hat{h}_i^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} + \sum_{j=1}^n J_j(1) + V^{XC} \quad (2.11)$$

onde  $J_j$  é o operador de repulsão das forças de Couloumb e  $V^{XC}$  corresponde ao termo do potencial de troca-correlação.

Para resolver as equações de Kohn-Sham é necessário conhecer o termo de troca e correlação. Este termo corresponde a um funcional, e sabe-se que ele existe. No entanto, não foi ainda possível determinar a sua forma analítica, pelo que são utilizados vários tipos de funcionais aproximados. Existem várias aproximações para o funcional de correlação-troca, sendo que a mais simples é a aproximação de densidade local (LDA). Existe também a aproximação de densidade de spin local (LSDA), o método de Hartree-Fock-Slater ( $\chi_{\alpha}$ ), e a aproximação generalizada do gradiente (GGA), que consiste na utilização de funcionais corrigidos que incluem o gradiente de energia. De facto, uma vez que a densidade eletrónica não é uniforme na maioria das moléculas, existe a necessidade de criar funcionais que combinem a densidade eletrónica e um termo de correção dependente do gradiente. O funcional de energia GGA de correlação-troca pode ser escrito como:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho^{\alpha}\rho^{\beta}] = \int f(\rho^{\alpha}(\vec{r}), \rho^{\beta}(\vec{r}), \nabla\rho^{\alpha}(\vec{r}), \nabla\rho^{\beta}(\vec{r})) d\vec{r} \quad (2.12)$$

Onde  $f$  é uma função das densidades de spin  $\rho^{\alpha}(\vec{r})$  e  $\rho^{\beta}(\vec{r})$  e dos seus gradientes corrigidos,  $\nabla\rho^{\alpha}(\vec{r})$  e  $\nabla\rho^{\beta}(\vec{r})$ .

Os métodos híbridos combinam funcionais de troca e de correlação de energia obtidos a partir de métodos *ab initio* ou empíricos com os funcionais DFT.

Os métodos DFT costumam designar-se pela junção dos acrónimos que designam os funcionais de troca e correlação. O funcional híbrido utilizado neste trabalho, B3LYP<sup>101-106</sup>, é um dos funcionais mais utilizados em cálculos teóricos hoje em dia, combina o funcional de troca de Becke,<sup>101</sup> e o funcional de troca desenvolvido por Perdew e Wang<sup>105,106</sup>, com o funcional de correlação de Lee, Yang e Parr<sup>102</sup>, e pode ser escrito como:

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1-a)E_x^{LSDA} + aE_x^{HF} + b\Delta E_x^B + (1-c)E_c^{VWN} + cE_c^{LYP} \quad (2.13)$$

onde  $E_x^{LSDA}$  é o funcional de troca utilizando a aproximação de densidade de spin local (LSDA),  $E_x^{HF}$  é o funcional de troca exato HF,  $E_x^B$  é o funcional de troca desenvolvido por Becke e  $E_c^{VWN}$  representa o funcional de correlação desenvolvido por Vosko, Wilk e Nusair (VWN)<sup>104</sup>. Os três parâmetros empíricos ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) estão na origem do acrónimo “3”, e têm os valores de 0.2, 0.72 e 0.81, respetivamente.

### 2.1.3 Bases de Funções

Hoje em dia, está disponível um grande número de conjuntos de bases de funções para realizar cálculos de estrutura eletrónica. O conceito de bases de funções está associado a todos os métodos *ab initio* e DFT, que recorrem a conjuntos de funções para descrever a função de onda. Uma escolha correta do conjunto de funções de bases é crucial para garantir uma boa qualidade dos resultados. De uma forma geral, quanto menor a base, menor será a qualidade dos resultados que se podem obter. De salientar, que o tipo de funções que constituem a base também influenciam a precisão: funções de melhor qualidade, levam a uma convergência mais rápida e a resultados melhores<sup>89,107</sup>.

Como já foi referido, para determinar a energia e a função de onda de um sistema molecular utilizando o método Hartree-Fock, cada orbital molecular é expressa numa combinação linear de orbitais atómicas conhecidas como funções de base<sup>88,95</sup>. Por uma questão de eficiência, na maioria dos cálculos de estrutura eletrónica de sistemas moleculares utilizam-se funções orbitais do tipo Gaussian (GTO, *Gaussian Type Orbitals*) em vez das orbitais do tipo Slater (STO, *Slater Type Orbitals*) que são melhores, mas mais difíceis de tratar computacionalmente. As funções GTO, que podem ser definidas em termos de coordenadas polares ou de coordenadas cartesianas, apresentam a forma geral (em termos de coordenadas cartesianas) dada pela equação 2.14:

$$\chi = N x^i y^j z^k e^{-\alpha(r-R)^2} \quad (2.14)$$

onde  $\alpha$  é uma constante que determina a expansão espacial da função,  $N$  uma constante de normalização e  $i$ ,  $j$  e  $k$  determinam a orientação das orbitais.

Por seu lado, as STO são definidas (em termos de coordenadas polares) como:

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = N r^{n-1} Y_{l,m}(\theta, \varphi) e^{-\zeta r} \quad (2.15)$$

Onde  $N$  é uma constante de normalização,  $Y_{l,m}$  são funções harmónicas esféricas,  $n$ ,  $l$  e  $m$  são os números quânticos principal, de momento angular e magnético, respectivamente.  $\zeta$  está relacionado com o número atómico e a coordenada radial.

Em cálculos do tipo HF, as orbitais STO são utilizadas para descrever sistemas atómicos ou diatómicos, nos quais se procura maior exatidão, uma vez que têm um custo computacional mais elevado que as GTO, orbitais que conduzem a integrais de muito mais fácil resolução. Estes tipos de orbitais podem coexistir na mesma base de funções, aproveitando as vantagens inerentes a cada uma.

Existem diversos tipos de bases de funções e, quando se recorre ao menor número possível de funções para definir um sistema, está-se perante uma base mínima. Se se pretender uma melhor descrição dos sistemas em estudo, podem utilizar-se bases de duplo-zeta (DZ, *Double Zeta*). Caso o problema em estudo seja essencialmente função do eletrões de valência (o que corresponde à maioria dos problemas de interesse em química), utilizam-se bases VDZ (Valence Double Zeta), que duplicam apenas o número de orbitais de valência. Dependendo do interesse de representar mais detalhadamente o sistema em análise, podem ainda considerar-se bases do tipo triplo-zeta, quadruplo-zeta, etc.

As funções de base de Pople, também conhecidas como *split-valence basis set* (bases de funções de valência desdobrada) são as mais utilizadas hoje em dia e têm a forma geral  $k-nlmG$ , onde  $k$  é o número de funções GTO que descreve cada orbital do *core*,  $nl$  diz-nos que a base de valência é duplicada (*double-zeta*) e  $nlm$  que é de valência triplicada (*triple-zeta*)<sup>107</sup>. No sentido de melhorar o detalhe na descrição das ligações químicas, e em métodos que têm em conta a correlação eletrónica, alguns tipos de bases consideram também funções de polarização e funções difusas, estas últimas úteis para descrever a estrutura eletrónica nas regiões mais distantes do núcleo.

Por exemplo, na base 6-311G, as orbitais do core são representadas pela contração de seis GTO e as orbitais de valência por três conjuntos de funções de base<sup>99,107</sup>. Tal como se disse, adicionalmente podem ser acrescentadas à base de funções difusas, representadas por + ou ++ (para funções difusas adicionadas ao átomos diferentes de hidrogénio ou a estes e aos átomos de hidrogénio, repetivamente), e funções de polarização, representadas depois da letra G na designação da base de funções pelas letras d, p, ou f e que correspondem a funções que descrevem orbitais não preenchidas de número quântico de momento angular maior que os associados às orbitais preenchidas do sistema em estudo.

Neste trabalho, utilizaram-se dois conjuntos de funções de base de Pople, tendo sido principalmente usado o conjunto de funções de base 6-311++G(d,p).

#### 2.1.4 Análise de Coordenadas Normais

Através de métodos computacionais é também possível calcular as constantes de força e as frequências vibracionais associadas aos modos de vibração, sendo possível correlacionar estes cálculos com os espectros vibracionais obtidos experimentalmente, atribuindo cada frequência vibracional calculada e a correspondente definição do modo normal de vibração que lhe corresponde a um sinal espectroscópico observado experimentalmente.

O modelo mais popular de análise das coordenadas normais é o proposto por Wilson e Decius (método FG)<sup>127</sup>, baseado na Mecânica Clássica (mas que pode usar informação obtida através de

cálculos de estrutura eletrónica mecânico-quânticos), que permite calcular as frequências associadas a cada um dos modos normais de vibração a partir das constantes de força harmónicas e da geometria de equilíbrio da molécula (obtidas, por exemplo, através de cálculos DFT) e também a composição de cada modo normal em termos de coordenadas internas de vibração.

As coordenadas normais de vibração são definidas no âmbito da aproximação do oscilador harmónico mecânico e podem ser obtidas por resolução da equação clássica:

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{dT}{d\dot{D}} \right) + \frac{dV}{dD} = 0 \quad (2.16)$$

onde  $T$  é a energia cinética,  $V$  é a energia potencial,  $t$  é o tempo e  $D$  e  $\dot{D}$  são as coordenadas internas moleculares e as correspondentes derivadas em ordem ao tempo.

As coordenadas internas descrevem a posição relativa dos núcleos não tendo em conta a posição da molécula no espaço, nem o sistema de eixos utilizado. Podem ser obtidas a partir das  $3N$  coordenadas cartesianas dos átomos  $X$  da molécula, através da transformação

$$D = B_{3N-6 \times 3N} X \quad (2.17)$$

Na equação 2.17, as  $3N - 6$  coordenadas internas são definidas como combinações lineares das  $3N$  coordenadas cartesianas dos átomos que constituem a molécula, sendo a matriz de transformação  $B$  a matriz dos coeficientes de combinação.

A matriz da energia cinética,  $G$ , é construída a partir da matriz  $B$  e da matriz diagonal  $M$ , cujos elementos são as massas dos átomos que constituem a molécula (aparecendo ao longo da diagonal da matriz três vezes consecutivas cada); a matriz  $M^{-1}$  é a matriz inversa da matriz  $M$ :

$$G = B M_{3N \times 3N}^{-1} B^T \quad (2.18)$$

Por seu lado, a matriz  $F$  é a matriz da energia potencial, ou das constantes de força harmónicas, isto é, das segundas derivadas da energia potencial em ordem às coordenadas internas na geometria de equilíbrio:

$$F_{ij} = \left( \frac{\partial^2 V}{\partial D_i \partial D_j} \right)_0 = F_{ji} \quad (2.19)$$

A energia potencial e a energia cinética expressas em termos das coordenadas internas podem ser definidas com a ajuda das matrizes  $G$  e  $F$ , respetivamente pelas equações 2.20 e 2.21:

$$2T = \dot{D}^T G_{3N-6 \times 3N-6}^{-1} \dot{D} \quad (2.20)$$

$$2V = D^T F_{3N-6 \times 3N-6} \dot{D} \quad (2.21)$$

Substituindo  $T$  e  $V$  assim definidas na equação clássica do movimento 2.16, obtém-se um conjunto de  $3N$  equações diferenciais de segunda ordem com soluções do tipo:

$$D_i = A_i(D) \cos(\lambda_i^{1/2} t + \varepsilon) \quad (2.22)$$

onde  $\lambda_i = 4\pi^2 \nu_i^2$ ,  $\nu_i$  a frequência do modo normal de vibração  $i$ ,  $\varepsilon$  o ângulo de fase e  $A_i$  a amplitude de vibração.

Note-se que para que a equação de movimento tenha soluções possíveis é necessário que

$$|FG - \lambda_i| = 0 \quad (2.23)$$

A equação 2.23 é a equação que na prática é preciso resolver. Neste determinante secular, os  $3N - 6$  valores de  $\lambda_i$  são os valores próprios da matriz  $FG$ . Conhecidas as matrizes  $F$  e  $G$ , podem assim ser calculadas as frequências dos vários modos normais de vibração.

A cada valor próprio  $\lambda_i$  corresponde um conjunto infinito de vetores próprios,  $L_i$ , diferindo entre si de uma constante multiplicativa. A partir destes vetores, pode-se então definir a composição das vibrações moleculares, expressas pelas correspondentes coordenadas normais de vibração,  $Q_i$ , em termos das coordenadas internas da molécula,  $D_i$ :

$$Q = LD \quad (2.24)$$

onde a matriz  $L$  é construída a partir da justaposição de vetores próprios  $L_i$  da matriz  $FG$ .

Se a molécula tiver alguma simetria local, a descrição dos modos normais pode ser simplificada se em vez de coordenadas internas independentes quaisquer forem usadas  $3N-6$  coordenadas internas independentes que respeitem a simetria molecular,  $S_i$ . Estas podem ser definidas como combinações lineares de coordenadas internas,  $D_i$ , ajustadas à simetria molecular usando a matriz de transformação  $U$ :

$$S = UD \quad (2.25)$$

Uma vez que os valores próprios da matriz  $FG$  são as constantes de força harmónicas no sistema de coordenadas normais, podemos escrever a energia potencial da seguinte forma:

$$V = \frac{1}{2} \lambda_i Q_i^2 \quad (2.26)$$

Se a amplitude de vibração estiver no seu máximo, a energia associada a cada coordenada normal é igual à energia potencial e, visto que:

$$\lambda_i = \sum_{\alpha,\beta} L_i^\alpha L_i^\beta F_{\alpha,\beta} \quad (2.27)$$

onde  $F_{\alpha,\beta}$  é a constante de força associada às coordenadas internas  $\alpha$  e  $\beta$  (podendo  $\alpha$  ser igual a  $\beta$ ), e  $L_i^\alpha$  e  $L_i^\beta$  são os elementos da matriz  $L$  associados com as coordenadas  $\alpha$  e  $\beta$ , por um lado, e com a coordenada normal cujo valor próprio é  $\lambda_i$ , por outro, é então possível calcular a percentagem de energia associada a cada constante de força em termos das coordenadas internas (distribuição de energia potencial; DEP) para cada vibração molecular, através da equação 2.28:

$$DEP_i^{F_{\alpha,\beta}} = \frac{100 L_i^\alpha L_i^\beta F_{\alpha,\beta}}{\lambda_i} \quad (2.28)$$

## 2.2 Espectroscopia Molecular

### 2.2.1 Espectroscopia de infravermelho

As transições entre níveis de energia vibracionais de uma molécula correspondem à absorção de radiação da região do infravermelho (IV). Assim, fazendo incidir radiação infravermelha numa amostra e analisando a radiação transmitida ou refletida, pode-se determinar a fração de radiação incidente que é absorvida a uma dada energia<sup>108</sup>. Através da relação entre energia e frequência,

$$\Delta E = h\nu \quad (2.29)$$

onde  $\Delta E$  representa a diferença de energia dos níveis vibracionais entre os quais a transição ocorre,  $\nu$  a frequência e  $h$  a constante de Planck, pode então ficar-se a conhecer a frequência correspondente a uma dada vibração molecular.

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica experimental que permite determinar as frequências de vibração e a intensidade intrínseca das transições vibracionais<sup>109</sup>, bem como a sua dependência com as condições experimentais. Tem aplicação em vastas áreas da ciência, em particular na identificação e caracterização de espécies moleculares, incluindo confórmers, e em análise química. Pode ser usada para estudar uma ampla variedade de tipos de amostra e debruçar-se sobre objetivos de investigação muito diversos, desde um simples teste de identificação qualitativo de uma substância, à análise quantitativa de componentes em misturas complexas e à determinação de parâmetros estruturais das moléculas ou investigação da relevância das interações

intra- e intermoleculares existentes no sistema em estudo. As amostras podem corresponder a quantidades apreciáveis de material (amostragem macro), ou ser investigadas em quantidades microscópicas (amostragem micro), numa variada gama de temperaturas e estados físicos<sup>110</sup>.

Uma vez que os níveis de energia vibracional são únicos para cada molécula, o espectro de infravermelho fornece uma "impressão digital" de uma molécula particular. No entanto, como vibrações localizadas em fragmentos moleculares específicos, mas em moléculas diferentes, resultam em sinais espectroscópicos que ocorrem aproximadamente à mesma frequência (frequências de grupo), a técnica permite em geral também uma rápida identificação qualitativa do tipo de material em estudo. Por outro lado, como as frequências vibracionais dependem da massa dos átomos que se movem, do seu arranjo geométrico e da força das ligações químicas que formam (ou da maior ou menor dificuldade em deformar ângulos de valência entre ligações químicas ou ângulos diedrais associados a torções em torno de ligações), e são também afetadas pelo ambiente químico local, os espectros fornecem informações sobre a estrutura molecular e sobre as interações intra- e intermoleculares.

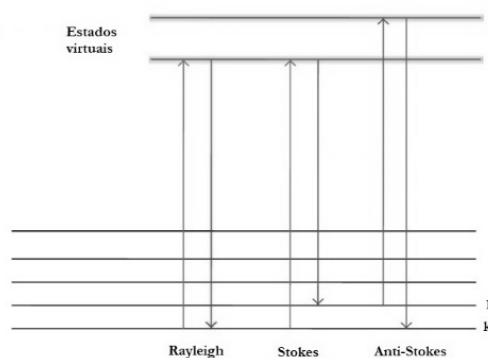
As intensidades das bandas observadas em espectroscopia de infravermelho e o próprio perfil das bandas são também parâmetros espectrais importantes. A intensidade de uma banda em infravermelho obedece à lei de Beer-Lambert, permitindo o uso da técnica para determinações analíticas quantitativas<sup>111,112</sup>. A intensidade intrínseca das bandas é determinada pelo valor da derivada do momento dipolar associada à coordenada vibracional, tomada para a geometria de equilíbrio. Este facto implica que nem todas as vibrações originam bandas em espectroscopia de infravermelho, mas apenas aquelas em que esta derivada não é nula. Critérios baseados em simetria molecular permitem determinar quais as vibrações de uma molécula para as quais esta condição se verifica e, assim, prever quais as que podem ser observadas experimentalmente por esta técnica. Por seu lado, o perfil das bandas é fortemente influenciado pelas interações intra- e intermoleculares (a espectroscopia de infravermelho é uma técnica muito poderosa por exemplo para o estudo de ligações de hidrogénio) e pela flexibilidade conformacional das moléculas, e constitui também um parâmetro espectroscópico de grande interesse analítico.

### 2.2.2 Espectroscopia de Raman

A espectroscopia de Raman é uma técnica alternativa ou, mais corretamente, complementar à espectroscopia de infravermelho para o estudo das vibrações moleculares<sup>111</sup>. Baseia-se no efeito Raman, ou dispersão inelástica de luz, inicialmente postulado por Smekal, em 1923<sup>114</sup>, e observado depois experimentalmente por Raman e Krishnan<sup>115</sup>, em 1928. Embora o efeito Raman tenha sido observado pela primeira vez há quase um século, a técnica só se afirmou plenamente como um método poderoso em química-física, análise química, ciências dos materiais e bioquímica nos últimos 30 anos. Tal facto ficou a dever-se em grande parte à disponibilidade de Lasers e de sistemas de deteção multicanal eficientes, que conferiram à espectroscopia de Raman uma facilidade de utilização e uma capacidade analítica que anteriormente não existiam.

Em espectroscopia de Raman, a radiação empregue não tem que ter exatamente a energia igual à diferença de energia entre dois níveis vibracionais da molécula. Neste caso, a amostra é irradiada com um feixe monocromático de radiação com energia superior à das transições vibracionais, sofrendo então dispersão inelástica. A radiação dispersa é depois amplificada (apenas 1 em cada ca. de  $10^{-6}$ - $10^{-9}$  fótons são dispersos inelásticamente) e a intensidade do sinal obtido expresso em função da frequência (ou energia), gerando o espectro.

De facto, ao irradiar-se uma amostra com um feixe monocromático, a maior parte da radiação é dispersada elasticamente, i.e., não sofre alteração de frequência (dispersão de Rayleigh<sup>114</sup>). Apenas uma pequena fração de radiação é dispersa inelásticamente (dispersão de Raman) em resultado da troca de energia com a molécula, que altera o seu estado vibracional. A um processo de dispersão de Raman que altera o estado vibracional inicial da molécula para um estado de maior energia (resultando numa troca de energia no sentido radiação incidente  $\rightarrow$  molécula) é dado o nome de dispersão de Raman de Stokes<sup>115</sup>. O processo oposto é conhecido como dispersão de Raman anti-Stokes (Figura 2.1). Visto que a intensidade dos sinais espectroscópicos é proporcional à população do estado inicial, as bandas Raman de Stokes são mais fortes que as anti-Stokes e, por isso, são usualmente as consideradas num espectro de Raman<sup>113-115</sup>.



**Figura 2.1** - Dispersão de Rayleigh e mecanismos da dispersão de Raman, em que  $k$  representa o estado fundamental vibracional e  $l$  o primeiro estado excitado. Figura adaptada da ref.<sup>113</sup>.

Os espectros de Raman resultam de interações do campo elétrico de radiação eletromagnética excitadora com o momento dipolar induzido na molécula, que é função da polarizabilidade molecular. Assim, a atividade de uma vibração em espectroscopia de Raman é determinada pelo tensor derivada da polarizabilidade molecular, sendo necessário que pelo menos uma das suas componentes seja não nula ao longo da vibração molecular, quando tomada para a configuração de equilíbrio. Tal como sucede para a espectroscopia de infravermelho, também em espectroscopia de Raman podem ser usados critérios baseados em simetria molecular para determinar quais as vibrações de uma molécula que são observáveis experimentalmente, e também como em espectroscopia de infravermelho, o perfil das bandas de Raman constitui um parâmetro espectroscópico de grande interesse analítico, em particular quando se pretendem estudar



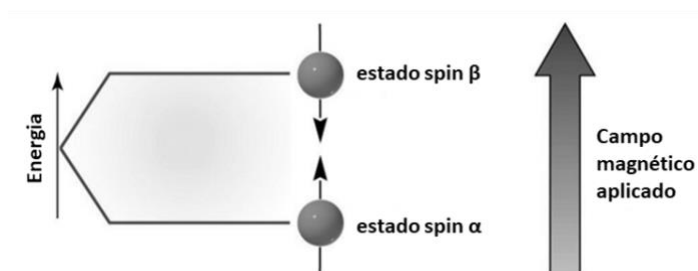
interações intra- e intermoleculares ou aferir da flexibilidade conformacional da molécula em estudo.

### 2.2.3 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) estuda as transições entre os diferentes níveis de energia quantizados dos spins nucleares dos átomos, quando submetidos a um campo magnético externo, permitindo determinar a estrutura de compostos desconhecidos, realizar uma análise qualitativa e quantitativa de misturas de compostos desconhecidos, determinar conformações moleculares, etc.

Núcleos com um spin diferente de zero podem considerar-se como pequenas barras magnéticas que por ação de um campo magnético externo se podem alinhar ou opor-se em relação a este, desdobrando-se em dois níveis de energia inicialmente degenerados<sup>111</sup>. É por isso uma condição necessária para realizar uma experiência de RMN que os núcleos em estudo possuam um momento magnético diferente de zero.

Como referido na Secção 2.2.1, a condição de ressonância em qualquer fenómeno espectroscópico é dada pela equação  $\Delta E = h\nu$  (equação 2.29), que mostra a condição necessária à observação de transições entre estados diferentes. Ao fazer-se incidir na amostra radiação eletromagnética com uma frequência igual a esta diferença de energia, os núcleos passam para o nível energético superior. Ao regressarem de novo ao nível de menor energia, emitem uma energia que origina um sinal espectroscópico.



**Figura 2.2** – Desdobramento dos níveis de energia de spin nuclear na presença de um campo magnético externo. Adaptado da ref.<sup>111</sup>.

O sinal de RMN é proporcional à diferença de populações entre os dois estados de energia, e como esta diferença de populações é muito pequena, a espectroscopia de RMN é uma técnica à partida muito menos sensível do que a espectroscopia de infravermelho. Por outro lado, é uma técnica extraordinariamente sensível às alterações estruturais (quer eletrónicas, quer geométricas) de uma molécula, e ao ambiente químico em geral. De facto, a moderna instrumentação e técnicas, de investigação em espectroscopia de RMN fizeram deste método de análise uma ferramenta

fundamental na análise estrutural de moléculas. O facto de se poderem utilizar núcleos distintos em espectroscopia de RMN é outro aspeto essencial para a importância prática desta técnica. Adicionalmente, trata-se de um método essencialmente não invasivo no que concerne a experiências *in vivo*, pelo que é hoje em dia a base de uma ferramenta essencial em laboratórios de análise clínica para diagnóstico de doenças, em especial na sua variante imagiológica (MRI, *Magnetic Resonance Imaging*).

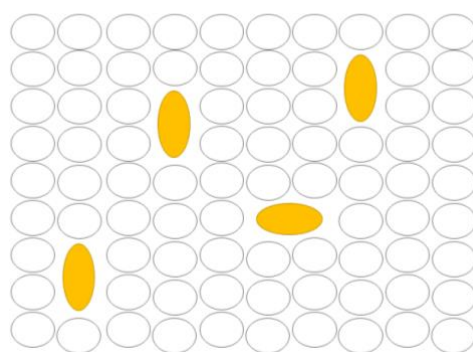
#### 2.2.4 Isolamento em matrizes

A técnica de isolamento em matrizes foi introduzida em 1954 por Pimentel e colaboradores<sup>116</sup>, e refere-se a um método no qual espécies químicas são misturadas com um grande excesso de um gás hospedeiro (geralmente inerte) e condensadas num substrato óptico arrefecido (4-30 K) de modo a garantir a solidificação rápida da mistura, que corresponde efetivamente a uma solução sólida metaestável.

A utilização de gases nobres ou diatómicos homonucleares, como o nitrogénio, permite formar matrizes espectroscopicamente transparentes numa ampla região de comprimentos de onda. Assim, nesta técnica, as espécies químicas alvo são aprisionadas numa gaiola rígida de um material inerte, conforme representado na Figura 2.3, e permanecem isoladas umas das outras por camadas do gás hospedeiro. Nessas condições, as interações entre as moléculas-alvo (soluto) estão virtualmente ausentes e, devido à inércia química do gás hospedeiro da matriz, as interações soluto-solvente podem também ser desprezadas. Isso torna o método de isolamento de matriz uma abordagem excelente para simular a fase gasosa (moléculas isoladas, livres de interações intermoleculares), com a vantagem de, ao inibir-se a difusão molecular e a rotação das moléculas, se criarem condições que inviabilizam os encontros moleculares e evitam o acoplamento roto-vibracional, simplificando assim os espectros vibracionais em comparação com os que se podem obter em fase gasosa. Por outro lado, uma matriz fornece também um ambiente perfeito para estabilizar espécies químicas com um tempo de vida curto, o que resulta tanto da temperatura de trabalho muito baixa, como da inércia do solvente e do impedimento da difusão molecular<sup>117</sup>.

Um aspeto interessante da técnica é que, embora se trate de uma técnica de amostragem criogénica, permite efetuar estudos com variação de temperatura, quer na região de temperaturas moderadamente elevadas (variando a temperatura da amostra a depositar), quer na região de baixas temperaturas (variando a temperatura da matriz durante ou/e após a deposição)<sup>118</sup>. Através do aquecimento da matriz (*annealing*) inicialmente formada num estado metaestável no qual a composição do equilíbrio termodinâmico pré-existente no feixe gasoso depositado é “congelado”, pode, por vezes, induzir-se o estabelecimento das condições de equilíbrio características da baixa temperatura a que a matriz se encontra. No caso de sistemas que exibem isomerismo conformacional, o que na prática isto significa é que o aumento da temperatura da matriz leva a um aumento da população do(s) confórmero(s) mais estável(eis). Uma condição fundamental para

que tal possa acontecer é que as barreiras energéticas associadas às conversões conformacionais possam ser ultrapassadas nas condições de baixa temperatura das matrizes. A temperatura máxima a que é possível aquecer uma matriz sem que haja evaporação significativa e perda de rigidez depende do tipo de matriz. No caso das matrizes de argônio(ou nitrogénio) e xénon essa temperatura é de 35–40 e 60–65 K, respetivamente, temperaturas a partir das quais as propriedades ópticas da matriz se deterioram e a difusão molecular se torna significativa, originando agregação das moléculas do soluto.



**Figura 2.3** - Ilustração esquemática do isolamento em matrizes, em que as moléculas do gás de suporte (representadas a branco) impedem a difusão e a rotação das moléculas do substrato (representadas a amarelo). (A representação é bidimensional, mas as matrizes são, de facto, tridimensionais, com espessuras que podem variar de alguns micrómetros até alguns milímetros).

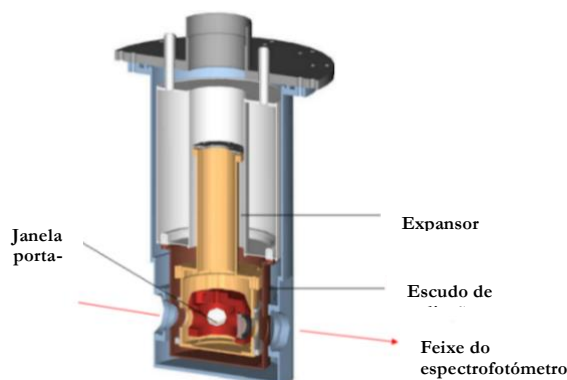
#### 2.2.4.1 Espectroscopia com isolamento em matrizes

Os principais gases utilizados na preparação de matrizes criogénicas são o néon, argônio, cripton, xénon e nitrogénio, por serem considerados gases inertes quimicamente e ideais do ponto de vista espectroscópico, em particular por não absorverem na região do infravermelho e em grande parte da região ultravioleta-visível. Uma vantagem adicional do uso de gases nobres (em particular dos mais inertes, como o néon e o argônio) é a minimização das perturbações sofridas pelas espécies isoladas resultantes da interação matriz-soluto, o que reduz a dispersão dos níveis vibracionais da molécula-alvo, aumentando drasticamente a resolução espectral.

As estruturas das espécies isoladas numa matriz inerte pouco diferem das suas estruturas no vácuo, o que permite recorrer ao uso de cálculos computacionais realizado para a molécula isolada para simular e interpretar os espectros de infravermelho de experiências com isolamento de matrizes. No caso das matrizes de nitrogénio, observa-se muitas vezes um efeito de estabilização devida à formação de ligações de hidrogénio com o soluto (sempre que este seja dador de protões, como é o caso de compostos hidroxílicos em geral, embora este efeito só seja significativo quando os

compostos são capazes de formar ligações de hidrogénio fortes, como é o caso dos ácidos carboxílicos; no caso de álcoois e fenóis o efeito é pouco relevante).

Uma outra característica importante do método de isolamento em matriz criogénica acoplado a uma técnica de deteção espectroscópica muito sensível a alterações na estrutura molecular (como a espectroscopia de infravermelho) resulta do facto de estas condições serem ideais para estudar detalhes de processos reativos unimoleculares induzidos *in situ* através da excitação com radiação eletromagnética. Como as moléculas estão bem isoladas e presas numa cavidade da matriz (local de inclusão ou *site*), uma reação fotoquímica que gere mais do que um fragmento inicial reativo, evoluirá posteriormente por reação entre essas espécies na cavidade matricial ocupada inicialmente pela molécula precursora. A impossibilidade de difusão molecular impede assim reações envolvendo espécies geradas em locais de inclusão diferentes. Este aspeto é particularmente relevante para estudos mecanísticos, visto que simplifica enormemente o sistema em estudo, quando se compara estas condições experimentais com as existentes em solução, onde múltiplas reações cruzadas podem ocorrer. Além disso, nas condições de isolamento em matriz, os intermediários reativos são estabilizados e podem, por vezes, ser observados experimentalmente usando espectroscopia de infravermelho de estado estacionário, não exigindo assim o recurso a técnicas dispendiosas com resolução temporal (nano-, pico- ou femtosegundos, dependendo do processo em estudo). A desvantagem é essencialmente a que torna reações de recombinação radiculares muito mais prováveis que em solução, devido à impossibilidade de uma vez formado um par de radicais as suas unidades constituintes poderem afastar-se significativamente uma da outra (o caso do átomo de hidrogénio é uma exceção a esta regra, visto que ele pode difundir parcialmente, e, dentro da cavidade onde foi formado, tem, em geral, grande liberdade; reações envolvendo migração de átomo de hidrogénio da sua posição original na molécula para outro local são, de facto, facilmente observáveis em matrizes criogénicas inertes).



**Figura 2.4** - Criostato utilizado nas experiências de isolamento em matrizes

Criogénicas realizados no presente programa de investigação. Adaptado de [WELCOME \(uc.pt\)](#)<sup>127</sup>.

## 2.3 Materiais, Condições Experimentais e Detalhes Computacionais

### 2.3.1 Materiais

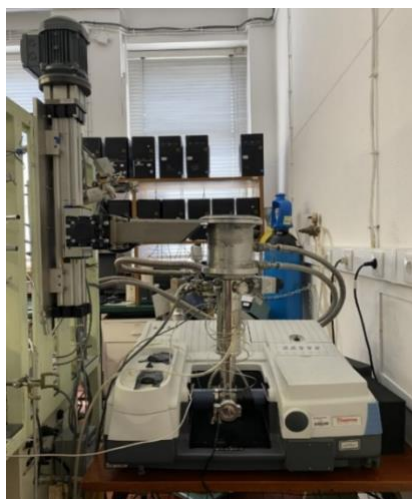
Tanto a vanilina como o guaiacol foram adquiridos comercialmente à Aldrich Chemical Co., com pureza de 99%, e utilizadas sem nenhuma purificação adicional. As amostras enviadas para análise por RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$  foram dissolvidas em clorofórmio deuterado, enriquecido em deutério (99.8% D) adquirido à Sigma-Aldrich.

### 2.3.2 Espectroscopia de Infravermelho com Isolamento em Matriz

Todos os estudos realizados por espectroscopia de infravermelho com isolamento em matrizes criogénicas descritos nesta dissertação foram realizados no Laboratório de Crioespectroscopia e Bioespectroscopia Moleculares do Centro de Química de Coimbra – Instituto de Ciências Moleculares, Departamento de Química, Universidade de Coimbra.

Cada amostra foi sublimada através de um mini-forno eletricamente aquecido acoplado ao criostato e co-depositada com o gás inerte (árgon (N60) e  $\text{N}_2$  (N60)); fornecidos pela Air Liquide numa janela óptica de CsI, arrefecida entre 10-16 K. O gás inerte foi depositado através de uma válvula micrométrica NUPRO (*on-off*) de fluxo regulável, sendo a deposição monitorizada através de um sensor de pressão. A temperatura da janela de CsI foi medida usando um sensor de diodo de silício, e regulada através de um controlador digital de temperatura (Scientific Instruments, Model 9650–1 ou LakeShore 335), com uma exatidão de  $\pm 0.1$  K. O sistema de refrigeração utilizado consiste num compressor/expansor DE-202A de hélio em ciclo fechado APD Cryogenics.

Os espectros de infravermelho das matrizes criogénicas da vanilina e do guaiacol, na região 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ , foram obtidos usando um espectrómetro FTIR Thermo Nicolet 6700, em que o sistema ótico foi continuamente purgado por um fluxo de ar seco filtrado, evitando assim interferências do vapor de água e dióxido de carbono atmosféricos. O espectrómetro está equipado com um detetor de sulfato de triglicina deuterada (DTGS) e um desdobrador de feixe de Ge/KBr. Em todas as experiências, o registo de espectros foi efetuado com resolução espectral de 0.5  $\text{cm}^{-1}$ .



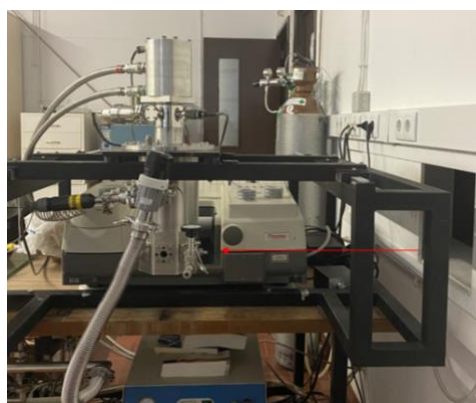
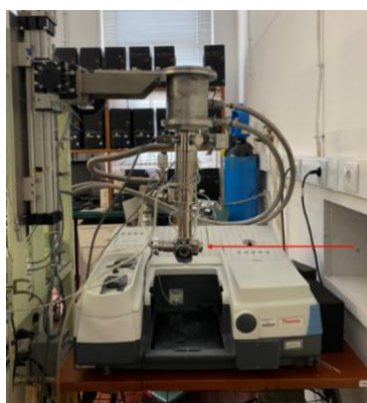
Criostato / espectrômetro infravermelho N°

Criostato / espectrômetro infravermelho N° 2

**Figura 2.5** - Ilustração dos sistemas de criogenia e espectrômetros de infravermelho utilizados nas experiências de isolamento em matrizes.

### 2.3.3 Sistema de Irradiação

No Criostato 1, as experiências envolveram a irradiação através de uma janela de quartzo exterior. Para a realização desse procedimento foi necessária a elevação do criostato para fora do espectrômetro de infravermelho e a sua rotação em 90 graus, de modo a alinhar a janela de quartzo com o feixe de luz e a janela interior da matriz. No Criostato 2, a irradiação das matrizes foi realizada através de uma janela de KBr, e o criostato é deslocado horizontalmente para que se proceda à irradiação da amostra.



**Figura 2.6** - Configuração para a irradiação da amostra no Criostato 1 (à esquerda) e no Criostato 2 (à direita). A seta a vermelho representa o feixe do laser.

Utilizaram-se duas fontes de irradiação distintas: 1) um feixe de luz UV coerente, de comprimentos de onda sintonizáveis, fornecido por um oscilador paramétrico ótico (fwhm $\sim$ 0.2  $\text{cm}^{-1}$ ) alimentado por um laser pulsado de Nd:YAG, modelo Spectra-Physics Quanta-Ray PRO-230-10 (frequência de repetição - 10 Hz; energia de pulso - 1-3 mJ; duração do pulso - 10 ns). Este sistema produz radiação monocromática numa gama de comprimentos de onda vasta selecionáveis que vão desde o ultravioleta até ao infravermelho próximo, e 2) uma fonte de de radiação de banda larga, constituída por uma lâmpada de arco Hg(Xe) Oriel - Newport - Spectra-Physics, com 200 W de potência, acoplada com um filtro de água e, quando necessário, um filtro óptico (*longpass*), de forma a restringir o comprimento de onda de irradiação à gama desejada (eliminando a componente IV).



**Figura 2.7** - Equipamento utilizado nas experiências de irradiação das matrizes criogénicas: Laser e oscilador paramétrico ótico, à esquerda; lâmpada de Hg(Xe) à direita, com as respetivas fontes de alimentação e sistemas de controlo.

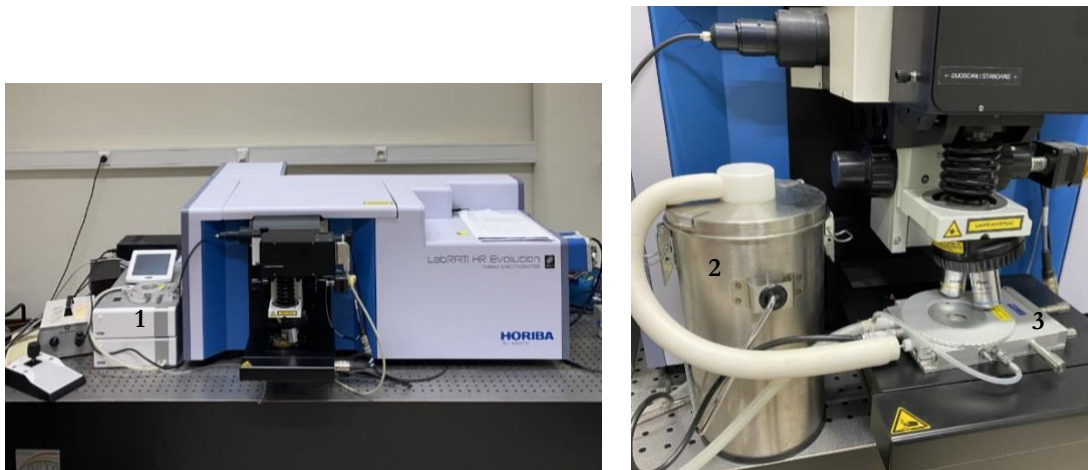
### 2.3.4 Espectroscopia de Raman

Os espectros Raman foram obtidos numa sala escurecida, de modo a evitar interferências da iluminação, num intervalo de números de onda (desvio de Raman) entre 50-4000  $\text{cm}^{-1}$ , utilizando um sistema micro-Raman Horiba LabRam HR Evolution, equipado com um detetor CCD Synapse arrefecido a  $-70^{\circ}\text{C}$ , um microscópio confocal *high-stability BXFM open space* e uma rede de difração de 600  $\text{gr mm}^{-1}$ . A excitação da amostra foi feita com um laser de HeNe a 532 nm (com uma potência na amostra de  $\sim$ 50 mW). O tempo de aquisição foi de 1 s, com 10 acumulações para os espectros da vanilina e 5 acumulações para os espectros do guaiacol. Foram utilizadas objetivas de 50x e de 10x para a vanilina e para o guaiacol, respetivamente. Os espectros foram obtidos com uma resolução de 1.5  $\text{cm}^{-1}$ .

Nos estudos de variação de temperatura do guaiacol, a amostra foi colocada diretamente sobre uma placa de aquecimento (THMS 600, Linkam Scientific Instruments Ltd. Surrey, UK), e os espectros foram obtidos com o espectrómetro e com as condições de irradiação descritas acima. A placa de aquecimento foi controlada por uma unidade de controlo de temperatura T95-PE Linkpad. Na



obtenção dos espectros da vanilina com variação de temperatura, as condições acima descritas mantiveram-se, exceto o intervalo de número de onda, que foi entre 50-1750  $\text{cm}^{-1}$ . Para permitir o arrefecimento do guaiacol, recorreu-se a um dewar contendo azoto líquido, acoplado ao sistema de variação de temperatura (Figura 2.8).



**Figura 2.8** - Sistema Raman Horiba LabRam HR Evolution. (1 - Unidade de controlo de temperatura T95-PE Linkpad; 2 - Dewar com Azoto Líquido; 3 - placa de aquecimento THMS 600).

### 2.3.5 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ -RMN da vanilina e do guaiacol foram obtidos em soluções de clorofórmio deuterado, utilizando um espectrómetro de RMN Bruker Avance III HD 500 MHz. Os espectros  $^{13}\text{C}$  foram registados usando técnicas de desacoplamento de prótons, aproveitando o efeito nuclear Overhauser. Os sinais residuais de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  RMN do solvente foram usados como referência interna para os desvios químicos  $^1\text{H}$  ( $\delta$  7.27) e  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$  77.23), respetivamente. Os espectros de RMN 2D homo e heteronucleares, COSY, HSQC e HMBC foram registados no mesmo espectrómetro. Todos os espectros foram recolhidos à temperatura de 25 °C. Os desvios químicos são indicados em ppm e os valores das constantes de acoplamento em Hz.

### 2.3.6 Detalhes computacionais

Os cálculos computacionais foram executados usando o programa Gaussian (versões 09 ou 16), ao nível DFT. Todas as geometrias de equilíbrio foram otimizadas com o funcional híbrido B3LYP<sup>101-106</sup>, com as bases de funções 6-311++G(d,p) e/ou 6-311++G(2d,2p). A otimização das geometrias foi seguida pelo cálculo das frequências e intensidades dos espectros de infravermelho, utilizando o mesmo nível de teoria, funcional e bases de funções.



Para a construção dos espectros simulados, utilizaram-se as frequências resultantes dos cálculos B3LYP/6-311++G(d,p), em conjunto com as intensidades calculadas. De forma a corrigir os efeitos da anarmonicidade, da limitação da base de funções e da incompleta consideração da correlação eletrônica, as frequências harmônicas calculadas foram corrigidas através da multiplicação por um fator de escala igual a 0.98, para números de onda inferiores a 3000  $\text{cm}^{-1}$ , e 0.945 para números de onda superiores de 3000  $\text{cm}^{-1}$ .

A análise de coordenadas normais foi realizada segundo o método FG de Wilson e Decius<sup>127</sup>, utilizando o programa BALGA<sup>117</sup>, desenvolvido na década de 70 e posteriormente adaptado por Łapiński, Nowak e Pongor,<sup>118</sup> permitindo assim calcular as distribuições de energia potencial associadas a cada coordenada normal. As definições das coordenadas internas de simetria utilizadas na análise de coordenadas normais foram escolhidas seguindo as recomendações de Pulay *et al.*<sup>119</sup>.





# **Capítulo 3**

**Vanilina:**

**Resultados e Discussão**



## Capítulo 3

# Vanilina: Resultados e Discussão

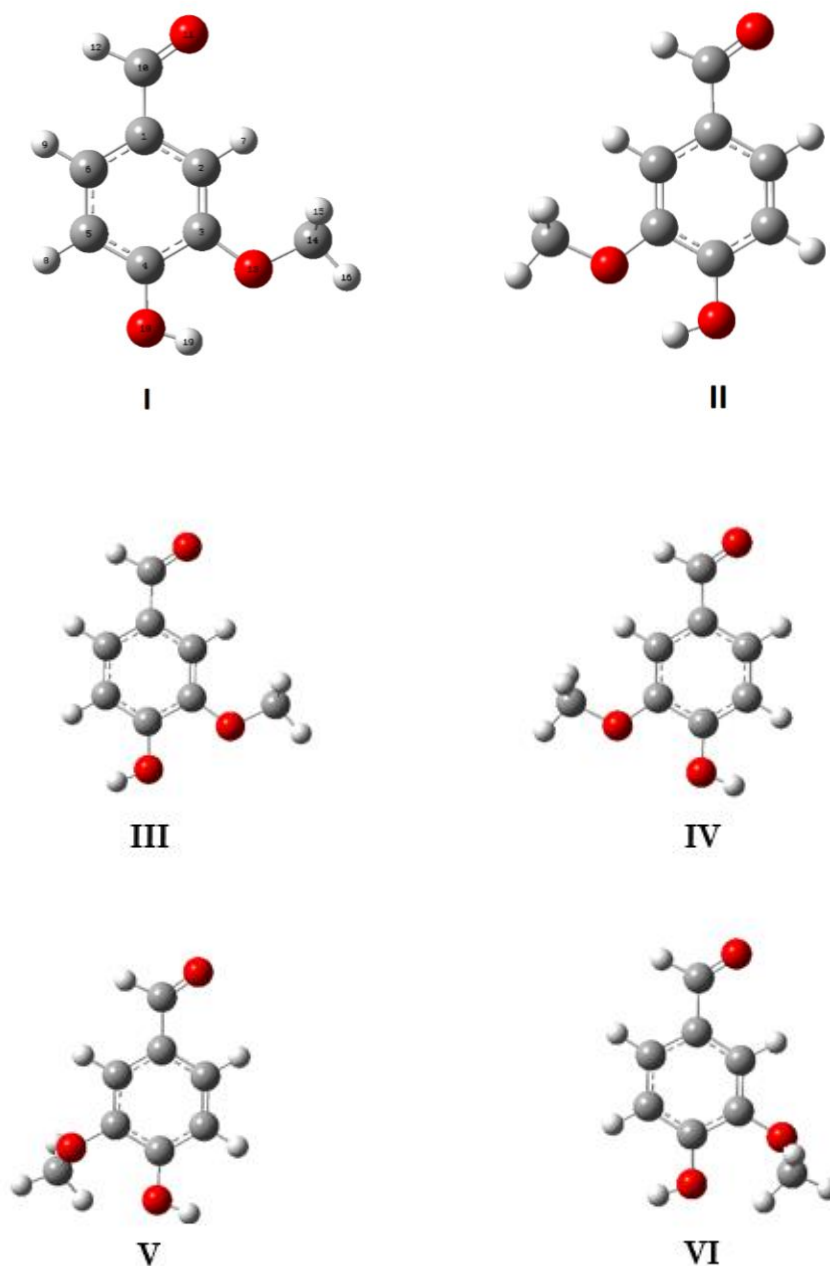
### 3.1 Análise Conformacional e Vibracional da Vanilina

#### 3.1.1 Confórmeros e Energias

Os cálculos B3LYP realizados revelaram a existência de seis confórmeros distintos, que diferem entre si nas orientações relativas dos grupos aldeído, hidroxilo e metoxilo, associadas aos três graus de liberdade conformacionais da molécula de vanilina (Figura 3.1): (i) rotação em torno da ligação C1–C10 exocíclica (grupo aldeído; ver Figura 3.1 para a numeração dos átomos), (ii) rotação em torno da ligação C4–O19 (grupo hidroxilo), e (iii) rotação em torno da ligação C3–O13 (grupo metoxilo). A rotação interna do grupo metilo em torno da ligação C14–O13 tem uma periodicidade de 120° e cada uma das 3 geometrias equivalentes de energia mínima possuem um dos átomos de hidrogénio em posição *anti* relativamente ao átomo de C3 do anel aromático.

Os confórmeros **I**, **II**, **III** e **IV** correspondem a estruturas únicas (desprezando a rotação do grupo metilo) e apresentam um esqueleto molecular planar, pertencendo ao grupo pontual de simetria  $C_s$ . Por seu lado, os confórmeros **V** e **VI** apresentam o grupo metoxilo desviado do plano do anel, pertencem ao grupo pontual de simetria  $C_1$ , e correspondem a dois pares de estruturas simetricamente equivalentes.

Os confórmeros **I** e **II** correspondem às duas formas de menor energia, em resultado da estabilização devida à ligação de hidrogénio intramolecular OH...OCH<sub>3</sub> que origina um *pseudo*-anel de cinco membros. No confórmero mais estável (**I**) o átomo de oxigénio aldeídico aponta para o lado da molécula onde está presente o grupo metoxilo (ângulos diedros C2–C1–C10=O11 e C2–C3–O13–C14 iguais a 0°), conformação essa aqui designada por *cis*. O confórmero **II** apresenta os grupos aldeído e metoxilo *trans* (ângulo diedro C2–C1–C10=O11 igual a 180° e ângulo diedro C2–C3–O13–C14 igual a 0°) e possui uma energia 4.8 kJ mol<sup>-1</sup> superior ao confórmero **I** (Tabela 3.1). A maior energia do confórmero **II** resulta do facto de neste confórmero a ligação de hidrogénio intramolecular ser mais fraca que no confórmero **I**. Tal conclusão pode ser confirmada por comparação dos valores das distâncias O...O nos dois confórmeros: 2.083 Å, em **I**, e 2.093 Å em **II**.



**Figura 3.1** - Estruturas otimizadas dos 6 conforméros da vanilina, calculadas ao nível B3LYP/6-311++G(d,p), e numeração dos átomos adotada. As cores identificam os diferentes tipos de átomo: Carbono – cinzento, Oxigénio – vermelho e Hidrogénio – branco.

O conforméromo **II** pode ser obtido a partir da forma **I** por rotação interna ( $180^\circ$ ) em torno da ligação C1-C10 que liga o grupo aldeído ao anel aromático. Por outro lado, os conforméromos **III** (com energia relativa ao conforméromo mais estável igual a  $19.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) e **IV** ( $23.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) podem ser obtidos a partir das formas **I** e **II**, respetivamente, por rotação ( $180^\circ$ ) do grupo hidroxilo. Nestes

dois conformémeros, a interação por ligação de hidrogénio intramolecular é substituída por uma interação repulsiva entre os pares de eletrões não-ligantes dos átomos de oxigénio hidroxílico e metoxílico, o que justifica a sua comparativamente elevada energia.

Os conformémeros **V** e **VI** correspondem às formas de mais alta energia (27.9 e 28.4 kJ mol<sup>-1</sup>, respetivamente). Nestes conformémeros, o grupo metoxilo está desviado 114.6° do plano do anel aromático, sendo que o posicionamento deste grupo fora do plano é determinado essencialmente pela necessidade de minimizar a repulsão entre o grupo metoxílico e o grupo hidroxilo.

As energias conformacionais relativas calculadas incluindo contribuições da energia vibracional do ponto zero (EVPZ) são fornecidas na Tabela 3.1, onde se apresentam também as populações de equilíbrio previstas para os conformémeros em fase gasosa à temperatura ambiente com base nas energias de Gibbs calculadas e usando a equação de Boltzmann:

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i e^{-E_i/k_B T}}{Z(T)} \quad (3.1)$$

onde  $\frac{N_i}{N}$  representa a razão de população de moléculas do conformémero 1 e 2 que existem à temperatura  $T$  (expressa em K),  $g_i$  representa a degenerescência,  $E_i$  é a diferença de energia entre os dois conformémeros, e  $k_B$  é a constante de Boltzmann.  $Z(T)$  é a função partição e pode ser representada como:  $Z(T) = \sum_i g_i e^{-E_i/k_B T}$ .

**Tabela 3.1** - Energias relativas eletrónicas calculadas ( $\Delta E$ / kJ mol<sup>-1</sup>) e de Gibbs relativas calculadas ( $\Delta G$ / kJ mol<sup>-1</sup>), populações (pop., %) de Boltzmann na fase gasosa a 298.15 K, calculadas nos níveis B3LYP/6-311++G(d,p) e B3LYP/6-311++G(2d,2p) para os diferentes conformémeros da vanilina. As energias relativas de Gibbs ( $\Delta G$ ) incluem os termos da energia eletrónica, de energia vibracional, e a contribuição entrópica.

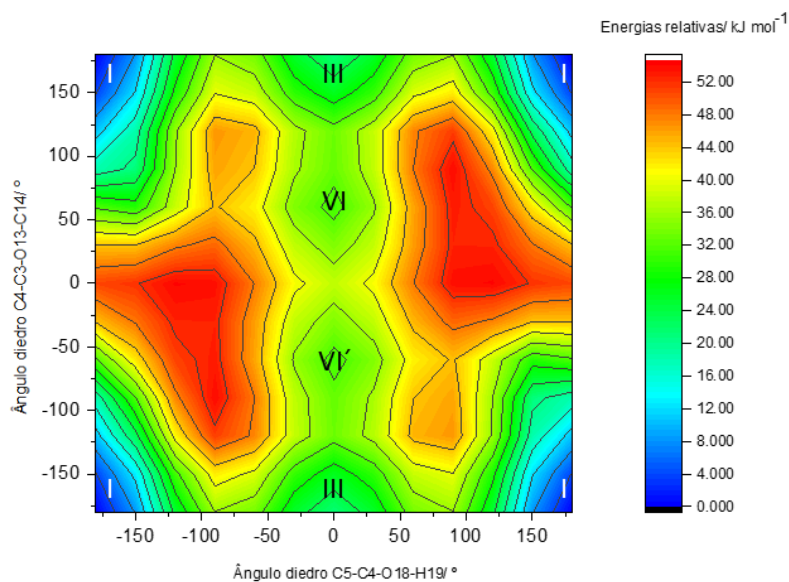
		<b>I</b>	<b>II</b>	<b>III</b>	<b>IV</b>	<b>V</b>	<b>VI</b>
6-311++G(d,p)	$\Delta E$	0.00	4.8	19.9	23.4	27.9	28.4
	$\Delta G$	0.00	4.5	19.7	23.0	26.7	27.1
	pop.	87.4	12.6	0.029	0.007	0.0022	0.0019
6-311++G(2d,2p)	$\Delta E$	0.0	4.8	18.2	21.8	27.0	27.3
	$\Delta G$	0.0	4.6	18.1	21.5	25.6	25.8
	pop.	87.4	12.5	0.057	0.013	0.0033	0.0029

As energias relativamente próximas entre os dois conformémeros mais estáveis da vanilina sugerem a possibilidade de congelar eficientemente estas duas formas numa matriz criogénica preparada a partir do composto em fase gasosa à temperatura ambiente, onde as suas populações estimadas são 87.4 % (**I**) e 12.6 % (**II**) (ver Tabela 3.1). A população prevista para os restantes conformémeros é residual e abaixo do limite de deteção associado à técnica usada nos estudos realizados nas matrizes



criogénicas descritos na Secção 2.2.1 (espectroscopia de infravermelho), pelo que os cálculos indicam que não deverão ser experimentalmente observáveis nas condições experimentais usadas.

As Figuras 3.2 e 3.3 mostram as superfícies de energia potencial bidimensionais, em função dos ângulos diedros C5-C4-O18-H19 e C4-C3-O13-C14, ou diedros C5-C4-O18-H19 e C2-C3-O13-C14, respetivamente, calculadas ao nível DFT(B3LYP//6-311++G(d,p). Nas superfícies apresentadas, o ângulo diedro C2-C1-C10=O11 apresenta valores em torno de 0° (Figura 3.2) ou 180° (Figura 3.3) para os mínimos detetados, agrupando-se assim os confórmeros da vanilina de acordo com a orientação do grupo aldeído relativamente ao substituinte metoxilo do anel (*cis* e *trans*, respetivamente): confórmeros **I**, **III** e **VI**, por um lado, e confórmeros **II**, **IV** e **V**, por outro. Os ângulos diedros usados como variáveis independentes na construção das superfícies de energia potencial foram alterados com incrementos de 30° ao longo dos cálculos.

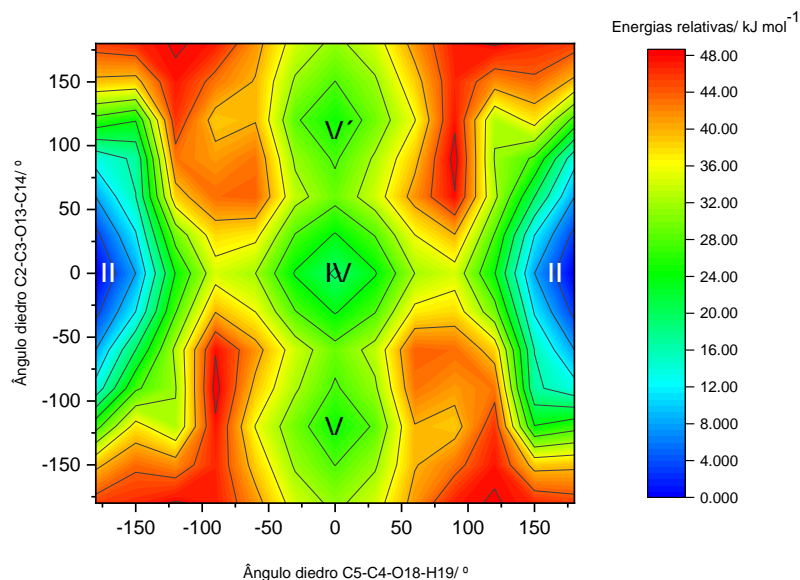


**Figura 3.2** - Mapa topográfico da variação de energia relativa ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) em função dos ângulos diedros C5-C4-O18-H19 e C4-C3-O13-C14. Os ângulos diedros foram alterados com incrementos de 30°. A barra de cores representa a escala das energias relativas. A energia eletrónica do confórmero **I** foi escolhida como zero relativo. As linhas isoenergéticas estão traçadas com um intervalo de 4  $\text{kJ mol}^{-1}$ .

A barreira de energia para interconversão conformacional entre os dois confórmeros mais estáveis da vanilina foi calculada ao nível B3LYP/6-311++G(d,p), como sendo igual a 44.9  $\text{kJ mol}^{-1}$  quando tomada no sentido **I**→**II** (40.13  $\text{kJ mol}^{-1}$  no sentido inverso; valores corrigidos pela energia do ponto zero). Esta barreira é suficientemente elevada para evitar a transformação do confórmero **II**, de mais alta energia, no confórmero mais estável (**I**) durante a deposição das matrizes. Assim, o resultado do cálculo da barreira de interconversão conformacional confirma a possibilidade, sugerida pela energia relativa dos dois confórmeros (ver acima), de deteção experimental de ambas

as formas nas matrizes criogénicas, assunto que é tratado em detalhe na Secção 3.1.2 desta dissertação.

A barreira de energia para a conversão de **III** em **I** é de  $32.7 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $12.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ , no sentido **I**→**III**; valores corrigidos pela energia do ponto zero), e a barreira de energia para conversão de **IV** em **II** é de  $31.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $12.9 \text{ kJ mol}^{-1}$  no sentido **II**→**IV**).



**Figura 3.3** - Mapa topográfico da variação de energia relativa ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) em função dos ângulos diedros C5-C4-O18-H19 e C2-C3-O13-C14. Os ângulos diedros foram alterados com incrementos de  $30^\circ$ . A barra de cores representa a escala das energias relativas. A energia eletrónica do conformero **I** foi escolhida como zero relativo (**II**:  $4.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). As linhas isoenergéticas estão traçadas com um intervalo de  $4 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Os parâmetros estruturais que caracterizam a forma mais estável da vanilina, calculados aos níveis B3LYP/6-311++G(d,p) e B3LYP/6-311++G(2d,2p), e resultados experimentais publicados na literatura onde foi feita a determinação da estrutura da vanilina por difração de eletrões em fase gasosa, bem como da estrutura cristalina do composto por difração de raios-X de cristal único<sup>42,43</sup> são apresentados na Tabela 3.2. Os parâmetros estruturais calculados para os conformeros de maior energia são apresentados na Tabela 3.3.

Um resultado que importa salientar é o facto de o conformero previsto pelos cálculos como sendo o mais estável para a molécula isolada (conformero **I**) corresponder tanto à forma experimentalmente observada em fase gasosa por difração de eletrões<sup>42</sup>, como em fase cristalina por difração de raios-X<sup>43</sup>. Como se pode observar na Tabela 3.2 os parâmetros estruturais calculados para este conformero apresentam uma boa concordância com os valores experimentais, em particular aos obtidos em fase gasosa por difração de eletrões<sup>42</sup>, tal como seria de esperar.

Comparando os valores das ligações C–C do anel aromático, que variam entre  $1.381$  e  $1.416 \text{ \AA}$  e entre  $1.378$  e  $1.420 \text{ \AA}$  (resultados B3LYP/6-311++G(d,p) e B3LYP/6-311++G(2d,2p), respetivamente), verifica-se que o valor mais elevado corresponde à ligação C3–C4 ( $1.416$  e  $1.420 \text{ \AA}$ ), o que pode ser atribuído ao envolvimento desta ligação no *pseudo*-anel de 5 membros associado à ligação de hidrogénio intramolecular, visto que o estabelecimento desta ligação implica a cedência

de carga eletrônica dos átomos de oxigênio que, assim, retiram também carga eletrônica dos átomos de carbono aos quais estão ligados, enfraquecendo a ligação entre estes últimos. Este resultado está de acordo com os resultados experimentais (ver Tabela 3.2).

**Tabela 3.2** - Parâmetros estruturais (comprimentos de ligação e ângulos de ligação calculados para o conformero I da vanilina e obtidos experimentalmente<sup>a</sup>.

	Calculado		Experimental	
	6-311++G(d,p)	6-311++G(2d,2p)	DE <sup>42</sup>	Raios-X <sup>43</sup>
<b>Comprimentos de ligação/ Å</b>				
C1-C2	1.408	1.405	1.405	1.400
C1-C6	1.396	1.393	1.396	1.379
C1-C10	1.471	1.470	1.471	1.459
C2-C3	1.381	1.378	1.385	1.370
C2-H7	1.082	1.079		
C3-C4	1.416	1.420	1.413	1.403
C3-O13	1.369	1.362	1.374	1.360
C4-C5	1.389	1.396	1.390	1.381
C4-O18	1.354	1.344	1.361	1.348
C5-C6	1.392	1.396	1.394	1.378
C5-H8	1.083	1.074		
C6-H9	1.085	1.069		
C10=O11	1.214	1.214	1.214	1.205
C10-H12	1.111	1.118		
O13-C14	1.427	1.426	1.428	1.430
C14-H15	1.094	1.091		
C14-H16	1.088	1.085		
C14-H17	1.094	1.091		
O18-H19	0.968	0.966	0.991	
<b>Ângulos/ °</b>				
C2-C1-C6	120.0	120.3	120.6	119.6
C2-C1-C10	120.0	120.1	122.7	121.0
C6-C1-C10	119.9	119.9		119.5
C1-C2-C3	119.6	119.7	118.8	120.2
C1-C2-H7	118.2	118.2		
C3-C2-H7	122.2	122.1		
C2-C3-C4	120.2	120.0	120.9	119.8
C2-C3-O13	126.4	126.3	112.2	114.2
C4-C3-O13	113.5	113.7	112.2	114.2
C3-C4-C5	120.2	120.2	119.6	119.9
C3-C4-O18	119.8	119.9	119.1	121.8
C5-C4-O18	120.0	119.9	119.1	121.8
C4-C5-C6	119.6	119.6	120.0	120.0
C4-C5-H8	118.7	118.7		
C6-C5-H8	121.7	121.7		
C1-C6-C5	120.5	120.5	120.1	120.6
C1-C6-H9	119.6	119.6		
C5-C6-H9	119.8	119.9		
C1-C10=O11	125.2	125.1	119.4	126.1
C1-C10-H12	114.4	114.5	115.1	
O11=C10-H12	120.4	120.3		
C3-O13-C14	118.4	118.0	121.7	117.3
O13-C14-H15	110.9	110.9		
O13-C14-H16	105.9	106.0		
O13-C14-H17	110.9	110.9		
H15-C14-H16	109.7	109.7		
H15-C14-H17	109.7	109.7		
H16-C14-H17	109.7	109.7		
C4-O18-H19	108.0	108.1	106.4	

<sup>a</sup> Ver numeração dos átomos adotada na Figura 3.1. DE, difração de elétrons. Para este conformero os ângulos diedros são todos de 180 ou 0°, com exceção dos associados aos átomos de hidrogênio do grupo metoxilo que estão situados fora do plano da molécula. Estes têm os valores 61.1/-61.1° e 60.0/-60.0° quando calculados com as bases 6-311++G(d,p) e 6-311++G(2d,2p), respectivamente.

**Tabela 3.3** - Parâmetros estruturais (comprimentos de ligação e ângulos de ligação) calculados e obtidos experimentalmente para os confórmeros mais energéticos da vanilina.

	Vanilina II		Vanilina III		Vanilina IV		Vanilina V		Vanilina V'		Vanilina VI		Vanilina VI'	
	6-311++G (d,p)	6-311++G (2d,2p)	6-311++G (d,p)	6-311++G (2d,2p)	6-311++G (d,p)	6-311++G (2d,2p)	6-311++G (d,p)	6-311++G (2d,2p)	6-311++G (d,p)	6-311++G (2d,2p)	6-311++G (d,p)	6-311++G (2d,2p)	6-311++G (d,p)	6-311++G (2d,2p)
<b>Comprimentos de ligação/Å</b>														
C1-C2	1.406	1.403	1.407	1.404	1.405	1.403	1.400	1.397	1.400	1.397	1.403	1.400	1.403	1.400
C1-C6	1.399	1.396	1.393	1.391	1.396	1.393	1.400	1.398	1.400	1.398	1.397	1.394	1.397	1.394
C1-C10	1.473	1.471	1.472	1.470	1.474	1.472	1.475	1.473	1.475	1.473	1.475	1.473	1.475	1.473
C2-C3	1.385	1.383	1.385	1.383	1.390	1.387	1.389	1.386	1.389	1.386	1.385	1.382	1.385	1.382
C2-H7	1.084	1.081	1.082	1.079	1.083	1.080	1.053	1.083	1.085	1.083	1.083	1.081	1.083	1.081
C3-C4	1.410	1.408	1.419	1.416	1.414	1.411	1.408	1.405	1.408	1.405	1.414	1.411	1.414	1.411
C3-O13	1.371	1.371	1.356	1.356	1.358	1.358	1.369	1.370	1.369	1.370	1.368	1.369	1.368	1.369
C4-C5	1.393	1.391	1.391	1.388	1.395	1.392	1.400	1.397	1.400	1.397	1.395	1.93	1.395	1.393
C4-O18	1.354	1.355	1.357	1.358	1.358	1.359	1.362	1.362	1.362	1.362	1.362	1.361	1.362	1.361
C5-C6	1.388	1.385	1.393	1.390	1.389	1.386	1.385	1.383	1.385	1.383	1.390	1.387	1.390	1.387
C5-H8	1.083	1.081	1.086	1.083	1.086	1.084	1.087	1.084	1.087	1.084	1.086	1.083	1.086	1.083
C6-H9	1.083	1.080	1.085	1.082	1.083	1.080	1.083	1.080	1.083	1.080	1.085	1.082	1.085	1.082
C10=O11	1.213	1.212	1.214	1.213	1.213	1.212	1.213	1.212	1.213	1.212	1.212	1.212	1.212	1.212
C10-H12	1.112	1.109	1.111	1.108	1.112	1.109	1.111	1.108	1.111	1.108	1.111	1.109	1.111	1.109
O13-C14	1.425	1.424	1.424	1.423	1.422	1.421	1.435	1.434	1.435	1.434	1.435	1.434	1.435	1.434
C14-H15	1.095	1.091	1.095	1.092	1.095	1.092	1.091	1.089	1.095	1.092	1.095	1.092	1.095	1.092
C14-H16	1.088	1.086	1.088	1.086	1.088	1.086	1.089	1.086	1.089	1.086	1.089	1.086	1.089	1.087
C14-H17	1.095	1.091	1.095	1.092	1.095	1.092	1.095	1.092	1.091	1.089	1.092	1.089	1.095	1.092
O18-H19	0.968	0.966	0.964	0.962	0.964	0.962	0.964	0.962	0.964	0.962	0.964	0.962	0.964	0.962
<b>Ângulos/ °</b>														
C2-C1-C6	119.9	119.9	120.0	119.9	119.8	119.8	119.4	119.3	119.4	119.3	119.4	119.4	119.4	119.4
C2-C1-C10	119.0	119.0	120.2	120.3	119.2	119.1	119.6	119.6	119.6	119.6	120.8	120.9	120.8	120.9
C6-C1-C10	121.1	121.1	119.8	119.8	121.0	121.1	121.0	121.1	121.0	121.1	119.7	119.7	119.7	119.7
C1-C2-C3	119.9	120.0	120.7	120.6	121.0	121.0	121.4	121.4	121.4	121.4	121.0	121.0	121.0	121.0
C1-C2-H7	119.2	119.1	117.8	117.8	118.7	118.8	120.6	120.5	120.6	120.5	119.7	119.7	119.7	119.7
C3-C2-H7	120.9	120.9	121.5	121.5	120.3	120.3	118.0	118.1	118.0	118.1	119.2	119.3	119.2	119.3
C2-C3-C4	119.8	119.7	119.0	119.0	118.7	118.7	118.7	118.8	118.7	118.8	119.1	119.1	119.1	119.1
C2-C3-O13	126.4	126.3	125.5	125.5	125.5	125.5	119.1	119.4	119.1	119.4	119.5	119.7	119.5	119.7
C4-C3-O13	113.7	114.0	115.5	115.5	115.8	115.8	122.0	121.7	122.0	121.7	121.3	121.0	121.3	121.0
C3-C4-C5	120.2	120.2	120.1	120.1	120.1	120.1	120.0	120.0	120.0	120.0	120.1	120.0	120.1	120.0
C3-C4-O18	120.0	120.1	116.8	116.8	117.0	117.0	117.7	117.7	117.7	117.7	117.4	117.4	117.4	117.4
C5-C4-O18	119.8	119.7	123.1	123.0	122.9	122.9	122.3	122.3	122.3	122.3	122.5	122.5	122.5	122.5
C4-C5-C6	119.9	120.0	120.4	120.4	120.8	120.8	120.6	120.6	120.6	120.6	120.2	120.2	120.2	120.2
C4-C5-H8	118.5	118.5	119.8	119.1	118.9	118.9	119.1	119.1	119.1	119.1	119.4	119.4	119.4	119.4
C6-C5-H8	121.6	121.5	120.1	120.5	120.3	120.3	120.3	120.3	120.3	120.3	120.4	120.5	120.4	120.5
C1-C6-C5	120.3	120.2	120.1	119.9	119.6	119.6	119.8	119.9	119.8	119.9	120.2	120.3	120.2	120.3
C1-C6-H9	118.8	118.9	125.2	120.0	119.3	119.3	119.1	119.1	119.1	119.1	119.9	119.8	119.9	119.8
C5-C6-H9	120.9	120.9	114.4	120.1	121.2	121.2	121.0	121.0	121.0	121.0	119.9	119.9	119.9	119.9
C1-C10-O11	125.4	125.3	120.4	125.2	125.3	125.3	152.1	125.0	125.1	125.0	125.3	125.2	125.3	125.2
C1-C10-H12	114.4	114.5	118.1	114.5	114.5	114.6	114.5	114.6	114.5	114.6	114.3	114.4	114.3	114.4
O11=C10-H12	120.2	120.2	111.3	120.3	120.2	120.2	120.4	120.4	120.4	120.4	120.4	120.4	120.4	120.4
C3-O13-C14	118.6	118.2	105.6	117.9	118.3	118.0	116.6	116.1	116.6	116.1	116.5	116.0	116.5	116.0
O13-C14-H15	111.0	111.0	111.3	111.2	111.4	111.3	111.4	111.4	110.4	110.4	110.3	110.4	111.3	111.4

## Vanilina: Resultados e Discussão

O13-C14-H16	106.0	106.0	105.6	105.7	105.7	105.8	105.8	106.0	105.8	105.9	105.8	106.0	105.8	106.0
O13-C14-H17	111.0	111.0	111.3	111.2	111.4	111.3	110.4	110.4	111.4	111.4	111.3	111.4	110.3	110.4
H15-C14-H16	109.5	109.5	109.5	109.6	109.4	109.4	109.7	109.7	109.5	109.5	109.5	109.5	109.7	109.6
H15-C14-H17	109.8	109.7	109.5	109.5	109.6	109.5	110.0	110.0	110.0	110.0	110.1	110.0	110.1	110.0
H16-C14-H17	109.5	109.5	109.5	109.6	109.4	109.4	109.5	109.5	109.7	109.7	109.7	109.6	109.5	109.5
C4-O18-H19	108.1	108.2	109.5	109.5	109.5	109.5	109.8	109.7	109.8	109.7	109.9	109.7	109.9	109.7
<b>Ângulos diedros/°</b>														
C6-C1-C2-C3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3	0.3	-0.3	-0.3	-0.2	-0.2	0.2	0.2
C6-C1-C2-H7	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	179.7	179.6	-179.7	-179.6	-179.6	-179.6	179.6	179.6
C10-C1-C2-C3	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	-179.9	-179.8	179.9	179.8	-180.0	-180.0	180.0	180.0
C10-C1-C2-H7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.5	-0.5	0.5	0.5	0.6	0.6	-0.6	-0.6
C2-C1-C6-C5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.5	-0.5	0.5	0.5	0.4	0.3	-0.4	-0.3
C2-C1-C6-H9	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	179.7	179.8	-179.7	-179.8	-179.6	-179.9	179.8	179.9
C10-C1-C6-C5	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	179.7	179.7	-179.7	-179.6	-180.0	-179.9	179.9	179.9
C10-C1-C6-H9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.1	-0.1	0.1	0.1	0.6	-0.07	0.07	0.07
C2-C1-C10=O11	180.0	180.0	0.0	0.0	180.0	180.0	-179.3	-179.3	179.3	179.3	0.4	0.1	-0.1	-0.1
C2-C1-C10-H12	0.0	0.0	180.0	180.0	0.0	0.0	0.7	0.6	-0.7	-0.6	-179.8	-180.0	179.9	180.0
C6-C1-C10=O11	0.0	0.0	180.0	180.0	0.0	0.0	0.5	0.5	-0.5	-0.5	-179.9	-179.7	179.6	179.7
C6-C1-C10-H12	180.0	180.0	0.0	0.0	180.0	180.0	-179.5	-179.5	179.5	179.5	-0.07	0.3	-0.3	-0.2
C1-C2-C3-C4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.6	0.5	-0.6	-0.5	0.1	0.4	0.5	0.4
C1-C2-C3-O13	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	176.4	176.4	-176.4	-176.4	-176.3	-176.3	176.3	176.3
H7-C2-C3-C4	180.0	180.0	180.0	180.0	10.0	180.0	-178.9	-178.9	178.9	178.9	179.0	179.0	-178.9	-179.0
H7-C2-C3-C13	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-3.0	-3.0	3.0	3.0	3.1	3.1	-3.1	-3.1
C2-C3-C4-C5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-1.2	-1.1	1.2	1.1	1.0	0.8	-1.0	-0.8
C2-C3-C4-O18	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	178.2	178.4	-178.2	-178.4	-178.5	-178.6	178.5	178.6
O13-C3-C4-C5	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	-176.9	-176.8	176.9	176.8	176.8	176.7	-176.8	-176.7
O13-C3-C4-C18	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.6	2.6	-2.6	-2.6	-2.7	-2.8	2.7	2.8
C2-C3-O13-C14	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	116.9	114.0	-116.9	-114.0	-114.6	-111.6	114.6	111.6
C4-C3-O13-C14	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	-67.4	-70.3	67.4	70.3	69.7	72.5	-69.7	-72.5
C3-C4-C5-C6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.1	0.9	-1.1	-0.9	-0.9	-0.7	0.9	0.7
C3-C4-C5-H8	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	-179.8	-179.8	179.8	179.8	179.9	180.0	-179.9	-180.0
O18-C4-C5-C6	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	-178.4	-178.5	178.4	178.5	178.6	178.7	-178.6	-178.7
O18-C4-C5-H8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.8	0.7	-0.8	-0.7	-0.6	-0.6	0.6	0.6
C3-C4-O18-H19	0.0	0.0	180.0	180.0	180.0	180.0	-178.0	-178.2	178.0	178.2	178.0	178.2	-178.0	-178.2
C5-C4-O18-H19	180.0	180.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.4	1.2	-1.4	-1.2	-1.4	-1.2	1.4	1.2
C4-C5-C6-C1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.2	-0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	-0.2	-0.1
C4-C5-C6-H9	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	179.6	179.6	-179.6	-179.6	-179.6	-179.7	179.6	179.7
H8-C5-C6-C1	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	-179.3	-179.4	179.3	179.4	179.4	179.4	-179.4	-179.4
H8-C5-C6-H9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.4	0.4	-0.4	-0.4	-0.4	-0.4	0.4	0.4
C3-O13-C14-H15	61.2	61.2	61.2	61.2	61.3	61.3	63.3	62.2	59.2	60.1	60.0	61.0	62.5	61.5
C3-O13-C14-H16	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	-177.6	-178.6	177.6	178.7	178.4	179.4	-178.4	-179.4
C3-O13-C14-H17	-61.2	-61.2	-61.2	-61.2	-61.3	-61.3	-59.2	-60.2	-63.3	-62.2	-62.5	-61.5	-60.0	-61.0

Por outro lado, de entre as ligações C–O simples, as ligações em que o átomo de carbono pertence ao anel são consideravelmente mais curtas que a ligação CH<sub>3</sub>–O, o que demonstra que as primeiras possuem um carácter apreciável de ligação dupla, em concordância com a existência de deslocação eletrónica entre o anel e os substituintes metoxilo e hidroxilo. A ligação C–O mais curta está associada ao grupo hidroxílico, demonstrando que, neste caso, a deslocalização é mais importante. Todos estes resultados estão em concordância com os resultados experimentais (ver Tabela 3.2).

As diferenças mais significativas entre os valores calculados para os parâmetros estruturais da vanilina e os valores observados ocorrem para os ângulos C1–C2–C3, C1–C10=O11 e C3–O13–C14. Os valores experimentais obtidos por difração de eletrões (para a molécula em fase gasosa) e por difração de raios-X (em fase cristalina) para estes ângulos (118.8° e 120.2°), (119.4° e 126.1°) e (121.7° e 117.3°), respetivamente, podem ser comparados com os valores resultantes dos cálculos efetuados, 119.7, 125.2 e 118.0° (valores obtidos ao nível B3LYP/6-311++G(2d,2p); os valores obtidos ao nível B3LYP/6-311++G(d,p) são semelhantes; ver Tabela 3.2).

### 3.1.2 Caracterização Vibracional da Molécula Isolada da Vanilina

A molécula da vanilina possui 51 vibrações fundamentais, todas ativas em infravermelho, quer para os conformémeros de simetria C<sub>s</sub>, quer para os conformémeros de simetria C<sub>1</sub>. A definição das coordenadas internas de simetria usada na análise vibracional efetuada apresenta-se na Tabela 3.4, para os conformémeros de simetria C<sub>s</sub> (**I** e **II**). As frequências de vibração e as intensidades das bandas no infravermelho calculadas [DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p)], e a distribuição de energia potencial (DEP) resultante da análise das coordenadas normais são fornecidas nas Tabelas 3.5 e 3.6.

A vanilina foi depositada na sua forma monomérica em matrizes de argon e N<sub>2</sub> em condições criogénicas. A Figura 3.4 apresenta os espectros da vanilina isolada em matrizes de argon e de nitrogénio (temperatura do substrato: argon, 14 K e nitrogénio, 15 K), juntamente com os espectros teóricos simulados dos conformémeros **I** e **II** calculados ao nível DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p) e o espectro teórico resultante da soma dos espectros calculados dos dois conformémeros. No espectro soma, as contribuições de cada conformémero para as intensidades das bandas foram escaladas pelas suas populações relativas a 298.15 K, estimadas a partir das energias relativas calculadas e assumindo a distribuição de Boltzmann (0.87 para o conformémero **I** e 0.16 para o conformémero **II**). Na Tabela 3.7 são apresentadas as atribuições das bandas fundamentais, tarefa que foi bastante simplificada face à excelente concordância verificada entre os espectros experimentais e os espectros calculados.

De acordo com as previsões efetuadas na Secção 3.1 com base nas energias relativas previstas para os conformémeros, o conformémero **I** é a espécie predominante nas matrizes. No entanto, é possível observar bandas que mostram inequivocamente que o conformémero **II** também está presente nas matrizes. Estas bandas correspondem maioritariamente às bandas mais intensas previstas

teoricamente e são devidas a modos vibracionais de elongação dos grupos hidroxilo ( $\nu(\text{OH})$ ), aldeído ( $\nu(\text{CH}=\text{O})$ ), e metoxilo ( $\nu(\text{O}-\text{CH}_3)$ ) (ver Tabela 3.7) .

**Tabela 3.4** - Definição das coordenadas internas de simetria utilizadas na análise de coordenadas normais dos conformero **I** e **II** da vanilina.

Coordenada	Definição <sup>b</sup>	Descrição aproximada <sup>c</sup>
S1	$r_{18,19}$	$\nu(\text{OH})$
S2	$r_{2,7}$	$\nu(\text{CH}_7)$
S3	$(2^{-1/2})(r_{5,8} + r_{6,9})$	$\nu(\text{CH})_s$
S4	$(2^{-1/2})(r_{5,8} - r_{6,9})$	$\nu(\text{CH})_a$
S5	$(3^{-1/2})(r_{14,15} - r_{14,16} + r_{14,17})$	$\nu_s(\text{CH}_3)$
S6	$(4^{-1/2})(r_{14,15} - 2r_{14,16} + r_{14,17})$	$\nu_a(\text{CH}_3)'$
S7	$(2^{-1/2})(r_{14,15} - r_{14,17})$	$\nu_a(\text{CH}_3)''$
S8	$r_{10,12}$	$\nu(\text{CH}_{12})$
S9	$r_{10,11}$	$\nu(\text{C}=\text{O})$
S10	$r_{3,13}$	$\nu(\text{C}-\text{O}_{13})$
S11	$r_{13,14}$	$\nu(\text{O}-\text{CH}_3)$
S12	$r_{4,18}$	$\nu(\text{C}-\text{OH})$
S13	$r_{1,10}$	$\nu(\text{C}-\text{C})$
S14	$(2^{-1/2})(r_{1,2} + r_{4,5})$	$\nu_1(\text{CC})_s$
S15	$(2^{-1/2})(r_{2,3} + r_{5,6})$	$\nu_2(\text{CC})_s$
S16	$(2^{-1/2})(r_{1,6} + r_{3,4})$	$\nu_3(\text{CC})_s$
S17	$(2^{-1/2})(r_{1,2} - r_{4,5})$	$\nu_4(\text{CC})_a$
S18	$(2^{-1/2})(r_{2,3} - r_{5,6})$	$\nu_5(\text{CC})_a$
S19	$(2^{-1/2})(r_{1,6} - r_{3,4})$	$\nu_6(\text{CC})_a$
S20	$(6^{-1/2})(\beta_{15,17,14} + \beta_{16,15,14} + \beta_{16,17,14} - \beta_{13,15,14} - \beta_{13,17,14} - \beta_{13,16,14})$	$\delta_s(\text{CH}_3)$
S21	$(4^{-1/2})(2\beta_{13,16,14} - \beta_{13,15,14} - \beta_{13,17,14})$	$\delta_{as}(\text{CH}_3)'$
S22	$(2^{-1/2})(\beta_{13,15,14} - \beta_{13,17,14})$	$\delta_{as}(\text{CH}_3)''$
S23	$(2^{-1/2})(\beta_{16,15,14} - \beta_{16,17,14})$	$\gamma(\text{CH}_3)''$
S24	$(4^{-1/2})(2\beta_{15,17,14} - \beta_{16,17,14} - \beta_{16,15,14})$	$\gamma(\text{CH}_3)'$
S25	$\beta_{3,14,13}$	$\delta(\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3)$
S26	$\beta_{4,19,18}$	$\delta(\text{COH})$
S27	$(4^{-1/2})(2\beta_{12,1,10} - \beta_{12,11,10} - \beta_{1,11,10})$	$\delta(\text{OCH})$
S28	$(2^{-1/2})(\beta_{12,11,10} - \beta_{1,11,10})$	$\delta(\text{CC}=\text{O})$
S29	$(2^{-1/2})(\beta_{1,7,2} - \beta_{3,7,2})$	$\delta_1(\text{CH})$
S30	$(4^{-1/2})(\beta_{1,9,6} - \beta_{5,9,6} + \beta_{4,8,5} - \beta_{6,8,5})$	$\delta_2(\text{CH})$
S31	$(4^{-1/2})(\beta_{1,9,6} - \beta_{5,9,6} - \beta_{4,8,5} + \beta_{6,8,5})$	$\delta_3(\text{CH})$
S32	$(2^{-1/2})(\beta_{6,10,11} - \beta_{2,10,1})$	$\delta(\text{CC})_{\text{Ald}}$
S33	$(2^{-1/2})(\beta_{5,18,4} - \beta_{3,18,4})$	$\delta(\text{CO}_{18})_{\text{OH}}$
S34	$(2^{-1/2})(\beta_{4,13,3} - \beta_{2,13,3})$	$\delta(\text{CO}_{13})_{\text{Metoxilo}}$
S35	$(6^{-1/2})(\beta_{1,3,2} - \beta_{2,4,3} + \beta_{3,5,4} - \beta_{4,6,5} + \beta_{5,1,6} - \beta_{6,2,1})$	$\delta_1(\text{anel})_{as}$
S36	$(4^{-1/2})(\beta_{1,3,2} - \beta_{2,4,3} - \beta_{4,6,5} - \beta_{5,1,6})$	$\delta_2(\text{anel})_{as}$
S37	$(8^{-1/2})(-\beta_{1,3,2} - \beta_{2,4,3} + 2\beta_{3,5,4} - \beta_{4,6,5} - \beta_{5,1,6} + 2\beta_{6,2,1})$	$\delta_3(\text{anel})_{as}$
S38	$(2^{-1/2})(\gamma_{8,4,5,6} - \gamma_{9,5,6,1})$	$\gamma_1(\text{CH})_s$
S39	$(2^{-1/2})(\gamma_{8,4,5,6} + \gamma_{9,5,6,1})$	$\gamma_1(\text{CH})_{as}$
S40	$\gamma_{7,1,2,3}$	$\gamma_2(\text{CH})_7$
S41	$\gamma_{13,2,3,4}$	$\gamma(\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3)$
S42	$\gamma_{10,6,1,2}$	$\gamma(\text{C}-\text{C})_{\text{Ald}}$
S43	$\gamma_{18,3,4,5}$	$\gamma(\text{CO})_{\text{OH}}$
S44	$\gamma_{12,1,10,11}$	$\gamma(\text{C}=\text{O})$
S45	$(2^{-1/2})(\tau_{19,18,4,5} + \tau_{19,18,4,3})$	$\tau(\text{CO})_{\text{OH}}$
S46	$(3^{-1/2})(\tau_{3,11,14,15} + \tau_{3,13,14,17} + \tau_{3,13,14,16})$	$\tau(\text{O}-\text{CH}_3)$
S47	$(6^{-1/2})(\tau_{1,2,3,4} - \tau_{2,3,4,5} + \tau_{3,4,5,6} - \tau_{4,5,6,1} + \tau_{5,6,1,2} - \tau_{6,1,2,3})$	$\tau_1(\text{anel})$
S48	$(8^{-1/2})(2\tau_{1,2,3,4} - \tau_{2,3,4,5} - \tau_{3,4,5,6} + 2\tau_{4,5,6,1} - \tau_{5,6,1,2} - \tau_{6,1,2,3})$	$\tau_2(\text{anel})$
S49	$(4^{-1/2})(\tau_{2,3,4,5} + \tau_{3,4,5,6} + \tau_{5,6,1,2} - \tau_{6,1,2,3})$	$\tau_3(\text{anel})$
S50	$(4^{-1/2})(\tau_{2,1,10,11} + \tau_{2,1,10,12} + \tau_{6,1,10,11} + \tau_{6,1,10,12})$	$\tau(\text{CC})_{\text{Ald}}$
S51	$(2^{-1/2})(\tau_{2,3,13,14} + \tau_{4,3,13,14})$	$\tau(\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3)$

<sup>a</sup> Ver Figura 3.1. para a numeração dos átomos. <sup>b</sup>  $r_{i,j}$  representa a distância entre os átomos  $A_i$  e  $A_j$ ;  $\beta_{i,j,k}$  representa o ângulo entre os vetores  $A_kA_i$  e  $A_kA_j$ ;  $\tau_{i,j,k,l}$  representa o ângulo diedro entre o plano definido pelos átomos  $A_i, A_j, A_k$  e o plano definido pelos átomos  $A_j, A_k, A_l$ ;  $\gamma_{i,j,k,l}$  representa o ângulo entre o vetor  $A_kA_i$  e o plano definido pelos átomos  $A_j, A_k, A_l$ . <sup>c</sup>  $\nu$ - elongação;  $\delta$ - *bending* (deformação no plano);  $\gamma$ -*rocking* (deformação para fora do plano);  $\tau$ - torsão; s, simétrico; as, antissimétrico, Ald – Aldeído.

**Tabela 3.5** - Frequências, intensidades de absorção no infravermelho e distribuição de energia potencial (DEP) calculadas para o conformero mais estável (I) da vanilina ao nível DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p).

Descrição Aproximada	$\nu^b$	$I_{iv}^c$	DEP $^d$ (%)
$\nu(\text{OH})$	3551.9	138.7	$\nu(\text{OH})$ (100)
$\nu(\text{CH}_7)$	3029.7	4.3	$\nu(\text{CH}_7)$ (99)
$\nu(\text{CH})_s$	3021.4	3.8	$\nu(\text{CH})_s$ (74), $\nu(\text{CH})_a$ (25)
$\nu(\text{CH})_a$	2994.6	5.1	$\nu(\text{CH})_s$ (25), $\nu(\text{CH})_a$ (74)
$\nu_a(\text{CH}_3)'$	2970.7	16.2	$\nu_a(\text{CH}_3)'$ (92)
$\nu_a(\text{CH}_3)''$	2914.7	26.1	$\nu_a(\text{CH}_3)''$ (100)
$\nu_s(\text{CH}_3)$	2853.5	39.7	$\nu_s(\text{CH}_3)$ (93)
$\nu(\text{CH}_{12})$	2831.2	124.4	$\nu(\text{CH}_{12})$ (100)
$\nu(\text{C=O})$	1715.5	326.5	$\nu(\text{C=O})$ (86)
$\nu_1(\text{CC})_s$	1604.6	24.2	$\nu_1(\text{CC})_s$ (39), $\nu_3(\text{CC})_s$ (22)
$\nu_2(\text{CC})_s$	1600.7	178.8	$\nu_2(\text{CC})_s$ (43), $\nu_3(\text{CC})_s$ (21), $\delta_3(\text{anel})_{as}$ (10)
$\nu_4(\text{CC})_a$	1507.7	158.9	$\nu_4(\text{CC})_a$ (19), $\delta_3(\text{CH})$ (19), $\nu_6(\text{CC})_a$ (14), $\delta_1(\text{CH})$ (13), $\nu(\text{C-OH})$ (11)
rock(CH <sub>3</sub> )'	1474.9	62.9	$\gamma(\text{CH}_3)'$ (86)
rock(CH <sub>3</sub> )''	1461.7	11.0	$\gamma(\text{CH}_3)''$ (94)
$\delta_s(\text{CH}_3)$	1457.3	14.8	$\delta_s(\text{CH}_3)$ (66)
$\nu_5(\text{CC})_a$	1435.9	80.4	$\delta_s(\text{CH}_3)$ (23), $\nu_5(\text{CC})_a$ (20), $\delta_2(\text{CH})$ (10)
$\delta(\text{OCH})$	1401.3	48.5	$\delta(\text{COH})$ (18), $\nu_5(\text{CC})_a$ (17), $\nu_6(\text{CC})_a$ (13), $\delta(\text{COH})$ (10)
$\delta_3(\text{CH})$	1375.3	20.1	$\delta(\text{CC=O})$ (26), $\delta(\text{OCH})$ (24), $\delta(\text{COH})$ (16), $\delta_3(\text{CH})$ (11)
$\nu_6(\text{CC})_a$	1288.6	172.1	$\nu_6(\text{CC})_a$ (19), $\delta_3(\text{CH})$ (18), $\nu(\text{C-OH})$ (14), $\nu_4(\text{CC})_a$ (10)
$\delta_1(\text{CH})$	1269.6	222.0	$\delta_1(\text{CH})$ (32), $\nu(\text{C-OH})$ (19), $\nu_2(\text{CC})_s$ (13)
$\delta_1(\text{anel})_{as}$	1245.2	74.3	$\delta_1(\text{anel})_{as}$ (21), $\delta_3(\text{CH})$ (16), $\nu(\text{C-OH})$ (15), $\nu(\text{C-O}_{13})$ (14), $\delta(\text{COH})$ (12)
$\delta_{as}(\text{CH}_3)'$	1200.3	72.2	$\delta_{as}(\text{CH}_3)'$ (38), $\delta(\text{COH})$ (12)
$\delta(\text{COH})$	1178.8	91.8	$\delta_{as}(\text{CH}_3)'$ (35), $\delta(\text{COH})$ (17)
$\delta_{as}(\text{CH}_3)''$	1146.9	0.5	$\delta_{as}(\text{CH}_3)''$ (93)
$\nu(\text{C-C})$	1145.2	106.6	$\nu(\text{C-C})$ (21), $\delta_1(\text{CH})$ (20), $\nu(\text{C-O}_{13})$ (12)
$\delta_2(\text{CH})$	1117.0	44.3	$\delta_2(\text{CH})$ (49), $\nu_5(\text{CC})_a$ (13)
$\nu(\text{O-CH}_3)$	1031.0	48.3	$\nu(\text{O-CH}_3)$ (52), $\delta_1(\text{anel})_{as}$ (20), $\nu_4(\text{CC})_a$ (11)
$\gamma(\text{C=O})$	999.4	1.4	$\gamma(\text{C=O})$ (88)
$\nu(\text{C-O}_{13})$	947.7	1.1	$\nu_1(\text{CC})_s$ (15), $\nu(\text{O-CH}_3)$ (14), $\nu(\text{C-C})$ (12), $\nu(\text{C-O}_{13})$ (11)
$\gamma_1(\text{CH})_s$	929.1	1.3	$\gamma_1(\text{CH})_s$ (100)
$\gamma_2(\text{CH})_7$	874.2	20.4	$\gamma_2(\text{CH})_7$ (100)
$\gamma_1(\text{CH})_{as}$	814.2	32.5	$\gamma_1(\text{CH})_{as}$ (90) $\gamma(\text{CO})\text{OH}$ (14)
$\nu(\text{C-OH})$	805.7	2.6	$\nu(\text{C-OH})$ (22), $\delta_1(\text{anel})_{as}$ (22), $\nu_3(\text{CC})_s$ (12)
$\nu_3(\text{CC})_s$	726.2	51.5	$\delta_2(\text{anel})_{as}$ (23), $\nu(\text{C-O}_{13})$ (14), $\nu_3(\text{CC})_s$ (11), $\delta_1(\text{anel})_{as}$ (11)
$\tau_1(\text{anel})$	720.9	0.2	$\tau_1(\text{anel})$ (50), $\tau_1(\text{anel})$ (50), $\gamma(\text{CO})\text{OH}$ (29), $\gamma(\text{C-O-CH}_3)$ (27)
$\delta(\text{CC=O})$	621.6	42.6	$\delta(\text{CC=O})$ (19), $\delta_3(\text{anel})_{as}$ (14), $\delta_2(\text{anel})_{as}$ (12), $\delta(\text{CC})_{\text{Ald}}$ (10)
$\gamma(\text{C-O-CH}_3)$	577.0	10.4	$\tau_1(\text{anel})$ (38), $\gamma(\text{C-O-CH}_3)$ (22), $\tau_3(\text{anel})$ (16), $\gamma(\text{C-C})_{\text{Ald}}$ (13)
$\delta(\text{CO}_{13})_{\text{metoxilo}}$	537.0	4.6	$\delta(\text{CO}_{13})_{\text{Metoxilo}}$ (27), $\delta(\text{C-O-CH}_3)$ (18), $\delta(\text{CO}_{18})_{\text{OH}}$ (18)
$\delta_2(\text{anel})_{as}$	533.7	2.7	$\delta_2(\text{anel})_{as}$ (32), $\delta(\text{CO}_{18})_{\text{OH}}$ (13), $\nu(\text{C-O}_{13})$ (12)
$\tau(\text{CO})\text{OH}$	480.4	97.4	$\tau(\text{CO})\text{OH}$ (97)
$\tau_2(\text{anel})$	449.7	12.2	$\tau_2(\text{anel})$ (47), $\gamma(\text{C-O-CH}_3)$ (18), $\gamma(\text{CO})\text{OH}$ (18), $\tau_3(\text{anel})$ (13)
$\delta_3(\text{anel})_{as}$	406.6	1.2	$\delta_3(\text{anel})_{as}$ (39), $\nu(\text{C-C})$ (17), $\delta(\text{C-O-CH}_3)$ (13)
$\gamma(\text{CO})\text{OH}$	368.7	2.0	$\gamma(\text{CO})\text{OH}$ (25), $\gamma(\text{C-C})_{\text{Ald}}$ (24), $\tau_2(\text{anel})$ (20), $\tau(\text{CC})_{\text{Ald}}$ (14), $\gamma(\text{C-O-CH}_3)$ (11)
$\delta(\text{CO}_{18})_{\text{OH}}$	331.5	2.6	$\delta(\text{CO}_{18})_{\text{OH}}$ (35), $\delta(\text{C-O-CH}_3)$ (21), $\delta_2(\text{anel})_{as}$ (13), $\delta_3(\text{anel})_{as}$ (10)
$\gamma(\text{C-C})_{\text{ald}}$	246.6	0.1	$\tau(\text{O-CH}_3)$ (64), $\gamma(\text{C-C})_{\text{Ald}}$ (15), $\tau_2(\text{anel})$ (14)
$\delta(\text{C-O-CH}_3)$	241.2	2.9	$\delta(\text{CO}_{13})_{\text{Metoxilo}}$ (28), $\delta(\text{C-O-CH}_3)$ (21), $\delta(\text{CC})_{\text{Ald}}$ (20), $\delta(\text{CO}_{18})_{\text{OH}}$ (15)
$\tau(\text{CC})_{\text{ald}}$	197.7	7.1	$\tau(\text{CC})_{\text{Ald}}$ (51), $\tau_3(\text{anel})$ (33)
$\tau(\text{O-CH}_3)$	183.9	0.1	$\tau(\text{O-CH}_3)$ (31), $\tau_2(\text{anel})$ (21), $\tau_1(\text{anel})$ (15), $\gamma(\text{C-O-CH}_3)$ (11)
$\delta(\text{CC})_{\text{ald}}$	149.8	9.3	$\delta(\text{CC})_{\text{Ald}}$ (45), $\delta(\text{CO}_{13})_{\text{Metoxilo}}$ (22), $\delta(\text{C-O-CH}_3)$ (12)
$\tau_3(\text{anel})$	99.8	0.3	$\tau_3(\text{anel})$ (30), $\gamma(\text{C-C})_{\text{Ald}}$ (24), $\tau(\text{CC})_{\text{Ald}}$ (23), $\tau(\text{C-O-CH}_3)$ (17)
$\tau(\text{C-O-CH}_3)$	74.6	9.2	$\tau(\text{C-O-CH}_3)$ (80)

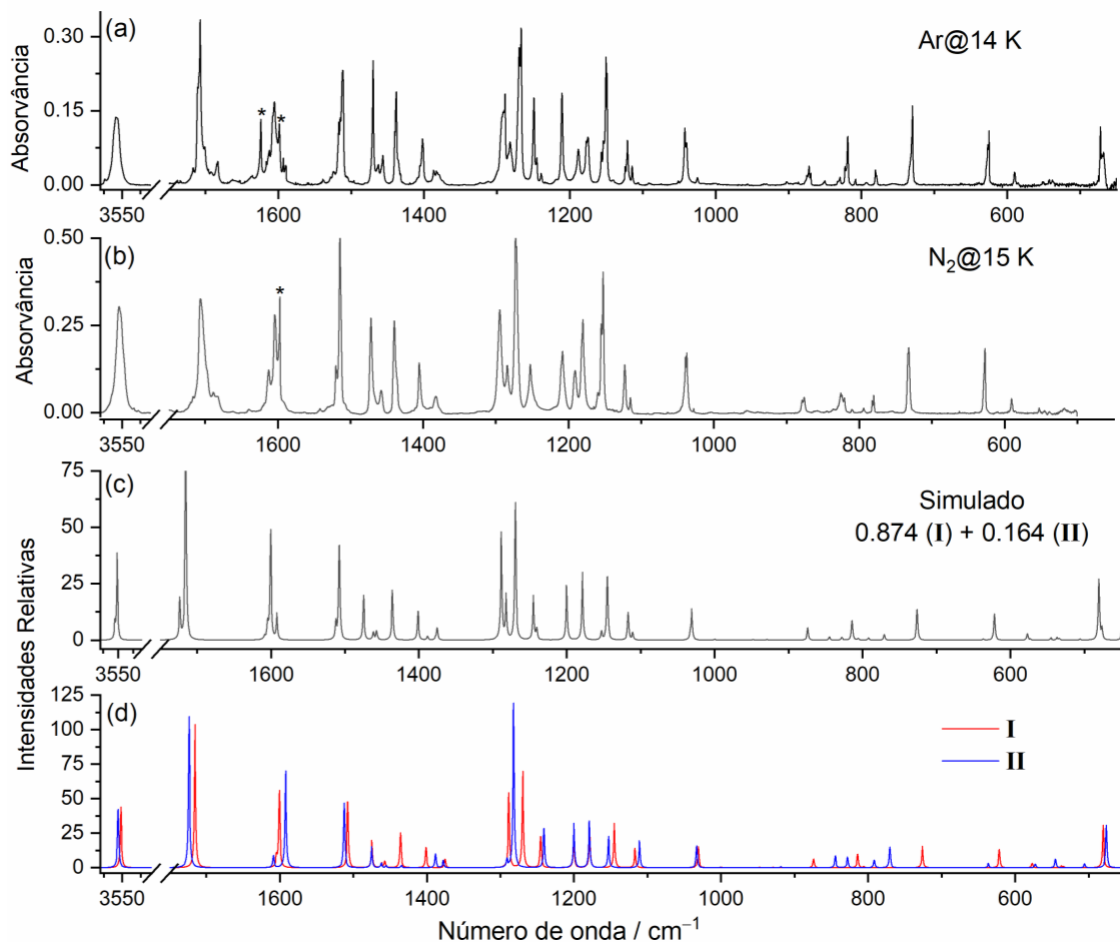
<sup>a</sup> Ver Figura 3.1. com a numeração dos átomos. <sup>b</sup>  $\nu$ - alongação;  $\delta$ - *bending* (deformação no plano);  $\gamma$ -*rocking* (deformação para fora do plano);  $\tau$ - torsão; s, simétrico; as, anti-simétrico; Ald – Aldeído. <sup>b</sup> frequências teóricas ( $\nu$ ), expressas em  $\text{cm}^{-1}$ , foram escaladas por meio de um fator multiplicativo de 0.98 para valores de frequência abaixo de  $3000 \text{ cm}^{-1}$  e por um fator de 0.945 para valores acima de  $3000 \text{ cm}^{-1}$ . <sup>c</sup> intensidades teóricas ( $I_{iv}$ ) estão expressas em  $\text{km mol}^{-1}$ . <sup>d</sup> Valores de DEP inferiores a 10% não são apresentados.



Tabela 3.6 - Frequências, intensidades de absorção no infravermelho e distribuição de energia potencial (DEP) calculadas para o segundo conformero mais estável (II) da vanilina ao nível

Descrição Aproximada	$\nu^b$	$I_{IV}^c$	DEP <sup>d</sup> (%)
$\nu(\text{OH})$	3555.7	138.7	$\nu(\text{OH})$ (100)
$\nu(\text{CH})_s$	3026.1	2.5	$\nu(\text{CH})_s$ (97)
$\nu(\text{CH})_a$	3013.4	1.0	$\nu(\text{CH})_a$ (95)
$\nu(\text{CH}_7)$	3007.6	5.2	$\nu(\text{CH}_7)$ (98)
$\nu_a(\text{CH}_3)'$	2969.0	16.3	$\nu_a(\text{CH}_3)'$ (91)
$\nu_a(\text{CH}_3)''$	2907.7	29.5	$\nu_a(\text{CH}_3)''$ (100)
$\nu_s(\text{CH}_3)$	2848.4	43.9	$\nu_s(\text{CH}_3)$ (91)
$\nu(\text{CH}_{12})$	2811.3	127.1	$\nu(\text{CH}_{12})$ (100)
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1723.5	344.6	$\nu(\text{C}=\text{O})$ (86)
$\nu_1(\text{CC})_s$	1608.7	28.1	$\nu_1(\text{CC})_s$ (42), $\nu_2(\text{CC})_s$ (18)
$\nu_3(\text{CC})_s$	1592.2	227.3	$\nu_3(\text{CC})_s$ (37), $\nu_2(\text{CC})_s$ (27)
$\nu_4(\text{CC})_a$	1512.5	147.3	$\delta_3(\text{CH})$ (19), $\nu_4(\text{CC})_a$ (17), $\nu_6(\text{CC})_a$ (16), $\delta_1(\text{CH})$ (14), $\nu(\text{C-OH})$ (11)
rock $(\text{CH}_3)'$	1475.1	48.3	$\gamma(\text{CH}_3)'$ (87)
rock $(\text{CH}_3)''$	1462.0	10.8	$\gamma(\text{CH}_3)''$ (94)
$\delta_s(\text{CH}_3)$	1455.3	4.9	$\delta_s(\text{CH}_3)$ (71)
$\nu_5(\text{CC})_a$	1434.5	5.8	$\delta_s(\text{CH}_3)$ (22), $\nu_5(\text{CC})_a$ (19), $\delta(\text{OCH})$ (13)
$\nu_6(\text{CC})$	1388.3	32.6	$\nu_5(\text{CC})_a$ (25), $\delta(\text{OCH})$ (19), $\nu_6(\text{CC})_a$ (14)
$\delta(\text{OCH})$	1377.6	17.0	$\delta_1(\text{CH})$ (21), $\delta(\text{OCH})$ (20), $\delta(\text{COH})$ (18)
$\delta_3(\text{CH})$	1291.2	18.0	$\delta_3(\text{CH})$ (37), $\nu_6(\text{CC})_a$ (15)
$\nu_2(\text{CC})_s$	1282.2	384.2	$\nu(\text{C-OH})$ (24), $\delta_1(\text{CH})$ (22), $\nu_2(\text{CC})_s$ (18), $\nu(\text{C-O}_{13})$ (10)
$\delta_1(\text{anel})_{as}$	1240.7	93.5	$\delta_1(\text{anel})_{as}$ (21), $\nu(\text{C-OH})$ (17), $\nu(\text{C-O}_{13})$ (13), $\nu_2(\text{CC})_s$ (12)
$\delta(\text{COH})$	1200.1	102.2	$\delta_{as}(\text{CH}_3)'$ (34), $\delta(\text{COH})$ (16), $\delta_2(\text{CH})$ (10)
$\delta_{as}(\text{CH}_3)'$	1179.2	109.0	$\delta_{as}(\text{CH}_3)'$ (38), $\delta(\text{COH})$ (16), $\nu(\text{C-C})$ (10)
$\delta_1(\text{CH})$	1153.0	71.2	$\delta_1(\text{CH})$ (19), $\delta_2(\text{CH})$ (17), $\nu(\text{C-C})$ (14), $\nu(\text{C-O}_{13})$ (10), $\delta_{as}(\text{CH}_3)'$ (10)
$\delta_{as}(\text{CH}_3)''$	1146.7	0.6	$\delta_{as}(\text{CH}_3)''$ (94)
$\delta_2(\text{CH})$	1110.9	62.4	$\delta_2(\text{CH})$ (44), $\nu(\text{O-CH}_3)$ (11)
$\nu(\text{O-CH}_3)$	1033.1	50.4	$\nu(\text{O-CH}_3)$ (52), $\delta_1(\text{anel})_{as}$ (20), $\nu_4(\text{CC})_a$ (11)
$\gamma(\text{C}=\text{O})$	1000.9	1.0	$\gamma(\text{C}=\text{O})$ (86)
$\gamma_1(\text{CH})_s$	953.2	0.2	$\gamma_1(\text{CH})_s$ (100)
$\nu(\text{C-O}_{13})$ , $\nu(\text{C-C})$	918.6	2.6	$\nu(\text{C-C})$ (14), $\nu(\text{C-O}_{13})$ (13), $\nu(\text{O-CH}_3)$ (12), $\nu_1(\text{CC})_s$ (10)
$\gamma_2(\text{CH})_7$	844.6	28.2	$\gamma_2(\text{CH})_7$ (100)
$\gamma_1(\text{CH})_{as}$	828.0	24.9	$\gamma_1(\text{CH})_{as}$ (89), $\gamma(\text{CO})\text{OH}$ (12)
$\nu(\text{C-OH})$	791.7	18.3	$\nu(\text{C-OH})$ (22), $\delta_1(\text{anel})_{as}$ (15), $\nu_3(\text{CC})_s$ (11)
$\delta(\text{CC}=\text{O})$	770.5	47.5	$\delta(\text{CC}=\text{O})$ (18), $\delta_1(\text{anel})_{as}$ (15), $\nu_3(\text{CC})_s$ (13), $\delta(\text{OCH})$ (12)
$\tau_1(\text{anel})$	713.2	0.0	$\tau_1(\text{anel})$ (49), $\gamma(\text{CO})\text{OH}$ (31), $\gamma(\text{C-O-CH}_3)$ (26)
$\delta_2(\text{anel})_{as}$	636.5	10.5	$\delta_2(\text{anel})_{as}$ (32), $\delta(\text{CC}=\text{O})$ (15), $\delta_3(\text{anel})_{as}$ (10)
$\gamma(\text{C-O-CH}_3)$	572.6	8.7	$\tau_1(\text{anel})$ (37), $\gamma(\text{C-O-CH}_3)$ (22), $\tau_3(\text{anel})$ (15), $\gamma(\text{C-C})_{\text{Ald}}$ (13), $\gamma(\text{CO})\text{OH}$ (10)
$\nu(\text{C-O}_{13})$	545.2	20.5	$\delta(\text{CO}_{18})_{\text{OH}}$ (31), $\delta_2(\text{anel})_{as}$ (23), $\nu(\text{C-O}_{13})$ (12), $\nu_1(\text{CC})_s$ (11)
$\delta(\text{C-O-CH}_3)$	505.5	9.4	$\delta(\text{C-O-CH}_3)$ (30), $\delta_3(\text{anel})_{as}$ (16), $\delta(\text{CO}_{13})_{\text{Metoxi}}$ (12)
$\tau(\text{CO})\text{OH}$	476.1	97.5	$\tau(\text{CO})\text{OH}$ (95)
$\tau_2(\text{anel})$	449.2	10.8	$\tau_2(\text{anel})$ (44), $\gamma(\text{CO})\text{OH}$ (21), $\gamma(\text{C-O-CH}_3)$ (17), $\tau_3(\text{anel})$ (14)
$\delta_3(\text{anel})_{as}$	391.3	1.8	$\delta_3(\text{anel})_{as}$ (47), $\nu(\text{C-C})$ (19)
$\gamma(\text{CO})\text{OH}$	337.3	0.7	$\tau_2(\text{anel})$ (30), $\gamma(\text{C-C})_{\text{Ald}}$ (27), $\gamma(\text{CO})\text{OH}$ (24), $\tau_1(\text{anel})$ (10)
$\delta(\text{CO}_{18})_{\text{OH}}$	334.2	8.9	$\delta(\text{CO}_{18})_{\text{OH}}$ (37), $\delta(\text{C-O-CH}_3)$ (23), $\delta_2(\text{anel})_{as}$ (17)
$\gamma(\text{C-C})_{\text{ald}}$	272.2	2.2	$\tau(\text{O-CH}_3)$ (29), $\tau(\text{CC})_{\text{Ald}}$ (25), $\gamma(\text{C-C})_{\text{Ald}}$ (19), $\tau_1(\text{anel})$ (12), $\gamma(\text{C-O-CH}_3)$ (10), $\tau_2(\text{anel})$ (10)
$\delta(\text{CO}_{13})_{\text{metoxilo}}$	233.1	2.3	$\delta(\text{CO}_{13})_{\text{Metoxilo}}$ (27), $\delta(\text{CC})_{\text{Ald}}$ (22), $\delta(\text{C-O-CH}_3)$ (19), $\delta(\text{CO}_{18})_{\text{OH}}$ (14)
$\tau(\text{O-CH}_3)$	212.4	3.1	$\tau(\text{O-CH}_3)$ (64), $\tau(\text{CC})_{\text{Ald}}$ (19)
$\delta(\text{CC})_{\text{ald}}$	159.9	3.7	$\delta(\text{CC})_{\text{Ald}}$ (45), $\delta(\text{CO}_{13})_{\text{Metoxilo}}$ (23), $\delta(\text{C-O-CH}_3)$ (13)
$\tau_3(\text{anel})$	155.8	5.0	$\tau_3(\text{anel})$ (49), $\tau_2(\text{anel})$ (20), $\tau(\text{CC})_{\text{Ald}}$ (16), $\tau_1(\text{anel})$ (11)
$\tau(\text{CC})_{\text{ald}}$	97.0	5.1	$\tau(\text{CC})_{\text{Ald}}$ (35), $\gamma(\text{C-C})_{\text{Ald}}$ (30), $\tau_3(\text{anel})$ (26)
$\tau(\text{C-O-CH}_3)$	71.0	1.9	$\tau(\text{C-O-CH}_3)$ (96)

<sup>a</sup> Ver Figura 3.1. com a numeração dos átomos. <sup>b</sup>  $\nu$ - alongação;  $\delta$ - *bending* (deformação no plano);  $\gamma$ -*rocking* (deformação para fora do plano);  $\tau$ - torção; s, simétrico; as, anti-simétrico; Ald – Aldeído. <sup>b</sup> frequências teóricas ( $\nu$ ), expressas em  $\text{cm}^{-1}$ , foram escaladas por meio de um fator multiplicativo de 0.98 para valores de frequência abaixo de  $3000 \text{ cm}^{-1}$  e por um fator de 0.945 para valores acima de  $3000 \text{ cm}^{-1}$ . <sup>c</sup> intensidades teóricas ( $I_{IV}$ ) estão expressas em  $\text{km mol}^{-1}$ . <sup>d</sup> Valores de DEP inferiores a 10% não são apresentados.



**Figura 3.4** - Espectros de infravermelho experimental da vanilina isolada numa matriz de árgon a 14 K (a) e numa matriz de nitrogénio a 15 K (b), espectro calculado ao nível DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p) obtido somando os espectros dos dois conforméros da molécula (c) e espectros teóricos calculados ao nível DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p) dos dois conforméros individuais (d). No espectro soma (c) as intensidades calculadas das bandas dos espectros dos conforméros individuais foram escaladas através das suas populações relativas a 298.15 K, estimadas a partir das energias relativas calculadas e assumindo a distribuição de Boltzmann (0.87 para o conforméromo **I** e 0.16 para o conforméromo **II**). Nos espectros calculados as bandas são representadas por funções de Lorentzianas ( $fwhm = 2 \text{ cm}^{-1}$ ) centradas nos números de onda calculados (as frequências calculadas foram escaladas por meio de um fator multiplicativo de 0.980 para valores abaixo de  $3000 \text{ cm}^{-1}$  e por 0.945 para valores acima de  $3000 \text{ cm}^{-1}$ ). O \* indica as bandas de água monomérica presentes nas matrizes.

As bandas observadas a  $3558.0 \text{ (Ar)}$  e  $3554.0 \text{ (N}_2\text{)} \text{ cm}^{-1}$  correspondem ao modo  $\nu(\text{OH})$  e são atribuíveis à forma **I**, enquanto as observadas a  $3556.0 \text{ (Ar)}$  e  $3552.0 \text{ (N}_2\text{)} \text{ cm}^{-1}$  são devidas à forma **II**. Estas bandas são previstas a  $3551.9 \text{ (I)}$  e  $3555.7 \text{ (II)} \text{ cm}^{-1}$ . As bandas devidas ao modo  $\nu(\text{C}=\text{O})$  são observadas a  $1707.0/1701.0 \text{ cm}^{-1}$  (Ar) e  $1706.0/1698.0 \text{ cm}^{-1}$  (N<sub>2</sub>) para o conforméromo **I** e a  $1711.0 \text{ cm}^{-1}$  (Ar) e  $1704.0 \text{ cm}^{-1}$  (N<sub>2</sub>) para a forma **II**, e são previstas a  $1715.5 \text{ cm}^{-1}$  (**I**) e  $1723.5 \text{ cm}^{-1}$  (**II**). As bandas devidas ao modo  $\nu_2(\text{CC})_s$  e  $\nu_3(\text{CC})_s$  são experimentalmente observadas a  $1605.0 \text{ cm}^{-1}$  (Ar) e  $1604 \text{ cm}^{-1}$  (N<sub>2</sub>) (**I**) e  $1593.0/1589.0 \text{ (Ar)}$  (**II**), e previstas teoricamente a  $1600.7 \text{ cm}^{-1}$  (**I**) e  $1592.2 \text{ cm}^{-1}$  (**II**), e as bandas atribuíveis ao modo  $\nu_4(\text{CC})_a$  são observadas a  $1511.5 \text{ cm}^{-1}$  (Ar) e  $1514.5 \text{ cm}^{-1}$  (N<sub>2</sub>) (**I**) e  $1517.0/1515.0 \text{ cm}^{-1}$  (Ar) e  $1520.0 \text{ cm}^{-1}$  (N<sub>2</sub>) (**II**), e previstas a  $1507.7 \text{ cm}^{-1}$  (**I**) e  $1512.5 \text{ cm}^{-1}$  (**II**).

**Tabela 3.7** - Frequências de infravermelho experimentais (matrizes de árgon e N<sub>2</sub>) e frequências e intensidades calculadas (DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p)) dos conformeros **I** e **II** da vanilina.

Descrição	Experimental				Calculado			
	Árgon (14 K)		N <sub>2</sub> (15 K)		I		II	
	ν	ν	ν	ν	ν <sup>a</sup>	I <sup>b</sup>	ν <sup>a</sup>	I <sup>b</sup>
ν(OH)	3558.0	3556.0	3554.0	3552.0	3551.9	138.7	3555.7	138.7
ν(CH <sub>7</sub> ), ν(CH) <sub>s</sub>	3017.0	3013.0	3036.0	n.obs.	3029.7	4.3	3026.1	2.5
ν(CH) <sub>s</sub> , ν(CH) <sub>a</sub>	3009.0	2991.0	3029.0	2995.0	3021.4	3.8	3013.4	1.0
ν(CH) <sub>a</sub> , ν(CH <sub>7</sub> )	2982.0	2982.0	2977.0	2977.0	2994.6	5.1	3007.6	5.2
ν <sub>a</sub> (CH <sub>3</sub> )'	2954.0	2954.0	2955.0	2955.0	2970.7	16.2	2969.0	16.3
	2951.0	2951.0	2951.0	2951.0				
ν <sub>a</sub> (CH <sub>3</sub> )''	2931.0	2901.0	2932.0	2901.0	2914.7	26.1	2907.7	29.5
	2917.0	2880.0	2921.0	2880.0				
ν <sub>s</sub> (CH <sub>3</sub> )	2864.0	2835.0	2863.5	2835.0	2853.5	39.7	2848.4	43.9
	2857.0	2828.5	n.obs.	2829.0				
	2852.0	2819.5	n.obs.	n.obs.				
	2845.0	n.obs.	2844.0	n.obs.				
ν(CH <sub>12</sub> )	2803.0	2724.0	2804.0	2743.0	2831.2	124.4	2811.3	127.1
	2798.0	2739.0	n.obs.	n.obs.				
	2796.5	2766.0	n.obs.	2766.0				
ν(C=O)	1707.0	1711.0	1706.0	1704.0	1715.5	326.5	1723.5	344.6
	1701.0		1698.0					
ν <sub>1</sub> (CC) <sub>s</sub>	1608.0	1612.0	n.obs.	1612.0	1604.6	24.2	1608.7	28.1
ν <sub>2</sub> (CC) <sub>s</sub>	1605.0	1598.5	1604.0	1597.0	1600.7	178.8		
ν <sub>3</sub> (CC) <sub>s</sub>		1593.0		n.obs.			1592.2	227.3
		1589.0		n.obs.				
ν <sub>4</sub> (CC) <sub>a</sub> , ν <sub>4</sub> (CC) <sub>a</sub>	1511.5	1517.0	1514.5	1520.0	1507.7	158.9	1512.5	147.3
		1515.0						
rock(CH <sub>3</sub> )'	1470.0	1470.0	1472.0	1472.0	1474.9	62.9	1475.1	48.3
rock(CH <sub>3</sub> )''	1463.0	1463.0	n.obs.	n.obs.	1461.7	11.0	1462.0	10.8
ν <sub>5</sub> (CC) <sub>a</sub> , δ <sub>s</sub> (CH <sub>3</sub> )	1457.0	1457.0	1458.0	1458.0	1457.3	14.8	1455.3	4.9
	1440.0	1435.5	1440.0	1436.0	1435.9	80.4	1434.5	5.8
	1438.0	1432.0						
δ(OCH), ν <sub>6</sub> (CC) <sub>a</sub>	1406.0	1387.0	1405.5	n.obs.	1401.3	48.5	1388.3	32.6
	1402.0							
δ <sub>3</sub> (CH), δ(OCH)	1379.0	1383.0	n.obs.	1382.5	1375.3	20.1	1377.6	17.0
		1381.5						
ν <sub>6</sub> (CC) <sub>a</sub> , δ <sub>3</sub> (CH)	1290.5	1300.0	1295.0	n.obs.	1288.6	172.1	1291.2	18.0
	1289.0							
δ <sub>1</sub> (CH), ν <sub>2</sub> (CC) <sub>s</sub>	1269.0	1282.0	1273.0	1285.0	1269.6	222.0	1282.2	384.2
	1267.0		1272.0					
δ <sub>1</sub> (anel) <sub>as</sub>	1249.0	1239.0	1253.0	n.obs.	1245.2	74.3	1240.7	93.5
	1245.0							
δ <sub>as</sub> (CH <sub>3</sub> )', δ(COH)	1211.0	1211.0	1208.0	1208.0	1200.3	72.2	1200.1	102.2
δ(COH), δ <sub>as</sub> (CH <sub>3</sub> )'	1177.0	1188.0	1180.0	1190.0	1178.8	91.8	1179.2	109.0
	1175.0							
δ <sub>as</sub> (CH <sub>3</sub> )'', δ <sub>1</sub> (CH)		1157.0		1159.0	1146.9	0.5	1153.0	71.2
ν(C-C), δ <sub>as</sub> (CH <sub>3</sub> )''	1154.0		1155.0		1145.2	106.6	1146.7	0.6
	1150.0		1152.5					
	1149.0							
δ <sub>2</sub> (CH)	1124.0	1115.0	1123.0	1115.0	1117.0	44.3	1110.9	62.4
	1121.0							
ν(O-CH <sub>3</sub> )	1042.0	1040.0	1037.0	1039.0	1031.0	48.3	1033.1	50.4
γ(C=O)	1025.0	1025.0	1028.0	1028.0	999.4	1.4	1000.9	1.0
ν(C-O <sub>13</sub> ), γ <sub>1</sub> (CH) <sub>s</sub>	956.0	n.obs.	954.5	n.obs.	947.7	1.1	953.2	0.2
γ <sub>1</sub> (CH) <sub>s</sub> , ν(C-O <sub>13</sub> ); ν(C-C)	937.0	903.0	939.5	n.obs.	929.1	1.3	918.6	2.6
	934.0							
	930.0							
γ <sub>2</sub> (CH) <sub>7</sub>	875.0	850.0	878.5	844.5	874.2	20.4	844.6	28.2
	872.0		876.0					
	869.0							
γ <sub>1</sub> (CH) <sub>as</sub>	819.0	836.0	825.5	833.0	814.2	32.5	828.0	24.9
	822.5		824.0	829.0				
			820.5					
ν(C-OH)	808.0	793.0	810.0	794.0	805.7	2.6	791.7	18.3
ν <sub>3</sub> (CC) <sub>s</sub> , δ(CC=O)	734.0	781.0	733.0	782.0	726.2	51.5	770.5	47.5
	730.0	780.0	732.0	780.0				
τ <sub>1</sub> (anel)	n.obs.	n.obs.	n.obs.	n.obs.	720.9	0.2	713.2	0.0
δ(CC=O), δ <sub>2</sub> (anel) <sub>as</sub>	627.0	625.0	627.0	n.obs.	621.6	42.6	636.5	10.5
γ(C-O-CH <sub>3</sub> )	590.0	585.0	590.5	586.0	577.0	10.4	572.6	8.7
δ(CO <sub>13</sub> ) <sub>metoxilo</sub> , ν(C-O <sub>13</sub> )	542.0	553.0	545.0	550.5	537.0	4.6	545.2	20.5
δ <sub>2</sub> (anel) <sub>as</sub> , δ(C-O-CH <sub>3</sub> )	538.0	n.obs.	538.0	518.0	533.7	2.7	505.5	9.4
τ(CO)OH	472.0	468.0	n.i.	n.i.	480.4	97.4	476.1	97.5

a) As frequências teóricas (ν), expressas em cm<sup>-1</sup>, foram escaladas por meio de um fator multiplicativo de 0.980 para valores de frequência abaixo de 3000 cm<sup>-1</sup> e por um fator de 0.945 para valores acima de 3000 cm<sup>-1</sup>. b) As intensidades teóricas (I) estão expressas em km mol<sup>-1</sup>; n.obs., não observado.

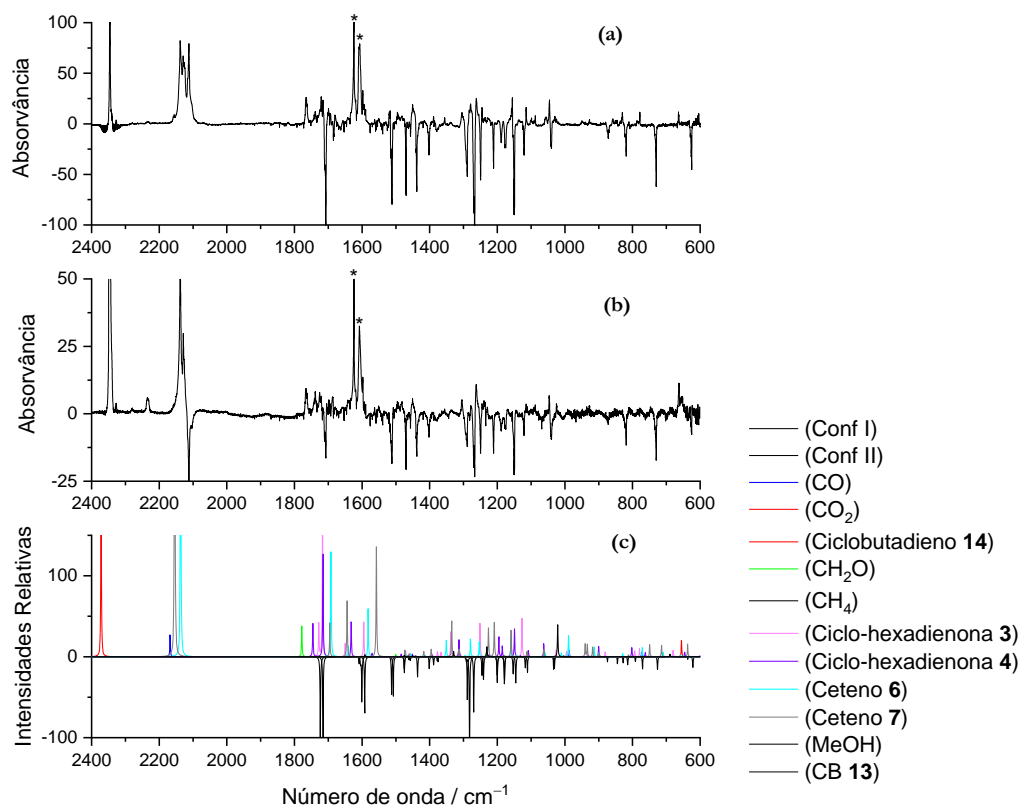
Outras bandas intensas são observadas a: 1269.0/1267.0  $\text{cm}^{-1}$  (Ar) e 1273.0/1272.0  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{N}_2$ ) e a 1282.0  $\text{cm}^{-1}$  (Ar) e 1285.0  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{N}_2$ ) para os conforméros **I** e **II** ( $\delta_1(\text{CH})$ ,  $\nu_2(\text{CC})_{\text{s}}$ ), previstas a 1269.6 e 1282.2  $\text{cm}^{-1}$ , respetivamente; a 1211  $\text{cm}^{-1}$  (Ar) e 1208.0  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{N}_2$ ) (**I**) e 1211  $\text{cm}^{-1}$  (Ar) e 1208  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{N}_2$ ) (**II**), previstas a 1200.3 ( $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)'$ , **I**) e 1200.1 ( $\delta(\text{COH})$ , **II**)  $\text{cm}^{-1}$ ; 1177.0/1175.0  $\text{cm}^{-1}$  (Ar) e 1180.0  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{N}_2$ ) (**I**) e 1188.0 (Ar) e 1190.0  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{N}_2$ ) (**II**), previstas teoricamente a 1178.8 ( $\delta(\text{COH})$ , **I**) e 1179.2 ( $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)'$ , **II**)  $\text{cm}^{-1}$ ; e a 1249.0/1245.0  $\text{cm}^{-1}$  (Ar) e 1253.0  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{N}_2$ ) (**I**) e 1239.0  $\text{cm}^{-1}$  em árgon para a forma **II**, previstas a 1245.2 (**I**) e 1240.7 (**II**)  $\text{cm}^{-1}$  atribuível ao modo vibracional  $\delta_1(\text{anel})_{\text{as}}$  (ver Tabela 3.7).

Por outro lado, analisando mais detalhadamente os espectros do composto isolado nas matrizes de árgon e nitrogénio verifica-se também que estes apresentam desdobramento em algumas bandas experimentais que surgem em regiões espectrais onde tal desdobramento não é previsto teoricamente, por exemplo as bandas observadas a 1269.0/1267.0  $\text{cm}^{-1}$  (Ar) e 1273.0/1272.0  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{N}_2$ ); 1154.0/1150.0/1149.0  $\text{cm}^{-1}$  (Ar) e 1155.0/1152.5  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{N}_2$ ); 875.0/872.0/869.0  $\text{cm}^{-1}$  (Ar) e 878.5/876.0  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{N}_2$ ), atribuídas ao conforméro **I**, ou as bandas a 781.0/780.0  $\text{cm}^{-1}$  (Ar) e 782.0/780.0  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{N}_2$ ), atribuídas ao conforméro **II**. Estes desdobramentos são devidos à existência de mais de um local de inclusão das moléculas na matriz para cada um dos conforméros e correspondem a um fenómeno observado frequentemente nos espectros de IV de moléculas isoladas em matrizes criogénicas.

Outra característica interessante é a inversão das intensidades relativas de algumas bandas no espectro do composto isolado em árgon, comparativamente ao obtido em matriz de nitrogénio, como por exemplo os pares de bandas a 1042.0/1040.0  $\text{cm}^{-1}$  (Ar) e 1039.0/1037.0  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{N}_2$ ) ou a 781.0/780.0  $\text{cm}^{-1}$  (Ar) e 782.0/780.0  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{N}_2$ ), o que pode ser interpretado como resultando essencialmente de interações soluto-matriz diferentes nas duas matrizes, que resultam das diferentes polarizabilidades do árgon e do nitrogénio sólidos<sup>120-123</sup>, bem como de eventuais interações específicas entre as moléculas de  $\text{N}_2$  e o soluto<sup>124</sup>.

### 3.1.3 Fotoquímica da Vanilina Isolada em Matriz Criogénica

No estudo da vanilina, realizaram-se também experiências de irradiação das matrizes na região do UV ( $\lambda > 235$  nm), usando uma lâmpada de Hg/Xe de 200 W, através da janela exterior de quartzo (tempo total 5 horas). Após 30 minutos de irradiação foram detetadas alterações espectroscópicas resultantes do consumo das bandas do reagente inicial, com diminuição da intensidade das bandas desta espécie, e o aparecimento de bandas novas ao longo de toda a região espectral, em especial na região espectral de 2100–2200 e 1720–1770  $\text{cm}^{-1}$ , indicando a presença de novas espécies. Na Figura 3.5 estão apresentados espectros diferença obtidos por subtração dos espectros do composto isolado em matrizes de árgon e os espectros após 60 minutos de irradiação (a) e espectros diferença obtidos por subtração dos espectros após 5 horas de irradiação e os espectros após 60 minutos de irradiação (b). Estes espectros são comparados com os espectros teóricos dos diferentes fotoprodutos e dos dois conformémeros mais estáveis da vanilina (c). Para cada espécie que surge como produto de reação na Figura 3.6, foi realizado uma análise conformacional, para determinar as suas conformações mais estáveis.



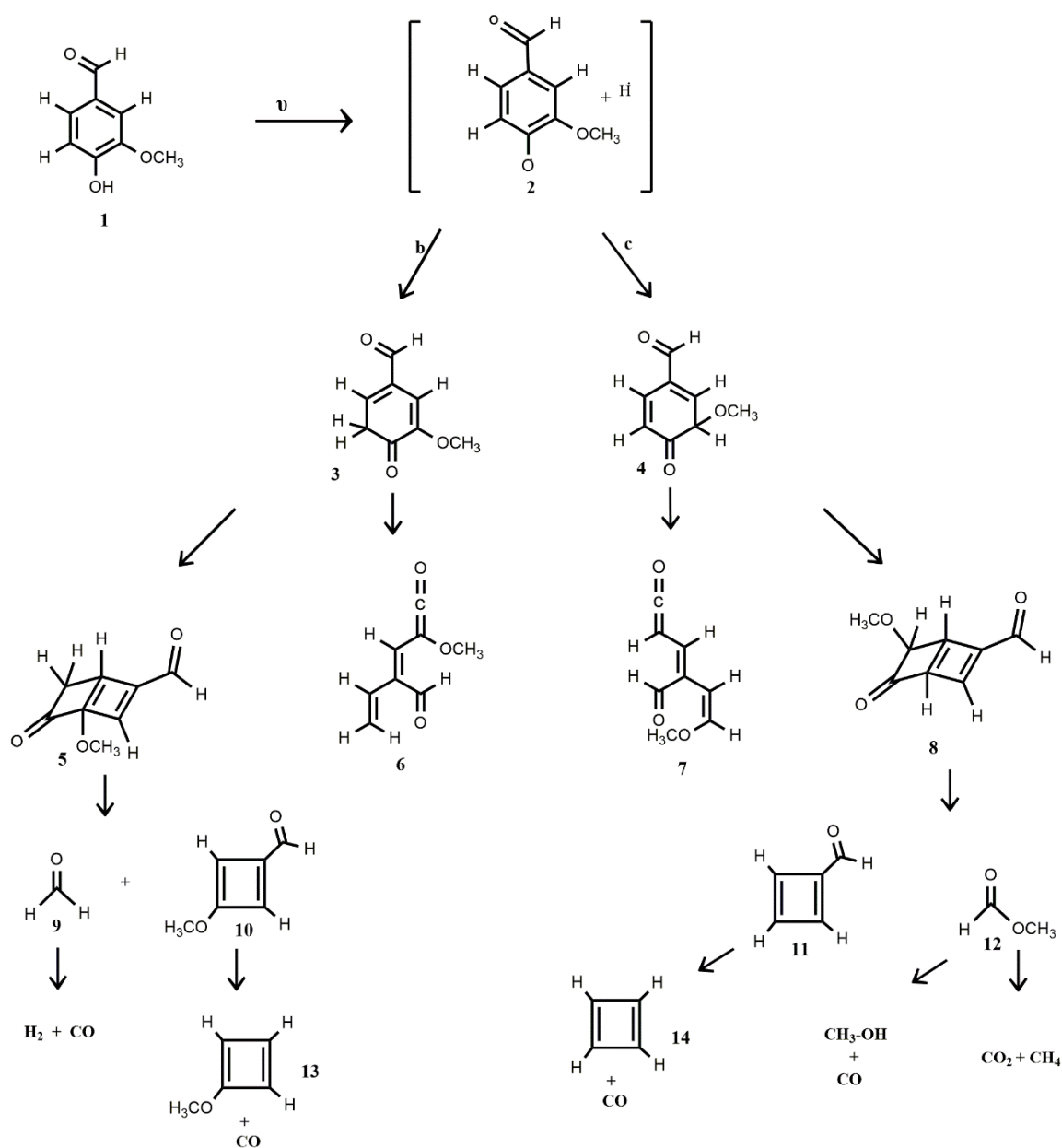
**Figura 3.5.** Espectros experimentais de infravermelho de diferença obtidos por subtração dos espectros do composto isolado em matrizes de árgon e os espectros após 60 minutos de irradiação (a) e espectros diferença obtidos por subtração dos espectros após 5 horas de irradiação e os espectros após 60 minutos de irradiação (b) em comparação com os espectros teóricos dos vários fotoprodutos e dos dois conformémeros mais estáveis da vanilina (conformémeros I e II) (c) calculados ao nível DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p): dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ), cetenos (6 e 7), formaldeído (9), ciclohexadienonas (3 e 4), 1-metoxiciclobuta-1,3-dieno (13), metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), metano ( $\text{CH}_4$ ) e ciclobutadieno (14). Nos espectros calculados as bandas são representadas por funções Lorentzianas ( $\text{fwhm} = 2 \text{ cm}^{-1}$ ) centradas nos números de onda calculados (as frequências calculadas foram escaladas por meio de um fator multiplicativo único de 0.98).

Na Figura 3.6 estão apresentados os possíveis caminhos de reação resultantes da irradiação da molécula inicial (vanilina, **1**). O mecanismo de reação proposto é baseado em resultados publicados sobre a fotoquímica do fenol<sup>93</sup> e derivados do fenol<sup>88,125</sup>. O primeiro passo corresponde à quebra da ligação O–H do grupo hidroxilo da vanilina e subsequente formação do radical fenoxilo derivado (**2**) que não se observa nas matrizes. A reação evolui segundo dois caminhos distintos resultantes da recombinação do átomo de hidrogénio com o radical em locais diferentes (caminhos A e B), originando as ciclo-hexadienonas *ortho* (**3**) e *para* (**4**), que são observadas experimentalmente. Estas espécies convertem-se nos isómeros Dewar correspondentes (formas **5** e **8**) ou isomerizam para formar cetenos (formas **6** e **7**) por reação de abertura de anel. O isómero Dewar **5**, por sua vez, fragmenta para formar formaldeído (**9**) e o ciclobutadienal **10** que, por descarbonilação, se convertem em hidrogénio molecular (H<sub>2</sub>) e monóxido de carbono (CO), e 1-metoxiciclobuta-1,3-dieno (**13**) e monóxido de carbono (CO), respetivamente. Por outro lado, a fragmentação do isómero Dewar **8**, conduz à formação de ciclobuta-1,3-dienocarbaldeído (**11**) e formato de metilo (**12**). O primeiro destes produtos (**11**) origina ciclobutadieno (**14**) e monóxido de carbono (CO), por descarbonilação. O formato de metilo (**12**) sofre descarbonilação e descarboxilação com geração de metanol (CH<sub>3</sub>OH) e monóxido de carbono (CO) ou metano (CH<sub>4</sub>) e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), respetivamente. Todos os fotoprodutos postulados, com exceção do radical e dos isómeros Dewar são observados espectroscopicamente.

A atribuição das bandas de infravermelho devidas a estes fotoprodutos é apresentada na Tabela 3.8, conjuntamente com as correspondentes frequências de vibração e as intensidades das bandas no infravermelho calculadas [DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p)]. Dada a complexidade do mecanismo de reação proposto para a fotoquímica da vanilina a atribuição descrita abaixo é preliminar. As bandas mais intensas são observadas a 2129.0/2126.0/2124.0 e 2116.0/2112.0 cm<sup>-1</sup> (Ar), e a 2129.0 e 2112.0 cm<sup>-1</sup> (N<sub>2</sub>), e são atribuíveis à vibração mais característica dos cetenos, a elongação anti-simétrica do grupo ceteno ( $\nu_a$  (C=C=O)), cujas bandas são previstas a 2154.7 e 2136.7 cm<sup>-1</sup> (com intensidades 1588.9 e 1434.1 km mol<sup>-1</sup>) para os dois conformémeros mais estáveis dos cetenos (**7**) e (**6**), respetivamente. Dada a elevada intensidade relativa prevista para estas vibrações em comparação com as restantes vibrações destes compostos, não foi possível observar outras bandas atribuíveis a estes fotoprodutos nos espectros.

As bandas observadas na região espectral 1720–1770 cm<sup>-1</sup> nomeadamente a 1741.0/1739.0/1738.0 e 1721.0 cm<sup>-1</sup> (Ar) e 1742.0 e 1720.0 cm<sup>-1</sup> (N<sub>2</sub>) indicam a presença da ciclo-hexadienona (**4**), com bandas previstas a 1745.6 e 1715.5 cm<sup>-1</sup> correspondente ao modo de elongação do C=O do grupo aldeído e do grupo C=O, as bandas a 1725.0 cm<sup>-1</sup> (Ar) e 1724.0 cm<sup>-1</sup> (N<sub>2</sub>) é devida à ciclo-hexadienona (**3**) (teoria: 1728.0 cm<sup>-1</sup>) devido ao modo de elongação do C=O. Por outro lado, a 1765.0/1762.0 cm<sup>-1</sup> (Ar) e 1763.5/1760.0 cm<sup>-1</sup> (N<sub>2</sub>) indicam a existência do produto de decomposição formaldeído (**9**) com banda prevista a 1778.2 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$ (C=O)+ $\delta$ 1(CH<sub>2</sub>)). De todos os fotoprodutos identificados, as ciclo-hexadienonas (**4**) e (**3**) são de longe os fotoprodutos com mais bandas observáveis nos espectros (ver Tabela 3.8). Por outro lado, para as formas Dewar (**5** e **8**)

não foram observadas bandas que confirmem a presença destas formas, deste modo, consideramos as formas Dewar espécies intermediárias que se decompõem no formaldeído (9) e o ciclobutadienal (10) que não é detetado nos espectros dado que sofre descarbonilação formando-se o 1-metoxiciclobuta-1,3-dieno (13, ver Tabela 3.8) e o monóxido de carbono (CO). Dos produtos finais esperados da decomposição do Dewar (8), foram observados o ciclobutadieno (14), o metanol, o dióxido de carbono e o metano (ver Figura 3.6 e Tabela 3.8). A presença do monóxido de carbono e o dióxido de carbono é confirmada através da observação das bandas características para estas espécies:  $2138.0\text{ cm}^{-1}$  (Ar) e  $2138.5\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{N}_2$ );  $2346.0$  e  $663.0\text{ cm}^{-1}$  (Ar) e  $2345.0$  e  $662.0\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{N}_2$ ), respetivamente.



**Figura 3.6** – Proposta mecânica para os possíveis caminhos reacionais da fotoquímica da vanilina, bem como a representação da estrutura dos vários fotoprodutos observados: ciclohexadienonas (3 e 4), cetenos (6 e 7), dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), monóxido de carbono (CO), formaldeído (9), 1-metoxiciclobuta-1,3-dieno (13), metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), metano ( $\text{CH}_4$ ) e ciclobutadieno (14).

**Tabela 3.8** - Frequências de infravermelho experimentais (matrizes de árgon e N<sub>2</sub>) e frequências e intensidades calculadas (DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p)) dos fotoprodutos da vanilina.

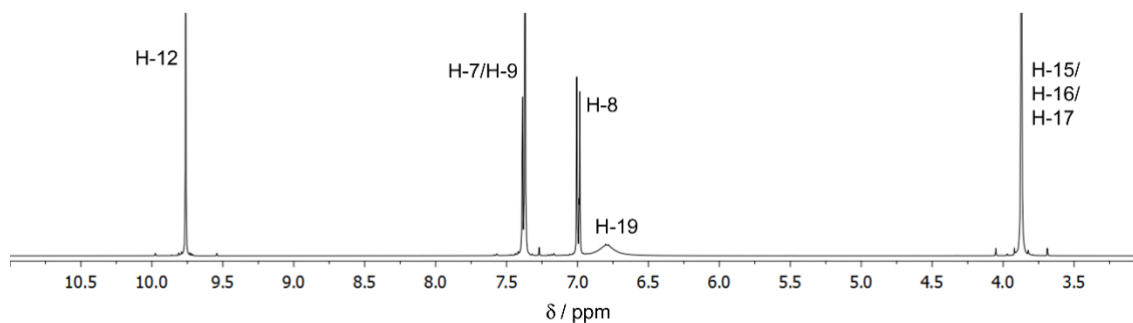
Descrição Aproximada	Experimental		Literatura	Calculado	
	Argon (14 K)	N <sub>2</sub> (15 K)	Ar/N <sub>2</sub>	$\nu^a$	I <sub>IR</sub>
<i>Dióxido de Carbono (CO<sub>2</sub>)</i>					
$\nu_a(\text{C=O})$	2346.0 663.0	2345.0 662.0	2345.08 (Ar) <sup>133</sup> 663.8/663.4(Ar) <sup>133,134</sup>	2371.9 655.1	711.5 33.0
<i>Monóxido de Carbono (CO)</i>					
$\nu(\text{C=O})$	2138.0	2138.5	2138.1(Ar) <sup>135</sup>	2167.9	89.2
<i>Ceteno (7)</i>					
$\nu_a(\text{C=C=O})$	2129.0 2126.0 2124.0	2129.0		2154.7	1887.8
<i>Ceteno (6)</i>					
$\nu_a(\text{C=C=O})$	2116.0 2112.0	2112.0		2136.7	1434.1
<i>Formaldeído (9)</i>					
$\nu(\text{C=O})+\delta_1(\text{CH}_2)$	1765.0 1762.0	1763.5 1760.0		1778.2	123.2
$\delta_2(\text{CH}_2)$	1495.0	1496.0		1500.4	9.2
<i>Ciclobexadienona (4)</i>					
$\nu(\text{C=O})$ aldeído	1741.0 1739.0 1738.0	1742.0		1745.6	140.0
$\nu(\text{C=O})$	1721.0	1720.0		1715.5	404.4
$\nu_a(\text{CC})$ anel	1563.0	1561.0		1570.4	13.6
$\nu_a(\text{CH}_3)'$	1482.0	1484.5		1484.3	10.3
$\delta_a(\text{CH}_3) + \delta(\text{CH})$ metoxilo	1156.0	n.obs.		1149.3	111.1
$\delta_a(\text{CH})$ anel	1099.0	n.obs.		1108.1	25.0
$\delta_s(\text{CH})$ anel	1046.0	n.obs.		1062.6	52.2
$\nu(\text{CO})$ metoxilo + $\gamma(\text{CH})$	927.0	928.0		987.0	24.4
$\gamma(\text{CH})$	858.0	858.0		900.0	36.6
$\gamma_s(\text{CH})$	832.0 830.0	n.obs.		802.2	36.6
<i>Ciclobexadienona (3)</i>					
$\nu(\text{C=O})$ aldeído	1725.0	1724.0		1728.0	130.1
$\nu_a(\text{CC})$ anel	1595.0	n.obs.		1595.0	137.4
$\delta(\text{CH})$ anel – $\delta(\text{CH})$ aldeído	1388.0	n.obs.		1391.8	8.4
$\delta(\text{CH}_2)$ anel – $\delta(\text{CH})$ anel	1387.0 1386.0	n.obs.		1377.0	20.4
$\delta(\text{CH}_2)$ anel + $\delta(\text{CH})$ anel	1383.0	n.obs.		1366.7	18.2
$\delta(\text{CC})$ anel + $\delta(\text{CH})$ anel	1364.0 1356.0	1362.0		1337.7	100.9
$\delta_a(\text{CH}_3) + \delta(\text{CH})$ metoxilo	1254.5	n.obs.		1251.1	132.6
$\delta_a(\text{CH}_3) + \delta(\text{CH})$ anel	1115.0	n.obs.		1127.0	157.9



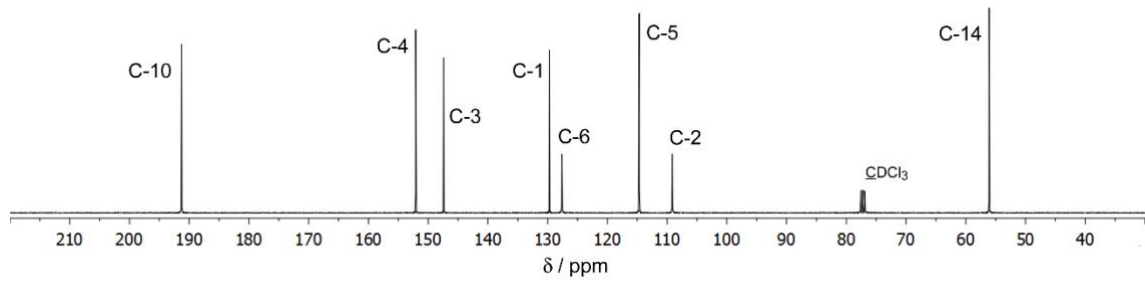
$\nu$ (CO) metoxilo + $\delta$ (CH <sub>2</sub> ) anel	949.0	n.obs.		994.8	22.8
$\gamma$ (CH) anel	846.0	849.0		880.7	19.6
$\nu$ (CC) anel	787.0	788.0		779.3	32.8
$\gamma$ (CH) anel	778.0	n.obs.		793.6	24.1
<i>1-Metoxiciclobuta-1,3-dieno (13)</i>					
$\nu_1$ (CC) anel	1642.0	1652.0		1658.1	264.2
$\nu_2$ (CC) anel	1551.0	1553.0		1567.8	22.5
$\delta$ (CH) anel + $\delta_a$ (CH <sub>3</sub> )	1262.0	1264.0		1267.5	234.4
$\delta$ (CH) anel	1088.0	n.obs.		1105.8	17.6
$\gamma_s$ (CH) anel	605.5	n.obs.		586.9	72.6
<i>Metanol (CH<sub>3</sub>OH)</i>					
$\nu$ (OH)	3776.5	n.obs.		3769.4	30.1
$\delta_s$ (CH <sub>3</sub> )	1450.5	1453.0	1451.9 (Ar) <sup>136</sup>	1450.3	5.1
$\delta$ (OH)	1338.0	1337.0	1332.0 (Ar) <sup>136</sup>	1329.3	20.9
$\nu$ (CO)	1031.0	n.obs.	1034.0 (Ar) <sup>136</sup>	1021.3	128.5
<i>Metano (CH<sub>4</sub>)</i>					
$\delta_a$ (CH)	1304.5	1306.0	1305.6 (Ar) <sup>134</sup>	1313.3	18.1
<i>Ciclobutadieno (14)</i>					
$\delta_s$ (CH)	1229.5	1230.0		1230.7	39.7
$\gamma_a$ (CH)	605.5	n.obs.		574.6	152.7

### 3.1.4 Espectros de RMN da Vanilina em Solução

As Figuras 3.7 e 3.8 mostram os espectros de <sup>1</sup>H- e <sup>13</sup>C-RMN de uma solução 1.0 mol dm<sup>-3</sup> da vanilina em CDCl<sub>3</sub>. A atribuição de sinais de <sup>1</sup>H- e <sup>13</sup>C-RMN foi baseada no espectro bidimensional H-H (Figura 3.9) e nos espectros C-H HSQC e C-H HMBC (Figuras 3.10 e 3.11). Os deslocamentos químicos experimentais foram comparados com os deslocamentos químicos calculados ao nível DFT(B3LYP)/GIAO/6-311++G(d,p) para a geometria otimizada da vanilina (confórmero **I**) ao mesmo nível de teoria (Tabela 3.9).



**Figura 3.7** - Espectro <sup>1</sup>H RMN de uma solução de vanilina 1.0 mol dm<sup>-3</sup> em CDCl<sub>3</sub> (298 K). Ver Figura 3.1 com a numeração dos átomos do confórmero mais estável (**I**) do composto.

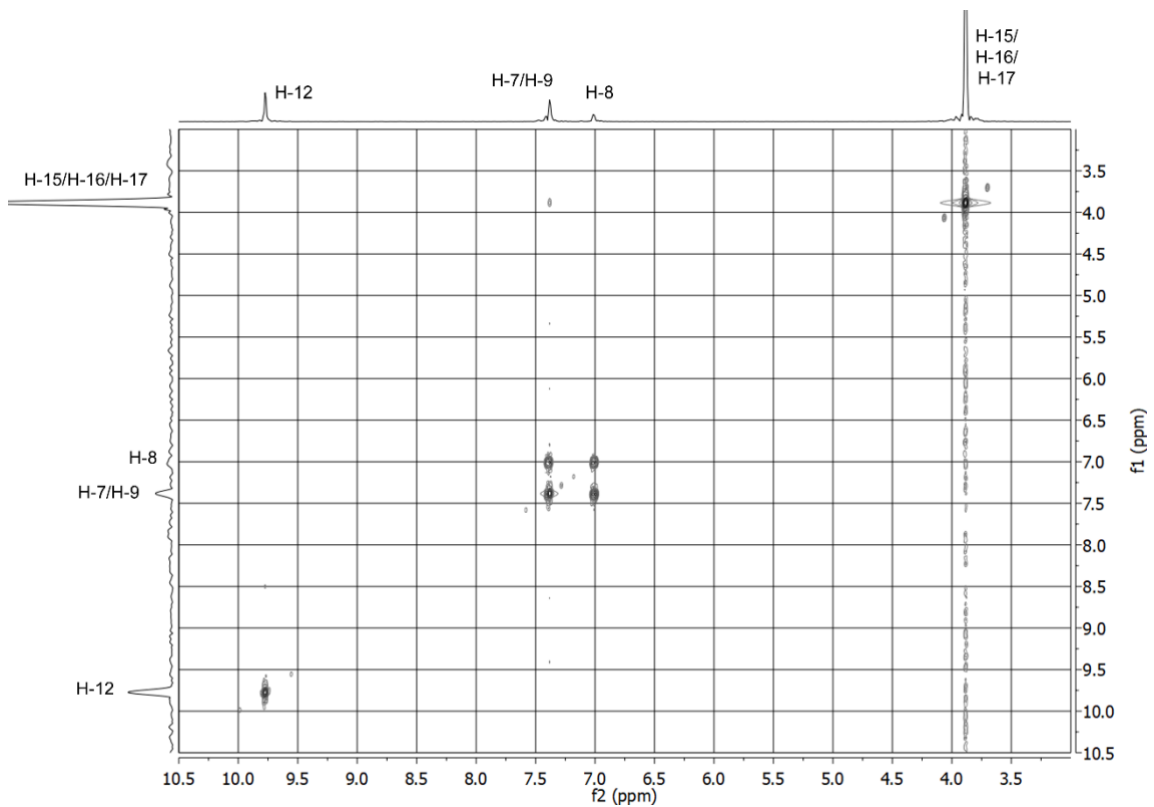


**Figura 3.8** - Espectro  $^{13}\text{C}$  RMN de uma solução de vanilina  $1.0 \text{ mol dm}^{-3}$  em  $\text{CDCl}_3$  (298 K). Ver Figura 3.1 com a numeração dos átomos da conformero mais estável (I) do composto.

**Tabela 3.9** - Desvios químicos  $^1\text{H}$ - and  $^{13}\text{C}$ -RMN experimentais e calculados ( $\delta / \text{ppm}$ ) da vanilina.<sup>a</sup>

Átomo	Exp.	Calc.	Átomo	Exp.	Calc.
	$\text{CDCl}_3$	Fase gasosa		$\text{CDCl}_3$	Fase Gasosa
		GIAO			GIAO
H7	7.38	7.63	C1	129.63	137.1
H8	7.00	7.25	C2	109.07	111.95
H9	7.38	7.54	C3	147.35	154.45
H12	9.76	10.0	C4	152.03	161.23
H15	3.87	3.94	C5	114.61	119.67
H16	3.87	4.34	C6	129.63	136.83
H17	3.87	3.94	C10	191.23	197.58
H19	6.79	6.12	C14	56.03	57.94

<sup>a</sup> Ver numeração dos átomos adotada do conformero mais estável (I) da vanilina na Figura 3.1.



**Figura 3.9** - Espectro 2D-COSY RMN (H-H) de uma solução de vanilina  $1.0 \text{ mol dm}^{-3}$  em  $\text{CDCl}_3$  (298 K).

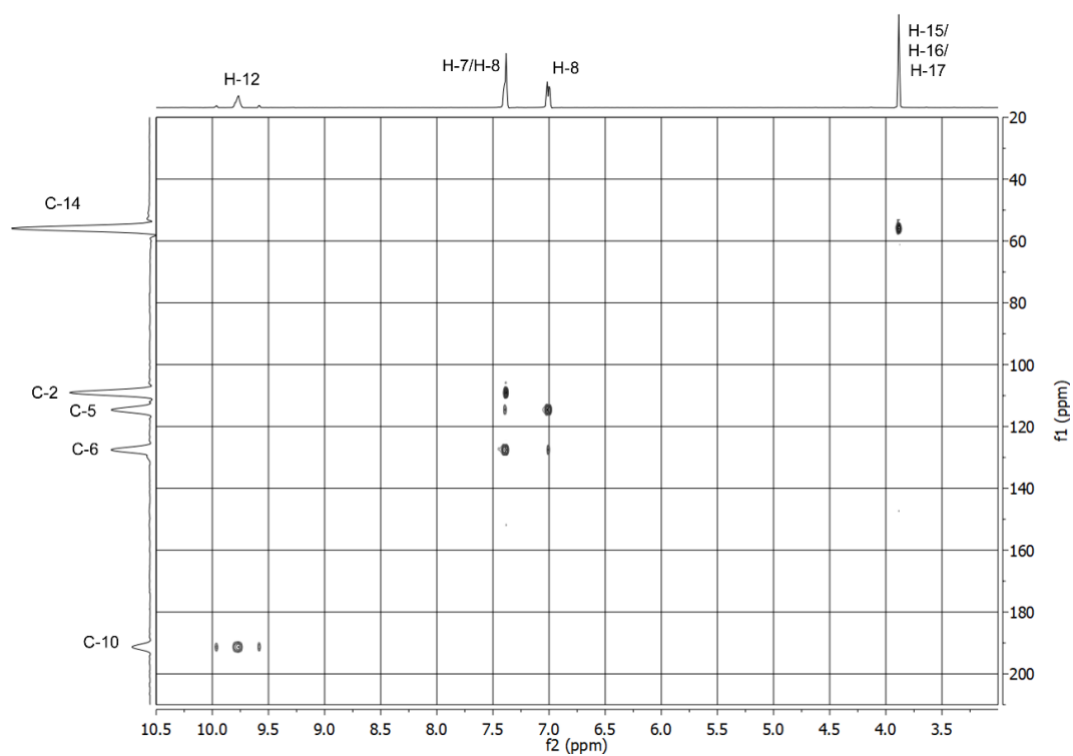


Figura 3.10 - Espectro 2D-HSQC RMN (C-H) de uma solução de vanilina  $1.0 \text{ mol dm}^{-3}$  em  $\text{CDCl}_3$  (298 K).

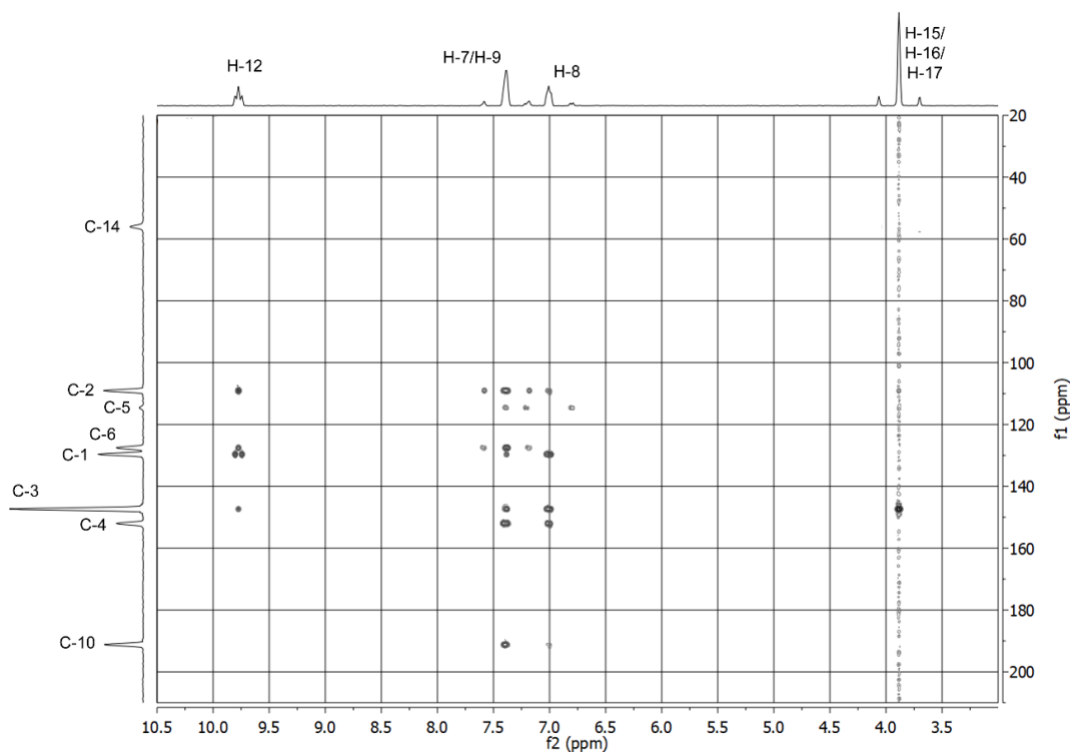


Figura 3.11 - Espectro 2D-HMBC RMN (C-H) de uma solução de vanilina  $1.0 \text{ mol dm}^{-3}$  em  $\text{CDCl}_3$  (298 K).

De acordo com a Tabela 3.9 verifica-se uma boa concordância entre os desvios químicos calculados e os desvios experimentais para os sinais  $^1\text{H}$ -RMN da vanilina. No espectro de  $^1\text{H}$ -RMN observam-se cinco sinais, correspondentes ao hidrogénio do grupo aldeído (H12), que apresenta o maior desvio químico (singuleto, 8.76 ppm), ao par H7/H9 correspondente aos prótons aromáticos mais próximos do grupo aldeído (multiplete, 7.38 ppm), ao protão H8 mais próximo do grupo hidroxilo (dubleto, 7.00 ppm), ao protão H19 (singuleto achatado, 6.79 ppm) correspondente ao protão do grupo OH e aos prótons quimicamente equivalentes H15/H16/H17 do grupo metoxilo (singuleto, 3.87 ppm).

No caso dos desvios químicos  $^{13}\text{C}$ -RMN não se verifica uma tão boa concordância com os valores calculados ao nível DFT(B3LYP)/GIAO/6-311++G(d,p) em termos absolutos, embora os cálculos prevejam bem a ordem relativa dos sinais. Em termos gerais, a concordância pode, ainda assim, ser considerada aceitável e analiticamente útil. Para os átomos de carbono do anel aromático são observados seis sinais: C1 (129.63 ppm), C2 (109.07 ppm), C3 (147.35 ppm), C4 (152.03 ppm), C5 (114.61 ppm) e C6 (129.63 ppm). O átomo de carbono do grupo aldeído (C10) é o átomo de carbono que apresenta o maior desvio químico (191.23 ppm) neste espectro. Por seu lado, C14, o átomo de carbono mais afastado do carbono primário, apresenta o desvio químico mais baixo (56.03 ppm).

### 3.1.5 Espectros de IV e de Raman da Vanilina Pura

A Figura 3.12 apresenta o espectro experimental de Raman da vanilina pura a 25 °C, juntamente com o espectro teórico calculado a nível DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p) para o conformero **I** do composto que, de acordo com os estudos de raios-X existentes na literatura, é a forma existente no cristal. O espectro experimental é compatível com o previamente descrito para o polimorfo **I** do composto,<sup>43</sup> e a concordância entre os espectros experimental e calculado é bastante boa, considerando que este último não tem em consideração as interações intermoleculares presentes no cristal. Os estudos de variação de temperatura por espectroscopia de difusão de Raman foram realizados no intervalo de temperatura 25–85°C, tendo a amostra sido submetida a um arrefecimento lento. No espectro representado na Figura 3.12, os picos de maior intensidade situam-se a 1706.9  $\text{cm}^{-1}$  e a 1592.6  $\text{cm}^{-1}$ , correspondentes às elongações  $\nu(\text{C}=\text{O})$  aldeídica e  $\nu_2(\text{CC})_s$  do anel.

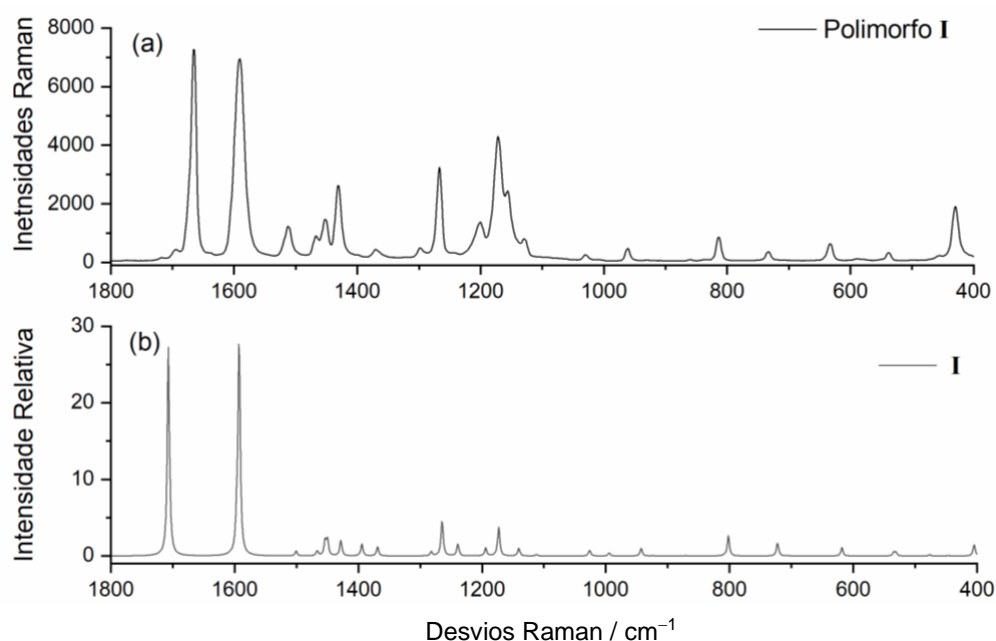
Na Tabela 3.9 estão listadas as atribuições das bandas fundamentais calculadas por DFT ao nível B3LYP/6-311++G(d,p) bem como as obtidas experimentalmente por espectroscopia de Raman para o cristal de vanilina a 25° C, bem como para o composto fundido (a 85 °C). As bandas mais intensas previstas pelos cálculos DFT correspondem essencialmente a modos de elongação previstos a 3665.9  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  (OH)), 3118.3  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{CH})_s$ ), 3065.5  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_a(\text{CH}_3)$ ), 2944.1  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_s(\text{CH}_3)$ ), 2818.3  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{CH}_{12})$ ), 1706.9  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{C}=\text{O})$ ) e 1592.6  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_2(\text{CC})_s$ ). Experimentalmente, a banda

correspondente ao modo de elongação  $\nu$  (OH) não foi observada, dado o envolvimento deste fragmento molecular em ligações de hidrogénio intermoleculares que levam a que a banda seja muito larga e se confunda com a linha de base. As bandas correspondentes ao modo  $\nu(\text{CH})_s$  foram observadas experimentalmente a  $3189.0 \text{ cm}^{-1}$  (cristal,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e  $3179.0 \text{ cm}^{-1}$  (líquido,  $85 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Relativamente ao modo de vibração  $\nu_a(\text{CH}_3)'$  observaram-se experimentalmente bandas a  $3070.0 \text{ cm}^{-1}$  (cristal) e  $3071.0 \text{ cm}^{-1}$  (líquido).

As bandas atribuíveis ao modo  $\nu_s(\text{CH}_3)$  foram observadas a  $2949.5 \text{ cm}^{-1}$  para o cristal e a  $2946.6 \text{ cm}^{-1}$  para o líquido. Observaram-se ainda experimentalmente outras bandas intensas: para o modo  $\nu(\text{CH}_2)$  a  $2849.0/2867.0 \text{ cm}^{-1}$  (cristal) e a  $2842.0 \text{ cm}^{-1}$  (líquido); para o modo de elongação  $\nu(\text{C}=\text{O})$  a  $1694.0/1665.0 \text{ cm}^{-1}$  para o cristal e a  $1671 \text{ cm}^{-1}$  para o líquido; por fim, as bandas para o modo  $\nu_2(\text{CC})_s$  observaram-se experimentalmente a  $1591.0 \text{ cm}^{-1}$  (cristal) e  $1592.0 \text{ cm}^{-1}$  (líquido). As frequências experimentais para todos estes modos são bastante bem previstos pelos cálculos (ver Tabela 3.10).

As bandas a  $1467.0$  e  $1452.0 \text{ cm}^{-1}$ , presentes no espectro do cristal fundiram-se numa única banda a  $1452.0 \text{ cm}^{-1}$ , indicadora da presença da transição de fase sólido-líquido. A transição sólido-líquido acontece aos  $85 \text{ }^\circ\text{C}$ , como esperado<sup>50,51</sup>, observando-se uma extensa reorganização do perfil das bandas que se tornam mais largas e menos definidas.

Os nossos resultados de espectroscopia de Raman apresentam boa concordância com os trabalhos publicados por Balachandran e Parimala<sup>40</sup>, que registaram o espectro de Raman da vanilina à temperatura ambiente, e com o estudo de Gunasekaran e Ponnusamy<sup>39</sup>, que registaram o espectro de Raman da vanilina a  $29.85 \text{ }^\circ\text{C}$ . No entanto, é de salientar que a nossa atribuição é muito mais completa que a realizada nas publicações referidas, já que são apresentadas as frequências experimentais no estado cristalino (à temperatura ambiente) e no estado líquido ( $85^\circ\text{C}$ ) da molécula.



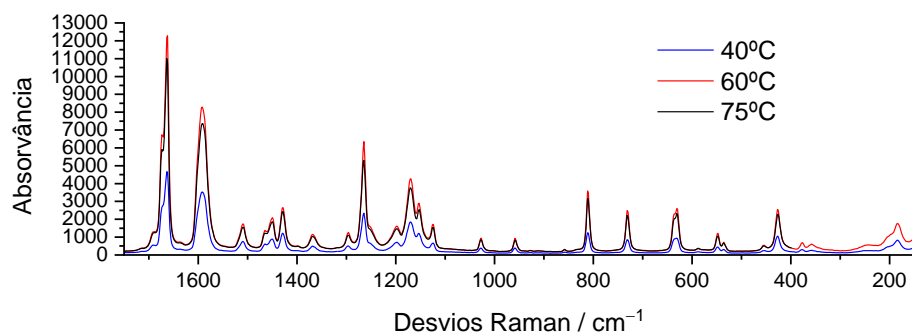
**Figura 3.12** - Espectro experimental de Raman da vanilina registado a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , e espectro teórico calculado ao nível DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p) do conformero mais estável (I) da vanilina.

**Tabela 3.10** – Atribuição das frequências no espectro de Raman experimental e calculadas (DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p)) do cristal e do polimorfo I da vanilina.

Descrição aproximada <sup>a)</sup>	Calculado		Experimental			
	$\nu$ <sup>b)</sup>	$I_{\text{Raman}}$ <sup>c)</sup>	25 °C (Cristal)	85 °C (Líquido)	25°C <sup>38</sup>	29.85°C <sup>37</sup>
$\nu(\text{OH})$	3665.9	94.1	n.obs.	n.obs.		
$\nu(\text{CH}_7)$	3126.8	51.2	3189.0	3179.0		
$\nu(\text{CH})_s$	3118.3	148.3	3189.0	3179.0		
$\nu(\text{CH})_a$	3091.0	66.5	3189.0	3179.0	3093	
$\nu_a(\text{CH}_3)'$	3065.5	111.8	3070.0	3071.0		3077
$\nu_a(\text{CH}_3)''$	3007.0	43.6	3033.0	3013.0	3037	3030
$\nu_s(\text{CH}_3)$	2944.1	144.4	2949.5	2946.0	2969	
$\nu(\text{CH}_{12})$	2818.3	174.8	2849.0/2867.0	2842.0	2859	2850
$\nu(\text{C=O})$	1706.9	171.3	1694.0/1665.0	1671.0	1684	1668
$\nu_1(\text{CC})_s$	1596.3	24.6	1591.0	1592.0	1602	
$\nu_2(\text{CC})_s$	1592.6	173.0	1591.0	1592.0		1593
$\nu_4(\text{CC})_a$	1500.5	4.0	1512.0	1514.0	1509	1512
rock (CH <sub>3</sub> )'	1466.4	3.9	1467.0	n.obs.		
rock (CH <sub>3</sub> )''	1453.6	12.1	1452.0	1454.0	1442	1455
$\delta_s(\text{CH}_3)$	1449.8	12.6	1452.0	1454.0	1442	1455
$\nu_5(\text{CC})_a$ $\delta_s(\text{CH}_3)$	1428.3	12.8	1431.0	1433.0		
$\delta(\text{OCH})$ $\nu_5(\text{CC})_a$	1394.2	9.8	n.obs.	n.obs.		
$\delta_3(\text{CH})$	1368.8	7.5	1370.0	1377.0	1375	1369
$\nu_6(\text{CC})_a$	1282.1	3.7	1298.0	n.obs.		1295
$\delta_1(\text{CH})$	1264.7	29.0	1267.0	1270.0		1267
$\delta_1(\text{anel})_{as}$	1239.2	9.7	1242.0	n.obs.		
$\delta_{as}(\text{CH}_3)'$	1194.1	6.7	1201.0	1213.0		1202
$\delta(\text{COH})$	1173.1	23.8	1172.0/1156.0	1177.0/1152.5	1176	
$\delta_{as}(\text{CH}_3)''$	1140.8	2.3	1129.0	1124.0	1031	
$\nu(\text{C-C})$	1140.5	4.3	1129.0	1124.0	1031	
$\delta_2(\text{CH})$	1112.0	1.1	n.obs.	n.obs.		
$\nu(\text{O-CH}_3)$	1026.2	4.8	1030.0	1028.5		
$\gamma(\text{C=O})$	994.4	2.5	1000.0	n.obs.		
$\nu(\text{C-O}_{13})$	942.9	6.3	961.0	954.0		960
$\gamma_1(\text{CH})_s$	924.4	0.2	930.0	928.5		
$\gamma_2(\text{CH})_7$	871.0	0.3	860.0	n.obs.		
$\gamma_1(\text{CH})_{as}$	808.8	0.4	814.0	809.0/793.0/779.0	813	814
$\nu(\text{C-OH})$	802.0	16.7	814.0	809.0/793.0/779.0		
$\nu_3(\text{CC})_s$	722.5	10.9	733.0	729.0	734	736
$\tau_1(\text{anel})$	704.6	0.2	n.obs.	n.obs.		
$\delta(\text{CC=O})$	618.5	6.9	633.0	629.0	633	636
$\gamma(\text{C-O-CH}_3)$	572.5	0.1	588.5	n.obs.		585
$\delta(\text{CO}_{13})_{\text{metoxi}}$	534.5	2.8	538.0	548.0		543
$\delta_2(\text{anel})_{as}$	531.3	2.8	538.0	548.0	538	
$\tau(\text{CO})\text{OH}$	476.3	1.2	n.obs.	483.5		
$\tau_2(\text{anel})$	446.7	0.4	456.5	454.5		
$\delta_3(\text{anel})_{as}$	404.8	9.3	430.0	414.5	404	429
$\gamma(\text{CO})\text{OH}$ $\gamma(\text{C-})$	367.0	0.7	380.0	373.0		
$\delta(\text{CO}_{18})_{\text{OH}}$	329.4	2.0	322.5	345.0	356	
$\gamma(\text{C-C})_{\text{ald}}$	241.3	0.4	n.obs.	231.0/224.0		
$\delta(\text{C-O-CH}_3)$	239.6	0.5	n.obs.	231.0/224.0		
$\tau(\text{CC})_{\text{ald}}$	196.9	1.4	187.0	165.0	194	
$\tau(\text{O-CH}_3)$	178.9	1.8	187.0	165.0		
$\delta(\text{CC})_{\text{ald}}$	149.6	1.8	n.obs.	n.obs.		
$\tau_3(\text{anel})$	99.4	0.3	n.obs.	n.obs.	108	
$\tau(\text{C-O-CH}_3)$	75.1	1.3	69.0	59.0/70.0/82.0		

a) Atribuições correspondentes à descrição aproximada das vibrações escolhidas como as principais coordenadas a contribuir para a vibração, baseados no DEP obtido para o monômero isolado. b) as frequências teóricas ( $\nu$ ), expressas em  $\text{cm}^{-1}$ , foram escaladas por meio de um fator multiplicativo de 0.975 c) as atividades de raman estão expressas em  $\text{á.a.m.u.}^{-1}$ ; n.obs., não observado. Ver figura 3.1. com a numeração dos átomos.

Na Figura 3.13 apresenta-se a evolução dos espectros de Raman com a temperatura, de uma amostra do polimorfo I da Vanilina.



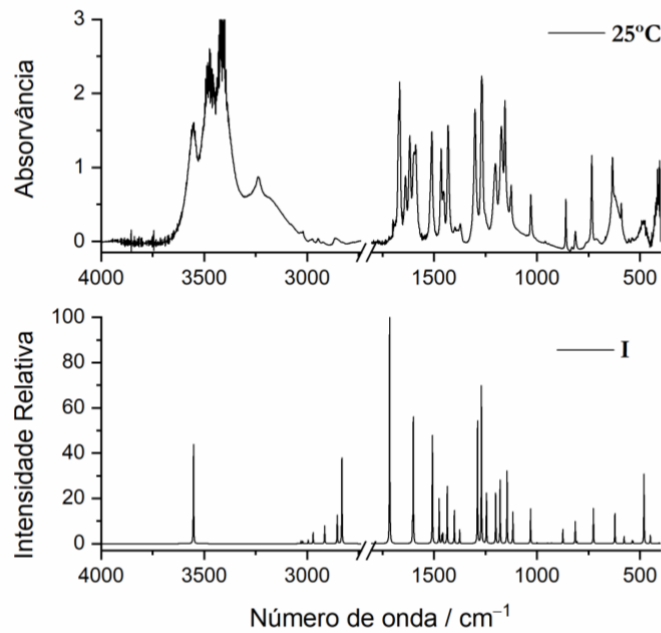
**Figura 3.13** - Espectros experimentais de Raman (região espectral seleccionada) da vanilina registados a diferentes temperaturas: 40, 60 e 75 °C.

Para os estudos espectroscópicos de variação de temperatura por espectroscopia de infravermelho acima da temperatura ambiente (25–85°C), utilizou-se a técnica *standard* de diluição do composto em pastilhas de KBr. A pastilha foi posteriormente colocada numa célula de variação de temperatura (Mettler-Toledo FP84HT), com uma unidade de controlo FP90. O espectro de IV da vanilina à temperatura ambiente (polimorfo I) apresenta-se na Figura 3.14, onde se pode comparar com o espectro calculado para o confórmero I do composto. As atribuições das bandas do polimorfo I da vanilina, identificadas por espectroscopia de infravermelho à temperatura ambiente, são comparadas com as das observadas para a molécula isolada em matrizes de árgon e N<sub>2</sub> (a 14 K e 15 K, respetivamente) na Tabela 3.10.

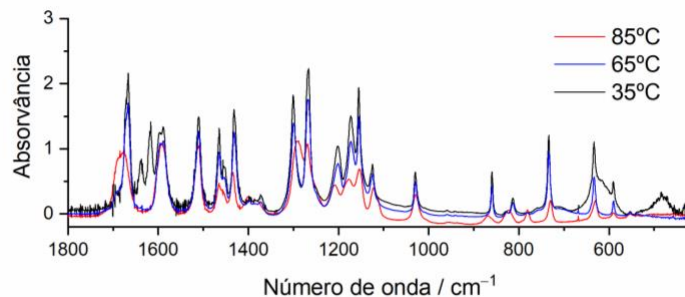
Como se pode observar nesta tabela, o espectro da vanilina no estado sólido é bastante similar com o do composto isolado em matrizes, o que significa que as interações intermoleculares presentes no cristal não afetam substancialmente grande parte das vibrações moleculares, isto é, perturbam o potencial intramolecular apenas associado com os fragmentos da molécula que participam diretamente nessas interações, em particular o grupo OH (mas mesmo neste caso, o facto de para a molécula isolada o grupo estar envolvido numa ligação de hidrogénio intramolecular torna os ambientes químicos para a molécula isolada e no cristal menos distintos). O espectro de IV da vanilina fundida e os espectros obtidos a diferentes temperaturas são apresentados na Figura 3.15 e as atribuições para o líquido estão listadas também na Tabela 3.11. Tal como seria de esperar, o espectro do líquido apresenta bandas comparativamente mais largas que o do cristal, mas o perfil geral dos espectros é semelhante.

Note-se que o espectro de infravermelho do cristal da vanilina é bastante diferente do espectro do líquido, observando-se em alguns casos desvios de frequências relevantes, ao mesmo tempo que

se observa um alargamento considerável das bandas no líquido e uma redução de intensidade. Um exemplo claro destas alterações é o que observa para a banda atribuída ao modo vibracional  $\nu$  (C=O). Com o aumento da temperatura há um desvio do máximo da banda correspondente à elongação do grupo carbonilo para maiores números de onda e uma diminuição da intensidade da banda, o que pode ser atribuído à formação de ligações intermoleculares de hidrogénio comparativamente mais fracas no líquido.



**Figura 3.14** - Espectro experimental de infravermelho (região 500-4000  $\text{cm}^{-1}$ ) da vanilina registado à temperatura ambiente, a 25 °C e espectro teórico calculado ao nível DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p) do conformero mais estável (**I**) da vanilina (em baixo).



**Figura 3.15** - Espectros experimentais de infravermelho da vanilina registado a várias temperaturas: 35, 65 e 85°C.



**Tabela 3.11** - Frequências de infravermelho experimentais (matrizes de árgon e N<sub>2</sub>), e do polimorfo I do composto (em pastilha de KBr, T = 25 °C), com a respetiva atribuição das vibrações.

Descrição aproximada	Calculado	Árgon	N <sub>2</sub>	Cristal (25 °C)	Líquido (85°C)
	Conf. I	Conf. I	Conf. I	Polimorfo I	
	$\nu$	$\nu^b$	$\nu^b$	$\nu^b$	
$\nu(\text{OH})$	3551.9	3558.0	3554.0	3554.0	n.obs.
$\nu(\text{CH}_7)$	3029.7	3017.0	3036.0	3019.0	n.obs.
$\nu(\text{CH})_s$	3021.4	3009.0	3029.0	n.obs.	n.obs.
$\nu(\text{CH})_a$	2994.6	2982.0	2977.0	2975.0	n.obs.
$\nu_s(\text{CH}_3)'$	2970.7	2954.0	2955.0	2946.5	n.obs.
		2951.0	2951.0		
$\nu_s(\text{CH}_3)''$	2914.7	2931.0	2932.0	2922.5	n.obs.
		2917.0	2921.0		
$\nu_s(\text{CH}_3)$	2853.5	2864.0	2863.5	2864.0	n.obs.
		2857.0	n.obs.		
		2852.0	2855.5		
		2845.0	2844.0		
$\nu(\text{CH}_{12})$	2831.2	2803.0	2804.0	2823.5	n.obs.
		2798.0	n.obs.		
		2796.5	n.obs.		
$\nu(\text{C=O})$	1715.5	1707.0	1706.0	1667.0	1684.0
		1701.0	1698.0	1671.0	
$\nu_1(\text{CC})_s$	1604.6	1608.0	n.obs.	1597.0	
$\nu_2(\text{CC})_s$	1600.7	1605.0	1604.0	1589.0	1593.0
$\nu_4(\text{CC})_a$	1507.7	1511.5	1514.5	1510.0	1511.0
rock(CH <sub>3</sub> )'	1474.9	1470.0	1472.0	1465.0	
rock(CH <sub>3</sub> )''	1461.7	1463.0	n.obs.	1457.0	1465.0
$\nu_5(\text{CC})_a$	1435.9	1457.0	1458.0	1452.0	1434.0
		1440.0	1440.0	1432.0	
		1438.0			
$\delta(\text{OCH})$	1401.3	1406.0	1405.5	1397.0	1400.0
		1402.0			
$\delta_3(\text{CH})_s$	1375.3	1379.0	n.obs.	1372.0	n.obs.
$\nu_6(\text{CC})_a$	1288.6	1290.5	1295.0	1301.0	n.obs.
		1289.0			
$\delta_1(\text{CH})$	1269.6	1269.0	1273.0	1269.0	1288.0
		1267.0	1272.0	1268.0	1270.0
				1266.0	
$\delta_1(\text{anel})_{as}$	1245.2	1249.0	1253.0	1251.0	n.obs.
		1245.0			
$\delta_{as}(\text{CH}_3)'$	1200.3	1211.0	1208.0	1202.0	1209.0
$\delta(\text{COH})_s$	1178.8	1177.0	1180.0	1173.0	1177.0
		1175.0			1154.0
$\delta_{as}(\text{CH}_3)''$	1146.9	n.obs.	n.obs.	n.obs.	n.obs.
$\nu(\text{C-C})$	1145.2	1154.0	1155.0	1155.0	n.obs.
		1150.0	1152.5		
		1149.0			
$\delta_2(\text{CH})$	1117.0	1124.0	1123.0	1129.0	1122.0
		1121.0		1125.0	
$\nu(\text{O-CH}_3)$	1031.0	1042.0	1037.0	1030.0	1029.0
$\gamma(\text{C=O})$	999.4	1025.0	1028.0	1009.0	n.obs.
$\nu(\text{C-O}_{13})_s$	947.7	956.0	954.5	959.0	n.obs.
$\gamma_1(\text{CH})_s$	929.1	937.0	939.5	942.5	n.obs.
		934.0			
		930.0			
$\gamma_2(\text{CH})_7$	874.2	875.0	878.5	860.0	868.0
		872.0	876.0		n.obs.
		869.0			
$\gamma_1(\text{CH})_{as}$	814.2	819.0	825.5	813.0	823.0
		822.5	824.0	829.0	n.obs.
			820.5		
$\nu(\text{C-OH})$	805.7	808.0	810.0	n.obs.	n.obs.
$\nu_3(\text{CC})_s$	726.2	734.0	733.0	734.0	730.0
		730.0	732.0		
$\tau_1(\text{anel})$	720.9	n.obs.	n.obs.	n.obs.	n.obs.
$\delta(\text{CC=O})_s$	621.6	627.0	627.0	633.5	630.0
$\gamma(\text{C-O-CH}_3)$	577.0	590.0	590.5	591.0	589.5
$\delta(\text{CO}_{13})_{\text{metoxilo}}$	533.0	542.0	545.0	554.0	n.obs.
$\delta_2(\text{anel})_{as}$	533.7	538.0	538.0	537.0	n.obs.
$\tau(\text{CO})\text{OH}$	480.4	472.0	n.i.	n.obs.	n.obs.

a) Atribuições correspondentes à descrição aproximada das vibrações escolhidas como as principais coordenadas a contribuir para a vibração, baseados no DEP obtido para o monómero isolado. b) as frequências teóricas ( $\nu$ ), expressas em cm<sup>-1</sup>, foram escaladas por meio de um fator multiplicativo de 0.975; n.obs., não observado; n.i., não investigado. Ver Figura 3.1. Com a numeração dos átomos.

# **Capítulo 4**

## **Guaiacol:**

### **Resultados e Discussão**



---

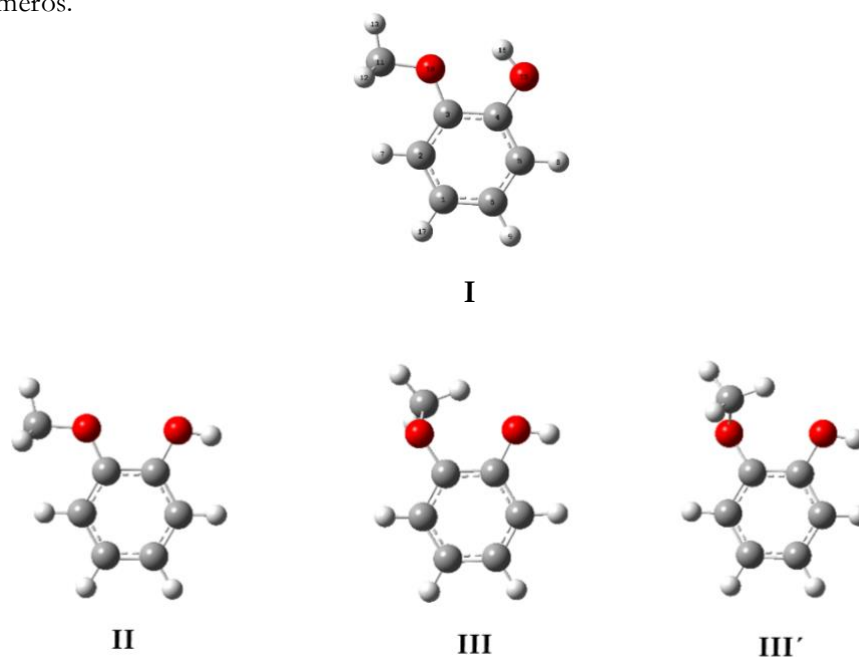
## Capítulo 4

### Guaiacol: Resultados e Discussão

#### 4.1 Análise Conformacional e Vibracional do Guaiacol

##### 4.1.1 Confórmeros e Energias

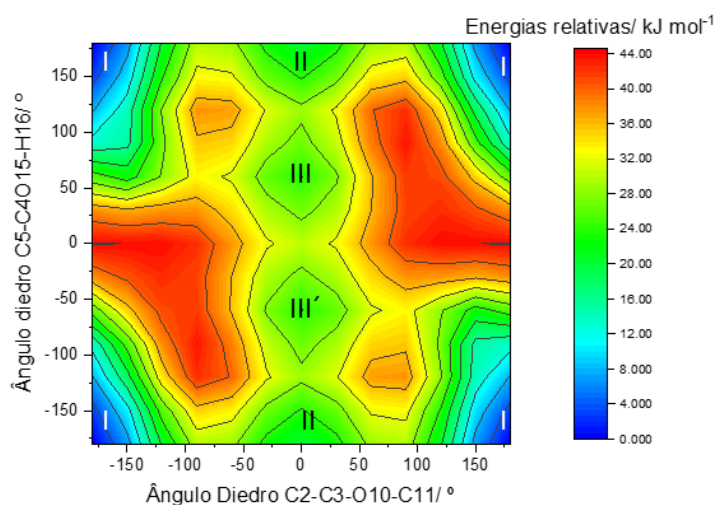
A molécula do guaiacol possui dois graus de liberdade: (i) rotação em torno da ligação C–O do grupo hidroxilo e (ii) rotação em torno da ligação C–O do grupo metoxilo, para além das 3 configurações indiscerníveis associadas à rotação interna do grupo metilo metoxílico. De modo a caracterizar a molécula estruturalmente, foi feita uma investigação sistemática da superfície de energia potencial ao nível DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p), onde os dois graus de liberdade conformacional internos foram tidos em consideração. A Figura 4.1 apresenta os confórmeros da molécula de guaiacol calculados ao nível DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p), sendo que **III** e **III'** representam duas formas equivalentes-por-simetria, enquanto a Tabela 4.1 apresenta as energias relativas dos confórmeros e as suas populações esperadas para o composto em fase gasosa à temperatura ambiente, tendo em conta as energias relativas e graus de degenerescência dos confórmeros.



**Figura 4.1** - Estruturas otimizadas dos confórmeros mais estáveis do guaiacol, calculadas ao nível B3LYP/6-311++G(d,p), com a numeração dos átomos adotada. As cores identificam diferentes átomos: Carbono – cinzento, Oxigénio – vermelho e Hidrogénio – branco.

Os conformémeros **I** e **II** apresentam um esqueleto molecular planar (grupo pontual de simetria  $C_s$ ), enquanto o conformémero **III** apresenta o grupo metoxilo fora do plano do anel e pertence ao grupo pontual de simetria  $C_1$ .

O conformémero **I** é a forma mais estável, devido à ligação de hidrogénio intramolecular  $\text{OH}\cdots\text{O}(\text{CH}_3)$  (2.099 Å) formada entre o grupo hidroxilo e o oxigénio do grupo metoxilo, formando um *pseudo*-anel de cinco membros (H-O-C-C-O). Nesta estrutura, o grupo metoxilo apresenta uma orientação *cis* (ângulo diedro C2-C3-C10-C11(H<sub>3</sub>) igual a 0°) e o grupo hidroxilo uma orientação *trans* (ângulo diedro C5-C4-O15-H16 igual a 180°). A Figura 4.2 apresenta o mapa de energia potencial em função destes dois ângulos diedros.



**Figura 4.2** - Mapa topográfico da variação de energia relativa ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) em função dos ângulos diedros C5-C4-O15-H16 E C2-C3-O10-C11. Os ângulos diedros foram alterados com incrementos de 30°. A barra de cores representa a escala das energias relativas. A energia eletrónica do conformémero **I** foi escolhida como zero relativo. As linhas isoenergéticas estão traçadas com um intervalo de 4  $\text{kJ mol}^{-1}$ .

**Tabela 4.1** - Energias relativas eletrónicas ( $\Delta E/\text{kJ mol}^{-1}$ ) e de Gibbs ( $\Delta G/\text{kJ mol}^{-1}$ ) calculadas a nível B3LYP/6-311++G(d,p) e B3LYP/6-311++G(2d,2p) para os diferentes conformémeros da guaiacol e respetivas populações (pop., %) de Boltzmann em fase gasosa a 298.15 K. As energias relativas de Gibbs ( $\Delta G$ ) incluem os termos da energia eletrónica ( $\Delta E$ ) e vibracional e contribuição entrópica.

		<b>I</b>	<b>II</b>	<b>III/III'</b>
6-311++G(d,p)	$\Delta E$	0.0	18.4	21.9
	$\Delta G$	0.0	18.1	21.1
	pop.	99.9	0.06	0.01
6-311++G(2d,2p)	$\Delta E$	0.0	16.8	21.1
	$\Delta G$	0.0	16.7	19.9
	pop.	99.8	0.1	0.02

As barreiras de energia para interconversão conformacional entre os vários conformémeros do guaiacol também foram avaliadas e calculadas ao nível B3LYP/6-311++G(d,p) e B3LYP/6-

311++G(2d,2p). Para a interconversão entre os conforméromos **I** e **II** a barreira foi estimada em cerca de 27.4 kJ mol<sup>-1</sup> (~9.0 kJ mol<sup>-1</sup> no sentido contrário; valores corrigidos pela energia do ponto zero). Por outro lado, a barreira de energia entre os conforméromos **II** e o par **III/III'** é 7.8 kJ mol<sup>-1</sup> (4.3 kJ mol<sup>-1</sup> no sentido inverso).

**Tabela 4.2** – Parâmetros estruturais (comprimentos de ligação e ângulos de ligação) calculados e obtidos experimentalmente para o conforméromo I do Guaiacol.

	Conf. I		
	6-311++G (d,p)	6-311++G(2d,2p)	DE <sup>77</sup>
<b>Comprimentos de ligação/ Å</b>			
C1-C2	1.399	1.397	1.402
C1-C6	1.390	1.387	1.391
C1-H17	1.083	1.081	
C2-C3	1.390	1.388	1.392
C2-H7	1.082	1.079	
C3-C4	1.407	1.405	1.411
C3-O10	1.375	1.374	1.378
C4-C5	1.388	1.385	1.390
C4-O15	1.363	1.364	1.368
C5-C6	1.397	1.394	1.399
C5-H8	1.083	1.081	
C6-H9	1.084	1.081	
O10-C11	1.422	1.422	1.424
C11-H12	1.095	1.092	
C11-H13	1.089	1.086	
C11-H14	1.095	1.092	
O15-H16	0.967	0.965	1.001
<b>Ângulos/ °</b>			
C2-C1-C6	120.2	120.2	119.7
C2-C1-H17	119.4	119.4	
C6-C1-H17	120.4	120.4	
C1-C2-C3	119.6	119.7	120.4
C1-C2-H7	119.8	119.8	
C3-C2-H7	120.6	120.5	
C2-C3-C4	120.2	120.1	119.6
C2-C3-O10	126.0	125.9	
C4-C3-O10	113.8	114.1	113.8
C3-C4-C5	119.8	119.9	119.9
C3-C4-O15	120.2	120.3	120.0
C5-C4-O15	120.0	119.8	
C4-C5-C6	120.0	120.0	120.2
C4-C5-H8	118.6	118.6	
C6-C5-H8	121.5	121.4	
C1-C6-C5	120.2	120.2	120.3
C1-C6-H9	120.2	120.2	
C5-C6-H9	119.5	119.6	
C3-O10-C11	118.6	118.2	118.2
O10-C11-H12	111.1	111.1	111.3
O10-C11-H13	106.0	106.1	106.2
O10-C11-H14	111.1	111.1	111.3
H12-C11-H13	109.5	109.5	
H12-C11-H14	109.6	109.6	
H13-C11-H14	109.6	109.5	
C4-O15-H16	107.8	107.9	107.6
<b>Ângulos diedros/°</b>			
C4-C3-O10-C11	180.0	180.0	180.0
C3-C4-O15-H16	0.0	0.0	0.0
C3-O10-C11-H12	61.1	61.1	61.1

Os parâmetros geométricos (comprimentos, ângulos de ligação e ângulos diedros) que caracterizam a geometria otimizada do guaiacol ao nível DFT(B3LYP) com as bases 6-311++G(d,p) e 6-311++G(2d,2p) são apresentados na Tabela 4.2, juntamente com os parâmetros estruturais experimentais obtidos para o composto em fase gasosa por difração de elétrons (DE)<sup>77</sup>. Os resultados obtidos experimentalmente por DE<sup>77</sup> apresentam uma excelente concordância com os valores calculados no presente estudo.

Comparando os valores das ligações C–C do anel aromático, que variam entre 1.388–1.407 Å (6-311++G(d,p)) e 1.385–1.405 Å (6-311++G(2d,2p)), observa-se que o valor mais elevado corresponde à ligação C3–C4, onde os átomos de carbono se ligam aos átomos de oxigénio dos grupos metoxilo e hidroxilo. Esta tendência foi também observada para a vanilina, conforme salientado no Capítulo 3, e as razões para tal são as mesmas.

#### 4.1.2. Caracterização Vibracional da Molécula Isolado de Guaiacol

A molécula do guaiacol possui 45 vibrações fundamentais, todas ativas em infravermelho. A lista de coordenadas internas de simetria usadas na análise vibracional é dada na Tabela 4.3. As frequências de vibração e as intensidades das bandas no infravermelho calculadas (DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p)), e a distribuição de energia potencial (DEP) resultante da análise das coordenadas normais realizada para o conformero mais estável (**I**) são fornecidas na Tabela 4.4.

A Figura 4.3 apresenta os espectros do guaiacol isolado em matrizes de argon (10 K) e de nitrogénio (15 K) em comparação com o espectro calculado teoricamente ao nível DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p). A atribuição das bandas é bastante simplificada dada a excelente concordância verificada entre os espectros experimentais e os espectros calculados.

Na Tabela 4.5 são apresentadas as frequências de vibração e as intensidades das bandas no infravermelho calculadas (DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p)), e a distribuição de energia potencial resultante da análise de coordenadas normais realizada para a conformação correspondente ao conformero **I**.

Como discutido em detalhe na secção anterior, de acordo com os cálculos teóricos, dado que a energia que separa o conformero **II** do conformero **I** é de 18.4 kJ mol<sup>-1</sup> (incluindo as correções do ponto zero), apenas é expectável observar experimentalmente a espécie **I** nas matrizes. As bandas mais intensas observam-se a 3576.0/3573.5, 1507.0, 1263.0, 1229.0 cm<sup>-1</sup>, 744.0/742.0/741.0/740.0 cm<sup>-1</sup> (multiplete) e a 427.5 cm<sup>-1</sup> em argon, e a 3574.0/3569.0, 1507.0, 1263.0, 1229.0/1227.0, 743.0/742.0/746.0 cm<sup>-1</sup> em N<sub>2</sub>, e são atribuídas aos modos vibracionais de alongação do grupo hidroxilo ( $\nu(\text{OH})$ ), à deformação angular no plano do átomo de hidrogénio da ligação CH do grupo fenilo ( $\delta_1(\text{CH})$ ), às alongações da ligação C–O dos grupos hidroxilo e metoxilo ( $\nu(\text{C-OH})$  e  $\nu(\text{C-O}_{10})$ ), à deformação angular fora do plano do átomo de hidrogénio da ligação CH do grupo fenilo ( $\gamma_2(\text{CH})_{17}$ ) e à torção da ligação C–O do grupo hidroxilo ( $\tau(\text{CO})_{\text{OH}}$ ).

**Tabela 4.3** - Definição das coordenadas internas de simetria utilizadas na análise de coordenadas normais do confórmero **I** do Guaiacol.

Coordenada	Definição	Descrição
S1	$r_{15,16}$	$\nu(\text{OH})$
S2	$r_{2,7}$	$\nu(\text{CH}_7)$
S3	$(2^{-1/2})(r_{5,8} + r_{6,9})$	$\nu(\text{CH})_s$
S4	$(2^{-1/2})(r_{5,8} - r_{6,9})$	$\nu(\text{CH})_a$
S5	$(3^{-1/2})(r_{11,12} - r_{11,13} + r_{11,14})$	$\nu_s(\text{CH}_3)$
S6	$(4^{-1/2})(r_{11,12} - 2r_{11,13} + r_{11,14})$	$\nu_a(\text{CH}_3)'$
S7	$(2^{-1/2})(r_{11,12} - r_{11,14})$	$\nu_a(\text{CH}_3)''$
S8	$r_{3,10}$	$\nu(\text{C-O}_{10})$
S9	$r_{10,11}$	$\nu(\text{O-CH}_3)$
S10	$r_{4,15}$	$\nu(\text{C-OH})$
S11	$r_{1,17}$	$\nu(\text{C-H})$
S12	$(2^{-1/2})(r_{1,2} + r_{4,5})$	$\nu_1(\text{CC})_s$
S13	$(2^{-1/2})(r_{2,3} + r_{5,6})$	$\nu_2(\text{CC})_s$
S14	$(2^{-1/2})(r_{1,6} + r_{3,4})$	$\nu_3(\text{CC})_s$
S15	$(2^{-1/2})(r_{1,2} - r_{4,5})$	$\nu_4(\text{CC})_a$
S16	$(2^{-1/2})(r_{2,3} - r_{5,6})$	$\nu_5(\text{CC})_a$
S17	$(2^{-1/2})(r_{1,6} - r_{3,4})$	$\nu_6(\text{CC})_a$
S18	$(6^{-1/2})(\beta_{12,14,11} + \beta_{13,12,11} + \beta_{13,14,11} - \beta_{10,12,11} - \beta_{10,14,11} - \beta_{10,13,11})$	$\delta_s(\text{CH}_3)$
S19	$(4^{-1/2})(2\beta_{10,13,11} - \beta_{10,12,11} - \beta_{10,14,11})$	$\delta_{as}(\text{CH}_3)'$
S20	$(2^{-1/2})(\beta_{10,12,11} - \beta_{10,14,11})$	$\delta_{as}(\text{CH}_3)''$
S21	$(2^{-1/2})(\beta_{13,12,11} - \beta_{13,14,11})$	rock $(\text{CH}_3)''$
S22	$(4^{-1/2})(2\beta_{12,14,11} - \beta_{13,14,11} - \beta_{13,12,11})$	rock $(\text{CH}_3)'$
S23	$\beta_{3,11,10}$	$\delta(\text{C-O-CH}_3)$
S24	$\beta_{4,16,15}$	$\delta(\text{COH})$
S25	$(2^{-1/2})(\beta_{1,7,2} - \beta_{3,7,2})$	$\delta_1(\text{CH})$
S26	$(4^{-1/2})(\beta_{1,9,6} - \beta_{5,9,6} + \beta_{4,8,5} - \beta_{6,8,5})$	$\delta_2(\text{CH})$
S27	$(4^{-1/2})(\beta_{1,9,6} - \beta_{5,9,6} - \beta_{4,8,5} + \beta_{6,8,5})$	$\delta_3(\text{CH})$
S28	$(2^{-1/2})(\beta_{6,17,1} - \beta_{2,17,1})$	$\delta_4(\text{CH})$
S29	$(4^{-1/2})(\beta_{5,15,4} - \beta_{3,15,4} + \beta_{4,10,3} - \beta_{2,10,3})$	$\delta(\text{CO}_{15})\text{OH}$
S30	$(2^{-1/2})(\beta_{4,10,3} - \beta_{2,10,3})$	$\delta(\text{CO}_{10})\text{Metoxilo}$
S31	$(6^{-1/2})(\beta_{1,3,2} - \beta_{2,4,3} + \beta_{3,5,4} - \beta_{4,6,5} + \beta_{5,1,6} - \beta_{6,2,1})$	$\delta_1(\text{anel})_{as}$
S32	$(4^{-1/2})(\beta_{1,3,2} - \beta_{2,4,3} - \beta_{4,6,5} - \beta_{5,1,6})$	$\delta_2(\text{anel})_{as}$
S33	$(8^{-1/2})(-\beta_{1,3,2} - \beta_{2,4,3} + 2\beta_{3,5,4} - \beta_{4,6,5} - \beta_{5,1,6} + 2\beta_{6,2,1})$	$\delta_3(\text{anel})_{as}$
S34	$(2^{-1/2})(\gamma_{8,4,5,6} - \gamma_{9,5,6,1})$	$\gamma_1(\text{CH})_{as}$
S35	$(2^{-1/2})(\gamma_{8,4,5,6} + \gamma_{9,5,6,1})$	$\gamma_1(\text{CH})_s$
S36	$\gamma_{7,1,2,3}$	$\gamma_2(\text{CH})_7$
S37	$\gamma_{10,2,3,4}$	$\gamma(\text{C-O-CH}_3)$
S38	$\gamma_{17,6,1,2}$	$\gamma_3(\text{CH})_{17}$
S39	$\gamma_{15,3,4,5}$	$\gamma\text{OH}$
S40	$(2^{-1/2})(\tau_{16,15,4,5} + \tau_{16,15,4,3})$	$\tau(\text{COH})$
S41	$(3^{-1/2})(\tau_{3,10,11,12} + \tau_{3,10,11,14} + \tau_{3,10,11,13})$	$\tau(\text{O-CH}_3)$
S42	$(6^{-1/2})(\tau_{1,2,3,4} - \tau_{2,3,4,5} + \tau_{3,4,5,6} - \tau_{4,5,6,1} + \tau_{5,6,1,2} - \tau_{6,1,2,3})$	$\tau_1(\text{anel})$
S43	$(8^{-1/2})(2\tau_{1,2,3,4} - \tau_{2,3,4,5} - \tau_{3,4,5,6} + 2\tau_{4,5,6,1} - \tau_{5,6,1,2} - \tau_{6,1,2,3})$	$\tau_2(\text{anel})$
S44	$(4^{-1/2})(\tau_{2,3,4,5} + \tau_{3,4,5,6} + \tau_{5,6,1,2} - \tau_{6,1,2,3})$	$\tau_3(\text{anel})$
S45	$(2^{-1/2})(\tau_{2,3,10,11} + \tau_{4,3,10,11})$	$\tau(\text{C-O-CH}_3)$

<sup>a</sup> Ver Figura 4.1. para a numeração dos átomos. <sup>b</sup>  $r_{ij}$  representa a distância entre os átomos  $A_i$  e  $A_j$ ;  $\beta_{i,j,k}$  representa o ângulo entre os vetores  $A_kA_i$  e  $A_kA_j$ ;  $\tau_{i,j,k,l}$  representa o ângulo diedro entre o plano definido pelos átomos  $A_i, A_j, A_k$  e o plano definido pelos átomos  $A_j, A_k, A_l$ ;  $\gamma_{i,j,k,l}$  representa o ângulo entre o vetor  $A_kA_i$  e o plano definido pelos átomos  $A_j, A_k, A_l$ . <sup>c</sup>  $\nu$ - alongação;  $\delta$ - *bending* (deformação no plano);  $\gamma$ -*rocking* (deformação para fora do plano);  $\tau$ - torsão; s, simétrico; as, antissimétrico, Ald – Aldeído.

Analisando mais detalhadamente o espectro de infravermelho do guaiacol isolado nas matrizes de árgon e nitrogênio é de realçar a estrutura em multipletos e a largura apreciável da maior parte das suas bandas. Vários exemplos podem ser referidos, onde estão previstas teoricamente bandas únicas mas onde se observam experimentalmente sinais desdobrados, tais como os multipletos a 1448.0/1447.0/1445.0/1444.0, 1372.0/1366.0/1364.0/1362.5, 1050.0/1047.0/1045.0 e

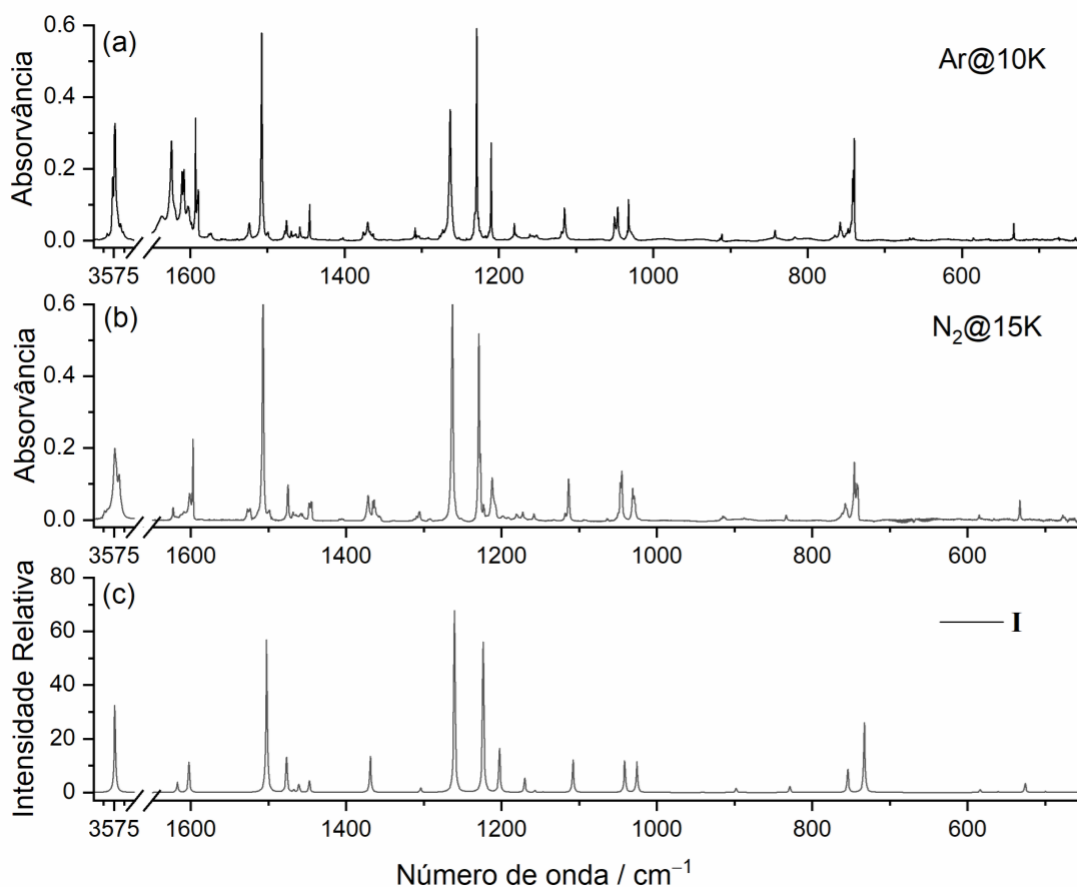


746.0/743.0/741.0  $\text{cm}^{-1}$  em  $\text{N}_2$ , previstas a 1447.4, 1368.9, 1041.4 ou 732.8  $\text{cm}^{-1}$  (correspondentes aos modos vibracionais  $\delta_s(\text{CH}_3)$ ,  $\nu_6(\text{CC})_a$ ,  $\delta_3(\text{CH})$  ou  $\gamma_2(\text{CH})_{17}$ ).

**Tabela 4.4** - Frequências, intensidades de absorção no infravermelho e distribuição de energia potencial (DEP) calculadas para o conformero mais estável (**I**) do guaiacol ao nível DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p).

Descrição Aproximada	$\nu^b$	$I_{iv}^c$	DEP $^d$ (%)
$\nu(\text{OH})$	3570.1	103.5	$\nu(\text{OH})$ (100)
$\nu(\text{CH}_7)$	3025.6	4.7	$\nu(\text{CH}_7)$ (67), $\nu(\text{C-H})$ (20), $\nu(\text{CH})_s$ (12)
$\nu(\text{CH})_s$	3018.3	12.6	$\nu(\text{CH})_s$ (78), $\nu(\text{CH}_7)$ (18)
$\nu(\text{CH})_a$	3008.7	13.3	$\nu(\text{CH})_a$ (49), $\nu(\text{C-H})$ (39), $\nu(\text{CH}_7)$ (11)
$\nu(\text{C-H})$	2996.4	0.6	$\nu(\text{CH})_a$ (48), $\nu(\text{C-H})$ (40)
$\nu_a(\text{CH}_3)'$	2963.2	18.9	$\nu_a(\text{CH}_3)'$ (91)
$\nu_a(\text{CH}_3)''$	2901.9	33.5	$\nu_a(\text{CH}_3)''$ (100)
$\nu_s(\text{CH}_3)$	2844.6	51.5	$\nu_s(\text{CH}_3)$ (91)
$\nu_1(\text{CC})_s$	1617.3	12.5	$\nu_1(\text{CC})_s$ (43), $\nu_3(\text{CC})_s$ (22)
$\nu_2(\text{CC})_s$	1602.5	35.3	$\nu_2(\text{CC})_s$ (42), $\nu_3(\text{CC})_s$ (25)
$\delta_1(\text{CH})$	1502.5	178.8	$\delta_1(\text{CH})$ (19), $\nu_6(\text{CC})_a$ (17), $\delta_3(\text{CH})$ (16), $\nu_4(\text{CC})_a$ (11)
rock $(\text{CH}_3)'$	1476.7	42.9	rock $(\text{CH}_3)'$ (75)
$\delta_4(\text{CH})$	1467.2	2.9	$\delta_4(\text{CH})$ (22), $\nu_4(\text{CC})_a$ (18), $\nu_5(\text{CC})_a$ (13), rock $(\text{CH}_3)'$ (13)
rock $(\text{CH}_3)''$	1460.8	9.6	rock $(\text{CH}_3)''$ (94)
$\delta_s(\text{CH}_3)$	1447.4	14.0	$\delta_s(\text{CH}_3)$ (89)
$\delta_3(\text{CH})$	1368.9	43.2	$\delta(\text{COH})$ (28), $\delta_3(\text{CH})$ (18), $\nu_6(\text{CC})_a$ (16), $\nu_5(\text{CC})_a$ (13)
$\nu_5(\text{CC})_a$	1303.8	5.6	$\nu_5(\text{CC})_a$ (18), $\delta_3(\text{CH})$ (17), $\delta_4(\text{CH})$ (14), $\delta_1(\text{CH})$ (13), $\nu_6(\text{CC})_a$
$\nu(\text{C-OH})$	1260.6	214.4	$\nu(\text{C-OH})$ (32), $\delta_1(\text{CH})$ (16), $\nu_2(\text{CC})_s$ (14), $\nu(\text{C-O}_{10})$ (11)
$\nu(\text{C-O}_{10})$	1223.6	180.0	$\nu(\text{C-O}_{10})$ (21), $\delta(\text{COH})$ (17), $\delta_1(\text{anel})_{as}$ (16), $\nu(\text{C-OH})$ (14),
$\delta(\text{COH})$	1202.6	52.1	$\delta_{as}(\text{CH}_3)'$ (26), $\delta(\text{COH})$ (17), $\delta_1(\text{CH})$ (13)
$\delta_{as}(\text{CH}_3)'$	1170.1	16.6	$\delta_{as}(\text{CH}_3)'$ (53)
$\delta_2(\text{CH})$	1156.8	2.2	$\delta_2(\text{CH})$ (36), $\delta_4(\text{CH})$ (35)
$\delta_{as}(\text{CH}_3)''$	1146.2	0.5	$\delta_{as}(\text{CH}_3)''$ (94)
$\nu_4(\text{CC})_a$	1107.9	38.4	$\delta_2(\text{CH})$ (24), $\nu_4(\text{CC})_a$ (16), $\nu_5(\text{CC})_a$ (11), $\nu(\text{O-CH}_3)$ (10)
$\nu_6(\text{CC})_a$	1041.3	37.8	$\nu(\text{O-CH}_3)$ (34), $\nu_6(\text{CC})_a$ (18), $\nu_4(\text{CC})_a$ (12), $\delta_3(\text{CH})$ (10), $\delta$
$\nu(\text{O-CH}_3)$	1025.7	37.1	$\nu(\text{O-CH}_3)$ (28), $\delta_1(\text{anel})_{as}$ (14), $\nu_3(\text{CC})_s$ (11)
$\gamma_1(\text{CH})_{as}$	940.7	0.2	$\gamma_1(\text{CH})_{as}$ (82), $\gamma_2(\text{CH})_{17}$ (33)
$\gamma_2(\text{CH})_{17}$	897.9	5.1	$\gamma_2(\text{CH})_7$ (36), $\gamma_2(\text{CH})_{17}$ (35), $\gamma_1(\text{CH})_s$ (31), $\gamma_1(\text{CH})_s$ (10)
$\gamma_2(\text{CH})_7$	828.7	0.1	$\gamma_2(\text{CH})_7$ (46), $\gamma_1(\text{CH})_s$ (45)
$\delta_1(\text{anel})_{as}$	828.7	7.0	$\delta_1(\text{anel})_{as}$ (40), $\nu(\text{C-OH})$ (21), $\delta_3(\text{anel})_{as}$ (13)
$\nu_3(\text{CC})_s$	754.1	27.7	$\nu(\text{C-O}_{10})$ (22), $\nu_3(\text{CC})_s$ (16), $\delta_2(\text{anel})_{as}$ (14), $\nu_2(\text{CC})_s$ (13)
$\gamma_1(\text{CH})_s$	732.8	83.9	$\gamma_2(\text{CH})_{17}$ (38), $\gamma_1(\text{CH})_s$ (36), $\gamma_2(\text{CH})_7$ (17)
$\tau_1(\text{anel})$	719.2	0.3	$\tau_1(\text{anel})$ (56), $\gamma(\text{OH})$ (25), $\gamma(\text{C-O-CH}_3)$ (22)
$\delta_2(\text{anel})_{as}$	583.7	3.4	$\delta_2(\text{anel})_{as}$ (43), $\delta_3(\text{anel})_{as}$ (20), $\delta(\text{CO}_{10})_{\text{Metoxi}}$ (11)
$\gamma(\text{C-O-CH}_3)$	560.0	1.1	$\tau_1(\text{anel})$ (46), $\tau_3(\text{anel})$ (23), $\gamma(\text{C-O-CH}_3)$ (20), $\gamma(\text{OH})$ (19)
$\delta(\text{CO}_{15})_{\text{OH}}$	525.7	11.0	$\delta(\text{CO}_{15})_{\text{OH}}$ (35), $\delta(\text{CO}_{10})_{\text{Metoxi}}$ (15), $\delta_2(\text{anel})_{as}$ (12)
$\delta_3(\text{anel})_{as}$	499.2	1.2	$\delta_3(\text{anel})_{as}$ (48), $\delta(\text{C-O-CH}_3)$ (21)
$\tau_2(\text{anel})$	452.4	10.9	$\tau_2(\text{anel})$ (35), $\tau(\text{COH})$ (19), $\gamma(\text{C-O-CH}_3)$ (19), $\tau_3(\text{anel})$ (16), $\gamma$
$\tau(\text{COH})$	429.9	97.9	$\tau(\text{COH})$ (82), $\tau_2(\text{anel})$ (14)
$\delta(\text{C-O-CH}_3)$	336.2	4.9	$\delta(\text{CO}_{15})_{\text{OH}}$ (40), $\delta(\text{C-O-CH}_3)$ (28), $\delta_2(\text{anel})_{as}$ (14)
$\gamma(\text{OH})$	298.0	0.1	$\tau_2(\text{anel})$ (39), $\gamma(\text{C-O-CH}_3)$ (22), $\gamma(\text{OH})$ (21), $\tau(\text{O-CH}_3)$ (18)
$\tau(\text{O-CH}_3)$	227.4	0.5	$\tau(\text{O-CH}_3)$ (68), $\tau_3(\text{anel})$ (25)
$\delta(\text{CO}_{10})_{\text{Metoxi}}$	218.1	1.2	$\delta(\text{CO}_{10})_{\text{Metoxi}}$ (50), $\delta(\text{C-O-CH}_3)$ (32), $\delta(\text{CO}_{15})_{\text{OH}}$ (11)
$\tau_3(\text{anel})$	173.5	0.3	$\tau_3(\text{anel})$ (44), $\tau_2(\text{anel})$ (21), $\tau_1(\text{anel})$ (16), $\tau(\text{O-CH}_3)$ (13)
$\tau(\text{C-O-CH}_3)$	71.2	4.3	$\tau(\text{C-O-CH}_3)$ (100)

<sup>a</sup> Ver figura 4.1. com a numeração dos átomos. <sup>b</sup>  $\nu$  - elongação;  $\delta$ - *bending* (deformação no plano);  $\gamma$ - *rocking* (deformação para fora do plano);  $\tau$ - torsão; s, simétrico; as, antissimétrico; Ald – Aldeído. <sup>b</sup> frequências teóricas ( $\nu$ ), expressas em  $\text{cm}^{-1}$ , foram escaladas por meio de um fator multiplicativo de 0.98 para valores de frequência abaixo de  $3000 \text{ cm}^{-1}$  e por um fator de 0.945 para valores acima de  $3000 \text{ cm}^{-1}$ . <sup>c</sup> intensidades teóricas ( $I_{IV}$ ) estão expressas em  $\text{km mol}^{-1}$ . <sup>d</sup> Valores de DEP inferiores a 10% não são apresentados.



**Figura 4.3** - Espectros de infravermelho experimental do guaiacol isolado numa matriz de árgon a 14 K (a) e numa matriz de nitrogénio a 15 K (b), e espectro teórico calculado ao nível DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p) do conformero **I** (c). No espectro calculado as bandas são representadas por funções de Lorentzianas (fwhm = 2  $\text{cm}^{-1}$ ) centradas nos números de onda calculados (as frequências calculadas foram escaladas por meio de um fator de 0.98 para valores abaixo de 3000  $\text{cm}^{-1}$  e por 0.945 para valores acima de 3000  $\text{cm}^{-1}$ ).

Num trabalho recentemente publicado por Krupa *et al.*<sup>88</sup>, os autores estudaram o isolamento em matrizes de árgon e de xénon do guaiacol e verificaram que apenas a forma mais estável (conformero **I**) está presente nas matrizes, o que está de acordo com o nosso estudo. Tylli e Konschin<sup>75</sup> também estudaram o espectro de infravermelho do guaiacol em matrizes criogénicas e a complexação do composto em matrizes de nitrogénio, focando essencialmente a região de alongação do grupo hidroxilo (OH). Nesse estudo, a banda do modo  $\nu(\text{OH})$  monomérica foi observada a 3576/3572 e 3567  $\text{cm}^{-1}$ , para o guaiacol isolado em matrizes de árgon e  $\text{N}_2$ , respetivamente. No nosso estudo as bandas devidas ao modo  $\nu(\text{OH})$  são observadas desdobradas e às frequências de 3576.0 e 3573.5  $\text{cm}^{-1}$ , em árgon, e a 3574 e 3569.0  $\text{cm}^{-1}$  em  $\text{N}_2$ , em boa concordância com os estudos anteriores<sup>75,87,88</sup>. O valor calculado é 3573.9  $\text{cm}^{-1}$ , o que reproduz muito bem o valor experimental.

**Tabela 4.5** - Atribuição do espectro de IV do conformero I do guaiacol isolado nas matrizes Ar e N<sub>2</sub>, e frequências e intensidades teóricas, calculadas a nível DFT(B3LYP)/ 6-311++G(d,p).

Descrição aprox.	Experimental		Literatura	Calculado	
	Ar (14 K)	N <sub>2</sub> (15 K)	Ar (15 K) <sup>88</sup>	Conf. I	
	$\nu$	$\nu$	$\nu$	$\nu^a$	I <sup>b</sup>
$\nu(\text{OH})$	3576.0 3573.5	3574.0 3569.0	3576 3572	3573.9	103.5
$\nu(\text{CH}_7)$	3074.0	3079.0	3066	3028.8	4.7
$\nu(\text{CH})_s$	3066.0	3064.0	3010	3021.5	12.6
$\nu(\text{CH})_a$	3020.5 3018.0	3019.0 3014.0	2970	3011.9	13.3
$\nu(\text{C-H})$	3008.0	n.obs.	n.obs.	2999.5	0.6
$\nu_a(\text{CH}_3)'$	2971.0 2955.0 2944.0	2972.0 2955.0 2944.0	2955	2966.4	18.9
$\nu_a(\text{CH}_3)''$	2917.0	2920.0	2917	2905.0	33.5
$\nu_s(\text{CH}_3)$	2850.0	2851.0	2850	2847.6	51.5
$\nu_1(\text{CC})_s$	1624.0	1623.0	1625	1617.3	12.5
$\nu_2(\text{CC})_s$	1603.0	1601.5	1603	1602.5	35.3
$\delta_1(\text{CH})$	1507.0	1507.0	1507	1502.5	178.8
rock (CH <sub>3</sub> )'	1477.0 1475.0	n.obs. 1475.0	1477 1475	1476.7	42.9
$\delta_4(\text{CH})$	1469.0	1468.0	1469	1467.2	2.9
rock (CH <sub>3</sub> )''	1458.0,1457.0	1458.0,1456.5	1458.0	1460.8	9.6
$\delta_s(\text{CH}_3)$	n.obs. n.obs. 1445.0 n.obs.	1448.0 1447.0 1445.0 1444.0	n.obs. n.obs. 1445.0 n.obs.	1447.4	14.0
$\nu_6(\text{CC})_a$	1376.0 1370.0 1367.0,1365.0	n.obs. 1372.0 1366.0,1364.0	1376 1370	1368.9	43.2
$\nu_5(\text{CC})_a$	1363.0 n.obs. 1309.0 1307.0 1305.0 1304.0 1303.0	1362.5 1311.0 1309.0 n.obs. 1305.5 n.obs. n.obs.	1309	1303.8	5.6
$\nu(\text{C-OH})$	1263.0	1263.0	1263	1260.6	214.4
$\nu(\text{C-O}_{10})$	1231.0	n.obs.		1223.7	180.0
$\delta(\text{COH})$	1229.0,1226.5 1213.0 1210.0 n.obs.	1229.0,1227.0 1212.0 1208.0 1207.0	1229 1210	1202.6	52.1
$\delta_{as}(\text{CH}_3)'$	1180.0	1181.0	1180	1170.1	16.6
$\delta_2(\text{CH})$	1160.0	1158.0	1160	1156.8	2.2
$\delta_{as}(\text{CH}_3)''$	1151.0	n.obs.	1151	1146.2	0.5
$\nu_4(\text{CC})_a$	1119.0 1115.0	1118.0 1114.0	1115	1107.9	38.4
$\delta_3(\text{CH})$	1051.0 1049.0 1047.0,1046.0	1050.0 n.obs. 1047.0,1045.0	1050 1046	1041.4	37.8
$\nu(\text{O-CH}_3)$	1034.0 1032.0	1031.0 1029.0 1028.0	1032	1025.7	37.1
$\gamma_1(\text{CH})_s$	944.0	n.obs.	n.obs.	940.7	0.2
$\gamma_2(\text{CH})_7$	913.5 911.0	920.0 915.0,913.0,912.0	911	897.9	5.1
$\gamma_1(\text{CH})_{as}$	n.obs.	n.obs.	n.obs.	828.7	0.1
$\delta_1(\text{anel})_{as}$	842.0	833.0	842	828.7	7.0
$\nu_2(\text{CC})_s$	765.0 758.0,756.0	761.0 757.0,755.0	758	754.1	27.7
$\gamma_2(\text{CH})_{17}$	744.0 742.0 741.0	n.obs. 743.0 741.0	741	732.8	83.9
$\tau_1(\text{anel})$	740.0 n.obs.	746.0 n.obs.	740 710	719.2	0.3

$\delta_2(\text{anel})_{\text{as}}$	585.0	585.0	585	583.7	3.4
$\gamma \text{ C-O-CH}_3$	565.0	566.0	565	560.0	1.1
$\delta(\text{CO}_{15})_{\text{OH}}$	533.0	533.0	533	525.7	11.0
$\delta_3(\text{anel})_{\text{as}}$	n.obs.	n.obs.	n.obs.	499.2	1.2
$\tau_2(\text{anel})$	453.0	n.obs.	n.obs.	452.5	10.9
$\tau(\text{CO})_{\text{OH}}$	427.5	n.obs.	429	430.0	97.9

a) As frequências teóricas, expressas em  $\text{cm}^{-1}$ , foram escaladas por um fator de 0.98 para valores de frequência abaixo de  $3000 \text{ cm}^{-1}$  e por um fator de 0.946 para valores acima de  $3000 \text{ cm}^{-1}$ . b) Intensidades teóricas expressas em  $\text{kJ mol}^{-1}$ .

### 4.1.3 Fotoquímica do Guaiacol Isolado em Matriz Criogénica

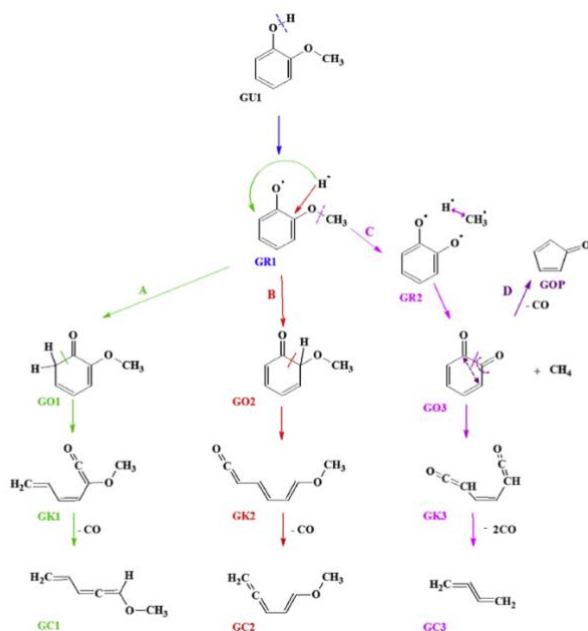
Com o objectivo de estudar a fotoquímica do guaiacol, realizaram-se também experiências de irradiação das matrizes na região do UV ( $\lambda > 235 \text{ nm}$ ) usando uma lâmpada de Hg/Xe de 200 W e usando um sistema laser sintonizável na região do UV com diferentes comprimentos de onda seleccionados. Todavia, após várias irradiações a diferentes comprimentos de onda e por vários intervalos de tempo, não se observou qualquer reacção fotoquímica.

Em publicações anteriores, Gebicki e Krantz<sup>87</sup> mostraram que, após irradiação a  $\lambda = 250 \text{ nm}$ , durante 20-30 min, o espectro de infravermelho do guaiacol isolado numa matriz de árgon na forma *cis*, não se intercorrente na forma *trans*, o que está de acordo com as nossas observações. Contudo, Krupa, Pagacz-Kostrzewa e Wierzejewska<sup>88</sup>, que realizaram um estudo estrutural e fotoquímico do guaiacol isolado em matrizes criogénicas (Ar, Xe) observaram que, por irradiação usando um sistema laser sintonizável na região do UV,  $\lambda > 279 \text{ nm}$  (árgon) e  $\lambda > 285 \text{ nm}$  (xénon) o composto reagiu. Foram propostos quatro possíveis canais de reacção fotoquímicos e as estruturas para os possíveis fotoprodutos (Figura 4.4). Os resultados obtidos indicam que a primeira etapa da fotólise do confórmero mais estável do guaiacol isolado em matrizes envolve a quebra da ligação O-H e conseqüente formação do radical GR1 (segue-se aqui a notação do artigo original) e de um átomo de hidrogénio. Este primeiro passo de reacção é idêntico ao por nós observado no caso da vanilina, conforme descrito na secção anterior.

De acordo com Krupa e colaboradores<sup>88</sup>, o radical GR1 pode transformar-se segundo duas vias distintas, levando à formação de dois isómeros metóxi-2,4-ciclohexadienona (GO1, GO2) que, subsequentemente, por abertura de anel, se transformam em cetenos (GK1, GK2). Estes, por sua vez, sofrem descarboxilação, formando os alenos substituídos identificados na Figura 4.4 como GC1 e GC2. Um caminho reacional diferente, partindo de GR1, envolve a quebra da ligação do grupo O-CH<sub>3</sub> conduzindo aos produtos finais GC3 e GOP. Os autores referem que nem todos os fotoprodutos observados em árgon foram observados em xénon<sup>88</sup>.

Como já se disse, no nosso estudo, apesar de tentarmos reproduzir os resultados obtidos por Krupa, Pagacz-Kostrzewa e Wierzejewska<sup>88</sup>, irradiando aos mesmos comprimentos de onda (e outros), não conseguimos observar qualquer reacção. A explicação para esse facto deve ser a menor potência do feixe UV que o nosso sistema de irradiação permite obter quando comparada com a do sistema utilizado no trabalho de Krupa e colaboradores. De qualquer forma, o esquema

reacional apresentado por Krupa *et al.*<sup>88</sup> segue, genericamente, o esquema mecanístico proposto no nosso trabalho para a fotoquímica da vanilina, em particular no que concerne ao fotoproduto primário (o radical resultante da clivagem homolítica da ligação O-H) e aos fotoprodutos secundários de tipo ciclohexanedienuona, bem como à reação destas últimas espécies para formar cetenos. Podemos supor que a formação de isômeros de tipo Dewar é também possível para o guaiacol, tal como sucede no caso da vanilina. Estudos adicionais parecem ser ainda necessários para esclarecer em detalhe a fotoquímica do guaiacol isolado em matrizes criogénicas.

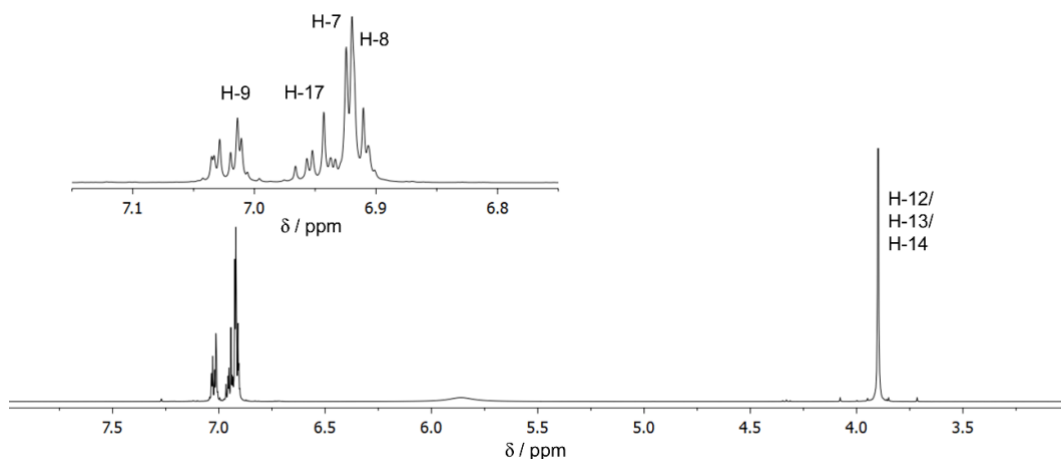


**Figura 4.4** - Representação dos possíveis caminhos reacionais da fotólise UV resultantes da irradiação do guaiacol isolado em matrizes criogénicas de árgon ou xénon, propostos na ref.<sup>88</sup>.

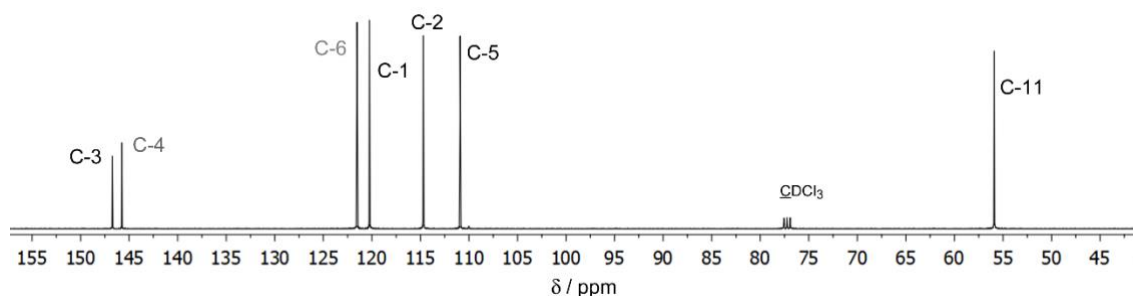
#### 4.1.4 Espectros de RMN do Guaiacol em Solução

As Figuras 4.5 e 4.6 mostram os espectros de  $^1\text{H}$ - e  $^{13}\text{C}$ -RMN de uma solução  $1.0 \text{ mol dm}^{-3}$  do guaiacol em  $\text{CDCl}_3$ . Tal como no caso da vanilina, a atribuição de sinais de  $^1\text{H}$ - e  $^{13}\text{C}$ -RMN foi baseado no espectro bidimensional H-H (Figura 4.7) e nos espectros C-H HSQC e C-H HMBC (Figura 4.8 e 4.9). Os deslocamentos químicos experimentais foram comparados com os deslocamentos químicos dos  $^1\text{H}$ - e  $^{13}\text{C}$ -RMN do guaiacol calculados ao nível DFT(B3LYP)/GIAO/6-311++G(d,p) para a geometria otimizada do conformero **I** ao mesmo nível de teoria (Tabela 4.6), observando-se uma boa concordância entre os desvios químicos calculados e os desvios experimentais para os sinais  $^1\text{H}$ -RMN, e uma concordância bastante aceitável para o caso dos sinais  $^{13}\text{C}$ -RMN (segundo o padrão descrito acima para a vanilina).

Analisando o espectro de  $^1\text{H}$ -RMN do composto observam-se três sinais correspondentes aos pares H7/H8 (multiplete, 6.92 ppm) e H9/H17 (multiplete, 7.02 ppm) e devidos aos prótons aromáticos e localizados na região entre 6.75 e 7.15 ppm. Os átomos de hidrogénio do grupo metoxilo H12/H13/H14 são quimicamente equivalentes e apresentam o valor de desvio químico menor (singuleto, 3.90 ppm) resultante da blindagem pelo átomo de oxigénio.



**Figura 4.5** – Espectro  $^1\text{H}$  RMN de uma solução de guaiacol  $1.0 \text{ mol dm}^{-3}$  em  $\text{CDCl}_3$  (298 K). A Figura apresenta também uma expansão na região de 6.75 a 7.15 ppm para uma melhor visualização dos sinais. Ver Figura 4.1 com a numeração dos átomos do conformero mais estável (**I**) do guaiacol.



**Figura 4.6** – Espectro  $^{13}\text{C}$  RMN de uma solução de guaiacol  $1.0 \text{ mol dm}^{-3}$  em  $\text{CDCl}_3$  (298 K). Ver Figura 4.1 com a numeração dos átomos do conformero mais estável (**I**) do guaiacol.

**Tabela 4.6** - Desvios químicos  $^1\text{H}$ - e  $^{13}\text{C}$ -RMN experimentais e calculados ( $\delta / \text{ppm}$ ) do Guaiacol.<sup>a</sup>

Átomo	Exp.	Calc./ GIAO <sup>b</sup>	Átomo	Exp.	Calc./GIAO <sup>b</sup>
	$\text{CDCl}_3$	Gas Phase		$\text{CDCl}_3$	Gas Phase
H7	6.92	6.95	C1	120.25	126.66
H8	6.91	7.17	C2	114.71	114.20
H9	7.02	7.05	C3	146.72	154.34
H12	3.90	3.85	C4	145.75	154.71
H13	3.90	4.26	C5	110.91	119.81
H14	3.90	3.85	C6	121.56	127.23
H17	7.02	7.05	C11	55.91	57.15

<sup>a</sup> Ver numeração dos átomos adotada do conformero mais estável (**I**) do guaiacol na Figura 4.1.

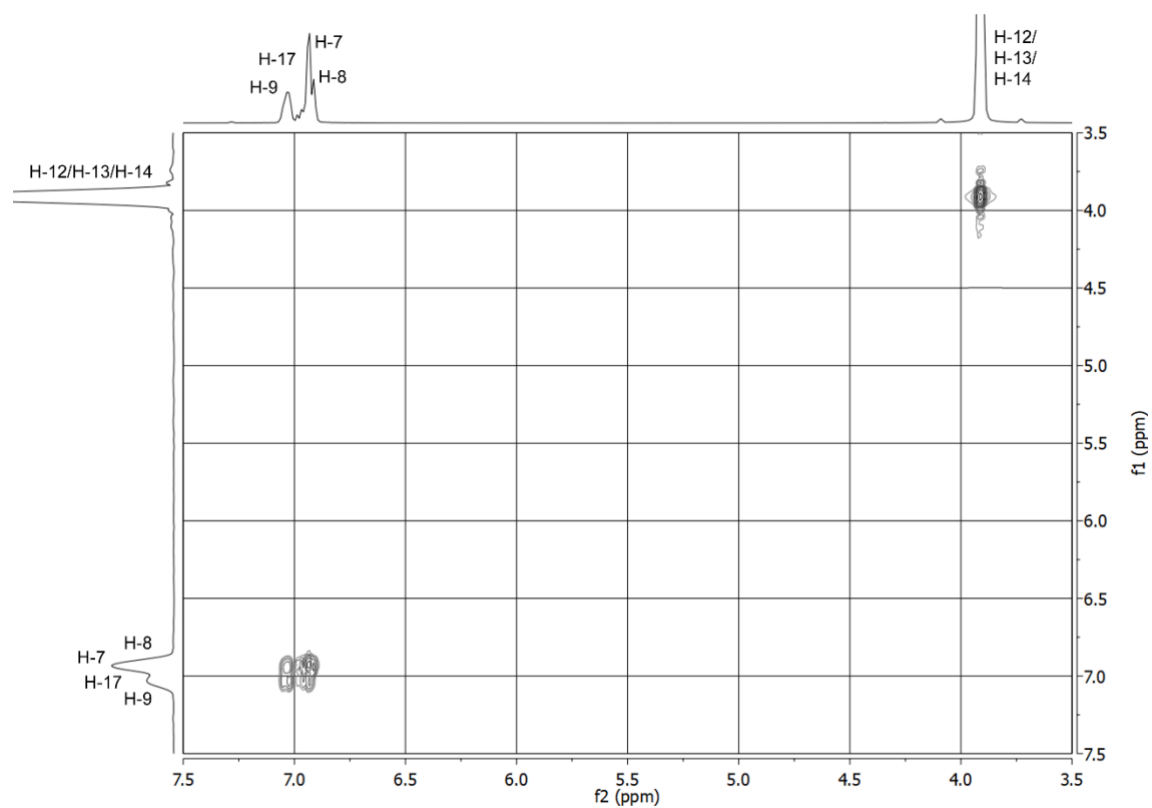


Figura 4.7 – Espectro 2D-COSY RMN (H-H) de uma solução de guaiacol  $1.0 \text{ mol dm}^{-3}$  em  $\text{CDCl}_3$  (298 K).

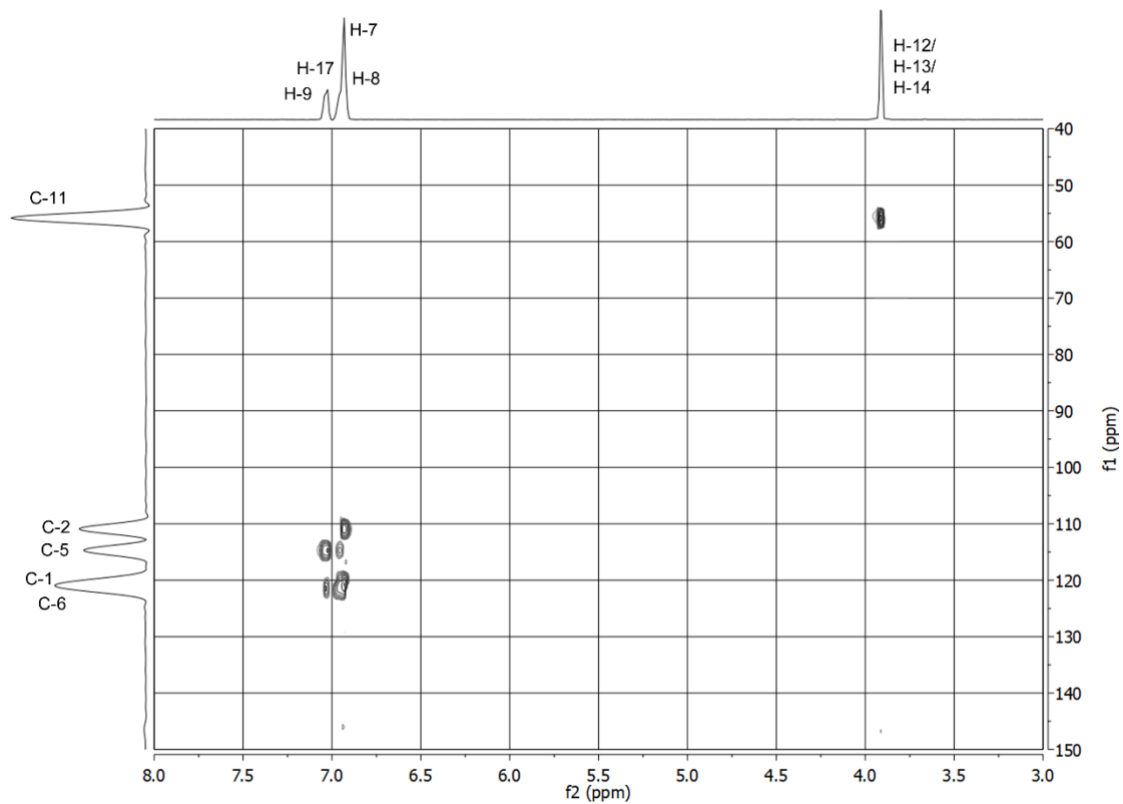
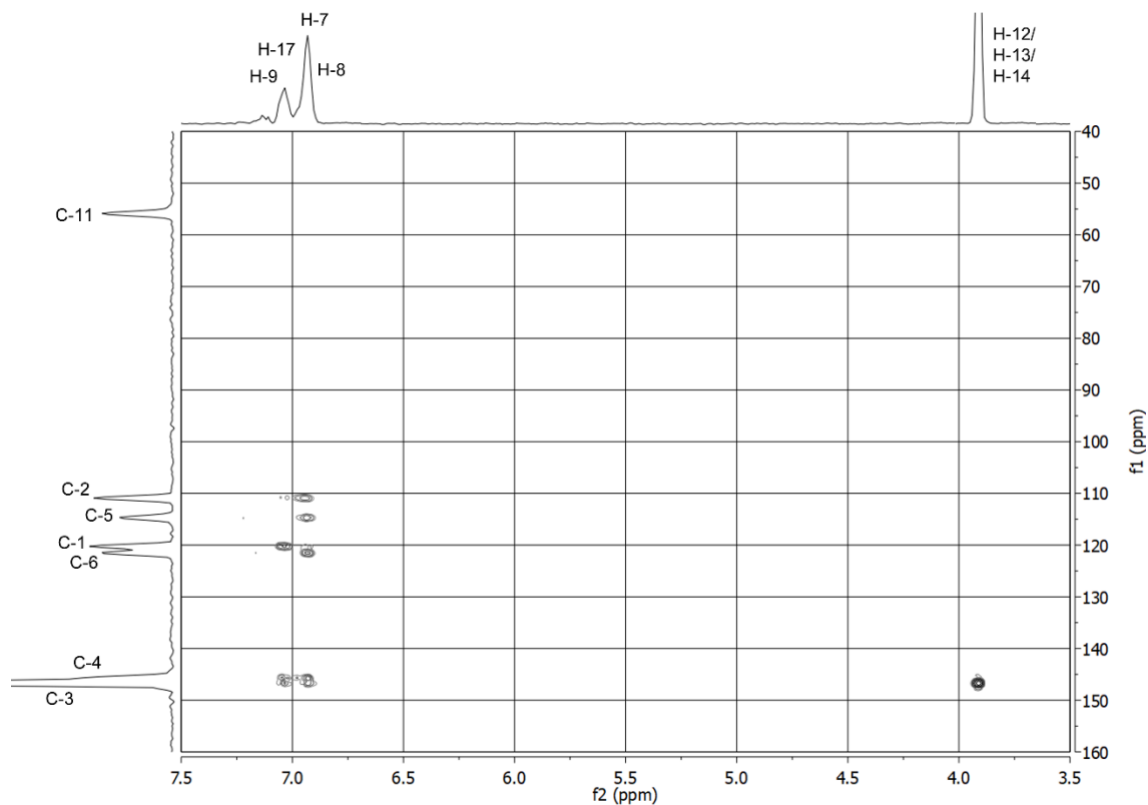


Figura 4.8 – Espectro 2D-HSQC RMN (C-H) de uma solução de guaiacol  $1.0 \text{ mol dm}^{-3}$  em  $\text{CDCl}_3$  (298 K).



**Figura 4.9** – Espectro 2D-HMBC RMN (C-H) de uma solução de guaiacol  $1.0 \text{ mol dm}^{-3}$  em  $\text{CDCl}_3$  (298 K).

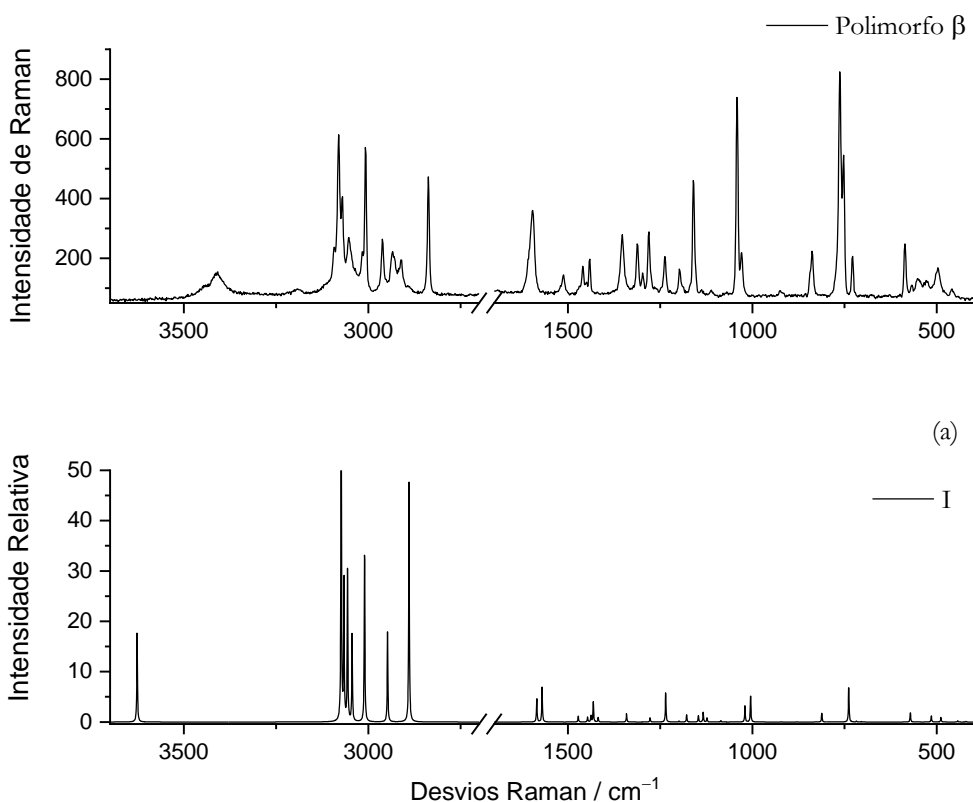
O espectro experimental de  $^{13}\text{C}$ -RMN do guaiacol apresenta sete sinais distintos. Dos seis átomos de carbono aromáticos, os átomos de carbono C3 (146.72 ppm) e C4 (145.75 ppm), ligados ao grupo hidroxilo e ao grupo metoxilo, apresentam os maiores desvios químicos (carbonos ligados a átomos de oxigênio). Os restantes carbonos aromáticos, C1 (120.25 ppm), C6 (121.56 ppm), C2 (114.71 ppm) e C5 (110.91 ppm) apresentam valores de desvios químicos no intervalo esperado para estes átomos. O átomo de carbono metoxílico C11 (55.91 ppm) apresenta o desvio químico mais baixo.



### 4.1.5 Espectros de Raman do Guaiacol Puro

Os estudos de variação de temperatura por espectroscopia de difusão de Raman foram realizados no intervalo de temperatura (+25 a -170 °C) em que a amostra (no estado líquido à temperatura ambiente) foi submetida a ciclos de arrefecimento e aquecimento lentos. A amostra foi preparada à temperatura ambiente (25 °C), tendo sido arrefecida rapidamente até uma temperatura de -170 °C, processo esse que gerou uma fase vítrea. A amostra foi depois aquecida lentamente. A cerca de -140 °C observou-se a formação de uma fase cristalina, que foi possível identificar como correspondendo ao polimorfo b do composto<sup>126</sup>. A Figura 4.10 apresenta o espectro experimental de Raman do guaiacol a -140 °C (fase  $\beta$ ), juntamente com o espectro teórico calculado a nível DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p) para o conformero mais estável (**I**) do composto. É de salientar que o espectro experimental apresenta muitas semelhanças com o espectro teórico, indicando que as interações intermoleculares no sólido afetam pouco grande parte das vibrações moleculares. As bandas de maior intensidade são observadas a 762.0/752.0  $\text{cm}^{-1}$  e a 1041.0  $\text{cm}^{-1}$  e correspondem à elongação do grupo metoxilo  $\nu(\text{O}-\text{CH}_3)$  e à elongação simétrica  $\nu_3(\text{CC})_s$ , previstos a 738.7 e 1004.7  $\text{cm}^{-1}$ , respetivamente.

(b)



**Figura 4.10** - Espectro experimental de Raman do Polimorfo  $\beta$  Guaiacol registado a 140 °C (a), e espectro teórico calculado ao nível DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p) do conformero mais estável (I) do Guaiacol (b).

As atribuições das bandas fundamentais calculadas por DFT ao nível B3LYP/6-311++G(d,p) bem como as obtidas experimentalmente para o composto líquido, para o polimorfo  $\beta$  e para o composto vítreo (a  $-145$  °C) constam da Tabela 4.7. A Figura 4.11 mostra a evolução dos espectros experimentais de Raman do composto em função da temperatura:  $0$  °C (líquido),  $-145$  °C (composto em fase vítrea) e  $-140$  °C (polimorfo  $\beta$ ). A  $-45$  °C o espectro obtido corresponde ao do polimorfo  $\beta$ , mas apresenta bandas mais alargadas, que demonstram o aumento da desordem no cristal induzida pelo aumento da temperatura.

**Tabela 4.7** – Atribuição das frequências no espectro de raman experimental e calculadas (dft(b3lyp)/6-311++g(d,p)) do guaiacol líquido, na fase cristalina  $\beta$  e no estado vítreo.

Descrição aproximada <sup>a)</sup>	Calculado		Experimental		
	$\nu$ <sup>b)</sup>	$I_{\text{RAMAN}}$ <sup>c)</sup>	$0^{\circ}\text{C}$ (líquido)	$-140^{\circ}\text{C}$ (Polimorfo $\beta$ )	$-145^{\circ}\text{C}$ (vidro)
$\nu(\text{OH})$	3626.8	58.4	3466.0	3413.0	3447.0/3410.0
$\nu(\text{CH}_7)$	3073.7	201.2	3074.0	3080.5/ 3069.5	3076.0
$\nu(\text{CH})_s$	3066.2	89.8	3074.0	3071.0	3071.0
$\nu(\text{CH})_a$	3056.4	94.4	3055.0	3053.0/ 3035.0	3026.0
$\nu(\text{C-H})$	3043.9	54.4	n.obs	3016.0	3016.0
$\nu_a(\text{CH}_3)'$	3010.3	109.0	3014.0	3007.0	2946.0
$\nu_a(\text{CH}_3)''$	2948.0	56.1	2949.0	2962.0/ 2934.0/ 2930.0	2934.0
$\nu_s(\text{CH}_3)$	2889.8	157.8	2842.0	2837.0	2841.0
$\nu_1(\text{CC})_s$	1584.3	15.3	1608.0	n.obs.	n.obs.
$\nu_2(\text{CC})_s$	1569.8	22.8	1597.0	1595.0	1598.0
$\delta_1(\text{CH})$	1471.8	3.8	1503.0	1513.0	1507.0
rock(CH <sub>3</sub> )'	1446.6	3.1	1457.5	1459.0	1459.0/ 1455.0
$\delta_4(\text{CH})$	1437.3	4.2	n.obs.	1450.0	n.obs.
rock(CH <sub>3</sub> )''	1431.0	12.6	1442.5	1441.0	n.obs.
$\delta_s(\text{CH}_3)$	1417.8	2.9	n.obs.	n.obs.	n.obs.
$\delta_3(\text{CH})$	1340.9	5.1	1357.0	1352.0	1352.0
$\nu_5(\text{CC})_a$	1277.2	2.8	1302.0	1311.0/ 1298.0 / 1280.5	1306.0
$\nu(\text{C-OH})$	1234.9	18.6	1265.0/ 1262.0	1237.0	1269.0
$\nu(\text{C-O}_{10})$	1198.7	0.6	1206.0	n.obs.	n.obs.
$\delta(\text{COH})$	1178.1	4.5	1173.0	1197.0	n.obs.
$\delta_{as}(\text{CH}_3)'$	1146.2	4.0	1170.0	1160.0	n.obs.
$\delta_2(\text{CH})$	1133.1	6.3	1155.0	n.obs.	1158.0/ 1175.0
$\delta_{as}(\text{CH}_3)''$	1122.9	2.7	n.obs.	n.obs.	n.obs.
$\nu_4(\text{CC})_a$	1085.3	0.8	n.obs.	n.obs.	n.obs.
$\nu_6(\text{CC})_a$	1020.1	10.1	1027.0	1029.0	1028.0
$\nu(\text{O-CH}_3)$	1004.7	17.0	1038.0	1041.0	1042.0
$\gamma_1(\text{CH})_{as}$	921.5	0.1	n.obs.	n.obs.	n.obs.

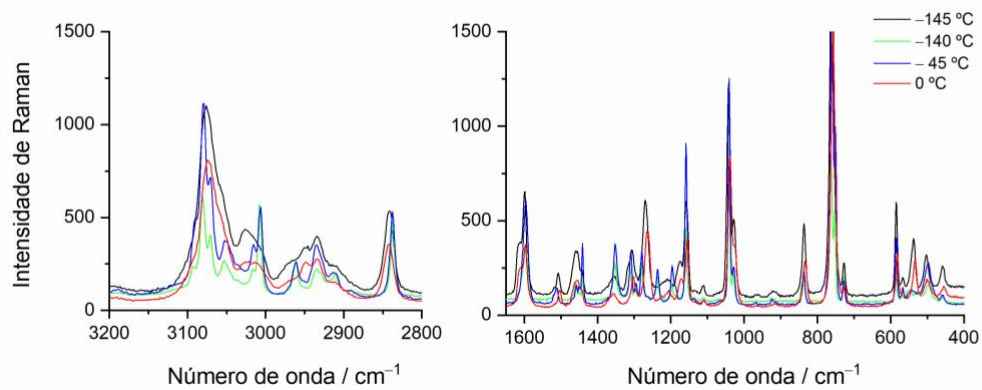
$\gamma_2(\text{CH})_{17}$	879.5	0.1	n.obs.	n.obs.	n.obs.
$\gamma_2(\text{CH})_7$	811.8	0.1	n.obs.	n.obs.	n.obs.
$\delta_1(\text{anel})_{\text{as}}$	811.8	5.6	833.5	837.0	836.0
$\nu_3(\text{CC})_s$	738.7	22.7	758.0	763.0/753.0	761.0
$\gamma_1(\text{CH})_s$	717.9	0.6	726.0	729.0	728.0
$\tau_1(\text{anel})$	704.5	0.3	n.obs.	n.obs.	n.obs.
$\delta_2(\text{anel})_{\text{as}}$	571.8	6.1	581.0	585.0	585.0
$\gamma(\text{C-O-CH}_3)$	548.6	0.1	n.obs.	n.obs.	n.obs.
$\delta(\text{CO}_{15})_{\text{OH}}$	514.9	3.8	534.0	567.0/546.5/524.5	567.0/546.5/524.5
$\delta_3(\text{anel})_{\text{as}}$	489.0	2.9	497.0	497.0	497.0

a) Atribuições correspondentes à descrição aproximada das vibrações escolhidas como as principais coordenadas a contribuir para a vibração, baseados no DEP obtido para o monómero isolado. b) as frequências teóricas ( $\nu$ ), expressas em  $\text{cm}^{-1}$ , foram escaladas por meio de um fator multiplicativo de 0.975 c) as atividades de Raman estão expressas em  $\text{Å a.m.u.}^{-1}$ ; n.obs., não observado. Ver a figura 4.1 com a numeração dos átomos.

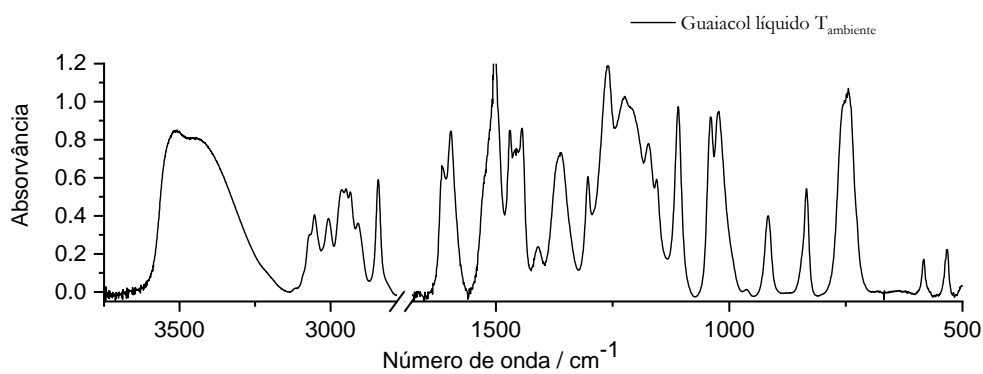
Na pesquisa bibliográfica efectuada para o guaiacol não foram encontrados quaisquer estudos de difração de raios-X com resolução da estrutura do cristal. Consequentemente, não há nenhuma informação experimental disponível sobre as estruturas cristalinas deste composto. Tylli, Konschin e Grundfelt-Forsius<sup>82</sup>, estudaram o espectro de Raman do guaiacol e dos seus análogos deuterados na região de baixas frequências a 130 K e detetaram duas fases cristalinas,  $\alpha$  e  $\beta$ , esta última correspondente à fase observada no presente estudo. Alguns anos mais tarde, Tylli e Konschin<sup>126</sup>, voltaram a analisar o espectro de Raman do guaiacol e dos seus análogos deuterados na região de baixas frequências. Os espectros de Raman da fase  $\beta$  do guaiacol descritos nessa publicação estão em perfeita concordância com os obtidos no presente trabalho. Infelizmente, não foi possível obter a fase  $\alpha$  do composto no presente estudo.

Realizaram-se também experiências de infravermelho no guaiacol. A Figura 4.12 mostra o espectro de IV do líquido à temperatura ambiente. A baixa temperatura, pôde apenas observar-se o espectro da fase vítrea do composto, que não cristalizou por aquecimento do vidro quando as experiências foram realizadas usando a técnica da pastilha de KBr. Nas experiências realizadas por deposição de vapor do composto sobre um substrato arrefecido a 15 K, os espetros resultantes correspondem também à forma vítrea do composto. O aquecimento até ca.  $-130\text{ °C}$  não permitiu observar cristalização do composto. Acima desta temperatura a amostra desprendia do substrato, pelo que não foi possível estender o intervalo de temperaturas analisado para temperaturas superiores.

O estudo do guaiacol puro requer ainda experiências adicionais para a completa caracterização do composto e das suas várias fases. É importante também realizar estudos calorimétricos para investigar a termodinâmica do sistema e estudar as transições de fase.



**Figura 4.11** - Espectros experimentais de Raman do guaiacol registrado a várias temperaturas: 0 °C, -45°C, -140 °C e -145 °C.



**Figura 4.12** - Espectro experimental de infravermelho do guaiacol à temperatura ambiente.



**Capítulo 5**

**Conclusão e**

**Perspetivas futuras**



Este trabalho teve como objetivo principal o estudo estrutural e espectroscópico de duas substâncias aparentadas que possuem vasta aplicação nas indústrias de perfumaria, farmacêutica e alimentar, a vanilina e o guaiacol. Os estudos espectroscópicos foram complementados por estudos computacionais DFT. Experimentalmente, foram utilizadas as técnicas de infravermelho (incluindo o estudo das substâncias isoladas em matrizes inertes criogênicas) e de Raman, bem como espectroscopia de RMN (de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ ).

Através dos cálculos DFT realizados, foram obtidos 6 conforméromos distintos para a molécula da vanilina, que foram caracterizados estruturalmente. Atendendo às energias relativas dos conforméromos pôde prever-se a observação experimental de dois conforméromos (I e II) através da técnica de isolamento em matrizes criogênicas (as populações previstas para os dois conforméromos em fase gasosa foram de 87.4% (I) e 12.6% (II)). De acordo com as previsões, observaram-se os dois conforméromos I e II da vanilina nas matrizes de Ar e  $\text{N}_2$ , sendo o conforméromo I a forma predominante.

A irradiação a 235 nm da vanilina isolada nas matrizes permitiu observar diversos fotoprodutos (cetenos, ciclo-hexadienonas, formaldeído, ciclobutadienos, metanol,  $\text{CO}_2$ , CO e metano), o que permitiu postular um mecanismo para a reatividade fotoquímica do composto nas condições experimentais utilizadas. O mecanismo proposto segue de perto o observado anteriormente para outros derivados do fenol<sup>92,93</sup>, e também o recentemente postulado para a fotoquímica do guaiacol, por Krupa e colaboradores<sup>88</sup>.

A vanilina foi ainda estudada em solução por espectroscopia de RMN, tendo os espectros obtidos sido atribuídos com a ajuda de resultados computacionais GIAO.

O estudo das propriedades térmicas da vanilina permitiu observar o polimorfo I do composto, já identificado anteriormente<sup>46</sup>, e caracterizá-lo espectroscopicamente. Foi também efetuada a caracterização espectroscópica do composto líquido.

No caso do guaiacol, os cálculos teóricos previram a existência de 3 conforméromos. O conforméromo mais estável (I) foi observado experimentalmente nas experiências de espectroscopia de IV com isolamento em matriz. Foram ainda realizadas experiências tendentes ao estudo da fotoquímica do guaiacol isolado em matriz criogénica, mas tais experiências resultaram inconclusivas, não nos tendo permitido verificar os resultados propostos por Krupa et al.<sup>88</sup>.

As experiências de espectroscopia de Raman realizadas para o guaiacol puro, permitiram observar a fase  $\beta$  do composto e caracterizar espectroscopicamente esta fase, bem como as fases líquida e vítrea (a baixa temperatura) do composto. Por espectroscopia de infravermelho, estudaram-se as fases líquida e vítrea do guaiacol.

O composto foi também estudado por espectroscopia de RMN e os resultados obtidos racionalizados com base em cálculos teóricos GIAO.



Os estudos apresentados nesta dissertação constituem um contributo para a compreensão da estrutura e espectroscopia das duas moléculas analisadas. Ficaram ainda muitas respostas por esclarecer, que exigem a realização de muitas experiências adicionais, impossíveis de materializar no tempo disponível para a realização do trabalho experimental no âmbito deste Mestrado:

- Importa revisitar a fotoquímica do guaiacol, para a confirmação dos resultados descritos por Krupa e colaboradores, e conjugar os resultados com os obtidos para a vanilina;
- É importante estudar com maior detalhe os compostos puros em fases condensadas, utilizando técnicas calorimétricas (e.g., DSC) para a caracterização termodinâmica das fases e transições entre estas.
- As interações intermoleculares dominantes nos cristais dos compostos devem ser estudadas com detalhe, observando as diferenças entre elas nos vários polimorfos dos compostos, e qual a relevância da ligação de hidrogénio intramolecular O–H...O vs. ligações de hidrogénio intermoleculares na determinação das características destas fases.
- Finalmente, surge como de interesse em termos analíticos a identificação de marcadores espectroscópicos que facilitem a análise química do composto e a fácil identificação dos seus polimorfos.

De qualquer modo, foram já aqui descritas tendências e características estruturais e da reatividade fotoquímica dos compostos em análise que, certamente, facilitarão estudos posteriores tendentes a esclarecer estas questões, e outras que sejam de interesse e que não fomos capazes de identificar. Contribuir para estimular outros a poderem prosseguir os caminhos aqui esboçados é, talvez, o principal resultado deste trabalho e, neste aspeto, esta dissertação representa, certamente, um contributo científico importante.



## Referências Bibliográficas

1. Diddams, D. G.; Krum, J.K.; *Vanillin. Encycl Chem Technol.* **1971**, 21(2), 180–196.
2. Pacheco, S., Damasio, F., *Vanilina: Origem, Propriedades e Produção. Química e Soc.* **2010**, 32(4).
3. Van Ness, J.H., *Vanillin. Encycl Chem Technol.* **1983**, 23(3).
4. Reilly, D.M.C., *Vanillin. Encycl Chem Technol.* **2000**, 14(1).
5. Angelo, P.M.; Jorge, N., *Phenolic compounds in foods: a brief review. Rev Inst Adolfo Lutz.* **2007**.
6. Hocking, M.B., *Vanillin: Synthetic flavoring from spent sulfite liquor. J Chem Educ.* **1997**, 74(9).
7. Mayssara, A.; Abo, Hassanin, *Chapter 48 - Vanilla. Med Plants South Asia.* **2020**.
8. Fitzgerald, D.J.; Stratford, M.; Gasson, M.J.; Narbad, A., *Structure-function analysis of the vanillin molecule and its antifungal properties. J Agric Food Chem.* **2005**, 53(5).
9. Vaghasiya, Y.K.; Nair, R.; Soni, M.; Baluja, S.; Chanda, S.; *Synthesis, structural determination and antibacterial activity of compounds derived from vanillin and 4-aminoantipyrine.* **2004**, 69(12).
10. Lim, J. C., *Anti-antigenic, anti-inflammatory and anti-nociceptive activities of vanillyl alcohol, archives of Pharmacal research, Biomedical and Life Sciences.* **2004**, 10, 1275-1279.
11. Lim, J. C., *Anti-inflammatory and anti-nociceptive activities of vanillyl alcohol, Archives of Pharmacal Research, Biomedical and Life sciences.* **2004**, 31.
12. Tai, A.; Sawano, T.; Yazama, F.; Ito, H., *Evaluation of antioxidant activity of vanillin by using multiple antioxidant assays. Biochim Biophys Acta - Gen Subj.* **2011**, 1810(2).
13. Burri, J.; Graf, M.; Lambelet, P.; Löliger, J., *Vanillin: More than a flavouring agent—a potent antioxidant. J Sci Food Agric.* **1989**, 48(1), 49–56.
14. Liu, X.; Wang, Y.; Wu, G.; Li, J.; Wu, X., *Front Chem China.* **2008**, 3(1).
15. Ali, S.M.M.; Abul, Kalam Azad M.; Jesmin, M.; Ahsan, S.; Rahman, M.M.; Khanam, J.A.; *In vivo anticancer activity of Vanillin semicarbazone. Asian Pac J Trop Biomed.* **2012**, 2(6).
16. Walton, N.J.; Mayer, M.J.; Narbad, A., *Vanillin. Phytochemistry.* **2003**, 63(5).
17. Krings, U.; Berger, R.G., *Biotechnological production of flavours and fragrances. Appl Microbiol Biotechnol.* **1998**; 49(1), 1–8.
18. Garner, N.; Siol, A.; Eilks, I., *The synthesis of vanillin - learning about aspects of sustainable chemistry by comparing different syntheses. J Sci Educ.* **2016**; 17(1), 8-25.
19. Mottern, H.O., *A New Vanillin Synthesis. J Am Chem Soc.* **1934**, 56(10).
20. Hu, J.; Shen, D.; Xiao, R.; Wu, S.; Zhang, H., *Free-radical analysis on thermochemical transformation of lignin to phenolic compounds. Energy and Fuels.* **2013**, 27(1).
21. Singh, O.P.; Singh, Y.P.; Singh, N., *Growth of vanillin crystals for second harmonic generation (SHG) applications in the near-IR wavelength region. J Cryst Growth.* **2001**; 225(2–4).
22. Parvathy, G.; Kaliammal, R.; Maheshwaran, G.; Devendran, P.; Kumar, M.K.; Sudhahar, S., *Experimental and theoretical studies on 4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde nicotinamide organic co-crystal for third harmonic nonlinear optical applications. J Mater Sci Mater Electron.* **2020**.

23. Cesari, L.; Namysl, S.; Canabady-Rochelle, L.; Mutelet, F., Phase equilibria of phenolic compounds in water or ethanol. *Fluid Phase Equilib.* **2017**, 453, 58–66.
24. Weerawatanakorn, M.; Wu, J.C.; Pan, M.H.; Ho, C.T., *Reactivity and stability of selected flavor compounds.* *J Food Drug Anal.* **2015**, 23(2).
25. Korthou, H.; Verpoorte, R. *Vanilla. Flavours and Fragrances: Chemistry, Bioprocessing and Sustainability.* Berlin Springer, **2007**, 203–217
26. Sinha, A.K.; Sharma, U.K.; Sharma, N., A comprehensive review on vanilla flavor: Extraction, isolation and quantification of vanillin and other constituents. *International Journal of Food Science and Nutrition*, **2007**, 59, 299–326.
27. Wang, M.; Liu, C.; Xu, X.; Li, Q., *Theoretical study of the pyrolysis of vanillin as a model of secondary lignin pyrolysis.* *Chem Phys Lett.* **2016**; 654, 5-41.
28. da Hora Machado, A.E.; Ruggiero, R.; Neumann, M.G., *The photodegradation of lignins in the presence of hydrogen peroxide.* *J Photochem Photobiol A Chem.* **1994**, 81(2).
29. Kajiya, K.; Inaki, K.; Tanaka, M.; Haga, T.; Kataoka, H.; Touhara, K.; *Molecular bases of odor discrimination: Reconstitution of olfactory receptors that recognize overlapping sets of odorants.* *J Neurosci.* **2001**, 21(16).
30. Huang, W. Bin.; Du, C.Y.; Jiang, J.A.; Ji, Y.F.; *Concurrent synthesis of vanillin and isovanillin.* *Res Chem Intermed.* **2013**, 39(6).
31. Ferguson, L.N.; *The synthesis of aromatic aldehydes.* *Chem Rev.* **1946**, 38(2).
32. Lampman, G.M.; *A phase transfer catalyzed permanganate oxidation preparation of vanillin from isoeugenol acetate.* *J Chem Educ.* **1983**, 60(6).
33. Suwarso, W.P.; Utama, A.E., *The New Variant of the Sandmeyer Modification Reaction By in-Situ Generated Formaldehyde: Semi-Synthesis of Vanillin From Guaiacol.* *MAKARA Sci Ser.* **2010**, 6(2).
34. Li, K.; Frost, J.W., *Synthesis of vanillin from glucose.* *J Am Chem Soc.* **1998**, 120(40).
35. Bjørsvik, H.R.; Minisci, F., *Fine chemicals from lignosulfonates. 1. Synthesis of vanillin by oxidation of lignosulfonates.* *Org Process Res Dev.* **1999**, 3(5).
36. Ravendra, Kumar., *A review on the vanillin derivative showing various biological activities.* *Int J PharmaTech Res.* **2012**, 4.
37. Cesari, L.; Canabady-Rochelle, L.; Mutelet, F., *Computational study on the molecular conformations of phenolic compounds.* *Struct Chem.* **2018**, 29(1).
38. Binoy, J.; Joe, I.H.; Jayakumar, V.S., *Changes in the vibrational spectral modes by the nonbonded interactions in the NLO crystal vanillin.* *J Raman Spectrosc.* **2005**, 36(12).
39. Gunasekaran, S.; Ponnusamy, S., *Vibrational spectra and normal coordinate analysis on an organic non-linear optical crystal-3-methoxy-4-hydroxy benzaldehyde.* *Indian J Pure Appl Phys.* **2005**, 43(11).
40. Balachandran, V.; Parimala, K., *Vanillin and isovanillin: Comparative vibrational spectroscopic studies, conformational stability and NLO properties by density functional theory calculations.* *Spectrochim Acta - Part A Mol Biomol Spectrosc.* **2012**, 95.
41. Velcheva, E.A.; Stamboliyska, B.A., *IR spectral and structural changes caused by the conversion of 3-*

- methoxy-4-hydroxybenzaldehyde (vanillin) into the oxyanion. Spectrochim Acta - Part A Mol Biomol Spectrosc.* **2004**, 60(8–9).
42. Egawa, T.; Kameyama, A.; Takeuchi, H., *Structural determination of vanillin, isovanillin and ethylvanillin by means of gas electron diffraction and theoretical calculations. J Mol Struct.* **2006**.
  43. Velavan, R.; Sureshkumar, P.; Sivakumar, K.; Natarajan, S., *Vanillin-I. Acta Crystallogr Sect C Cryst Struct Commun.* **1995**, 51(6).
  44. Mc Crone, W.C., *Vanillin I. Anal Chim Acta.* **1950**, 22.
  45. Singh, N.B.; Henningsen, T.; Metz, E.P.A.; Hamacher, R., Cumberledge, E.; Hopkins, R.H., *Solution growth of vanillin single crystals. Mater Lett.* **1991**, 12(4).
  46. Kannan, V.; Jayaprakasan, M.; Ganesh, R.B.; Ramasamy, P., *Single-crystal growth of 4-hydroxy-3-methoxy benzaldehyde by the Bridgman technique and its characterization. Phys Status Solidi Appl Mater Sci.* **2006**, 203(10).
  47. Hussain, K.; Thorsen, G.; Malthe-Sørensen, D., *Nucleation and metastability in crystallization of vanillin and ethyl vanillin. Chem Eng Sci.* **2001**, 56(7).
  48. Kavuru, P.; Grebinoski, S.J.; Patel, M.A.; Wojtas, L.; Chadwick, K., *Polymorphism of vanillin revisited: The discovery and selective crystallization of a rare crystal structure. CrystEngComm.* **2016**, 18(7).
  49. Parimaladevi, P.; Supriya, S.; Srinivasan, K., *The role of ultrasound in controlling the liquid-liquid phase separation and nucleation of vanillin polymorphs I and II. J Cryst Growth.* **2018**.
  50. Sundareswaran, S.; Karuppanan, S., *Nucleation control and separation of vanillin polymorphs I and II through the swift cooling crystallization process. CrystEngComm.* **2021**, 23(7).
  51. Sundareswaran, S.; Karuppanan, S., *Second harmonic generation ability of vanillin polymorphs I and II. Opt Laser Technol.* **2021**.
  52. Shin, E.J.; Nimlos, M.R.; Evans, R.J., *A study of the mechanisms of vanillin pyrolysis by mass spectrometry and multivariate analysis. Fuel.* **2001**, 80(12).
  53. Wang, M.; Liu, C.; Xu, X.; Li, Q., *Theoretical study of the pyrolysis of vanillin as a model of secondary lignin pyrolysis. Chem Phys Lett.* **2016**, 654.
  54. Texier-Bonniot, T.; Berdagué, P.; Robins, R.J.; Remaud, G.; Lesot, P., *Analytical contribution of deuterium 2D-NMR in oriented media to 2H/1H isotopic characterization: the case of vanillin. Flavour Fragr J.* **2018**, 33(3).
  55. Caer, V.; Trierweiler, M.; Martin, G.J.; Martin, M.L., *Determination of Site-Specific Carbon isotope Ratios at Natural Abundance by Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. Anal Chem.* **1991**, 63(20).
  56. Akai, N., *Combination analysis of matrix-isolation spectroscopy and DFT calculation. Mol Spectrosc A Quantum Chem Approach.* **2019**, 279–301.
  57. Food Safety Quality: “Specifications for Flavourings”. Available from:  
<http://www.fao.org/food/food-safety-quality/scientific-advice/jecfa/jecfa-flav/details/en/c/591/>
  58. Liu, C.; Deng, Y.; Wu, S.; Mou, H.; Liang, J.; Lei, M., *Study on the pyrolysis mechanism of three*

- guaiacyl-type lignin monomeric model compounds. J Anal Appl Pyrolysis. 2016.*
59. Azadfar, M.; Gao, A.H.; Chen, S., *Structural characterization of lignin: A potential source of antioxidants guaiacol and 4-vinylguaiacol. Int J Biol Macromol. 2015*, 75, 58–66.
60. Mimura, T.; Yazaki, K.; Sawaki, K.; Ozawa, T.; Kawaguchi, M., *Hydroxyl radical scavenging effects of guaiacol used in traditional dental pulp sedation: Reaction kinetic study. Biomed Res. 2005*, 26(4).
61. Nazzaro, F.; Fratianni, F.; De Martino, L.; Coppola, R.; De Feo, V.; *Effect of essential oils on pathogenic bacteria. Pharmaceuticals. 2013*, 6(12).
62. Pinheiro, P.F.; Menini, L.A.P.; Bernardes, P.C.; Saraiva, S.H.; Carneiro, J.W.M.; Costa, A.V., *Semisynthetic Phenol Derivatives Obtained from Natural Phenols: Antimicrobial Activity and Molecular Properties. J Agric Food Chem. 2018*, 66(1).
63. Rouhi, A., *Fine Chemicals firms enable flavor and fragrance industry. 2003. 81* (28), 54.
64. Mayr, C.M.; Parker, M.; Baldock, G.A.; Black CA, Pardon KH, Williamson PO, et al. *Determination of the importance of in-mouth release of volatile phenol glycoconjugates to the flavor of smoke-tainted wines. J Agric Food Chem. 2014. 62*(11).
65. Witthuhn, R.C.; Van der Merwe, E.; Venter, P.; Cameron, M., *Guaiacol production from ferulic acid, vanillin and vanillic acid by Alicyclobacillus acidoterrestris. Int J Food Microbiol. 2012. 157*(1).
66. Chang, S. Sen.; Kang, D.H., *Alicyclobacillus spp. in the fruit juice industry: History, characteristics, and current isolation/detection procedures. Crit Rev Microbiol. 2004*, 30(2), 55–74.
67. Smit, Y.; Cameron, M.; Venter, P.; Witthuhn, R.C., *Alicyclobacillus spoilage and isolation - A review. Food Microbiol. 2011*, 28(3).
68. Krstic, M.P.; Johnson, D.L.; Herderich, M.J., *Review of smoke taint in wine: Smoke-derived volatile phenols and their glycosidic metabolites in grapes and vines as biomarkers for smoke exposure and their role in the sensory perception of smoke taint. Aust J Grape Wine Res. 2015. 21.*
69. Dorfner, R.; Ferge, T.; Kettrup, A.; Zimmermann, R.; Yeretzian C. *Real-time monitoring of 4-vinylguaiacol, guaiacol, and phenol during coffee roasting by resonant laser ionization time-of-flight mass spectrometry. J Agric Food Chem. 2003*, 51(19).
70. Xie, J.C.; Sun, B.G.; Wang, S.B., *Aromatic constituents from chinese traditional smoke-cured bacon of mini-pig. Food Sci Technol Int. 2008*, 14(4).
71. Monica Lee, K.Y.; Paterson, A.; Piggott, J.R.; Richardson, G.D., *Origins of flavour in whiskies and a revised flavour wheel: A review. J Inst Brew. 2001*, 107(5), 287–313.
72. Kennison, K.R.; Wilkinson, K.L.; Pollnitz, A.P.; Williams, H.G.; Gibberd, M.R., *Effect of smoke application to field-grown Merlot grapevines at key phenological growth stages on wine sensory and chemical properties. Aust J Grape Wine Res. 2011*, 17(2), 5–12.
73. Hayasaka, Y., Dungey, K.A.; Baldock, G.A.; Kennison, K.R.; Wilkinson, K.L., *Identification of a  $\beta$ -D-glucopyranoside precursor to guaiacol in grape juice following grapevine exposure to smoke. Anal Chim Acta.; 2010*, 660(1–2).
74. Pardo-Garcia, A.I.; Wilkinson, K.L.; Culbert, J.A.; Lloyd, N.D.R.; Alonso, G.L.; Salinas, M.R., *Accumulation of guaiacol glycoconjugates in fruit, leaves and shoots of Vitis vinifera cv. Monastrell*

- following foliar applications of guaiacol or oak extract to grapevines. Food Chem.* **2017**, 217.
75. Tylli, H.; Konschi, H., *The infrared spectrum of matrix isolated guaiacol: self-association and complexation with nitrogen. J Mol Struct.* **1988**, 176.
76. Konijn, S.W.; Steenvoorden, R.J.J.M.; Kistemaker, P.G.; Weeding, T.L.; *Mass-resolved excitation spectra of guaiacol and 4-methylguaiacol and geometry assignment of the minimum energy conformations of guaiacol. J Phys Chem.* **1994**, 98(21).
77. Dorofeev, O. V.; Shishkov, I.F.; Karasev, N.M.; Vilkov, L.V.; Oberhammer, H.; *Molecular structures of 2-methoxyphenol and 1,2-dimethoxybenzene as studied by gas-phase electron diffraction and quantum chemical calculations. J Mol Struct.* **2009**, 933(1–3).
78. Agache C., Popa, VI. *Ab initio studies on the molecular conformation of lignin model compounds I. Conformational preferences of the phenolic hydroxyl and methoxy groups in guaiacol. Monatsbeft fur Chemie.* **2006**, 137(1), 55–68.
79. Gurusinghe, R.M.; Fox-Loe, A.; Tubergen, M.J., *Structures of guaiacol and the guaiacol-argon van der waals complex from rotational spectroscopy of guaiacol isotopologues. J Mol Struct.* **2021**.
80. Ruiz-Santoyo, J.A.; Rodríguez-Matus, M.; Cabellos, J.L.; Yi, J.T.; Pratt, D.W.; Schmitt, M., *Intramolecular structure and dynamics of mequinol and guaiacol in the gas phase: Rotationally resolved electronic spectra of their S1 states. J Chem Phys.* **2015**, 143(9).
81. Longarte, A.; Redondo, C.; Fernández, J.A.; Castaño, F., *IR/UV and UV/UV double-resonance study of guaiacol and eugenol dimers. J Chem Phys.* **2005**, 122(16).
82. Dean, J.C.; Navotnaya, P.; Parobek, A.P.; Clayton, R.M.; Zwier, T.S., *Ultraviolet spectroscopy of fundamental lignin subunits: Guaiacol, 4-methylguaiacol, syringol, and 4-methylsyringol. J Chem Phys.* **2013**, 139(14).
83. Tylli, H.; Konschin, H., *A Raman spectroscopic study of the low-frequency vibrations in guaiacol and its deuterated analogues. J Mol Struct.* **1981**, 77, 37–50.
84. Scheer, A.M.; Mukarakate, C.; Robichaud, D.A.; Nimlos, M.R.; Ellison, B., *Thermal decomposition mechanisms of the methoxyphenols: Formation of phenol, cyclopentadieneone, vinylacetylene and acetylene. ACS Natl Meet B Abstr.* **2011**.
85. Scheer, A.M.; Mukarakate, C.; Robichaud, D.J.; Nimlos, M.R.; Carstensen, H.H.; Barney Ellison, G., *Unimolecular thermal decomposition of phenol and d 5-phenol: Direct observation of cyclopentadiene formation via cyclohexadienone. J Chem Phys.* **2012**, 136(4).
86. Greenough, S.E.; Horbury, M.D.; Thompson, J.O.F.; Roberts, G.M.; Karsili, T.N.V.; Marchetti, B., *Solvent induced conformer specific photochemistry of guaiacol. Phys Chem Chem Phys.* **2014**, 16(30).
87. Krantz, J.G.A., *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106.
88. Krupa, J.; Pagacz-Kostrzewa, M.; Wierzejewska, M., *UV laser-induced photolysis of matrix isolated o-guaiacol. J Mol Struct.* **2018**.
89. Cramer, C.J., *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, John Wiley & Sons, **2004**, 2.

90. Hehre, W.J., *A Guide to Molecular Mechanics and Quantum Chemical Calculations. In Wavefunction: Irvine;* **2003**.
91. Lopes Jesus, A.J.; Reva, I.; Nunes, C.M.; Roque, J.P.L.; Pinto, S.M.V.; Fausto, R., *Kinetically unstable 2-isocyanophenol isolated in cryogenic matrices: Vibrational excitation, conformational changes and spontaneous tunneling. Chem Phys Lett.* **2020**, 747.
92. Reva, I.; Jesus, A.J.L.; Nunes, C.M.; Roque, J.P.L.; Fausto, R., *UV-Induced Photochemistry of 1,3-Benzoxazole, 2-Isocyanophenol, and 2-Cyanophenol Isolated in Low-Temperature Ar Matrixes. J Org Chem.* **2021**, 86(9).
93. Giuliano, B.M.; Reva, I.; Lapinski, L.; Fausto, R., *Infrared spectra and ultraviolet-tunable laser induced photochemistry of matrix-isolated phenol and phenol-d 5. J Chem Phys.* **2012**, 136(2), 1–12.
94. Lopes, S.; Gómez-Zavaglia, A.; Fausto, R., *Low temperature IR spectroscopy and photochemistry of matrix-isolated  $\alpha$ -pyridil. J Photochem Photobiol A Chem.* **2008**, 200(2–3).
95. Alcácer, L., *Introdução à Química Quântica Computacional. IST Press;* **2007**.
96. Roothaan, C.C.J., *New developments in molecular orbital theory. Rev Mod Phys.* **1951**, 23(2), 69–89.
97. Moller, C.; Plesset M. *Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems. Phys Rev.* **1934**, 46.
98. Szabo, A.; Ostlund, N.L., *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory.* **1996**.
99. Lewars, E.G., *Computational chemistry: Introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics: Third Edition 2016. Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics: Third Edition* **2016**.
100. Hohenberg, P.; Kohn, W., *Inhomogeneous Electron Gas. Phys Rev B.* **1964**, 136.
101. Becke, A.D., *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. Phys Rev A.* **1988**, 38 (6):
102. Chengteh, Lee.; Weitao, Yang *Development of the Colic-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. Phys Rev B.* **1987**, 37 (2).
103. Miehlich, B.; Savin, A.; Stoll, H.; Preuss, H., *Chem Phys Lett.* **1989**, 157(3).
104. Vosko, S.H.; Wilk, L.; Nusair, M., *Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. Can J Phys.* **1980**, 58(8).
105. Perdew, J.P.; Wang, Y., *Erratum: Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy (Physical Review B,* **1992**, 45.
106. Perdew, J.P.; Yue, W., *Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. Phys Rev B.* **1986**, 33(12).
107. Quinn, C.M., *Computational Quantum Chemistry: A guide to interactive basis set theory. Theor Chem Accounts Theory, Comput Model (Theoretica Chim Acta).* **2004**, 111(1).
108. Thompson, J.M., *Infrared Spectroscopy. Pan Stanford Publishing Pte. Ltd.;* **2018**.
109. Meier, R., *Handbook of Vibrational Spectroscopy. Spectrochim Acta Part A Mol Biomol Spectrosc.* **2003**, 59(2).



110. Larkin, P., *Infrared and Raman Spectroscopy- Principles and Spectral Interpretation*. Elsevier; **2011**.
111. Burrows, Hugh D.; Pereira, M.M., *Química: Síntese e Estrutura. Uma abordagem prática*. Escolar Editora, **2006**. 169–184.
112. L.A., Woodward *Introduction to the Theory of Molecular Vibrations and Vibrational Spectroscopy*. Clarendon Press O, **1972**.
113. Edwards, H.G.M., *Modern Raman spectroscopy—a practical approach*. Ewen Smith and Geoffrey Dent. John Wiley and Sons Ltd, Chichester, *Journal of Raman Spectroscopy*, **2005**, 36.
114. McCreery, R.L., *Raman Spectroscopy for Chemical Analysis*. Measurement Science and Technology. **2001**, 12, 653–654.
115. RAMAN, C., KRISHNAN, K. A New Type of Secondary Radiation. *Nature*, **1928**, 121.
116. Stuart, B. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, **2004**, 1-13.
117. Lapinski, L.; Nowak M. *Programa BALGA*. **1975**.
118. Lapinski, L.; Pongor P. *Programa de cálculo de PED*. **1994**.
119. Pulay, P.; Fogarasi, G.; Pang, F.; Boggs, J.E.; *Systematic AB Initio Gradient Calculation of Molecular Geometries, Force Constants, and Dipole Moment Derivatives*. *J Am Chem Soc.* **1979**, 101(10).
120. Domanskaya, A.; Marushkevich, K.; Khriachtchev, L.; Räsänen, M., *Spectroscopic study of cis-to-trans tunneling reaction of HCOOD in rare gas matrices*. *J Chem Phys.* **2009**, 130(15).
121. Pettersson, M.; Maçôas, E.M.S.; Khriachtchev, L.; Lundell, J.; Fausto, R.; Räsänen, M.; *Cis→trans conversion of formic acid by dissipative tunneling in solid rare gases: Influence of environment on the tunneling rate*. *J Chem Phys.* **2002**, 117(20).
122. Maçôas, E.M.S.; Khriachtchev, L.; Pettersson, M.; Fausto, R.; Räsänen, M., *Rotational isomerism of acetic acid isolated in rare-gas matrices: Effect of medium and isotopic substitution on IR-induced isomerization quantum yield and cis→trans tunneling rate*. *J Chem Phys.* **2004**, 121(3).
123. Khriachtchev, L., *Rotational isomers of small molecules in noble-gas solids: From monomers to hydrogen-bonded complexes*. *J Mol Struct.* **2008**, 880(1–3), 14–22.
124. Marushkevich, K.; Räsänen, M.; Khriachtchev, L., *Interaction of formic acid with nitrogen: Stabilization of the higher-energy conformer*. *J Phys Chem A.* **2010**, 114(39).
125. Saenko, E. V.; Feldman, V.I., *Radiation-induced transformations of methanol molecules in low-temperature solids: a matrix isolation study*. *Phys Chem Chem Phys.* **2016**, 18(47).
126. Tylli, H.; Korschin, H.; Tenhu H., *A Raman spectroscopic and differential scanning calorimetric study of the different crystalline phases of guaiacol*. *J Mol Struct.* **1990**.
127. Low temperature molecular spectroscopy group. Adaptado de:  
[http://www.qui.uc.pt/~rfausto/matrix2005/matrix\\_files/ltmsg.htm](http://www.qui.uc.pt/~rfausto/matrix2005/matrix_files/ltmsg.htm).
128. Wilson, E. B.; Decius, J.C.; Cross, P. C. *Molecular Vibrations: The Theory of infrared and Raman Vibrational spectra*, Diver Publications, New York, USA, **1980**.



