Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Christiano Cabral Meirelles

Estudo teórico do guaiacol e seus dímeros: estrutura eletrônica e vibracional

Rio de Janeiro

2023

Christiano Cabral Meirelles

Estudo teórico do guaiacol e seus dímeros: estrutura eletrônica e vibracional

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.
Área de concentração: Química Orgânica.

Orientador: Prof. Dr. Prof. Dr. Leonardo Baptista

Coorientador: Prof. Dr. Marcio Luís Lyra Paredes

Rio de Janeiro

2023

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/Q

M514 Meirelles, Christiano Cabral.

Estudo teórico do guaiacol e seus dímeros: estrutura eletrônica evibracional. – 2023.
136 f.

Orientador(a): Leonardo Baptista
Coorientador(a): Marcio Luís Lyra Paredes

Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química.

1. Guaiacol – Teses. 2. Ligações químicas – Teses. 3. Hidrogênio – Teses. 4. Espectroscopia de infravermelho – Teses. I. Baptista, Leonardo. II. Paredes,Marcio Luís Lyra. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. IV. Título.

CDU 541.54

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcialdesta dissertação, desde que citada a fonte.

Assinatura

Data

11 de junho de 2024

gov.br Documento assinado digitalmente
CHRISTIANO CABRAL MEIRELLES
Data: 27/05/2024 15:11:02-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Christiano Cabral Meirelles

Estudo teórico do guaiacol e seus dímeros: estrutura eletrônicae vibracional

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.
Área de concentração: Química Orgânica

Aprovada em 21 de julho de 2023

Banca Examinadora:

Documento assinado digitalmente
LEONARDO BAPTISTA
Data: 25/07/2023 13:38:46-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dr. Leonardo BaptistaPPGQ/ UERJ

Prof. Dr. José Walkimar de Mesquita CarneiroPPGQ/UFF

Documento assinado digitalmente
MAURICIO TAVARES DE MACEDO CRUZ
Data: 28/07/2023 14:03:46-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dr. Maurício de Tavares Macedo CruzPPGQ/ UERJ

Documento assinado digitalmente
RODOLFO GOETZE FIOROT
Data: 25/07/2023 13:50:54-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dr. Rodolfo Goetze FiorotPPGQ/UFF

Rio de Janeiro
2023

AGRADECIMENTOS

Agradeço inicialmente a Deus por me guiar e ajudar a superar todos os obstáculos em todos os instantes e aos meus filhos pela presença e força constantes.

À UERJ/PPGQ pelo ensino de qualidade e pela infraestruturadisponibilizada.
A todos os professores e também aos funcionários.

Aos Professores Doutores Leonardo Baptista e Marcio Luís Lyra Paredes, gostaria de agradecer não somente pela orientação neste trabalho, mas pelo grande papel na minha formação acadêmica e científica até aqui. Pela orientação, pelos ensinamentos e pela grande amizade.

Aos Professores Doutores Rodolfo Goetze Fiorot, Maurício Cruz e José Walkimar de Mesquita por aceitarem compor a banca examinadora de defesa de dissertação de mestrado.

Ao Laboratório da FAT/UERJ pela disposição dos equipamentos e facilidades.

RESUMO

MEIRELLES, Christiano Cabral. *Estudo teórico do guaiacol e seus dímeros*: estrutura eletrônica e vibracional. 2023. 136 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2024.

As propriedades estruturais, eletrônicas, vibracionais e topológicas de diferentes conformações do *orto*-metoxifenol (guaiacol) e seus dímeros foram estudas por métodos quanto-mecânicos. O estudo fez uso de métodos DFT com correção de dispersão e cálculos DLPNO-CCSD(T). Quando possível os resultados teóricos foram comparados com dados experimentais de espectroscopia vibracional na região do infravermelho. O estudo destes compostos é importante para melhorar a compreensão das interações que ocorrem em sistemas que envolvem o guaiacol, como por exemplo, a solubilidade deste em diferentes solventes e processos de extração na indústria química. Foi estudada a formação de ligação de hidrogênio intramolecular no guaiacol, o espectro vibracional da molécula isolada, estrutura dos dímeros formados com possíveis solventes e como a as interações guaiacol-solvente afetam o espectro na região do infravermelho. As moléculas consideradas como solvente neste trabalho foram *orto*, *meta*, *para*-cresol, propanona, ácido acético, água e ciclohexano. Para um melhor entendimento da ligação de hidrogênio,o método QTAIM foi usado e a análise do estiramento OH foi estudado com base na aproximação harmônica e posteriormente incluindo correções de anarmonicidade. A princípio os resultados QTAIM não indicam a formação da ligação de hidrogênio intramolecular esperada entre o OH fenólico e o oxigênio do grupo metóxi. Noentanto, os resultados apontam para uma lição de hidrogênio fraca do tipo C-H---O na estrutura do guaiacol. Contudo o estudo do espectro vibracional e da diferença deenergia entre as conformações do guaiacol apontam formação da ligação de hidrogênio esperada. Sendo a estrutura do guaiacol um caso em que o método QTAIM falha em prever a ligação de hidrogênio intramolecular. A energia de interação para formação dos dímeros guaiacol-guaiacol, solvente-solvente eguaiacol-solvente foi calculada e analisada para se relacionar a solubilidade do guaiacol em diferentes solventes. A energia de interação guaiacol-solvente aponta que o guaiacol apresenta afinidade pelos diferentes solventes estudados. No entanto, foi verificado que o processo de miscibilidade não pode ser resumido apenas a descrição das interações par-a-par simplificada, como foi realizada no presente trabalho. As correções de anarmonicidade para vibração do estiramentoOH se mostraram importantes para correta interpretação da ligação de hidrogênio intramolecular no guaiacol isolado e dímeros. Os resultados teóricos obtidos para estiramento OH com correções de anarmonicidade apresentaram um bom acordo com os espectros experimentais em fase condensada, indicando que as espécies diméricas estudadas devem estar presentes em fase líquida.

Palavras-chave: guaiacol; cálculos DFT; QTAIM; ligação de hidrogênio intermolecular.

ABSTRACT

MEIRELLES, Christiano Cabral. *Theoretical study of guaiacol and its dimers:* electronic and vibrational structure. 2023. 136 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro,2024.

The electronic, structural, vibrational, and topological properties of different orto-methoxyphenol (guaiacol) conformers and dimers have been investigated by quantum chemistry methods. DFT methods corrected by dispersion and DLPNO- CCSD(T) calculations were employed. As possible, the theoretical outcomes were compared with vibrational spectroscopy measurements in the infrared region. Studying this compound is pivotal to improving our knowledge about miscibility in different solvents and extraction processes conducted in the chemical industry. The formation of an intramolecular hydrogen bond and the vibrational spectra of the isolated guaiacol were investigated, as the dimer formation with different solvents andhow the guaiacol-solvent interactions affect the vibrational spectra were also studied. The following molecules were considered as solvents: *orto, meta, para*-cresol, propanone, acetic acid, water, and cyclohexane. For a better understanding of the hydrogen bond formation, the QTAIM method was used, and the study of the OH stretch was conducted assuming the harmonic approach and including anharmonic corrections. According to the QTAIM outcomes, the expected intramolecular hydrogen bond between the phenolic OH group and the methoxy oxygen is not formed. However, the results indicate the formation of a weak hydrogen interaction of the CH---O type in the guaiacol structure. Although, the vibrational spectra and the energy difference between conformers indicate the expected intramolecular hydrogen bond. Itis verified that the guaiacol molecule is a system where the QTAIM method fails to predict an intramolecular hydrogen bond formation. The guaiacol-solvent interaction energy was evaluated, indicating that the guaiacol has an affinity for solvent candidates. However, the pairwise interaction calculated according to the approach of the present work was not adequate to reproduce the experimental miscibility pattern. The inclusion of anharmonic corrections in the frequency calculations led to a good agreement between the experimental and theoretical outcomes, indicating that the studied species should be present in the condensed phase.

Keywords: guaiacol; DFT calculations; QTAIM; intermolecular hydrogen bonding.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Confôrmeros do guaiacol – os dois primeiros sem ligação de hidrogênio intramolecular e os dois últimos, com essa interação presente 27
Figura 2 - Função de distribuição radial intramolecular O(H)-O(H) (linha sólida) eO(H)-O (linha tracejada) em guaiacol líquido a 323,15 K, 0,1 MPa 28
Figura 3 - Histograma representando a distância O-H intermolecular média entre osgrupos éter e hidroxilano guaiacol líquido a 323,15 K, 0,1MPa 30
Figura 4 - Superfície de energia potencial para uma reação química modelo..... 35
Figura 5 - (a) Definição dos pontos críticos de ligação a partir dos autovalores λ1 e λ2 ao longo do caminho de ligação entre os átomos A e B. (b) Definição da elipticidade associada ao ponto crítico..... 52
Figura 6 - Monômeros do guaiacol (estruturas otimizadas),0, 1 e 2, os números se referem aos átomos apenas como referência 63
Figura 7 - Monômeros do guaiacol, 0 e 2. Os valores de densidade eletrônica e laplaciano estão indicados pelo ponto crítico marcado com o círculo..... 65
Figura 8 - Espectro experimental(NIST,2023) do guaiacol em fase gasosa em comparação a vibração OH do guaiacol calculado com correção por anarmonicidade. 70
Figura 9 - Espectros experimentais (NIST, 2023) de guaiacol, anisol, fenol e orto- cresol em fase gasosa..... 71
Figura 10 - Geometria otimizada da estrutura do guaiacol dímero 0. A estrutura da direita apresenta os pontos críticos de ligação associados as interações intermoleculares que mantem a estrutura dimérica estável. O monômero 1 é o da esquerda 73
Figura 11 - Dímero-guaiacol 1 - Geometria otimizada da estrutura do guaiacol dímero 1. A estrutura da direita apresenta os pontos críticos de ligação associados as interações intermoleculares que mantem a estrutura dimérica estável. O monômero1 é o da esquerda 76
Figura 12 - Geometria otimizada da estrutura do guaiacol dímero 2. A estrutura da direita apresenta os pontos críticos de ligação associados as interações intermoleculares que mantem a estrutura dimérica estável. O monômero 1 é o da

esquerda 78
Figura 13 - Geometria otimizada da estrutura do guaiacol-dímero 3. A estrutura da direita apresenta os pontos críticos de ligação associados as interações intermoleculares que mantem a estrutura dimérica estável. O monômero 1 é o da esquerda 80
Figura 14 - Geometria otimizada da estrutura do guaiacol-dímero 4. A estrutura da direita apresenta os pontos críticos de ligação associados as interações intermoleculares que mantem a estrutura dimérica estável. O monômero 1 é o da esquerda 82
Figura 15 - Geometria otimizada da estrutura do guaiacol dímero 5. A estrutura da direita apresenta os pontos críticos de ligação associados as interações intermoleculares que mantem a estrutura dimérica estável. O monômero 1 é o da esquerda 84
Figura 16 - Geometria otimizada da estrutura do guaiacol-dímero 6. A estrutura da direita apresenta os pontos críticos de ligação associados as interações intermoleculares que mantem a estrutura dimérica estável. O monômero 1 é o da esquerda 86
Figura 17 - Geometria otimizada das estruturas do dímero o-cresol, sob duas perspectivas (a) e (b) e do dímero o-cresol indicando os caminhos de ligação formados entre os monômeros(c). A linha tracejada na Figuras (a) e (b) indica as distâncias entre os monômeros 90
Figura 18 - Geometria otimizada das estruturas do Dimero m-cresol, sob duasperspectivas (a) e (b) e do dímero m-cresol indicando os caminhos de ligaçãoformados entre os monômeros(c). A linha tracejada na Figuras (a) e (b) indica as distâncias entre os monômeros 91
Figura 19 - Geometria otimizada das estruturas do Dimero p-cresol, sob duas perspectivas (a) e (b) e do dímero p-cresol indicando os caminhos de ligação formados entre os monômeros(c). A linha tracejada na Figuras (a) e (b) indica as distâncias entre os monômeros 92
Figura 20 - Geometria otimizada das estruturas do dímero guaiacol- o-cresol, sob duas perspectivas (a) e (b) e os caminhos de ligação formados entre os monômeros(c). A linha tracejada na Figuras (a) e (b) indica as distâncias entre os monômeros que foi tomada com referência 95

Figura 21 - Geometria otimizada das estruturas do dímero guaiacol- m-cresol, sob duas perspectivas (a) e (b) e os caminhos de ligação formados entre os monômeros(c). A linha tracejada na Figuras (a) e (b) indica as distâncias entre os monômeros que foi tomada como referência 96
Figura 22 - Geometria otimizada das estruturas do Dimero guaiacol- p-cresol, sob duas perspectivas (a) e (b) e os caminhos de ligação formados entre os monômeros(c). A linha tracejada na Figuras (a) e (b) indica as distâncias entre os monômeros que foi tomada como referência 97
Figura 23 - Geometria otimizada das estruturas do dímero propanona(a) e dímero guaiacol-propanona(b) e do dímero guaiacol-propanona indicando os caminhos de ligação formados entre os monômeros(c). A linha tracejada na Figuras (a) e (b)indica as distâncias entre os monômeros que foi tomada como referência 99
Figura 24 - Geometria otimizada das estruturas do dímero água (a) e dímero guaiacol-água (b) e do dímero guaiacol-água indicando os caminhos de ligação formados entre os monômeros(c). A linha tracejada na Figuras (a) e (b) indica as distâncias entre os monômeros que foi tomada como referência 100
Figura 26 - Geometria otimizada das estruturas do dímero guaiacol-cicloexano-barco (a) e dímero cicloexano-barco (b) e do dímero guaiacol-cicloexano-cadeira(c) e dímero cicloexano-cadeira (d). A linha tracejada na Figuras (a) ,(b), (c) e (d) indica as distâncias entre os monômeros. Em (e) e (f) estão apresentadas as Figuras do QTAIM indicando os caminhos de ligação formados entre os monômeros, guaiacol- cicloexano-barco e dímero guaiacol cicloexano-cadeira, respectivamente 102
Figura 27 - dímero ácido acético. As cargas estão em Mulliken 120
Figura 28 - dímero do guaiacol-ácido acético. As cargas foram calculadas pelométodo de Mulliken 120
Figura 29 - Espectro IR do o-cresol puro e com 75% de cicloexano e 75% de propanona. Condições do experimento: Temperatura 298,15 K e pressão 101325 Pa 123
Figura 30 - Espectro IR do guaiacol puro e com 75% de cicloexano e 75% de propanona. Condições do experimento: Temperatura 298,15 K e pressão 101325 Pa 124

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Acrônimos, sinais dos autovalores e denominações dos pontos críticos. 51Tabela 2 - Diferença de energia entre as conformações do guaiacol nos níveis DLPNO-CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP-D3/cc-pVTZ e B3LYP-D3/cc-pVTZ e distribuição de Boltzmann dos confôrmeros do guaiacol a 298,15 K. 63
Tabela 3 - Distribuição de cargas parciais nas estruturas dos confôrmeros 2 e 0 do guaiacol64
Tabela 4 - Frequências vibracionais do estiramento OH na aproximação harmônica e considerando efeitos de anarmonicidade para os confôrmeros do guaiacol. Para fins de comparação foi informado o valor experimental do espectro obtido em fasegasosa 68
Tabela 5 - Pontos críticos (CP) e laplacianos dos pontos críticos do guaiacol-dímero0 73
Tabela 6 - Pontos críticos (CP) e laplacianos dos pontos críticos do guaiacol-dimero1 76
Tabela 7 - Pontos críticos (CP) e laplacianos dos pontos críticos do guaiacol-dimero2 79
Tabela 8 - Pontos críticos (CP) e laplacianos dos pontos críticos do guaiacol-dímero3 81
Tabela 9 - Pontos críticos (CP) e laplacianos dos pontos críticos do guaiacol-dímero4 83
Tabela 10 - Pontos críticos (CP) e laplacianos dos pontos críticos do guaiacol-dimero5 85
Tabela 11 - Pontos críticos (CP) e laplacianos dos pontos críticos do guaiacol-dímero6 87
Tabela 12 - Estiramento O-H na aproximação harmônica e com correções de anarmonicidade. Ass significa estiramento assimétrico e Sim, estiramento simétrico. 88
Tabela 13 - Solubilidade do guaiacol- T = 298,15K e pressão = 101325 Pa 103
Tabela 14 - Energia de interação par-a-par calculada considerando as espécies emfase gasosa 104
Tabela 15 - BSSE dos dímeros do guaiacol 118

Tabela 16 - BSSE dos dímeros do guaiacol-o-cresol 118
Tabela 17 - BSSE dos dímeros do guaiacol-m-cresol 118
Tabela 18 - BSSE dos dímeros do guaiacol-p-cresol 118
Tabela 19 - BSSE dos dímeros do guaiacol-ácido acético 119
Tabela 20 - BSSE dos dímeros do guaiacol-propanona..... 119
Tabela 21 - BSSE dos dímeros do guaiacol-água 119
Tabela 22 - BSSE dos dímeros do guaiacol-cicloexano 119
Tabela 23 - BSSE dos dímeros dos solventes..... 119
Tabela 24 - Cargas do dímero guaiacol-ácido acético 122
Tabela 25 - Solubilidade do guaiacol 122
Tabela 26 - Energia de interação par-a-par..... 122

LISTA DE SÍMBOLOS

B3LYP	Funcional de troca de três parâmetros de Becke com funcional de correlação de Lee, Yang e Parr
BP	Caminho de Ligação
DFT	Teoria do Funcional da Densidade
GDR	Gradiente de Densidade Reduzida
GTO	Orbitais Gaussianos
LH	Ligação de Hidrogênio
LHI	Ligação de Hidrogênio Intramolecular
LHIM	Ligação de Hidrogênio Intermolecular
RCP	Ponto Crítico de Anel
CCG	Ponto Crítico de Gaiola
CP	Ponto Crítico de Ligação
NCP	Ponto Crítico Nuclear
QTAIM	Teoria Quântica de Átomos em Moléculas
STO	Orbital do tipo Slater
C	Comprimento da ligação
SB	Basicidade do solvente
ΔE	Energia eletrônica relativa
E	Energia eletrônica
E(H)	Energia eletrônica do átomo de hidrogênio
ELHI	Energia de dissociação da ligação de hidrogênio Intramolecular
ΔG	Energia de Gibbs relativa
G	Energia de Gibbs
G(r)	Densidade de energia cinética
ΔH	Entalpia relativa
H(r)	Densidade de energia eletrônica total
K	Kelvin
Λ	Autovalores da matriz hessiana elétron-densidade
M(H)	Módulo do momento dipolo do átomo de Hidrogênio

N	Par eletrônico livre
ρ(r)	Densidade eletrônica
$\nabla\rho(r)$	Gradiente da densidade eletrônica
$\nabla_2\ \rho(r)$	Laplaciano da densidade eletrônica
q(H)	Carga atômica líquida do Hidrogênio
Δr	Interpenetração do átomo
r0	Raio não ligado
R	Raio ligado
R	Constante universal dos gases perfeitos
σ*	Orbital σ antiligante
T	Temperatura
V(H)	Volume do átomo de Hidrogênio
V(r)	Densidade de energia potencial
G(r)CP	Densidade de energia cinética do ponto crítico de Ligação
ΦO-H	Ângulo da ligação O-H
$O\text{-}H_{ligado}$	Grupo hidroxila estabelecendo ligação de hidrogênio Intramolecular
$O\text{-}H_{livre}$	Grupo hidroxila sem estabelecer nenhuma ligação de Hidrogênio
ħ	Quociente da constante de Planck por 2π
M	Massa do elétron
E	Elétron
X_{LHI}	Fração molar dos confôrmeros com ligação de hidrogênio intramolecular
S	Gradiente Reduzido
s(ρ)	Gradiente de Densidade Reduzida
B	Constante de Boltzmann
$H(r)_{CP}$	Densidade de energia eletrônica total no ponto crítico de ligação
$^3J_{HH}$	Constante de acoplamento vicinal entre hidrogênios
J	Constante dielétrica do solvente

^{3}JFR	Constante de acoplamento entre hidrogênios H1 e H2 do confôrmero em livre rotação
^{3}Jobs	Constante de acoplamento vicinal experimental
^{3}JLHI	Constante de acoplamento entre hidrogênios H1 e H2 do confôrmero com ligação de hidrogênio intramolecular
Ji	Constante de acoplamento do confôrmero i
P	População térmica
Pi	População térmica do confôrmero i

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO 15

1. **OBJETIVOS** 20

1.1 **Geral** 20

1.2 **Específicos** 20

2. **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA** 21

2.1 **Pirólise da Lignina** 21

2.2 **Definição da ligação de hidrogênio** 22

2.3 **Ligação intramoleculares no Guaiacol** 25

3. **FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA** 31

3.1 **A Equação de Schrödinger** 31

3.2 **A Aproximação de Born-Oppenheimer e Superfície de Energia Potencial** .. 33

3.3 **Método Hartree-Fock** 36

3.4 **Teoria do Funcional da Densidade** 41

3.4.1 DNLPO-CCSD(T) – *Coupled Cluster* baseado em orbitais naturais de pares locais simples, duplos e triplos perturbativos 47

3.5 **QTAIM – Teoria Quântica de Átomos em Moléculas** 48

3.5.1 Caracterização das Ligações Químicas e da Ligação Hidrogênio na QTAIM 53

4. **METODOLOGIA** 58

5. **RESULTADOS E DISCUSSÕES** 61

5.1 **Parâmetros estruturais e eletrônicos do guaiacol** 62

5.2 **Resultados QTAIM e infravermelho (IV)** 65

5.3 **Parâmetros estruturais e eletrônicos dos dímeros contendo guaiacol** 71

5.4 **Dímeros de demais solventes e dímeros guaiacol-solvente** 88

CONCLUSÕES 107
REFERÊNCIAS 109
APÊNDICE Dados de cargas elétricas, energias eletrônicas, BSSE e Espectros IV (dados experimentais) 118

INTRODUÇÃO

O consumo de energia crescente em escala global, associado ao contínuo aumento populacional e a evolução de tecnologias, acompanhadas de novas descobertas científicas, fazem com que a demanda por novos recursos sejam cada vez maiores, levando a um previsível esgotamento dos recursos fósseis, além de contribuir negativamente para o aquecimento global. As políticas ambientais e sociais atuais têm fomentado a busca por fontes alternativas de energia que possamsuprir essa demanda de uma forma sustentável.

O aquecimento global requer descarbonização da matriz energética, o que leva a busca e pesquisa por alternativas aos combustíveis fósseis e, desta maneira, encontrar novas fontes de energia que não estabeleça uma competição com aindústria alimentícia.

O desafio é encontrar novas alternativas que não promovam o desflorestamento, além da desejável sustentabilidade, de forma a antender a necessidade da demanda populacional contínua.

Nos últimos anos, a utilização da biomassa para conversão em hidrocarbonetos se tornou muito atrativo em face da disponibilidade e sustentabilidade (Rangel; Mendes, 2018). A implementação de bio-recurso para a produção de energia, produtos químicos, entre outros apresentam um ganho ambiental considerável, em função de diminuir a emissão de gases que provocam o efeito estufa (Cunha, 2013). Assim, o objetivo geral é promover a manutenção do meio ambiente e a preservação de seres-vivos, garantindo fontes de energia que possam atender às crescentes demandas da sociedade moderna. Assegurar a continuidade das atividades econômicas e diminuir substancialmente a dependência da energia advinda de fontes fósseis.

O Brasil é um grande produtor mundial de biomassa e a biomassa existente no país pode ser classificada em biomassa de origem florestal, de origem agrícola e dos rejeitos urbanos e industriais (Carvalho; Sousa; Fernandes, 2022). Destaca-se a co-geração de energia a partir do bagaço da cana-de-açúcar, cuja implantação é assegurada por uma safra constante, que libera elevada quantidade de resíduos

(palha, bagaço) (Santos; Nascimento; Alves, 2017).

Em períodos de estiagem há a possibilidade de se produzir excedentes que poderão aproveitar as estruturas de transmissão de energia elétrica já existentes para distribuição. E os excedentes da queima da biomassa tem se tornado foco alternativo de renda e energia para muitas usinas de cana-de-açúcar, que juntamente com órgãos de pesquisa vêm desenvolvendo tecnologias que favoreçam o processo de queima para gerar excedente (Santos; Nascimento; Alves, 2017).

Segundo Domingos *et al.*, (2008) e Ramos e Wilhelm (2017), dentre as fontes de biomassa mais adequadas e disponíveis para a implementação e consolidaçãode programas de energia renovável, os óleos vegetais têm sido investigados não só pelas suas propriedades fisico-químicas.

Representam uma alternativa para a geração descentralizada de energia, atuando como forte apoio à agricultura familiar, criando melhores condições de vida (infraestrutura) em regiões carentes, valorizando potencialidades regionais e oferecendo alternativas a problemas econômicos e sócio-ambientais de difícil solução (Camara, 2006).

No caso brasileiro, são utilizados como matéria-prima para produção do bio- diesel, óleos vegetais de diversas oleaginosas, conforme as espécies produzidas emcada região, por exemplo: óleo de palma na região Norte, óleo de mamona na regiãoNordeste, óleo de soja na região Centro-Oeste.

Segundo Costa Neto *et al.*, (2000), nem todo óleo vegetal é apropriado para utilização como matéria-prima para a produção de biodiesel. Alguns óleos vegetais apresentam propriedades inadequadas que podem ser transferidas para o biocombustível, tornando-o inadequado para uso direto em motores do ciclo diesel.

Dentre as espécies de plantas oleaginosas de propriedades mais bem estudadas e parâmetros disponíveis com facilidade para a produção nacional de biodiesel, relacionam-se a soja, o girassol, a mamona, o milho, o pinhão-manso, o caroço de algodão, a canola, o babaçu, o buriti, o dendê, o amendoim, além de outras potencialmente viáveis (P. Ramos *et al.*, 2017).

De acordo com Zhang *et al.*, (2003) um dos principais obstáculos para implementação dos programas de biodiesel é o alto custo de produção. Em geral o custo é bastante variável, pois depende principalmente da matéria-prima, do processo utilizado e local de produção do biocombustível. Com o aumento da demanda pelo biocombustível é esperado que a aumente a produção de

oleaginosas, propiciando com esse ganho de escala, uma redução nos custos de produção. Porém, se a questão de competição entre produção de alimentos ecombustível prevalecer, além do consumo excessivo de água, haverá a valorização da produção de grãos e aumento nos custos de produção. Observando esse cenário, os resíduos agrícolas não estabelecem uma competição entre energia e alimentos.

Uma vasta fonte de carbono de bioprodutos está contida em material vegetal, a mais abundante fonte de biomassa na Terra. Os principais componentes de biomassa são de celulose (30-50%), hemicelulose (20-30%), e lignina (20-30%); comamido, proteínas e óleos como componentes menores. A composição exata de cada biomassa varia dependendo da planta e do resíduo recolhido. A composição, por sua vez, determina a facilidade com que a biomassa pode ser convertida em produtos úteis e / ou intermediários e afeta a funcionalidade do produto final. Desse modo, a variação na composição de uma determinada biomassa requer algumas adaptações no método de conversão (Kamm *et al.*, 2005).

Bagaços de biomassa também são descartes que apresentam celulose, um exemplo é o bagaço de cana de açúcar que é o resíduo gerado pela indústria sucroalcooleira e utiliza como principal matéria prima o caldo de cana, segundo Gomes (2019). Desta forma, muitos resíduos encontrados atualmente em indústrias podem ser fontes para produção de um diferente tipo de etanol, mais conhecido como etanol de segunda geração. A produção desse etanol a partir de material lignocelulósico consiste principalmente em cinco diferentes etapas: pré-tratamento, hidrólise, fermentação, separação do produto e pós-tratamento da fração de líquido (Hendriks; Zeeman, 2009).

Para a obtenção de produtos e combustíveis a partir da biomassa é preciso empregar métodos de extração e separação dos seus componentes, que em sua maioria são celulose, lignina e hemicelulose (Thakur *et al.*, 2014). Uma vez separados, esses compostos podem ser empregados individualmente em uma grande variedade de rotas para produção, por exemplo, de diversas substâncias químicas e produção de polímeros (Laurichesse; Avérous, 2014).

Os processos de valorização da lignina são menos desenvolvidos quando comparados aos processos de valorização das demais frações da biomassa, poresta razão, a maior parte da lignina presente na biomassa gerada pela indústria atualmente seja destinada para a geração de energia (Azadi *et al.*, 2013). Essa

limitação se dá pela complexidade estrutural da lignina, sua baixa solubilidade e alta polidispersão, bem como o fato de que a hemicelulose, a celulose e a ligninaencontram-se fortemente ligadas à biomassa lignocelulósica (Huang *et al.*, 2020). Segundo Huang *et al.*, (2020) apenas 2% da lignina disponível é utilizada na indústria ou na agricultura.

A pirólise rápida de lignina bio-celulósica (LCB), por exemplo, produz frações sólidas, líquidas (bio-óleo) e gasosas, em que o bio-óleo é fonte de vários compostos atrativos, incluindo componentes mais leves de diferentes famílias químicas, como ácidos carboxílicos, éteres ou cetonas e compostos mais pesados, tais como derivados fenólicos ou furanos. O processamento e o refino desses produtos são necessários para melhorar a sua qualidade e promover a sua utilização como combustível. Diversos tratamentos podem ser considerados: craqueamento, hidrocraqueamento, descarbonilação, descarboxilação, hidrodesoxigenação, hidrotratamento catalítico, hidrogenação entre outros (Freitas Júnior, 2015). No entanto, a fim de realizar estudos sobre o potencial tecnológico e econômico do processo de conversão da LCB, é necessário o desenvolvimento de modelos termodinâmicos preditivos com forte embasamento teórico capazes de descrever moléculas multifuncionais com ligações químicas complexas, descrever corretamente ligações intermoleculares de solutos com diversos solventes e como estas interações afetam as propriedades termodinâmicas das espécies em solução líquida (Rocha, 2001).

Importante conhecer as propriedades físico-químicas dos componentes, visto que uma das etapas do processamento do bio-óleo envolve o equilíbrio líquido- líquido entre uma fase aquosa e uma fase orgânica contendo fenóis puros ou em misturas. Estudos recentes (Barone *et al.*, 2012; Borges *et al.*, 2017), usaramguaiacol (ou 2-metoxifenol) como um composto modelo do bio-óleo devido a similaridade de sua estrutura e fácil repolimerização. No entanto, este tipo de estudo demanda o conhecimento da composição das fases presentes no equilíbrio líquido- líquido, especialmente das frações corrosivas do bio-óleo (como fenóis e ácidos carboxílicos), mas estas informações são escassas na literatura.

De acordo com o estudo de Ribeiro; R.T.C.S. *et al.*, (2015), um sistema ternário contendo guaiacol, ácido acético e água não apresentou uma curva binoidal satisfatória. Este comportamento foi justificado em função da molécula de guaiacolter maior tendência a formar ligações intra-cadeias (Ribeiro; Lima; Paredes, 2015). O

autor também apontou que estas ligações diminuiriam a disponibilidade de formação de ligações intermoleculares, afetando diretamente a solubilidade do guaiacol em água. Estas mesmas ligações intra-cadeias podem ser rompidas na presença de ácidos carboxílicos.

Como visto pelos trabalhos citados, ligações de hidrogênio intermolecular e intramolecular afetam propriedades termodinâmicas e o equilíbrio de fases (Anastas;Heine; Williamson, 2000). Por este motivo, é importante descrever em detalhes este tipo de interação a fim de aprimorar os modelos termodinâmicos conhecidos (Kong, 1973).

De acordo com a literatura (Weikert, 2021), o guaiacol também pode ser usado não apenas como como solvente eutético profundo (DES) para a captura do CO_2, não somente como matéria-prima para produção de bio-óleo, o guaiacol funciona como doador de ligação de hidrogênio (BD) para formar um solvente eutético profundo (DES) e como um novo absorvente com base na consideração que o anel benzênico e o grupo éter no guaiacol são úteis para a ligação com o CO_2 (Gui *et al.*, 2014; Miller *et al.*, 2011) e pode ser derivado ou extraído de biomassa, (Li*et al.*, 2016; Qu *et al.*, 2013), o que é consistente com as ideias da "química verde" (Anastas; Heine; Williamson, 2000).

A compreensão da natureza das ligações inter e intramoleculares do guaiacol, assim como a solubilidade do mesmo serão estudadas com o objetivo de compreender como as interações afetam diretamente a solubilidade do guaiacol nos solventes selecionados (Ribeiro; Lima; Paredes, 2015) e serão meticulosamente investigados quais critérios identificam a formação das ligações de hidrogênio (intere intramoleculares).

1. OBJETIVOS

1.1 Geral

O presente trabalho visa investigar as propriedades eletrônicas e estruturaisdo guaiacol e seus dímeros a fim de descrever o espectro vibracional desta molécula em diferentes solventes. Avaliar como a ligação de hidrogênio pode afetar a miscibilidade do guaiacol com os solventes estudados. Usar a Teoria de Átomos em Moléculas (QTAIM) para descrever as interações intermoleculares presentes no sistema e como estas afetam o espectro vibracional.

1.2 Específicos

Propor diferentes estruturas diméricas do guaiacol com *orto*, *meta* e *para*-cresol, cicloexano, água, ácido acético e propanona;

Analisar o estiramento v(O-H) no espectro vibracional na aproximaçãoharmônica e após correções de anarmonicidade;

Avaliar como a formação dos dímeros afeta o espectro vibracional;

Estudar a formação da ligação de hidrogênio e a magnitude desta interaçãovia método QTAIM;

Relacionar a energia de interação entre diversos dímeros e as ligações intermoleculares formadas com a miscibilidade do guaiacol em diferentes solventes.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Pirólise da Lignina

Segundo Ribeiro *et al*. (2015), instabilidades frequentes no cenário político- econômico global acabam por elevar o preço do barril do petróleo. Assim a indústria química começa a buscar por alternativas que tenham a mesma versatilidade do petróleo. Dentre as opções de combustíveis renováveis destaca-se o bio-óleo de pirólise. Seu interesse vem do fato de poder-se utilizar do rejeito de processos como matéria-prima, não necessitando competir por espaço com a plantação de alimentos.Sua composição pode ser representada por ácidos e fenóis.

Dado o potencial de aplicação do bio-óleo de pirólise como combustível, é preciso extrair os compostos que podem ser corrosivos. Essa separação de componentes pode ser feita com acurácia tendo o conhecimento prévio das composições do equilíbrio de fases líquidas. De preferência deve ser usado um solvente barato e inócuo ao meio ambiente, como a água, que tem potencial para se tornar um excelente agente de separação dos componentes desejados (Ribeiro; Lima; Paredes, 2015).

A composição do bio-óleo de pirólise varia de acordo com a matéria-prima utilizada. A revisão de Cunha *et al*. (2013) indicou os possíveis componentes deste bio-óleo, separando-os por família e matéria-prima. O trabalho citado (Cunha, 2013) mostrou que o bio-óleo pode possuir mais de 400 componentes diferentes.

Os compostos modelo de lignina são frequentemente encontrados após a despolimerização da lignina. O estudo desses modelos de compostos pode auxiliar no desenvolvimento da lignina para pesquisas de geração de produtos químicos de alto valor.

Os principais produtos químicos gerados a partir da degradação da lignina (fenóis, guaiacol, cresol, eugenol, siringol e catecóis), bem como os seus produtos de oxidação (vanilina, siringaldeído, coniferaldeído, ácido vanílico, ácido ferúlico, etc.) e os seus derivados hidrocarbonetos (benzeno, tolueno, xileno, estireno e ciclo-hexano), já estão presentes em grande proporção no mercado de commodities e de especialidades químicas, sendo usados principalmente como matérias primas

“verdes” para a fabricação de náilons e resinas poliméricas (Llevot *et al.*, 2016) e o guaiacol, composto cuja estrutura aromática é reconhecida como uma unidade representativa da molécula da lignina, (Larsen; Barseberg, 2010) enquadra-se como fonte renovável e, desta forma, em concordância com os princípios da Química Verde.

2.2 Definição da ligação de hidrogênio

Devido à inquestionável importância das ligações de hidrogênio para a formação de fases condensadas, solubilidade e estrutura de biomoléculas, há um enorme interesse por este tipo de interação e sua caracterização, como pode ser visto na literatura (Arunan *et al.*, 2011; Frenking; Shaik, 2014; Herschlag; Pinney, 2018; Li; Walker; Michaelides, 2011; Shahi; Arunan, 2014; Steiner; Desiraju, 1998). Aligação de hidrogênio talvez pertença às interações não covalentes gerais que são significativamente mais fracas do que uma ligação química covalente típica (Li;Walker; Michaelides, 2011).

Embora a caracterização, classificação, propriedades e utilidade dessas interações fracas tenham sido ativamente investigadas nas últimas duas décadas, essas interações fracas não são novas. Um conjunto de tais interações foi proposto por Benesi *et al.* (1949) como denominadas inicialmente de interações de transferência de carga e depois Mulliken *et al.* (1952) denominou os complexos formados de interação fraca como complexos doador-aceptor de elétrons e classificou-os como complexos do tipo externo e interno com base na força de interação intermolecular.

A ligação de hidrogênio é formada quando um átomo de hidrogênio está ligado a um elemento muito eletronegativo, formando uma ligação do tipo X-H (onde X pode ser F, O, N). Este hidrogênio pode interagir de forma não covalente com um grupo aceptor de ligação de hidrogênio, comumente um elemento eletronegativo como F, O e N. Tem-se então a formação de uma interação do tipo X-H---Y (onde Y pode ser F, O, N) (Grabowski, 2006). A princípio, as ligações de hidrogênio apresentam as seguintes características (Herschlag; Pinney, 2018):

1: Os comprimentos das ligações de hidrogênio não mudam com o ambiente.

Esta característica assume que a ligação de hidrogênio, se comporta como uma interação covalente, insensível ao ambiente, em uma primeira aproximação. Mas permite a identificação desta interação baseada em critérios puramente geométricos,como distância e ângulo de ligação (Mills; Dean, 1996).

2: Na maioria dos casos, o comprimento das ligações de hidrogênio diminuemà medida que o pKa diminui. Desvios desse comportamento permitem a identificação de erros de modelos ou características interessantes do sistema, como acoplamento de ligação de hidrogênio, interações estéricas limitantes e preferências estruturais concorrentes.

3: A Energia livre de formação de um complexo formado por ligações de hidrogênio ($\Delta G_{f\text{-}LH}$) é mais baixa em ambientes apolares. Esses ambientes carecem de doadores e aceitadores de ligações de hidrogênio concorrentes e são muito piores que a água na solvatação como parceiros de ligação de hidrogênio. Logo,este tipo de ambiente favorece a formação de ligações de hidrogênio intermolecular.

4: Complexos estabilizados por ligação de hidrogênio não são mais estáveis em ambientes apolares. Apesar de inicialmente contradizer a propriedade anterior, é um efeito associado a transferência do complexo de um solvente polar para um solvente apolar. A energia livre de transferência de um complexo de ligação de hidrogênio carregado ou altamente dipolar da água para um solvente apolar édesfavorável. Esta simples medida indica que estruturas formadas por interação de hidrogênio são, em geral, mais estáveis em água.

5: Originalmente considerava-se que o grupamento alquila não tinham a capacidade de atuarem como doadores e aceptores de prótons, não participando da formação da ligação de hidrogênio. Embora muito fraca, a ligação de hidrogênio C- H--X tem sido sugerida em alguns estudos espectroscópicos (Alkorta; Rozas; Elguero, 1998; Desiraju, 2005). Em tal ligação de hidrogênio, o grupo alquila atua como um doador local de prótons, devido à maior eletronegatividade do carbono em relação ao do hidrogênio (Koch; Popelier, 2002).

Segundo Fujii *et al*. (2002), ligações de hidrogênios não-convencionais do tipoO-H—C são observadas através de uma grande mudança na energia de interaçãoou na estrutura após a ionização. Em seu estudo foi possível caracterizar estas modificações em *clusters* benzeno-água, fenol-benzeno e fenol-água ligados por meio de ligação de hidrogênio. O estudo aponta uma mudança drástica nas propriedades da ligação de hidrogênio em estados catiônicos em relação às neutras.

No estado catiônico, o *cluster* fenol-benzeno mostra um aumento extremamente significativo na força da ligação de hidrogênio após a ionização. Por outro lado, o *cluster* benzeno-água mostra uma alteração considerável da estrutura de ligação de hidrogênio-hidrogênio para a estrutura o tipo C-H··· O após ionização. No caso dos alquil-fenóis, a vibração de estiramento O-H do isômero *o*-cis é deslocada para uma frequência mais baixa após ionização, que reflete a formação de uma ligação de hidrogênio não convencional do tipo C-H··· O, em que o carbono do grupo alquilaage como um aceptor de prótons.

Fujii *et al*. (2002) verificaram que os cresóis e os cátions etilfenol, sofriam umapequena mudança na frequência do estiramento O-H para a região do vermelho no isômero *cis* do *o*-cresol, enquanto os outros isômeros rotacionais/estruturais permaneciam inalterados. A explicação para o fato foi a proximidade do grupamento metila com o grupamento funcional hidroxila na posição *orto* do isômero *cis* levando a diminuição das frequências de estiramento de O–H. Esta observação foi interpretada como uma ligação de hidrogênio C-H···O não-convencional formada pelo cátion.

Não obstante as ligações de hidrogênio sejam frequentemente consideradas principalmente ou exclusivamente de natureza eletrostática, pesquisas sobre complexos estabilizados por ligações de hidrogênio mostram muitas ligações de hidrogênio mais curtas que a soma dos raios de van der Waals dos átomos doadores e receptores. Também foram observadas restrições quanto ao ângulo formado pelos átomos que participam da ligação de hidrogênio. Estes ângulos são maiores do que o esperado para interações puramente eletrostáticas. Estas observações indicam sobreposição de orbitais indicando caráter covalente parcial naligação de hidrogênio (Jeffrey, 1997).

A recomendação da I.U.P.A.C. de 2011 (Arunan *et al*., 2011) sobre a definiçãode ligação de hidrogênio enfatiza a evidência para a formação de ligação, ou a existência de propriedades que caracterizam claramente a formação da ligação de hidrogênio. Anteriormente, Grabowski *et al*. (2006) já haviam feito um extenso estudo sobre a covalência na ligação de hidrogênio. Nos dias de hoje, a caracterização da ligação de hidrogênio tornou-se possível pela microscopia de forçaatômica, mesmo que não ocorra de forma trivial. Os trabalhos de Zhang (2013) mostram que a microscopia de força atômica em combinação com cálculos da teoria da função de densidade, pode gerar imagens e caracterizar contatos de ligação de

hidrogênio e pode ser usada para caracterizar com sucesso ligações de hidrogênio do tipo C=O···H–C e aglomerados de 8-hidroxiquinolina. Kawai *et al.* (2017) utilizaram a técnica de microscopia de força atômica (AFM) para separar os átomos de hidrogênio mais externos das moléculas de propelano (C_5H_6) por meio de ligações de hidrogênio C=O···H–C muito fracas (Kawai *et al.*, 2017).

Segundo a literatura, a teoria QTAIM de Bader (1994) tem sido aplicada com sucesso no estudo das propriedades das ligações de hidrogênio convencionais e não-convencionais. Nesta teoria, pontos críticos de ligação são usados para caracterizar interações inter e intramoleculares. Cada ponto crítico apresenta um valor de densidade eletrônica e laplaciano da densidade eletrônica (Malloum; Conradie, 2022; Saidi *et al.*, 2013; Shahi; Arunan, 2014).

Koch e Popelier (2002) propuseram critérios para identificação da ligação de hidrogênio baseados na topologia molecular. A presença de um ponto crítico de ligação (CP) e um caminho de ligação entre o doador e o aceptor de hidrogênio são os primeiros critérios a serem satisfeitos. Na maioria dos casos, os caminhos de ligação são lineares.

Segundo o trabalho de Koch *et al.* (1995), a densidade eletrônica no ponto crítico de ligação também é um ponto importante na avaliação qualitativa e quantitativa da interação formada. Os valores de densidade eletrônica em todos os CPs de ligações de hidrogênio são relativamente baixos em comparação com os de uma ligação covalente, em função de se tratar de uma interação onde a densidade eletrônica compartilhada esperada é menor e onde as interações eletrostáticas são predominantes. O intervalo de valores para ρ e $\nabla^2\rho$ relatados para a caracterização da ligação de hidrogênio do tipo C-H···O por Koch *et al.* (1995) é 0,002–0,034 a.u. efoi empregado por outros autores para identificar ligações fracas (Desiraju, 2005; Espinosa *et al.*, 2002; Góbi *et al.*, 2011; Steiner; Desiraju, 1998).

2.3 Ligação intramoleculares no Guaiacol

O guaiacol (2-metoxifenol, $C_7H_8O_2$) tem sido considerado um bom representante da porção de lignina do bio-óleo porque incorpora duas funções oxigenadas diferentes (grupos hidroxila e metóxi) (Saidi *et al.*, 2013). Além disso,

sua composição elementar (relações H / C / O) é próxima aos bio-óleos de lignina (Mortensen *et al.*, 2011). Além do guaiacol, outros compostos representativos da porção de lignina da biomassa estão sendo investigados, como por exemplo fenol e anisol (Varfolomeev; Rakipov; Solomonov, 2013).

O guaiacol apresenta estrutura planar, e segundo a literatura, pelo menos quatro conformações possíveis (Backler *et al.*, 2020; Gurusinghe; Fox-Loe; Tubergen, 2021; Gurusinghe; Fox-Loe; Tubergen, 2021). Vários pesquisadores debatem sobre as fortes ligações inter e intramoleculares de hidrogênio (HB) de compostos fenólicos, como com guaiacol (Dorofeeva *et al.*, 2009; Ruiz-Santoyo *et al.*, 2015) e isso ocorre porque as ligações de hidrogênio afetam o total de interações específicas entre soluto e solvente, propriedades físicas e miscibilidade em diferentes solventes.

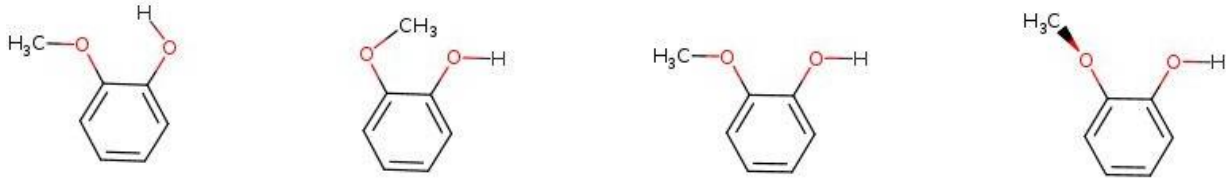
Segundo a literatura (Gottschalk *et al.*, 2018; Pereira *et al.*, 2018; Varfolomeev; Rakipov; Solomonov, 2013), soluções de diluição finita contendo guaiacol como soluto devem apresentar um grande número de moléculas de soluto formando HB intramolecular.

Herr *et al.* (1999), em seu estudo sobre polimetoxifenois em solução, avaliaram estruturas que formam ligações de hidrogênio utilizando a técnica da calorimetria fotoacústica (PAC). Este trabalho tinha com o objetivo calcular a entalpia de reação da abstração de hidrogênio de um fenol por um radical terc-butoxila. Posteriormente foram testados diferentes solventes: isooctano, benzeno (um aceptorde ligação de hidrogênio fraco através de interação eletrônica π) e acetato de etila (um forte solvente HBA), com o objetivo de identificar uma ligação de hidrogênio intramolecular, em solventes não-polares, fraco aceptores de prótons e em solvente que são forte aceitadores de hidrogênio e comparar o comportamento na formação da ligação de hidrogênio. Desta forma, Herr *et al.* (1999) estimou o valor de ΔH de formação para a ligação de hidrogênio intramolecular, no confôrmero de menor energia em 4,4 kcal/mol.

Fenóis são conhecidos por formar ligações de hidrogênio intermoleculares que são capazes de ter propriedades de aceitação de ligações de hidrogênio. No entanto, quando eles apresentam um grupo metóxi na posição *orto*, eles podem criar ligações de hidrogênio intramolecular também, que não são lineares, as conformações possíveis do guaiacol estão mostradas na Figura 1 (Pereira *et al.*, 2018). É esperado que a conformação anti-sin forme uma ligação de hidrogênio

intramolecular.

Figura 1 - Confôrmeros do guaiacol – os dois primeiros sem ligação de hidrogêniointramolecular e os dois últimos, com essa interação presente



anti-sin *sin-anti* *anti-anti* *gauche-anti*

Fonte: Adaptado de Pereira, C.G. *et al.*, 2018.

Neste mesmo trabalho, Herr *et al.* (1999) consideraram dois possíveis confôrmeros de menor energia possível (Figura 1), o anti-sin e o sin-anti e inferiram dados termodinâmicos do guaiacol em solventes selecionados. Posteriormente efetuou-se o cálculo DFT em nível B3LYP/6-31G** para otimização da geometria. Ascorreções de energia vibracional de ponto zero (ZPVE) foram escalonadas por um fator de 0,9806 para levar em conta a anarmonicidade nas diferentes conformações. Pela diferença de energia dos confôrmeros foi calculado ΔH de formação das HB intramoleculares (De Heer; Korth; Mulder, 1999).

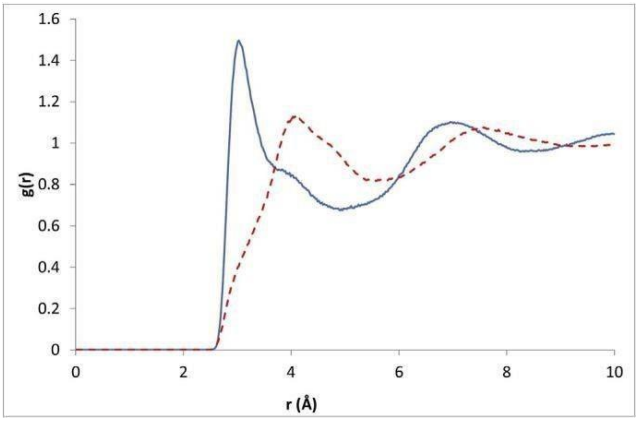
Os cálculos foram conduzidos com o objetivo de confirmarem a existência de ligação de hidrogênio intramolecular e demais interações com os solventes. Neste caso foi considerado uma estrutura contendo ligação de hidrogênio intramolecular e outro sem ligação de hidrogênio intramolecular. Em ambos os casos, a hidroxila e os grupos de metoxi estão no plano do anel fenila, desta forma, a diferença entre as duas conformações, 4,4 kcal/mol, foi definida como a entalpia intramolecular de ligação de hidrogênio (De Heer; Korth; Mulder, 1999).

Varfolomeev *et al*. (2012) estudou a formação de ligação de hidrogênio na formamida na presença de metoxifenóis por meio de estudos termoquímicos, espectroscopia na região do infra-vermelho com transformada de Fourier (FTIR) e métodos de química-quântica. Foi calculada a entalpia de solução em diluição infinitada formamida, N-metil-formamida e N, N-dimetil-formamida a 298,15K em diversos compostos orgânicos, incluindo guaiacol, esta entalpia foi relacionada com as entalpias de solvatação das estruturas dos compostos estudados.

Varfolomeev *et al*. (2012), no mesmo trabalho, avaliou amplamente propriedades termodinâmicas dos compostos 2-metoxifenol, 3-metoxifenol, 4- metoxifenol, 1,2 dimetóxibenzeno, 1,3 dimetóxibenzeno, 1,4 dimetóxi benzeno e inferiu dados através da análise calorimétrica da solução. Foram avaliados entalpia molar padrão de formação, pressão de vapor, entalpia de vaporização, entalpia de sublimação e entalpia de fusão. A partir destas propriedades foram feitas inferências sobre HB inter e intramoleculares desses compostos. O 2-metoxifenol apresentou a entalpia mais negativo da formação (- 247,3 kJ/mol, ou seja, 7,5 kJ/mol menor do que para 3-metoxifenol), a menor entalpia da vaporização (faixa de 50 a 60,4 kJ/ mol, ou seja, 8 a 10 kJ/mol menor do que o 4- metoxifenol), e entalpia de sublimação (58,9 a 62,9 kJ/mol, ou seja, de 8 a 11 kJ/mol menos do que para 4- metoxifenol). A razão apontada para estas diferenças foi a ligação intramolecular de hidrogênio observada no 2-metoxifenol.

Para analisar a formação de ligações de hidrogênio no guaiacol líquido, Pereira *et al*. (2018) realizou simulações de Monte Carlo da fase líquida do guaiacol puro baseando-se em trabalhos da literatura (De Heer; Korth; Mulder, 1999). Foi admitido a existência da ligação de hidrogênio intramolecular no guaiacol e introduzido um termo explícito para descição da ligação de hidrogênio no campo de força Anisotropic United Atoms (AUA4). Foi considerado guaiacol puro monofásico a 323 K, 0,1 Mpa no *ensemble* NPT.A função distribuição radial (rdf) entre dois átomosde oxigênio hidroxílico e entre um átomo de oxigênio éter e um átomo de oxigênio hidroxílico está apresentado na Fig. 2. A linha sólida representa a distribuição entre os grupos O(H)-O(H) e a linha tracejada entre os grupos O(H)-O.

Figura 2 - Função de distribuição radial intramolecular O(H)-O(H) (linha sólida) eO(H)-O (linha tracejada) em guaiacol líquido a 323,15 K, 0,1 MPa.



Fonte: Pereira *et al.*, 2018.

A distribuição radial com relação aos grupos O(H)-O(H) exibe claramente um pico localizado em 3 Å que, segundo os autores, revela a existência de uma ligação de hidrogênio intramolecular no sistema. É interessante notar que a rdf relativa ao O(H)-O não exibe tal pico. Em outras palavras, o átomo de hidrogênio fenólico forma ligação de hidrogênio apenas com o átomo de oxigênio hidroxílico e não com oátomo de oxigênio-éter. Isso pode ser explicado pelo fato de que a carga parcial eletrostática do oxigênio do grupo éter é menor do que a carga do oxigênio hidroxílico.

Um critério geométrico usado para definir a presença de uma ligação de hidrogênio é a distância oxigênio-oxigênio dos grupos hidroxila em, aproximadamente, 3 Å (Biscay; Ghoufi; Malfreyt, 2011; Pereira *et al.*, 2018). Considerando estes critérios geométricos, foi encontrado uma fração monomérica de0,79 (fração de moléculas não envolvidas em uma ligação de hidrogêniointermolecular) e um número médio de ligação de hidrogênio por molécula de 0,23. Estes valores são menores do que os obtidos para fenol com o mesmo campo de força (número médio de ligações de hidrogênio de 1,95 e uma fração de monômero próximo de 0 à temperatura ambiente (Chen; Potoff; Siepmann, 2001). Este resultado indica que o guaiacol se encontra principalmente em forma monomérica em fase condensada, Este resultado mostra como a HB intramolecular tem uma contribuição majoritária na formação do líquido em relação as HB intermoleculares.

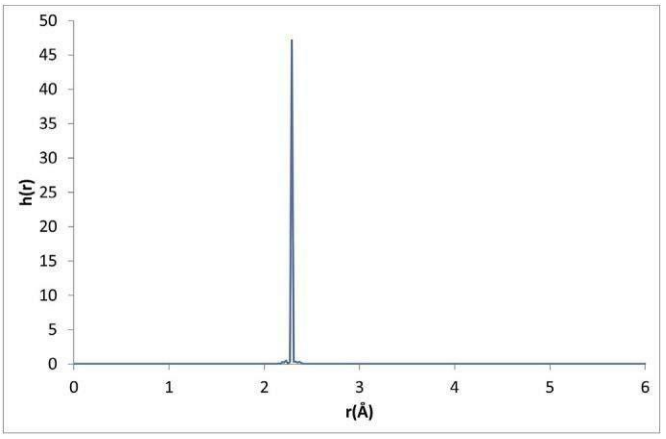
Para aproveitar a característica de transferibilidade deste campo de força, os parâmetros de Lennard-Jones e a distribuição de cargas eletrostáticas foram obtidos diretamente da parametrização de alcanos (Ferrando *et al.*, 2009; Kong, 1973), aromático álcoois e éteres. Para o cálculo da energia intramolecular, átomos unidos separados por mais de três ligações interagem com um potencial de Lennard-Jones com os mesmos parâmetros usados para o cálculo da energia intermolecular.

A energia eletrostática intramolecular foi calculada usando a metodologia dipolo-dipolo introduzida por Ferrando *et al.*, (2011). Dois dipolos foram introduzidos na molécula do guaiacol: o primeiro foi definido pelas três cargas eletrostáticas do grupamento metóxi com seus ligantes, com os carbonos e com o hidrogênio fenólico e o segundo pelas três cargas eletrostáticas da hidroxila fenólica, com o carbono aromático, com o hidrogênio fenólico e com o oxigênio do grupamento metóxi. Uma carga pertencente a um dado dipolo interage com todas as cargas do segundo

dipolo através da lei de Coulomb e com as misturas configuracionais propostas por CL Kong *et al.*, (Kong, 1973).

A Fig. 3 mostra o histograma da distância intramolecular entre os átomos de oxigênio do éter, O, e o átomo de hidrogênio, H, de hidroxila. O histograma corrobora a ideia que o H fenólico está interagindo com o oxigênio etéreo, pois a distâncias média entre os grupos é menor que 2,5 A, o que caracteriza uma ligação de hidrogênio intramolecular.

Figura 3 - Histograma representando a distância O-H intermolecular média entre osgrupos éter e hidroxilano guaiacol líquido a 323,15 K, 0,1MPa



Fonte: Pereira *et al.*, 2018.

Pode-se observar que todas as distâncias O-H variam de 2,1 a 2,4 Å. Tal proximidade do átomo de oxigênio do éter o e o átomo de hidrogênio podem resultar em impedimento estérico que dificulta a formação da ligação de hidrogênio intermolecular no guaiacol líquido. Desta forma o guaiacol em fase condensada se encontra majoritariamente na forma monomérica, enquanto o fenol forma dímeros em fase condensada estabilizados pela ligação de hidrogênio (Pereira *et al.*, 2018).

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 A Equação de Schrödinger

Neste tópico será feito uma breve apresentação dos métodos utilizados neste trabalho, iniciando com o objetivo central da química quântica, que é a obtenção de soluções da equação de Schrödinger para a determinação precisa de propriedades de sistemas atômicos e moleculares (Szabo, Attila, 1996).

Consideraremos a aproximação de Born-Oppenheimer e descrição da superfície de energia potencial (SEP), seguido dos métodos ab initio e teoria do funcional da densidade (DFT), que foram utilizados na obtenção das propriedades estruturais e eletrônicas do sistema estudado. Serão discutidos os conceitos envolvidos no estudo do QTAIM – Teoria quântica de átomos em moléculas do Professor Richard W. Bader (BADER, 1994).

A equação de Schrödinger dependente do tempo é mostrada na equação (1) abaixo.

$$\left(\frac{-h^2}{8\pi^2 m}\nabla^2 + V\right)\Psi(r,t) = \frac{ih}{2\pi}\frac{\partial \Psi(r,t)}{\partial t} \qquad (1)$$

A partir destas soluções teremos uma ampla faixa de grandezas físicas e químicas associadas ao comportamento de vários sistemas na escala macroscópica Nesta equação, Ψ é a função de onda, m é a massa da partícula, h é a constante de Planck e V é o potencial na qual a partícula está se movendo. Oproduto de Ψ com o seu complexo conjugado ($\Psi.\Psi^*$) é frequentemente escrito como $|\Psi|^2$ e é interpretado como distribuição de probabilidade da partícula.

Substituindo-se este produto na equação (1), obtêm-se duas equações, sendouma somente dependente da posição da partícula e outra dependente somente do tempo.

Para sistemas moleculares podem-se utilizar as soluções estacionárias, sendo assim, pode- se focar a atenção, basicamente, sobre a equação de

Schrödinger independente do tempo:

$$\hat{H}\,\Psi = E\,\Psi \qquad (2)$$

Onde E é a energia da partícula e $\hat{H}$ é o operador hamiltoniano, que é dado por:

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m}\hat{\nabla} + \hat{V} \qquad (3)$$

Para um dado sistema molecular, $\hat{\nabla}$ é uma função das posições dos elétrons (r) e dos núcleos (**R**) que o compõem.

O Hamiltoniano, ou operador de Hamilton, conforme mostrado na equação (3)é constituído de termos relacionados à energia cinética e potencial:

$$\hat{H} = ¿\,\hat{E}_c + \hat{V} \qquad (4)$$

Sendo a energia cinética dada pelo somatório sobre todas as partículas namolécula:

$$\hat{E}_c = \left(\frac{-h^2}{8\pi^2}\right)\sum \frac{1}{m^k}\left(\frac{\partial^2}{\partial_{x_{k^2}}} + \frac{\partial^2}{\partial_{y_{k^2}}} + \frac{\partial^2}{\partial_{z_{k^2}}}\right) = \frac{-h^2}{8\pi^2}\sum_k \frac{\nabla^2}{m_k} \qquad (5)$$

O componente de energia potencial é a interação coulômbica entre cada par de partículas carregadas, tratando-se cada núcleo como uma única partícula com carga Z, onde Z é o número de prótons do núcleo (número atômico):

$$V = \frac{1}{4\pi \in_0}\sum_j \sum_{j>k} \frac{e_{j e_j}}{\nabla r_j ¿_k} \qquad (6)$$

Onde, Δrjk corresponde a distância entre as duas partículas, e_j e e_k são as cargas nas partículas j e k. Cada elétron possui carga –e enquanto o núcleo tem carga +Ze. Logo:

$$\frac{1}{\ }\left[\ {}^{N}\ {}^{M}\ \frac{Z\,e^2}{\ _{I}}\ {}^{N}\ {}^{N}\ e^2\ {}^{M}\ {}^{M}\ Z\ {}^{Z}\ \frac{e^2}{\ _{I}}\right]$$

$$V = \frac{-\sum_{i}\sum_{I}\frac{I}{\Delta r_{i}} + \sum_{i}\sum_{i>j}\frac{}{\overline{\Delta r_{i}}_{j}} + \sum_{I}\sum_{I>J}\frac{I\ j}{\overline{\Delta r}_{J}}}{4\pi\in_{0}} \tag{7}$$

O primeiro termo corresponde à atração elétron-núcleo, o segundo à repulsãoelétron-elétron e o terceiro à repulsão núcleo-núcleo.

3.2 A Aproximação de Born-Oppenheimer e Superfície de Energia Potencial

O estudo das propriedades estruturais e eletrônicas de moléculas é feito a partir da resolução da equação de Schröndinger independente do tempo, equação (2):

Onde $\hat{H}$ é o operador Hamiltoniano, Ψ a função de onda e E a energia do sistema. O operador Hamiltoniano inclui as interações presentes no sistema emestudo e, para uma molécula, pode ser escrito da seguinte maneira:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^{n} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^{N} \frac{1}{2} \nabla_I^2 - \sum_{i=i}^{n} \sum_{I=1}^{N} \frac{Z_I}{r_{iI}} + \sum_{i=i}^{n} \sum_{j>i}^{n} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{I=i}^{N} \sum_{J>I}^{N} \frac{1}{r_{IJ}} \qquad (8)$$

Na equação (8) os índices minúsculos indicam elétrons e os índices em letras maiúsculas indicam núcleos. Os dois primeiros termos do operador representam a energia cinética dos elétrons e núcleos, respectivamente. Os últimos três termos representam a atração elétron – núcleo, repulsão elétron – elétron e repulsão núcleo – núcleo, respectivamente. A equação (8) foi escrita em unidades atômicas, onde a distância é dada em raios de Bohr e a energia em hartree (Morgon; Coutinho, 2007).

Como pode ser observado, $\hat{H}$ inclui termos unicamente eletrônicos e nucleares. Como nas condições físicas típicas, os núcleos se movem mais lentamente que os elétrons devido a diferença de massas entre eles, é razoável fixara posição dos núcleos e computar a energia eletrônica em função do arranjo nuclear. O termo de energia cinética nuclear é tomado como independente domovimento eletrônico e o termo de repulsão núcleo – núcleo é considerado constante para uma dada geometria. O Hamiltoniano pode ser escrito em termos apenas dos elétrons:

$$\hat{H}_{el} = -\sum_{i=1}^{n} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=i}^{n} \sum_{I=1}^{N} \frac{Z_I}{r_{iI}} + \sum_{i=i}^{n} \sum_{j>i}^{n} \frac{1}{r_{ij}} \qquad (9)$$

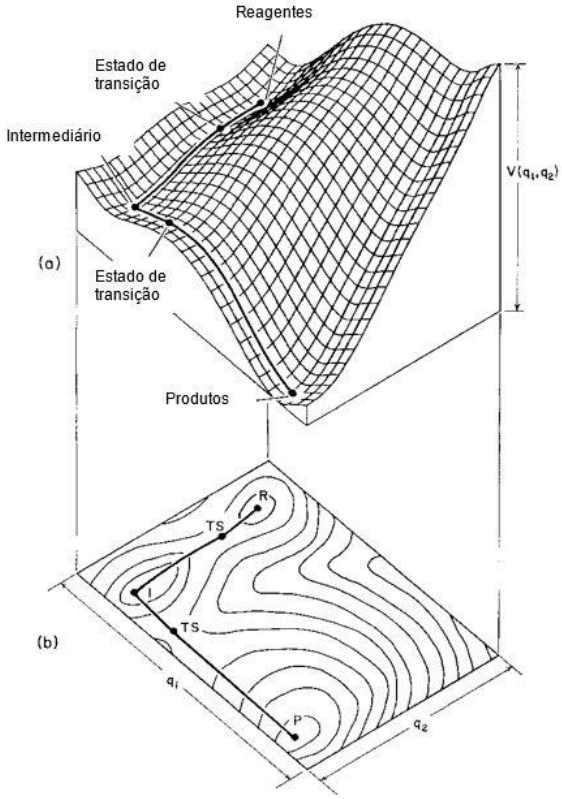
A equação de Shröndinger eletrônica tem a seguinte forma:

$$(\hat{H}_{el} + V_{IJ})\Psi_{el}(q_i; q_I) = E_{el}\Psi_{el}(q_i; q_I) \qquad (10)$$

Onde $\hat{H}_{el}$ inclui apenas os termos eletrônicos, V_{IJ} é a repulsão nuclear, e as coordenadas eletrônicas, q_i, são variáveis independentes e q_I são coordenadas nucleares tomadas como parâmetros. O autovalor da equação (10) é a energia eletrônica e é função da posição dos núcleos.

A aproximação utilizada para fixar a posição dos núcleos é conhecida como aproximação de Born-Oppenheimer. A partir desta aproximação surgem os conceitos de superfície de energia potencial (SEP) e estrutura molecular. O somatório $\sum_{I=i}^{N} \sum_{J>I}^{N} \frac{1}{r_{IJ}}$ que aparece na equação (8) representa a energia potencial dos núcleos em função das suas coordenadas. A resolução da equação (10) leva à energia eletrônica a uma dada configuração nuclear. Se a equação (10) for resolvida para diversas configurações nucleares será obtido uma superfície que correlaciona a energia eletrônica com a posição dos núcleos; esta superfície é denominada superfície de energia potencial (Gilbert; Smith, 1990). No caso de uma molécula não linear com N átomos, a SEP depende de 3N – 6 coordenadas independentes, logo esta superfície é multidimensional e apenas para sistemas triatômicos podemos visualizá-la. Para superar esta dificuldade devemos considerar as demais coordenadas fixas e construir o gráfico relacionado às coordenadas de interesse. A Figura 4 ilustra este tipo de superfície (Steinfeld, 1999). A função que representa a SEP é denominada função de energia potencial (Gilbert; Smith, 1990).

Figura 4 - Superfície de energia potencial para uma reação química modelo



Fonte: Retirado da referência Steinfeld *et al*. (1999).

A estrutura que melhor define a molécula, a estrutura química, é aquela que apresenta menor energia. A posição relativa dos núcleos dos átomos na molécula,na configuração que corresponde à estrutura química, é definido como estrutura molecular. A estrutura molecular está associada aos pontos estacionários, pontos demínimo e de sela, da superfície de energia potencial (Morgon; Coutinho, 2007; Soares, 2017).

Uma importante característica da SEP é o caminho de reação s (ou caminho de menor energia – MEP, minimum energy path) que conecta reagentes e produtos através de uma trajetória que passa por um ponto de sela na superfície. O cálculo docaminho de reação depende da coordenada utilizada para descrever este caminho. Um caminho de reação intrínseco (único) pode ser encontrado partindo do ponto de sela em direção aos pontos de mínimo da SEP em passos infinitesimais seguindo o valor negativo do gradiente em coordenadas cartesianas e escalonado pela massa (Gilbert; Smith, 1990).

Seguindo o caminho de reação, podemos determinar a variação da energia

potencial a medida que o sistema evolui e as propriedades estruturais do sistema(distância de ligação, ângulos de ligação e ângulos diedros) ao longo deste caminho.No ponto de sela, a derivada primeira da energia potencial com respeito às coordenadas cartesianas do caminho de reação é zero, enquanto a derivadasegunda é negativa, indicando assim um ponto de máximo relacionado com a coordenada de reação: $\frac{\partial V_i}{\partial s_i}=0 \quad e \quad \frac{\partial^2 V_i}{\partial s^2_i}\in 0$. Por outro lado, a derivada primeira em relação às coordenadas ortogonais deve ser zero e a derivada segundamaior que zero, indicando um ponto de mínimo em relação a todas as outras coordenadas do sistema: $\frac{\partial V_i}{\partial u_i}=0 \quad e \quad \frac{\partial^2 V_i}{\partial u^2_i}>0$. As freqüências vibracionais sobre o ponto de sela e sobre os pontos de mínimo são obtidas pela diagonalização da matriz Hessiana (Steinfeld, 1999). A matriz Hessiana é definida como a matriz das constantes de força e contêm as derivadas parciais do potencial em função do deslocamento dos átomos em coordenadas cartesianas. Desta forma, no caso deum ponto de sela de primeira ordem, obteremos 3N – 7 freqüências reais mais uma freqüência imaginária correlacionada com o movimento de translação da coordenada de reação, enquanto, nos pontos de mínimo, devemos obter 3N – 6 freqüências vibracionais positivas, onde N é o número de átomos do sistema.

3.3 Método Hartree-Fock

A equação de Shrödinger só pode ser resolvida exatamente para sistemas muito simples como o caso do átomo de hidrogênio. No entanto, os sistemas de interesse dos químicos incluem átomos polieletrônicos e moléculas, para os quais a equação de Shrödinger não apresenta solução exata e só pode ser resolvida por métodos aproximados. Dentre os diversos métodos utilizados atualmente, o método de Hartree-Fock é o mais popular. De acordo com Morgon et al. (2007) fornece uma boa solução aproximada do problema de muitos elétrons e pode servir de ponto de partida para outros métodos. Admitindo-se que a aproximação de Born- Oppenheimer é válida e que efeitos relativísticos são desprezíveis, de

forma que o

problema consiste em resolver a equação de Shrödinger eletrônica:

$$\hat{H}_{el}\Psi_{el}=E_{el}\Psi_{el} \tag{11}$$

Onde:

$$\hat{H}_{el}=-\sum_{i=1}^{n}\frac{1}{2}\nabla_i^2-\sum_{i=i}^{n}\sum_{I=1}^{N}\frac{Z_I}{r_{iI}}+\sum_{i=i}^{n}\sum_{j>i}^{n}\frac{1}{r_{ij}} \tag{12}$$

Devido ao termo de repulsão entre elétrons no operador Hamiltoniano, a equação de Shrödinger multi-eletrônica não é separável, logo a função de onda Ψ_{el} não pode ser escrita como o produto de n funções mono-eletrônicas (Levine, 2000). Por esse motivo o problema só pode ser resolvido de forma aproximada.

De acordo com o princípio de Pauli, a função de onda de um sistema de muitos elétrons deve ser antissimétrica com relação à troca das coordenadas dedois elétrons. Podemos expressar a função de onda em termos de um determinante,conhecido como determinante de Slater, que apresenta esta característica de antissimetria perante a troca de coordenadas.

$$\Psi_{el}=\frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix}\theta_1(x_1) & \theta_2(x_1) & \dots & \theta_N(x_1)\\ \theta_1(x_2) & \theta_2(x_2) & \dots & \theta_N(x_2)\\ \dots & \dots & \dots & \dots\\ \theta_1(x_N) & \theta_2(x_N) & \dots\dots\dots & \theta_N(x_N)\end{vmatrix} \tag{13}$$

Onde θ(x) são spin-orbitais, que são compostos pelas funções espaciais e de spin de cada elétron. O fator $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ é uma constante de normalização para Ψ_{el}.

A energia eletrônica é obtida a partir do princípio variacional, que afirma que dada uma função de onda normalizada e que satisfaz às condições de contorno necessárias do problema, o valor esperado do operador Hamiltoniano é superior à energia exata do estado fundamental, ou seja,

$$\langle \Psi_{el}|\hat{H}|\Psi_{el}\rangle \geq E_{exata} \tag{14}$$

Pode-se usar as regras de Condon-Slater para se calcular E_{el} para a funçãode onda dada pela equação 13. Neste caso, a expressão para a energia eletrônica de uma molécula poliatômica de camada fechada é

$$E_{el}=2\sum_{i=1}^{n/2} H_{ii}^{core}+\sum_{i=1}^{n/2}\sum_{j=1}^{n/2}\left(2J_{ij}-K_{ij}\right)+V_{NN} \qquad (15)$$

Onde,

$$H_{ii}^{core}=\langle \theta_i(1)|-\frac{1}{2}\nabla_1^2-\sum_N \frac{Z_N}{r_{1N}}|\theta_i(1)\rangle \qquad (16)$$

$$J_{ij}=\langle \theta_i(1)\theta_j(2)|\frac{1}{r_{12}}|\theta_i(1)\theta_j(2)\rangle \quad K_{ij}=\langle \theta_i(1)\theta_j(2)|\frac{1}{r_{12}}|\theta_j(1)\theta_i(2)\rangle \qquad (17)$$

H_{ii}^{core} é a energia cinética dos elétrons mais a energia de atração de cada elétron por todos os núcleos da molécula, considerando que o elétron i interage com um potencial médio gerado pelos outros elétrons da molécula. As integrais deCoulomb, J_{ij}, e as integrais de troca, K_{ij}, são calculadas integrando-se sobre as coordenadas espaciais dos elétrons 1 e 2. O método de Hartree-Fock busca os orbitais θ_i que minimizam a integral variacional (14). Os orbitais satisfazem à seguinte equação de autovalor:

$$\hat{F}(1)\theta_i(1)=\varepsilon_i\theta_i(1) \qquad (18)$$

Na equação (18) εi é a energia do orbital eda $\hat{F}$ é o operador de Fock, definido seguinte maneira

$$\hat{F}(1)=H_1^{core}+\sum_{j=1}^{n/2}[2\hat{J}_j(1)-\hat{K}_j(1)] \qquad (19)$$

O operador H_1^{core} inclui a energia cinética do elétron 1 e a interação deste elétron com todos os núcleos da molécula. O operador de Coulomb, $\hat{J}_j$, está ligada

a energia potencial da interação entre o elétron 1 e a densidade eletrônica $-|\theta_j(2)|^2$ espalhada sobre a molécula. Ao operador de troca não apresenta significado físico,mas está incluído no operador de Fock para satisfazer à condição de que a funçãode onda seja antissimétrica com relação à troca da coordenada de dois elétrons.

Roothaan propôs em 1951 uma metodologia para facilitar os cálculos de funções de onda acuradas. O método consiste em expandir os orbitais θ_i em uma combinação linear de funções de um elétron χ_s:

$$\theta_i = \sum_{s=1}^{b} c_{si}\,\chi_s \tag{20}$$

A representação exata do orbital exige que χ_s forme um conjunto completo, o que requer um número infinito de funções. Na prática, é usado um número finito de funções, que deve ser grande o suficiente para uma boa representação de θi.Substituindo a expansão (20) na equação de Hartree-Fock (18) obteremos:

$$\sum_{s=1}^{b} c_{si}\left(F_{rs} - \varepsilon_i S_{rs}\right) = 0$$
$$F_{rs} = \langle\, \chi_r | \hat{F}_{rs} | \chi_s \,\rangle\ , \quad S_{rs} = \langle\, \chi_r | \chi_r \,\rangle \tag{21}$$

Multiplicando por χ_r* e integrando:

$$\sum_{s=1}^{b} c_{si}\left(F_{rs} - \varepsilon_i S_{rs}\right) = 0$$
$$F_{rs} = \langle\, \chi_r | \hat{F}_{rs} | \chi_s \,\rangle\ , \quad S_{rs} = \langle\, \chi_r | \chi_r \,\rangle \tag{22}$$

As equações (22) formam um conjunto de b equações lineares homogêneas simultâneas com b coeficientes de expansão, c_{si}, que descrevem o orbital θ_i. A solução não trivial é

$$\det\left(F_{rs} - \varepsilon_i S_{rs}\right) = 0 \tag{23}$$

As raízes desta equação secular fornecem a energia dos orbitais (εi). As equações (22) são conhecidas como equações de Hartree-Fock-Roothaan e devem

ser resolvidas por um processo iterativo, visto que a integral F_{rs} depende dos orbitais θ_i, os quais dependem dos coeficientes c_{si}.

O processo iterativo se inicia com a escolha das funções que formam a base para a descrição dos orbitais de acordo com a equação (20). Estes orbitais são usados para computar o operador de Fock (19). Em seguida são computados os elementos de matriz F_{rs} e S_{rs} e resolvida a equação secular (23) que fornece um conjunto inicial de εi. Este conjunto é utilizado no cálculo de um novo conjunto de c_{si} através da equação (22), que por sua vez, serão utilizados para obter novos orbitais melhorados e repetir todo o processo de cálculo uma segunda vez. O procedimento de cálculo termina quando os novos coeficientes e εi calculados na última etapa são considerados "iguais", dentro de um critério previamente estabelecido, aos coeficientes e εi calculados na etapa anterior. Este é o método do campo autoconsistente.

Para resolver as equações de Roothaan é preciso escrever as integrais F_{rs} emtermos das funções da base χ_s. O operador de Fock é dado por:

$$F_{rs} = \langle \chi_r(1)|\hat{H}^{core}_1|\chi_s(1)\rangle + \sum_{j=1}^{n/2}\left[2\langle \chi_r(1)\chi_j(1)|\hat{J}_{12}|\chi_s(1)\chi_j(1)\rangle - \langle \chi_r(1)\chi_j(1)|\hat{K}_{12}|\chi_s(1)\chi_j(1)\rangle\right] \tag{24}$$

Após algum algebrismo (Levine, 2000) chegamos à expressão de F_{rs} emtermos das funções da base, χ_s, como desejado:

$$F_{rs} = H^{core}_{rs} + \sum_{t=1}^{b}\sum_{u=1}^{b} P_{tu}\left[\langle rs|tu\rangle - \frac{1}{2}\langle ru|ts\rangle\right]$$

$$P_{tu} = 2\sum_{j=1}^{Ne/2} c_{tj}c_{uj}, \qquad t=1,2...b \qquad u=1,2,...b \tag{25}$$

O termo P_{tu} é chamado de elemento da matriz de densidade. Podemos entãoreescrever a energia eletrônica em função da energia dos orbitais e do termo P_{tu}:

$$E_{HF} = \sum_{t=1}^{Ne/2}\varepsilon_i + \frac{1}{2}\sum_{r=1}^{b}\sum_{s=1}^{b} P_{rs}H^{core}_{rs} + V_{NN} \tag{26}$$

Para o caso de sistemas com número par de elétrons acoplados em singleto,pode-se

impor a restrição de que dois elétrons de spins contrários ocupem o mesmo

orbital molecular. A função de onda construída segunda esta restrição é denominadaHartree-Fock restrito (RHF - Restricted Hartree-Fock). No entanto, nem todas as moléculas ou estados eletrônicos de moléculas de camada fechada podem serdescritos por orbitais moleculares duplamente ocupados. Logo é preciso generalizar o formalismo utilizado para descrever sistemas de camada fechada para os casos em existem um ou mais elétrons desemparelhados.

Existem dois formalismos básicos para tratar sistemas de camada aberta. O primeiro consiste em não impor nenhuma restrição aos orbitais que serão utilizados para construir o determinante de Slater e alocar cada elétron em um orbital molecular diferente. Este método é denominado Hartree-Fock não restrito (UHF – *Unrestricted Hartree-Fock*). Para sistemas de camada aberta o método UHF leva a energias bem definidas para os orbitais, as quais podem ser interpretadas emtermos do teorema de Koopmans. A função de onda UHF apresenta asdesvantagens de não ser autofunção do operador S_2 e a contaminação de spin de estados espúrios nos estados de menor multiplicidade.

O segundo método consiste em manter todos os elétrons, exceto oselétrons desemparelhados, em orbitais duplamente ocupados. Este é o métodoHartree-Fock restrito de camada aberta (ROHF – *Restricted Open Shell Hartree- Fock*) cuja função de onda é autofunção do operador S_2. No entanto, a energia dos orbitais, calculada com este método, não pode ser interpretada segundo o teorema de Koopmans (Szabo, Attila, 1996).

3.4 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT – Density Functional Theory) tem como objetivo estudar sistemas multieletrônicos incluindo correlação eletrônica, com a vantagem de ser um método com um custo computacional bem inferior aos métodos ab initio tradicionais. A entidade básica na DFT é a densidade eletrônica
$\rho(r)$ e deve ser tratada como o "observável" quanto-mecânico que permite uma formulação conceitual mais acessível em termos de química descritiva, ao contrário do caráter abstrato da função de onda multieletrônica que aparece nos outros

métodos quanto-mecânicos (Morgon; Coutinho, 2007).

A formulação original da DFT remonta ao trabalho de Drude com o gás de elétrons para a descrição da condução térmica e elétrica de metais. Posteriormente Thomas, Fermi e Dirac aprimoraram o modelo incluindo argumentos estatísticos para desenvolver um funcional da energia e tratar o problema do gás de elétrons (Morgon; Coutinho, 2007).

A DFT moderna é baseada nos teoremas de Hohenberg e Kohn e nos trabalhos de Kohn e Sham para o desenvolvimento de equações auto-consistentes. O primeiro teorema de Hohenberg e Kohn estabelece que o potencial externo que atua no sistema é um funcional único de $\rho(r)$ e uma constante aditiva:

$$E_0 = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle + \int \rho(r) v(r) dr$$

(27)

Na equação (27) $\hat{T}$ representa o operador de energia cinética dos elétrons, $\hat{V}$ é o operador de repulsão elétron-elétron e inclui os termos de troca e correlação e o segundo termo da direita representa o potencial externo de referência que atua no sistema.

O segundo teorema estabelece que a energia do sistema é um funcionalúnico da densidade eletrônica e que dado uma densidade eletrônica aproximada, tal que $\tilde{\rho} \geq 0$ e $\int \tilde{\rho}(r) dr = N$, a energia total será um limite superior da energia total exata $E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho] = E_0$.

De acordo com estes dois teoremas é possível determinar o estado fundamental de um sistema sobre um dado potencial externo a partir de uma dada densidade eletrônica aproximada, sem que haja a necessidade do uso da função de onda de N-elétrons. No entanto é preciso garantir que $\tilde{\rho}$ forneça um potencial externo factível (condição de v-representatividade) e seja obtida a partir de umafunção de onda antissimétrica (condição de n-representatividade) (Gilbert *et al.*, (1975). demonstrou em seu trabalho que $\tilde{\rho}$ deve ser não nula, deve corresponder ao número total de elétrons e que a energia cinética dos elétrons seja finita para quea densidade eletrônica de teste seja n-representável.

$$\rho(r)>0$$
$$\int \rho(r)dr=N$$
$$\int [\nabla \rho(r)^{1/2}]^{1/2} dr \in \infty \tag{28}$$

O problema da v-representatividade pode ser contornado através daformulação de Levy da procura restrita, que consiste em testar todas as densidades teste e, para cada uma delas, encontrar uma função de onda que minimize o funcional F[ρ] e que gere aquela densidade eletrônica.

$$F[\rho]=\langle \Psi_0|\hat{T}+\hat{V}|\Psi_0\rangle = \min_{\Psi\to\rho}\langle \Psi|\hat{T}+\hat{V}|\Psi\rangle \tag{29}$$

Reescrevendo a energia total, equação (27), em termos de F[ρ]

$$E_0=\min_{\rho}\left\{\min_{\Psi\to\rho}\langle \Psi|\hat{T}+\hat{V}|\Psi\rangle + \int \rho(r)v(r)dr\right\}=\min_{\rho} E_v[\rho] \tag{30}$$

A formulação de Levy não faz menção a v- representatividade da densidade eletrônica, visto que ρ(r) se origina de uma função de onda antissimétrica. Esta formulação também elimina a restrição do teorema de Hohenberg e Kohn de que o estado fundamental deve ser não degenerado (Morgon; Coutinho, 2007).

Resolvido o problema da n e v- representatividade da densidade eletrônica, podemos expressá-la de acordo com o princípio variacional utilizando os multiplicadores de Lagrange:

$$\delta\left\{E_v[\rho-\mu]\left[\int \rho(r)dr-N\right]\right\}=0 \tag{31}$$

Em que o multiplicador de Lagrange μ é denominado potencial químico, visto que está relacionado com a tendência dos elétrons escaparem de um sistema em equilíbrio.

Kohn e Sham reescreveram a expressão da energia (27) explicitando a repulsão elétron-elétron e definindo um novo funcional universal G[ρ]:

$$E_v[\rho]=G[\rho]+\frac{1}{2}\iint\frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1-r_2|}dr_1\,dr_2+\int\rho(r)v(r)dr$$

$$G[\rho]=T_s[\rho]+E_{xc}[\rho] \tag{32}$$

Onde $T_s[\rho]$ é a energia cinética do sistema de referência de partículas quenão interagem e $E_{xc}[\rho]$ é a energia de troca-correlação. O sistema de referênciaobedece à equação de Schrödinger com um potencial efetivo v_{ef} em que a função deonda Ψ_i é representada por um determinante de Slater:

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\psi_i+v_{ef}\,\psi_i=E_i\,\psi_i \tag{33}$$

A conexão entre o sistema hipotético de referência com o sistema real é feita escolhendo-se o potencial efetivo de forma que a densidade eletrônica resultante seja igual a densidade eletrônica fundamental (Morgon; Coutinho, 2007).

$$\rho_s(r)=\sum_i^N 2|\psi_i(r)|^2=\rho_0(r) \tag{34}$$

Pode-se calcular em seguida a energia cinética $T_s[\rho]$:

$$T_s[\rho]=\sum_i^N\langle\psi_i|-\frac{1}{2}\nabla^2|\psi_i\rangle \tag{35}$$

O potencial efetivo é obtido pela minimização da equação (32) com acondição de que as funções de onda de um elétron sejam ortonormais:

$$v_{ef}=v(r)+\int\frac{\rho(r_1)}{r-r_1}dr_1+v_{xc}(r) \tag{36}$$

Onde v_{xc} é a derivada do funcional da energia de troca-correlação em função

da densidade eletrônica (Becke, 1992).

$$v_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \tag{37}$$

As equações (34), (36) e (37) representam um esquema Kohn-Sham autoconsistente, pois o potencial efetivo depende da densidade eletrônica que depende, por sua vez, do potencial efetivo. A energia total será dada pela equação (32).

Infelizmente o potencial de troca-correlação não pode ser determinado nem mesmo para sistemas muito simples (Becke, 1992), por esta razão tem surgido na literatura uma grande variedade de métodos para representar este funcional (Morgon; Coutinho, 2007). A mais simples e popular aproximação para o funcional de troca correlação é a conhecida aproximação da densidade de spin local (LSDA – *Local Spin-Density Approximation*) que apresenta a seguinte forma

$$E_{xc}^{LDA} = \int e_{xc}[\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r)] d^3 r \tag{38}$$

O integrando e_{xc} que aparece na equação anterior é a energia de troca- correlação de um gás uniforme de elétrons com densidade de spin $\rho\alpha$ e $\rho\beta$ representando os valores atômicos ou moleculares locais. Para um sistema em que
$\rho\alpha$ e $\rho\beta$ são iguais, a aproximação é chamada de aproximação da densidade local (LDA – *Local Density Approximation*). Estas aproximações apresentam um tratamento exato para a energia cinética e são validas para sistemas onde a densidade eletrônica varia lentamente, de forma similar ao gás uniforme de elétrons.

Esta aproximação tem problemas quando aplicada a sistemas reais de interesse em química, que não se comportam como gás de elétrons homogêneo. Por exemplo, a aproximação LDA superestima em 100% a energia de correlação. Pode-se inserir correções não-locais no funcional LDA para corrigir o cálculo de energia. No caso de sistemas finitos, a não homogeneidade da densidade eletrônica pode ser inserida através do gradiente da densidade eletrônica, $\nabla \rho$ (Morgon; Coutinho, 2007).

Uma expressão que fornece bons resultados de energia de troca foi obtidapor Becke:

$$F_x[\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta, \ldots] = b\sum_\lambda \int \rho^\lambda(r)^{4/3} \frac{x_\lambda^2}{(1+6\beta x_\lambda senh^{-1} x_\lambda)} dr \qquad (39)$$

Onde $x_\lambda = \frac{|\nabla\rho^\lambda|}{(\rho^\lambda)^{4/3}}$, b é um parâmetro de ajuste que utilizado no modelo.

Outra maneira de se incluir melhorias nos funcionais de troca e correlação é ainclusão de uma parcela de integrais de troca Hartree-Fock no funcional. Estes funcionais são denominados funcionais híbridos e foram propostos com o objetivo de incorporar a não localidade do método Hartree-Fock na DFT. Becke (1992) introduziu um funcional de troca e correlação que incluía uma parcela de troca Hartree-Fock e pode ser expresso da seguinte forma:

$$E_{xc} = a_{x0} E_x^{LDA} + (1-a_{x0}) E_x^{HF} + a_{x1} \Delta E_x^B + E_c^{LDA} + a_c \Delta E_c^{PW} \qquad (40)$$

Onde os coeficientes a_{x0}, a_{x1} e a_c são parâmetros de ajuste para reproduzirenergia de atomização e ionização de sistemas do primeiro e segundo período da tabela periódica. Os termos $a_{x0} E_x^{LDA}$ e $a_{x1} \Delta E_x^B$ são energias de troca no limite LDA, $a_c \Delta E_c^{PW}$ é a energia de correlação segundo proposta de Perdew e Wang (Perdew; Ernzerhof; Burke, 1996) e o termo $(1-a_{x0}) E_x^{HF}$ corresponde a energia de troca Hartree-Fock, que descreve o sistema de elétrons de referência.

Pode-se alterar a parcela de troca Hartree-Fock de acordo com o problema estudado, a fim de se obter resultados mais acurados (Krukau *et al.*, 2008; Perdew; Ernzerhof; Burke, 1996). Para a obtenção de energias de excitação deve-se incluir 30% de troca Hartree-Fock (Morgon; Coutinho, 2007), 5% no caso de deslocamentos químicos no RMN e acima de 25% para a descrição de interações de van der Waals e reações químicas (González-García; González-Lafont; Lluch, 2006; Kormos; Cramer, 2003).

3.4.1 DNLPO-CCSD(T) – Coupled Cluster baseado em orbitais naturais de pareslocais simples, duplos e triplos perturbativos.

O método DLPNO-CCSD(T) é um método de correlação eletrônica local. Os métodos de correlação local trabalham com a suposição de que a correlação eletrônica é um fenômeno local e sua importância decai rapidamente com o aumento da distância intereletrônica. Portanto, um ganho substancial em tempo computacional pode ser alcançado sem sacrificar a precisão, dividindo todo o espaço de correlação em domínios menores. Em termos gerais, os métodos de correlação local podem ser divididos em duas categorias; primeiro, onde um sistema químico é particionado em vários fragmentos e o a correlação total é estimada pela soma das contribuições de todos os fragmentos, e segundo, onde todo o sistema é tratado como um todo. O método DLPNO-CCSD(T) pertence à segunda categoria. Ométodo DLPNO usa pares de orbitais naturais (PNO), um conceito em que os orbitais naturais são atribuídos a cada par de elétrons. O uso de PNO foi inspiradono trabalho de Löwdin, que em 1955 mostrou que, se usarmos um conjunto de orbitais naturais, os cálculos de interação de configuração em sistemas de dois elétrons convergem muito rapidamente (Mallick; Roy; Kumar, 2020).

Está bem estabelecido que o método DLPNO-CCSD pode prever energias absolutas e relativas muito precisas em relação ao método-pai canônico CCSD.Usando orbitais naturais triplos para representar os espaços virtuais para amplitudes triplas, gargalos de armazenamento são evitados. Várias aproximações cuidadosamente projetadas aliviam a carga computacional, de modo que, em geral,o aumento no tempo de cálculo DLPNO-(T) sobre métodos anteriores, inclusive DNLPO (o termo iterativo T foi introduzido) equivale apenas a um fator de cerca de dois (dependendo do conjunto de base), os erros nas energias absolutas são bastante reduzidos e as energias relativas são moderadamente melhoradas (Guo *et al.*, 2018).

3.5 QTAIM – Teoria Quântica de Átomos em Moléculas

A Teoria de Átomos em moléculas (QTAIM) proposta por Richard F. W. Bader(1994) faz uma ligação entre a mecânica quântica e conceitos químicos padrão, como um átomo e uma ligação química. O QTAIM fornece a base para uma interfacepara representação da mecânica quântica de sistemas moleculares. O método descreve a topologia da densidade eletrônica [ρ(R)] e descreve o sistema por uma série de pontos críticos (CP's). Estes CP's são encontrados onde ∇ρ(R) = 0, onde
∇ρ(r) é interpretado como o campo de gradiente vetorial.

Um importante conceito usado na teoria quântica de átomos em moléculas é o caminho do gradiente (Kumar; Raghavendra; Subramanian, 2016). Ele é definido como uma curva a qual o vetor gradiente é tangencial a cada um dos seus pontos. Apropriedade mais importante do caminho do gradiente é que os caminhos de gradientes passam por todos os pontos ortogonais às superfícies de valor constante, como as curvas de isodensidade. Em outras palavras, os caminhos de gradiente são perpendiculares às linhas de densidade constante. A segunda propriedade do caminho de gradiente é que cada trajetória deve terminar ou originar em um ponto onde ∇ρ(r)=0 pois um caminho de gradiente é construído a partir de ínfimos segmentos de vetores gradientes que são todos orientados na mesma direção. A terceira propriedade é que há somente um caminho de gradiente passando através de um dado ponto contanto que ∇ρ≠0, ou seja, os caminhos de gradiente nunca se cruzam ao menos que ∇ρ = 0. Esta última propriedade resulta do fato de que há somente um gradiente em qualquer ponto. Outra informação importante é que o campo vetorial gradiente é representado através de um conjunto de trajetórias traçadas pelo vetor ∇ρ.

O vetor de gradiente num campo escalar em um ponto único a r pode ser definido como:

$$\nabla \rho(r) = \frac{\partial \rho(r)}{\partial x} u_x + \frac{\partial \rho(r)}{\partial y} u_y + \frac{\partial \rho(r)}{\partial z} u_z \qquad (41)$$

Assim, a quantificação do Laplaciano como um descritor topológico é de suma importância, pois além de caracterizar depleções e ápices de concentração decarga, sua própria definição revela aspectos cruciais da modelagem molecular eletrônica em termos, radiais e tridimensionais:

$\nabla^2\rho$ (r, x, y, z) =$\partial^2\rho$ (r, x) ∂x^2 + $\partial^2\rho$ (r, y) ∂y^2 + $\partial^2\rho$ (r, z) ∂z^2 (42)

Pela equação (60), os autovalores λ_1, λ_2 e λ_3 representam a a diagonal principal da matriz Hessiana (H) para o Laplaciano da densidade eletrônica. A contribuição destes autovalores indicam os perfis de concentração de carga na estrutura eletrônica, mesmo porque, a geração de pontos críticos configuram os extremos da função em uma dada superfície: 0 >λ_1>λ_2 >λ_3 são representados por (3,
-3) e indicam um máximo de densidade eletrônica, em outras palavras, o núcleo atômico denominado de atrator.No compartilhamento de densidade eletrônica, todavia, o ponto extremo da função a ser determinado é aquele com (3, -1), ou seja, ponto de sela com duas curvaturas negativas (λ_1 e λ_2) em um plano formado por doiseixos seguido por uma curvatura positiva (λ_3) em um eixo perpendicular ao plano já formado. A convergência das contribuições dos autovalores λ_1, λ_2 e λ_3 localizam um parâmetro topológico denominado de Ponto Crítico de Ligação ou BCP (do inglês, Bond Critical Point), descrito na Figura 5, cuja localização e pela aplicação doteorema virial formalizado na equação:

$2G + V = (\hbar^2/ 4m)\nabla \rho^2$ (43)

A densidade eletrônica e os correspondentes parâmetros $\hat{u}_x$, $\hat{u}_y$, $\hat{u}_z$ (equação 59), três vetores unitários, G a energia cinética e V a energia potencial. A densidade de elétrons é um campo escalar, como por exemplo distribuição de temperatura, uma vez que apenas um único número é associado com cada ponto no espaço tridimensional.

Considerando uma distância infinitesimal ds ao longo da direção $\nabla\rho$ (r), ao calcular o vetor gradiente novamente, sua direção é atualizada, desta forma édeterminado um caminho indicado por $\nabla\rho$(r) para pequenos passos infinitesimais,

obtendo assim caminho de gradiente. Agora ao se considerar o início deste processopara qualquer ponto X, Y, Z no campo escalar o resultado é a obtenção do campodo vetor gradiente. Semelhante tipo de campos também pode ser visto no exemplo eletrostática, onde as curvas são referidas como linhas de campo.

Na QTAIM, a densidade eletrônica do sistema molecular é dividida em bacias atômicas em que cada átomo representa a união de um atrator e sua bacia associada.

Os pontos críticos da distribuição da densidade eletrônica estão associados com núcleos atômicos, as ligações químicas, aos pontos críticos de anéis e aos pontos críticos de gaiolas. Os pontos críticos são assim designados: ponto crítico das ligações (BCPs – Bond Critical Points), no presente trabalho se referido apewnas como CP, pontos críticos de anel (RCPs – Ring Critical Points), pontos críticos de gaiola (CCPs – Cage Critical Points) e os atratores nucleares (NA–Nuclear Attractors) para os núcleos. O “CP” marca a fronteira para a superfície interatômica que topologicamente separa os diferentes átomos em bacias. Estas bacias poderiam ser utilizadas para definir o conceito de um átomo delimitado pela densidade eletrônica. Portanto, as trajetórias do gradiente da densidade eletrônica se moldam para descrever um sistema químico e têm origem em um ponto localizado entre dois atratores, que são chamados pontos críticos de ligação - CPs. Quando duas trajetórias de $\nabla\rho(r)$ direcionadas aos núcleos são formadas a partir deum único CP, estas são chamadas de linhas interatômicas (interatomic lines - IL) ou caminhos de ligação (bond path - BP), que representam a condição necessária e suficiente para a interação entre dois atratores, ou seja, a formação de uma ligação química.

O CP também está localizado no centro da superfície interatômica, desta forma é o ponto de densidade mínima de elétrons ao longo do caminho ligaçãoentre o átomo de A para B. No entanto, o CP é um ponto de máxima densidade de elétrons no plano perpendicular ao caminho de união e constitui, portanto, um ponto de sela tridimensional na densidade eletrônica. A natureza de um CP pode ser determinada a partir da matriz de Hessiana no ponto:

$$\nabla\nabla\rho = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2\rho}{\partial x^2} & \frac{\partial^2\rho}{\partial x\,\partial y} & \frac{\partial^2\rho}{\partial x\,\partial y} \\ \frac{\partial^2\rho}{\partial y\,\partial x} & \frac{\partial^2\rho}{\partial y^2} & \frac{\partial^2\rho}{\partial y\,\partial x} \\ \frac{\partial^2\rho}{\partial z\,\partial x} & \frac{\partial^2\rho}{\partial z^2} & \frac{\partial^2\rho}{\partial z^2} \end{pmatrix}$$

(44)

A Equação 44 é um problema de autovalor e sua solução corresponde em encontrar uma rotação de eixos coordenados para um novo conjunto tal que todosos elementos matriciais fora da diagonal desapareçam.

$$(\nabla\ \nabla\ \rho)\, u_i = \lambda_i u_i i=1,2,3 \qquad (45)$$

Os novos eixos coordenados são chamados de eixos principais da curvatura porque as magnitudes das três derivadas segunda de ρ, calculadas com respeito a estes eixos, são maximizados.

A partir dos conjuntos de autovalores podemos determinar e classificar os pontos críticos por dois parâmetros: o rank (ω) e pela signature (S).

Rank = Ranqueamento Conjunto de autovalores λ podemos determinar três autovalores

Signature = Assinatura λ possui três sinais de cada autovalor

$$\sigma = \sum_{i=¿¿} 3\, sinal\,(\lambda_i) \qquad (46)$$

Assim, um ponto crítico é denominado pelo conjunto de valores (λ_1, λ_2 e λ_3) ,como pode ser visto na Tabela 1:

Tabela 1 - Acrônimos, sinais dos autovalores e denominações dos pontos críticos

Nome	Acrônimo	λ1	λ2	λ3	CP
Atrator nuclear	NA	-	-	-	(3,-3)

Ponto crítico de ligação	BCP(CP)	-	-	+	(3,-1)
Ponto crítico do anel	RCP	+	+	+	(3, +1)

Ponto crítico da gaiola	CCP	+	+	+	(3, +3)

Fonte: O autor, 2024.

Geralmente, os pontos críticos de distribuições de carga para moléculas nas configurações geométricas energeticamente estáveis, ou próximos dela, possuem três autovalores não-zero (λ=3). Um ponto crítico com λ<3, isto é., com pelo menosuma curvatura não-zero é dito ser degenerado. Este ponto crítico é instável, isto é, uma pequena mudança na densidade de carga, como a causada pelo deslocamento dos núcleos, causa seu desaparecimento ou sua bifurcação em um número de pontos críticos não-degenerados ou estáveis (λ=3). O surgimento de um ponto crítico degenerado em uma distribuição de carga molecular denota o início de mudança estrutural.

Para descrever as propriedades de um CP em mais detalhes, precisamos de informações para além do ranquemento e da assinatura. Três parâmetros são muito úteis a esse respeito:

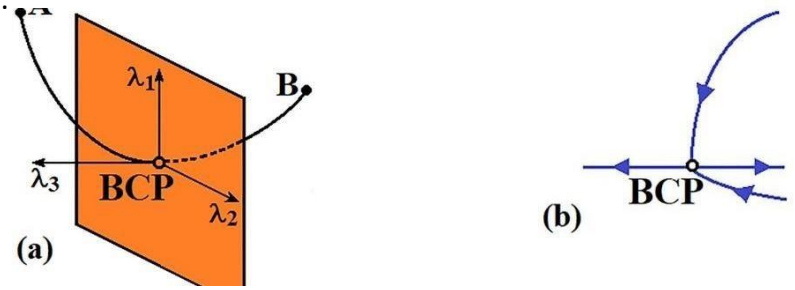
- A densidade eletrônica ρ(r)
- O Laplaciano $\nabla^2 \rho(r)$ o qual pode ser escrito como:

$$\nabla^2 \rho(r) = \lambda_1 + \lambda_{2+¿\lambda_3¿} \quad (47)$$

Se $\nabla^2 \rho(r) \neq 0$, então temos uma interação compartilhada onde carga está concentrada na região internuclear. Se $\nabla^2 \rho(r) = 0$, em seguida, temos uma interação de camada fechada onde existe uma depleção de carga entre os núcleos.

Por outro lado, a elipticidade ε pode ser mais bem explicado na Figura 5, esta representa uma medida na superfície interatômica de um ponto crítico de ligação e fornece uma magnitude ao qual a densidade eletrônica se acumula em um dado plano.

Figura 5 - (a) Definição dos pontos críticos de ligação a partir dos autovalores λ1 eλ2 ao longo do caminho de ligação entre os átomos A e B. (b) Definição da elipticidade associada ao ponto crítico.



Fonte: Oliveira, 2020.

Na Figura 5 mostra o plano perpendicular ao caminho de ligação (BP) entre átomos A e B, que é atravessado por dois autovetores u_1 e u_2 (autovalores correspondentes são λ_1 e λ_2) onde autovetor u_3 é tangente ao caminho da ligação (BP) e associada com autovalor positivo λ_3. A razão λ_1/λ_2 mede quanto a ligação está alongada na direção u_1 em comparação com a direção u_2. Quando esta relação é grande, temos uma estrutura elíptica que indica uma forte ligação do tipo π. Quando $\lambda_1 = \lambda_2$ temos uma curvatura da ligação mais cilíndrica. A elipticidade pode ser utilizada para detetar a insaturação, ligações duplas formais envolvidas num sistema conjugado tenderá a diminuir ligeiramente o valor de elipticidade, por outro lado ligações simples formais terão um aumento no valor da elipicidade (Oliveira, 2020).

Da mesma forma a elipticidade também vai mudar em caso de hiper conjugação, isto é, quando o caráter de dupla da ligação é induzido a uma ligação simples, o aumento da elipticidade da ligação simples será depletada. Apesar de ser uma ferramenta muito poderosa para medir o caráter π numa ligação, existemalgumas exceções, por exemplo, etino tem uma elipticidade zero devido à simetriana ligação tripla, no entanto, sabemos que esta possui grande caráter de ligação π, em função da interação entre os orbitais ***sp*** dos carbonos que compõem a ligação (Oliveira, 2020).

3.5.1 Caracterização das Ligações Químicas e da Ligação Hidrogênio na QTAIM

Oito critérios foram estipulados por Koch e Popelier (2002) para confirmar a presença das ligações de hidrogênio (HB). Estes critérios fornecem uma base para distinção de HB de interações de van der Waals. Os critérios são:

1. CP – entre os átomos de hidrogênio e o aceptor deve existir um CP ligando estes dois átomos;
2. Densidade eletrônica no CP, $\rho(r)$CP entre 0,002 u.a. e 0,035 u.a.;
3. Laplaciano da densidade eletrônica no CP, $\nabla^2\rho(r)$CP, no intervalo de 0,024 u.a. até 0,139 u.a.;

4. Penetração mútua entre a nuvem eletrônica do átomo de hidrogênio e a nuvem eletrônica do átomo aceptor. Compara-se o raio atômico não ligado (r^0) e o raio atômico ligado (r), sendo $\Delta r > 0$, característico da penetração mútua;
5. Diminuição da carga líquida, q(Ω), no átomo de hidrogênio. O átomo de hidrogênio sofre uma perda de densidade eletrônica na formação da HB, ou seja, o átomo de hidrogênio fica mais positivo quando há a formação da HB;
6. Desestabilização energética do átomo de hidrogênio. O átomo de hidrogênio é energeticamente desestabilizado devido a formação da HB no complexo. É medido pelo aumento na energia eletrônica total do átomo de hidrogênio no complexo em relação ao monômero, $\Delta E\ (H)$.;
7. Decréscimo na polarização do átomo de hidrogênio. O átomo de hidrogênio sofre um decréscimo em sua polarização devido a uma diminuição de densidade de elétrons não ligados ao formar a HB;
8. Decréscimo no volume atômico de H. O átomo de hidrogênio sofre um decréscimo no volume atômico na formação da HB.

Nos critérios 4, 5, 6, 7 e 8 observa-se uma complicação extra em relação asua aplicação às ligações de hidrogênio intramoleculares, pois não há existência de um monômero onde não há ligação, no qual os valores relativos aos sistemas possam ser obtidos diretamente. Portanto, os parâmetros mais utilizados para o estudo de interações intramoleculares são os três primeiros.

Uma avaliação do Laplaciano da densidade eletrônica pode ser utilizada para caracterizar as ligações de hidrogênio, relacionando-a com a energia de interaçãode ligação através da expressão do teorema do virial, segundo a equação (48) (Oliveira, 2020):

$$(\hbar/4m)\nabla^2\rho(r) = 2G(r) + V(r) \qquad (48)$$

Na Equação (48) G(r) representa a densidade de energia cinética, a qual possui valoressempre positivos. V(r) é a densidade de energia potencial, a qual podeser negativa. O valor de $\hbar$ é o quociente da constante de Planck por 2π, m é a massa do elétron e ∇2ρ(r)CP é o Laplaciano da densidade eletrônica no ponto críticode ligação, o qual caracteriza a natureza daligação de acordo com o seu sinal. Quando o Laplaciano apresenta um sinal negativo, significaque há um excesso de

energia potencial no CP, o que implica uma interação compartilhada como as ligações covalentes. Entretanto, um sinal positivo do Laplaciano representa uma maior contribuição da energia cinética, implicando uma interação de camada fechada.

A densidade de energia eletrônica H(r) no CP é definida matematicamente pela Equação (49):

$$H(r)CP = G(r)CP + V(r)CP \quad (49)$$

Um H(r)CP negativo reflete o domínio da V(r)CP que pode ser visto como consequência do acúmulo de carga no CP. Portanto, em ligações com algum graude covalência a seguinte condição será satisfeita: |V(r)CP| > G(r)CP e H(r)CP < 0. Todavia, ligações em que esta condição é satisfeita, mas, |V(r)CP| < 2G(r)CP, será caracterizada por $\nabla 2\rho(r)CP > 0$, levando a uma interação de camada fechada, enquanto H(r)CP < 0, com isso se caracteriza uma interação compartilhada. Este tipo de interação é caracterizado como sendoparcialmente eletrostática e parcialmente covalente (Gálvez; Gómez; Pacios, 2003; Paul; Guchhait, 2012). Sendo assim, no caso de ligações de hidrogênio, é possível atribuir um aumento ou diminuição na intensidade da interação, ou seja, quanto maior ou menor for o carátercovalente, maior ou menor será a intensidade da interação. Pode-se ainda utilizar a densidade de energia potencial no CP da ligação de hidrogênio, para calcular o valorda energia de dissociação desta ligação. Para isto pode-se utilizar a relação estabelecida por Espinosa *et al.*, (2001) apresentada na Equação (50).

$$E_{LHI} = 0,5|V(r)CP| \quad (50)$$

Na Equação (50), E_{LHI} é a energia de dissociação da ligação de hidrogênio,que é obtidaatravés da densidade de energia potencial no CP desta ligação, V(r)CP. Segundo a publicação de Steiner e colaboradores (1998), a ligação de hidrogênio é uma interação atrativa entre um átomo de hidrogênio de uma moléculaou fragmento molecular X- H no qual X é mais eletronegativo que H, e um átomo ougrupo de átomos na mesma molécula ou em uma molécula diferente, na qual existe evidência de formação de vínculo.

Como esta definição requer alguma evidência para a formação de ligações de

hidrogênio, sentiu-se necessário fornecer alguns critérios que podem ser usados para caracterizar este tipo de interação. Seis desses critérios foram propostospela I.U.P.A.C. (Arunan *et al.*, 2011).

Um critério é baseado na geometria dos átomos que participam da ligação de hidrogênio e aponta que os três átomos X– H---Y geralmente tendem à linearidade. Essa direcionalidade é de fato a marca registrada das ligações de hidrogênio. Dois dos critérios referem-se à natureza das forças físicas envolvidas nas ligações de hidrogênio. Não existe uma força física única que possa ser atribuída às ligações de hidrogênio e, portanto, um critério exige que a interação não seja principalmente devido à força de dispersão, que não é altamente direcional. As forças eletrostáticas desempenham um papel significativo na direcionalidade das ligações de hidrogênio. Dois critérios são baseados em espectroscopia. O desvio para o vermelho na frequência vibracional X-H observada em IR e a desblindagem do átom ode hidrogênio em XH observada em RMN de ^{1}H são evidências bem estabelecidas da formação da ligação de hidrogênio. Um limite energético para a energia de ligação não foi especificado, pois é muito subjetivo. No entanto, a direcionalidade da ligação de hidrogênio pode ser medida experimentalmente e teoricamente se a barreira paraquebra destas ligações estiver significativamente acima da energia vibracional disponível para esta coordenada (Shahi; Arunan, 2014; Steiner; Desiraju, 1998).

Existem cinco carcterísticas esperadas para as ligações de hidrogênio, são elas: (1) cooperação observada em redes de ligações de hidrogênio, (2) transferência de prótons como um intermediário entre X–H---Y e X---H–Y, (3) direcionalidade e a influência resultante no empacotamento do cristal, (4) a correlação entre a extensão da transferência de carga e a força da ligação de hidrogênio, e (5)) a observação de um ponto crítico de ligação do tipo (3,–1) entre H e Y na análise topológica de densidade eletrônica. Além disso, a forte correlação observada entre pKa de X–H e pKb de Y-Z com a energia da ligação de hidrogênio formada entre eles foi incluída como uma das características (Arunan *et al.*, 2011).

As ligações de hidrogênio são ligações fracas, geralmente intermoleculares, que mantêm grande parte da matéria unida, bem como as fases condensadas da água e muitos cristais ferroelétricos. A pequena massa molar do hidrogênio indica que as características da ligação de hidrogênio são inerentemente mecânicos quânticos por natureza, e efeitos da energia de ponto zero (ZPE) e tunelamento

devem ser observados, embora muitas vezes esses efeitos não sejam considerados.Xin-Zheng e colaboradores (2011) estudaram via dinâmica molecular *ab initio* a natureza quântica da ligação de hidrogênio. Através de exames sistemáticos de umaampla gama de sistemas de ligações de hidrogênio, demonstrou-se que os efeitos nucleares quânticos enfraquecem as ligações de hidrogênio fracas, mas fortalecem as relativamente fortes. Essa simples correlação surge de uma competição entre o efeito de anarmonicidade no ângulo dos átomos que realizam a ligação e o alongamento da ligação intramolecular. Pode-se estimar a força da ligação H a partirdo desvio para o vermelho da frequência de estiramento da ligação química do grupo doador de hidrogênio (Desiraju, 2005; Steiner; Desiraju, 1998).

Os grupos C-H podem atuar como doadores de ligações de hidrogênio fracas (Desiraju, 2005; Espinosa *et a*l., 2002; Góbi *et a*l., 2011). De acordo com Desiraju *et al.*(2005) dados cristalográficos estudados sugerem algum potencial doador mesmo para os grupos metil fracamente polarizados.Dados estatísticos mostram que as distâncias médias C···O em ligações C–H···O se correlacionam de formaconvincente com acidez C–H convencional. O mesmo é válido para grupos metila R-CH3, mas as distâncias médias H···O dependem da natureza do grupo R (Góbi *et a*l., 2011). Todos esses estudos experimentais indicam que a maioria dos tipos de grupos C-H podem doar hidrogênio para formação de ligações de hidrogênio fracas.

As ligações de hidrogênio que envolvem grupos C-H são muito mais fracas que as ligações convencionais devido a menor polarização da ligação C-H. Muitos estudos se concentraram nas ligações de hidrogênio C–H···O, por serem mais fortes, por estarem associadas a efeitos estruturais e espectroscópicos facilmente mensuráveis. Por estas razões, informações experimentais sobre grupos doadores C–H relativamente escassas. Ainda assim, cálculos teóricos foram publicados para ligações do tipo C-H----O (Desiraju, 2005; Koch; Popelier, 2002), nos quais foram estimandos energias de ligações de em torno de 0,5 a 1 kcal/mol.

Uma diferença fundamental entre as ligações de hidrogênio e a interação de van der Waals está em suas diferentes características de direcionalidade. As ligações de hidrogênio são inerentemente direcionais, com geometrias lineares ou próximas a lineares favorecidas energeticamente em relação às curvas. Em contraste, as interaçõesde van der Waals são isotrópicos, isto é, a energia deinteração independe do ângulo de contato. Essa diferença permite, em princípio,

distinguir entre as ligações de hidrogênio e a interação de van der Waals (Steiner;Desiraju, 1998).

4. METODOLOGIA

As geometrias das moléculas de guaiacol, cresóis, propanona, ácido acético, cicloexano e água foram otimizadas em fase gasosa e as estruturas foram verificadas como mínimo da superfície de energia potencial (PES) pela avaliaçãodas frequências vibracionais. Em seguida sete estruturas de dímeros do guaiacol foram propostas e otimizadas, além de dímeros das outras moléculas estudadas. As primeiras estruturas dos dímeros do guaiacol foram baseadas no trabalho de Longarte *et al*. (2005) e posteriormente outras estruturas foram sugeridas. A maior parte do estudo foi conduzido em nível B3LYP-D3/cc-pVTZ. Com base no trabalhode Hannes et al. acuradas (Hannes C. Gottschak, *et al*., 2018; Fornaro, *et al*. 2015) este funcional foi escolhido em função de fornecer boas estruturas para dímeros estabilizados por ligação de hidrogênio e cálculos de frequêcias vibracionais. A energia de interação de todos os dímeros foi calculada considerando a correção de ponto zero vibracional (ZPVE) e corrigida pelo erro de superposição de base (BSSE). Quando possível, a energia de interação foi recalculada em nível DLPNO- CCSD(T)/cc-pVTZ, especificamente para os dímeros.

Foi realizada a análise populacional das espécies estudadas considerandotrês metodologias distintas: Mulliken (Trabada *et al*., 2020), Hirshfeld (Lu *et al*., 2012)e CM-5 (CHEM. THEORY COMPUT, 2012). O método de Mulliken não considera a eletronegatividade de átomos diferentes, falhando na equipartição das populaçõesde recobrimento e, com isso apresentando resultados pouco precisos na reproduçãodo momento dipolar calculado. Desta forma, apesar de apresentar resultados qualitativos apreciáveis e uma observação de fácil interpretação, foram escolhidosos métodos de Hirshfeld e CM-5 que são mais acurados para análise dos dipolos e cargas, em paralelo ao método de Mulliken.

Além das frequências vibracionais harmônicas, a correção de anarmonicidadefoi feita para o modo vibracional O-H, visto que esta é uma banda característica paracaracterização de ácools, fenóis e ácidos carboxílicos em espectroscopia na região do infravermelho. Foi escolhido fazer a correção apenas para modo vibracional devido ao alto custo computacional do método VPT2 e por esta banda ser influenciada diretamente pela formação da ligação de hidrogênio. Os espectros

vibracionais teóricos foram comparados com espéctros medidos em fase gasosa encontrados na literatura (NIST, 2023).

A fim de se avaliar a miscibilidade do guaiacol em diferentes solventes em conjunto a dados experimentais e comparar os dados vibracionais calculados com espectros de infravermelho medidos pelo grupo de pesquisa, a energia de interação dos dímeros e a frequência OH foi ponderada segundo a distribuição de Boltzmann (Castilho *et al.*, 2020). Em ambos foi utilizada as seguintes relações:

¿ (51)

$$\langle \Delta \nu_{OH} \rangle = \Delta \nu_{OH,j} \left(\frac{e^{-\Delta E_{ZPE,j}/RT}}{\sum e^{-\Delta E_{ZPE}/RT}} \right) \quad (52)$$

Onde $\langle \Delta Eint \rangle$se refere a energia média de interação assumindo que as diferentes conformações de um dímero seguem a distribuição de Boltzmann. $\Delta Eint,j$ é a energia de interação para formação de um dímero j, corrigido por ZPE e BSSE.

$\Delta E_{ZPE,j}$é a diferença de energia do dímero j em relação ao dímero de menor energia corrigido por ZPE. $\langle vOH \rangle$ é a frequência vibracional média do estiramento OH assumindo que todas as conformações do guaiacol seguem a distribuição de Boltzmann. Este valor foi utilizado para comparar os resultados teóricos com os espectros encontrados na literatura, vOH,j é a frequência do estiramento OH de umadeterminada conformação j do guaiacol.

Como a motivação do trabalho envolve a investigação da solubilidade do guaiacol em diferentes solventes, foi avaliada a hipótese das interações par-a-par (soluto-soluto, solvente-solvente e soluto-solvente) serem determinantes para o entendimento do processo de miscibilidade. Desta forma, o balanço entre as interações soluto-soluto, solvente-solvente e soluto-solvente foi estudado. O balançode energia para as interações par-a-par foi calculado a partir da equação 53, que assume em primeira aproximação o processo de solubilidade e será guiado pela reação 54:

$$\Delta E_{par\text{-}a\text{-}par} = 2\Delta E_{int,solv\text{-}gua} - \Delta E_{int,gua\text{-}gua} - \Delta E_{int,\,solv\text{-}solv} \quad (53)$$

$$(Guaiacol)_2 + (Solvente)_2 \rightarrow 2Guaiacol\text{----}Solvente \quad (54)$$

$\Delta E_{par\text{-}a\text{-}par}$ = Variação de energia de interação par-a-par, indicando a preferência da molécula do solvente a se ligar preferencialmente ao guaiacol em detrimento a formar o dímero.

$\Delta E_{int,solv\text{-}gua}$ = Energia de interação, em kcal/mol, do dímero solvente-guaiacol.

$\Delta E_{int,gua\text{-}gua}$ = Energia de interação, em kcal/mol, entre os monômeros do dímero do guaiacol.

$\Delta E_{int,solv\text{-}solv}$ = Energia de interação, em kcal/mol, entre os monômeros do dímero do solvente.

Todas as moléculas foram estudadas em fase gasosa, para que se entendesse o comportamento das conformações isoladas e a possibilidade de se avaliar as interações associadas com a solubilidade do guaiacol em diferentessolventes.

A análise populacional foi realizada com o programa Multiwfn (Lu, T., 2011) para análise topológica via teoria quântica de átomos e moléculas (QTAIM). Nesta etapa foram determinados os pontos críticos (CP´s) de ligação, anel e gaiola para estruturas consideradas, assim como os laplacianos dos CP's correspondentes.Estes pontos críticos foram utilizados para análise das interações inter e intramoleculares existentes nestes sistemas. Todos os cálculos de otimização e frequências vibracionais das espécies foram realizados utilizando-se o pacote Gaussian 16, Revisão A.03.25 (Frisch, M.J *et al.*, 2016). Os cálculos *single-point* em nível DLPNO-CCSD(T) (Paulechka, E. *et al.*, 2017), foram realizados no pacote ORCA 5.0.1 (Neese, F. *et al.*, 2022).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Foram otimizadas quatro diferentes conformações para a molécula do *orto*- metoxi-fenol (guaiacol), com base em trabalhos da literatura (Agache; Popa, 2006). As conformações foram nomeadas guaiacol 0 (conformação *anti-sin*), guaiacol 1(conformação *sin-anti*), guaiacol 2(conformação *anti-anti*) e guaiacol 3 (conformação *gauche-anti*). As conformações 2 e 3 foram consideradas similares e indistinguiveis devido aos valores de diferença energia, calculado em 0,00063 kcal/mol, ou seja, são as mesmas estruturas. Este resultado é diferente do obtidopor Agache e Popa (2006) que propõe que o guaiacol tem quatro ou mais conformações possíveis, as já obtidas pelo trabalho de Herr *et al*. (1999) e estruturascom os grupos metila fora do plano do anel. No entanto, o trabalho em questão fez uso do método MP2, enquanto no presente estudo foi utilizado o método B3LYP-D3.

Diversas conformações e arranjos possíveis foram testados ao longo do trabalho, a fim de investigar em detalhes a Superfície de Enegia Potencial (PES) do guaiacol, a fim de buscar as estruturas de menor energia em torno de um mínimo global. No entanto várias estruturas foram descartadas por apresentarem valores de energia muito elevados em relação à conformação mais estável, presença de frequências imaginárias ou devido a não convergência do processo de otimização degeometria. Verifica-se que a estrutura planar do anel aromático não permite tantos arranjos distintos entre si, exceto as torções dos ângulos diedro da hidroxila fenólica e do grupamento metóxi. Estes resultados estão de acordo com a literatura, que apontam que o guaiacol tem estrutura plana e apresentam como conformaçãodominante a estrutura *anti-sin* (Backler *et al*., 2020; Gurusinghe; Fox-Loe; Tubergen, 2021).

Após análise da estrutura eletrônica e vibracional das conformações do guaiacol, os dímeros guaiacol-guaiacol foram investigados a partir de uma proposta da literatura (Longarte *et al*., 2005). Em seguida, dímeros de guaiacol mais *orto*, *meta*, *para*-cresol, ácido acético, cicloexano, propanona e água foram investigados. No caso dos dímeros envolvendo ácido acético, cicloexano, propanona e água,foram considerados apenas os dímeros de energia mais baixas.

As interações par-a-par foram calculadas com base nas equações 53 e 54 e

os resultados encontram-se na Tabela 32 para em seguida comparar-se com a solubilidade do guaiacol nos solventes selecionados. Os espectros vibracionais foram analisados na ausência de solvente e comparados com os resultados experimentais FTIR em fase líquida na temperatura de 298,15 K e pressão de 101325 Pa. Os espectros se encontram disponíveis no apêndice.

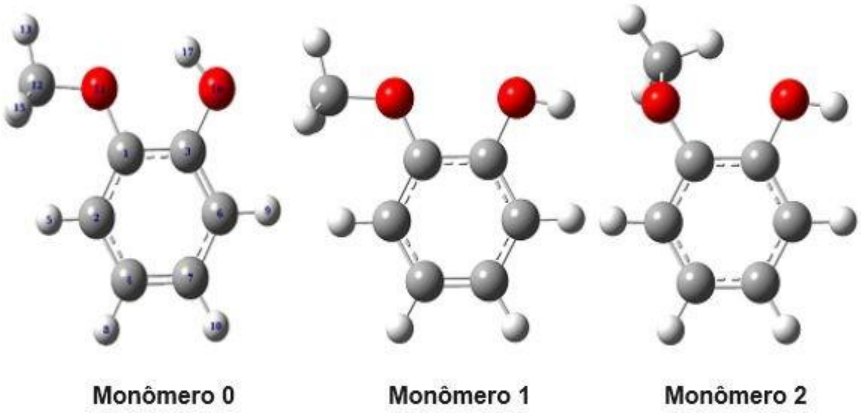
5.1 Parâmetros estruturais e eletrônicos do guaiacol

Os monômeros do guaiacol que foram estudados tem diferença de energia eletrônica na faixa de 4,36 a 5,14 kcal/mol (valores apresentados na Tabela 2), apresentando como maior diferença calculada em nível DLPNO-CCSD(T)/cc- pVTZ//B3LYP-D3/cc-pVTZ, 5,14 kcal entre o guaiacol 0 e o guaiacol 2. Esta diferença de energia foi interpretada por Herr *et al*. (1999) e posteriormente por Pereira *et al*. (2018) como a entalpia de formação de uma ligação de hidrogênio intramolecular entre a hidroxila fenólica e o grupo metóxi do guaiacol 0. Esta consideração da existência de ligação de hidrogênio intramolecular levou Pereira e colaboradores (2018) a incluir um termo explícito para descrição de hidrogênio nas simulações de Monte Carlo realizadas para o guaiacol.

A diferença de energia de 4,36 kcal entre o confôrmero 0 e o confôrmero 1 corroboram a hipótese da existência da ligação de hidrogênio intramolecular no guaiacol 0. Tentativas de otimização de outras geometrias convergiram para as três conformações já otimizadas, indicando que devem existir apenas três estruturas de mínimo para torção dos diedros estudados, fato que também foi observado por Herr *et al*.(1999). O guaiacol 0 apresenta ϕO11-C1-C3-O16 = 0,02º e ϕC12-O11-C1-C3 = 179,99º, enquanto o guaiacol1 apresenta ϕO11-C1-C3-O16 = 0,02º e ϕC12-O11-C1- C3 = 179,99º e, por sua vez ϕO11-C1-C3-O16 = 0,02º e ϕC12-O11-C1-C3 = 179,99º

de acordo com a numeração da Figura 6.

Figura 6 - Monômeros do guaiacol (estruturas otimizadas),0, 1 e 2, os números sereferem aos átomos apenas como referência.



Fonte: O autor, 2024.

A Diferença de energia entre as conformações foi recalculado em nível DLPNO-CCSD(T) considerando as geometrias otimizadas no método B3LYP-D3. Estes resultados estão apresentados na Tabela 2. Em nível DLPNO-CCSD(T) a conformação 0 é a conformação mais estável, em acordo com os resutlados B3LYP-D3. No entanto, segundo os resultados DLPNO-CCSD(T), a conformação 2 está aproximadamente 5 kcal/mol acima da conformação mais estável.

Após otimização das três estruturas, foi calculada a probabilidade de cada estrutura em fase gás com base na distribuição de Boltzmann a 298,15 K. Os resultados estão apresentados na Tabela 2. O guaiacol 0 se apresenta como a conformação com a maior probabilidade de ocorrer, com 99,982% da análise de populacional. O guaiacol 1 com 0,101%, enquanto a formação do guaiacol 2 com 0,036% é a menos provável da população em fase gás.

Tabela 2 - Diferença de energia entre as conformações do guaiacol nos níveis DLPNO-CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP-D3/cc-pVTZ e B3LYP-D3/cc-pVTZ e distribuiçãode Boltzmann dos confôrmeros do guaiacol a 298,15 K.

PROPRIEDADE	GUAIACOL0(KCAL/MOL)	GUAIACOL1(KCAL/MOL)	GUAIACOL2(KCAL/MOL)
∆E(DFT)	0,00	4,356	5,136
∆E+ZPE(DFT)	0,00	4,110	4,669
∆E+ZPE+DLPNO-CCSD(T)	0,00	4,315	5,094
% EM FASE GASOSA (BOLTZMANN - DFT)	99,8	0,094	0,036

% EM FASE GASOSA (BOLTZMANN – DLPNO-CCSD(T))	99,8	0,101	0,039

Fonte: O autor, 2024.

- **Análise populacional das cargas:**

A Tabela 3 apresenta as cargas parciais sobre os átomos da molécula de guaiacol para as conformações 2 e 0 do guaiacol. Para a discussão das cargas serão usados preferencialmente os resultados obtidos com o método CM-5.

Tabela 3 - Distribuição de cargas parciais nas estruturas dos confôrmeros 2 e 0 doguaiacol.

Átomos	**Guaiacol 2**			**Guaiacol 0**		
	Carga Mulliken	**Carga Hirshfeld**	**Carga CM-5**	**Carga Mulliken**	**Carga Hirshfeld**	**Carga CM-5**
-OH (O)	-0,287	-0,175	-0,378	-0,286	-0,191	-0,389
O-éter	-0,287	-0,151	-0,237	-0,288	-0,130	-0,225
C-OH(C)	0,202	0,056	0,076	0,144	0,061	0,077
C-O-C(C)	0,202	0,060	0,075	0,192	0,053	0,068
C-metila	-0,098	-0,002	-0,124	-0,103	0,008	-0,114
H-metila(1)	0,064	0,029	0,088	0,083	0,038	0,097
-OH (H)	0,205	0,170	0,345	0,214	0,157	0,337

Fonte: O autor, 2024.

De acordo com os resultados, os átomos de carbono ligados aos grupos funcionais (fenol) apresentam cargas parciais positivas. Visto que o átomo de oxigênio é um elemento muito eletronegativo, é esperada esta polarização noscarbonos aromáticos ligados à hidroxila. O guaiacol 2 apresenta uma diferença de carga entre o oxigênio fenólico e o hidrogênio fenólico levemente menor do que ocorre para o guaiacol 0. Em ambos os casos, os comportamentos esperados para adistribuição de cargas são refletidos pelos métodos de análise populacional. Os átomos de oxigênio apresentam carga negativa, enquanto os H ligados a hidroxila e do grupamento metila apresentam carga positiva. Esta polarização existente favorece a ligação de H intramolecular das estruturas estudadas.

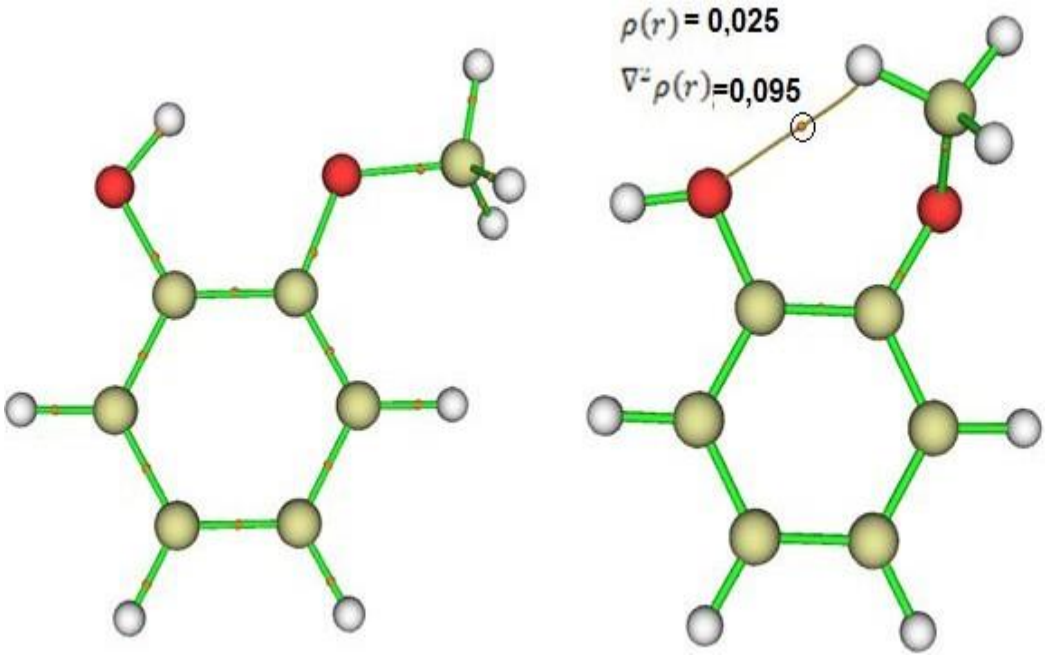
É importante observar que o hidrogênio do grupamento metila apresenta

maior carga parcial positiva no confôrmero guaiacol 2 do que no seu análogo 0. Estacarga parcial possibilita a formação de ligações de hidrogênio não-convencionais poresse átomo, isto é, esse átomo pode ser um doador de ligação de hidrogênio, como será discutido a partir daanálise QTAIM.

5.2 Resultados QTAIM e infravermelho (IV)

Os resultados da análise QTAIM para os confôrmeros 0 e 2 estão mostrados na Figura 7, com a indicação dos pontos críticos de ligação (CP). A análise topológica do guaiacol 0 não apresentou ponto crítico de ligação, tampouco um caminho de ligação, entre o H fenólico e oxigênio do éter que sugerisse a ligação de hidrogênio intramolecular. Contudo foi identificado um CP para estrutura do guaiacol 2 que pode ser interpretada como uma ligação de hidrogênio não convencional.

Figura 7 - Monômeros do guaiacol, 0 e 2. Os valores de densidade eletrônica e laplaciano estão indicados pelo ponto crítico marcado com ocírculo.
Fonte: O autor, 2024.



Os resultados mostrados na Figura 7 podem ser comparados com os critériosadotados por Koch *et al.*, (1995) para caracterização das ligações de hidrogênio no

guaiacol e, com isso poder inferir a sua existência com bases nos critérios estabelecidos pela I.U.P.A.C. (Arunan *et al.*, 2011). O guaiacol 0 apresenta apenas BPC característicos de ligações covalentes (Cesari, L. *et al.*, 2017) e um ponto crítico de anel, devido a presença do anel aromático. No entanto um ponto crítico foi indentificado para o guaiacol 2 entre o oxigênio fenólico e um hidrogênio do grupo metóxi, característico de ligação de hidrogênio não-convecional. Backler e Wang *et al.* (2020) observaram esta mesma ligação de hidrogênio via RMN de ^{13}C e ^{1}H, corroborando os resultados obtidos em nosso trabalho.

Esse tipo de interação não-convecional já foi observado na literatura e aceito na comunidade que o átomo de hidrogênio ligados a carbono podem atuar como doadores de hidrogênio (Desiraju, G. *et al.*,1999; Fujii, A. *et al.*, 2002; Koch, U. *et al.*,1995; Cavallo, G. *et al.*, 2016). Fujii *et al.*, (2002) observou em seus estudos com os cresóis a formação de ligações intramoleculares do isômero *cis* do cátion *o*-cresol entre o grupamento funcional hidroxila e o grupo metila, a partir do desvio da frequência vibracional do estiramento O-H para o vermelho. A ligação de hidrogênio intramolecular é confirmada pela existência de um caminho de ligação entre estes dois átomos e a existência de um ponto crítico de anel entre os dois grupos funcionais. Devido a existência da ligação de hidrogênio intramolecular na conformação 2, os grupos funcionais do guaiacol estariam orientados formando um anel de cinco membros. A existência deste BPC e caminho de ligação aponta a existência de uma ligação de hidrogênio intramolecular não convencional, do tipo O---H-C no guaiacol 2, conforme já descrito na literatura segundo Koch *et al.*, (1995) e Desiraju, G. *et al.*, (1999).

Tomando como valores de referência o intervalo de valores obtidos por Koche colaboradores (1995) para densidade eletrônica no CP ($\rho(r)$CP) entre 0,002 u.a. e 0,035 u.a. e o laplaciano da densidade eletrônica no BCP ($\nabla^2\rho(r)$CP no intervalo de 0,024 u.a. até 0,139 u.a. pode-se inferir a formação de ligação de hidrogênio intramolecular. Os valores obtidos para a conformação 2 do guaiacol, $\rho(r)$CP
=0,0112 u.a. e $\nabla^2\rho(r)$CP = 0,0480 u.a., corroboram a existência de uma ligação de hidrogênio intramolecular não convencional na conformação 2.

Os resultados QTAIM para o guaiacol 0 (conformação anti-sin) contradizemos resultados dos trabalhos de Herr *et al.*, (1995) e Pereira *et al.*, (2018), não apontando a existência de uma ligação de hidrogênio intramolecular. Este resultado

também vai na direção oposta dos valores de diferença de energia calculados no presente trabalho, que indicam que esta conformação é aproximadamente 4,4 kcal/mol mais estável quando comparada aos outros isômeros. Segundo Herr *et al.*, (1995) e Lane *et al.*, (2013) essa diferença de energia estaria associada a formação da ligação de hidrogênio intramolecular.

Lane *et al.*, (2013) avaliaram uma séries des alcadiois, 1,2,1,3 e 1,4-etanodiol utilizando a metodologia do QTAIM e, assim como no presente estudo, não conseguiram identificar um ponto crítico que caracterizasse a ligação de hidrogênio intramolecular. Os autores apontaram uma limitação no método QTAIM, emostraram que a ligação de hidrogênio, já esperada para o etano-1,2-diol, poderia ser caracterizada via índice de interações não covalentes (NCI). Atribui-se a esta limitação do método QTAIM a não caracterização da ligação de hidrogênio esperadano guaiacol 0.

As dificuldades encontradas para determinar a presença ou ausência de uma ligação de hidrogênio estão associadas a definição geral do que constitui a ligação de hidrogênio em si. Desta forma, observamos que a análise QTAIM tem limitações para descrever interações não-ligadas.

Como um dos critérios I.U.P.A.C. (Arunan *et al.*, 2011) para atribuição da ligação de hidrogênio é a variação da frequência do estiramento do OH no infravermelho, cálculos de frequências vibracionais harmônicas e anarmônicas foramrealizados. Estes cálculos têm como objetivo de auxiliar a interpretação da existência ou não de ligações de hidrogênio intramolecular na molécula de guaiacol em fase gasosa.

Para complementar a análise topológica do guaiacol, as frequências vibracionais harmônicas e anarmônicas estão listadas na Tabela 4. Observa-se que na molécula de guaiacol 0 apresenta os menores valores para o estiramento OH, indicando um desvio para o vermelho associado ao decréscimo de energia desta ligação. Este desvio é característico da formação de uma ligação intramolecular (Arunan *et al.*, 2011) possivelmente não caracterizada pela análise topológica realizada com o método QTAIM. Esta limitação da metodologia em não caracterizar ligações de hidrogênio intramolecular esperadas foi reportado por Lane e colaboradores (2013) em seu estudo da estrutura de uma série de alcanodiois.Como foi observado no etano-1,2-diol, o impedimento espacial dificulta apontar a

ligação de hidrogênio e não apresenta o ponto crítico como esperado para toda a série. No caso do guaiacol, a rigidez estrutural imposta pelo anel aromático e a distância de 2.11Å entre o hidrogênio fenólico e o oxigênio do grupo metóxi devem ter dificultado a caracterização do CP entre estes grupos.

A Tabela 5 apresenta $\tilde{\upsilon}_{OH}$ calculados segundo a aproximação harmônica e considerando a correção de anarmonicidade para este estiramento. A inclusão dacorreção de anarmonicidade diminui em aproximadamente 180 cm^{-1} os valores calculados segundo a aproximação harmônica. A média do valor calculado para $\tilde{\upsilon}_{OH}$ é 3565,06 cm^{-1}, assumindo a correção de anarmonicidade, enquanto o valor experimental da literatura é de 3593,70 cm^{-1}. Uma diferença de 28,64 cm^{-1}, que indica um erro percentual de 0,80%. A comparação dos valores calculados sem a correção de anarmonicidade levam a um erro de aproximadamente 167 cm^{-1}, indicando a importância da correção da anarmonicidade no cálculo das frequências vibracionais.

Os valores calculados para o guaiacol 0 considerando a aproximação harmônica estão aproximadamente 50 cm^{-1} abaixo dos valores calculados para as outras conformações. Enquanto o resultado corrigido pela anarmonicidade está aproximadamente 53 cm^{-1} abaixo em relação as outras conformações. Ambos os resultados indicam uma redução no número de onda relacionado ao estiramentoOH, que por consequência indica uma redução da frequência do estiramento (*Red- shift*). Esta diminuição pode ser interpretada como a formação da ligação de hidrogênio na conformação preferencial do guaiacol. Apesar de um pequeno deslocamento para números de onda menores, ainda assim é um indicativo de uma possível interação entre os grupos O-H---O-CH_3, que acreseceria uma estabilidade adicional à molécula. Segundo a literatura, o-alcóxi-fenois apresentam uma reduçãoinferior a 100 cm^{-1} para a banda de estiramento OH quando é formado ligações de hidrogênio intramolecular (Silverstein *et al.*, 2006).

Tabela 4 - Frequências vibracionais do estiramento OH na aproximação harmônica e considerando efeitos de anarmonicidade para os confôrmeros do guaiacol. Para fins de comparação foi informado o valor experimental do espectro obtido em fase gasosa.

PROPRIEDADE	GUAIACOL 0	GUAIACOL 1	GUAIACOL 2	GUAIACOL 3
$\tilde{\upsilon}_{OH}$	3.769,75	3.819,52	3819,32	3819,54

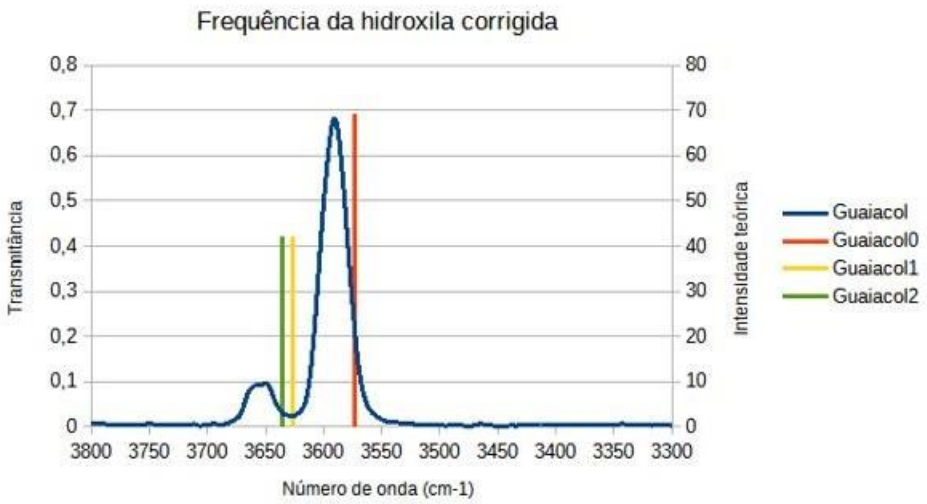
(HARMÔNICO)				
$\tilde{\upsilon}_{OH}$ **(ANARMÔNICO)**	3.572,97	3.626,11	3635,57	3626,14
Δ$\tilde{\upsilon}_{OH}$ **(ANARMÔNICO-HARMÔNICO)**	196,78	193,41	183,75	193,4
FREQUÊNCIA MÉDIA PONDERADA (HARMÔNICA)				3.761,27
FREQUÊNCIA MÉDIA PONDERADA (ANARMÔNICA)				3.565,06
EXPERIMENTAL				3.593,70

Fonte: O autor, 2024.

Como existe um bom acordo entre os resultados teóricos e experimentais, e oguaiacol 0 representa 99,98% das ocorrências dos confôrmeros de guaiacol em fase gasosa, este resultado é um indicativo da existência da LH intramolecular nesta conformação.

A Figura 8 apresenta a superposição do espectro na região do infravermelho do guaiacol, na região do OH, com os resultados teóricos obtidos para cada conformação. O espectro experimental apresenta duas bandas nesta região, indicando duas conformações distintas em fase gasosa. A intensidade destas bandas possivelmente está associada a população associada a cada conformação em fase gás. A banda mais intensa associada ao guaiacol 0, em menor número de onda, indicando a LH intramolecular. Enquanto a banda menos intensa deve estar associada as conformações de menor probabilidade.

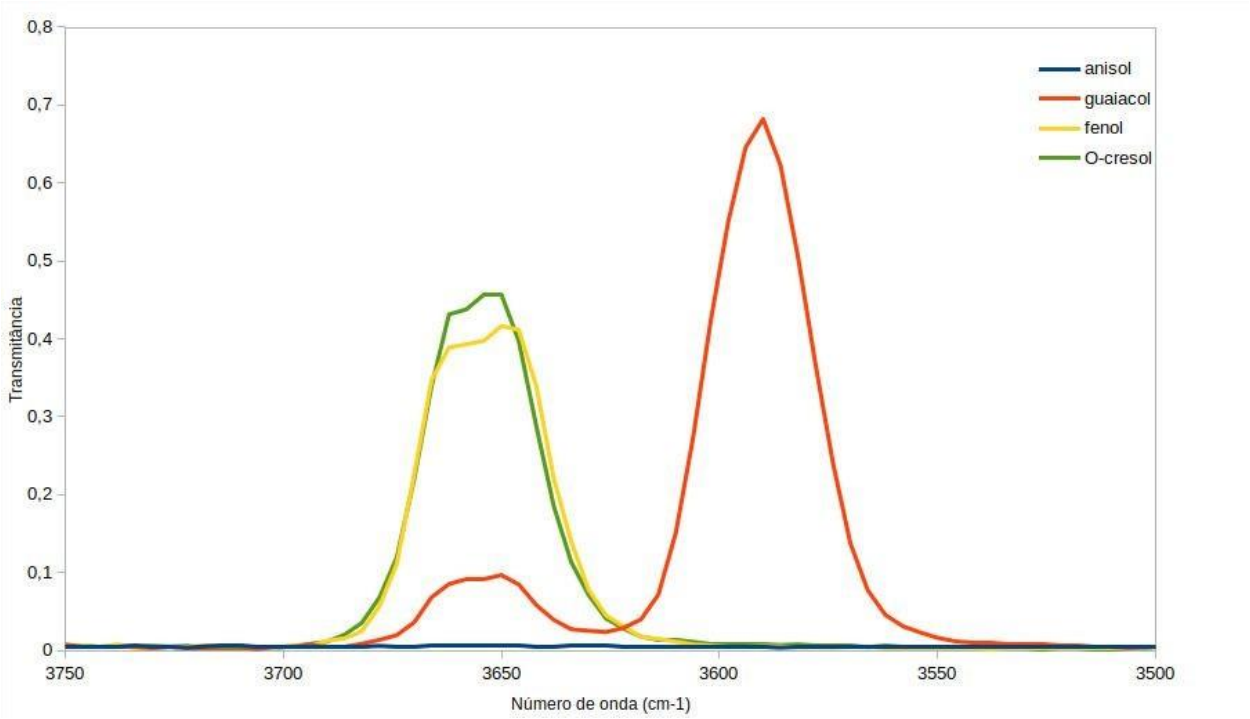
Figura 8 - Espectro experimental(NIST,2023) do guaiacol em fase gasosa emcomparação a vibração OH do guaiacol calculado com correção por anarmonicidade.



Fonte: O autor, 2024.

A fim de avaliar em detalhes a formação da LH, foram superpostos os espectros experimentais em fase gasosa do guaiacol, fenol, anisol e *o*-cresol. Foramescolhida estas moléculas por apresentarem o grupamento funcional hidroxila ligado diretamente em um anel aromático (*o*-cresol e fenol) e grupamento metóxi (anisol), e estas servirem como referência para o número de onda esperado do grupamentoOH no espectro de infravermelho (Figura 9). Quando comparados os espectros do guaiacol com as demais espécies, percebe-se uma menor frequência para o estiramento OH do guaiacol. Como não é formada uma ligação de hidrogênio intramolecular convencional na molécula de *o*-cresol, a banda de estiramento OH desta molécula se superpõe à banda de OH do fenol. Em resumo, essa análise corrobora a hipótese de formação de uma ligação de hidrogênio intramolecular na molécula de guaiacol em fase gasosa. É importante notar a existência de uma pequena banda na região de 3650 cm^{-1} para molécula de guaiacol. Esta banda está superposta à banda de estiramento OH do fenol, o que indica a existência de conformações do guaiacol em que o hidrogênio fenólico não participa de ligações de hidrogênio intramolecular.

Figura 9 - Espectros experimentais (NIST, 2023) de guaiacol, anisol, fenol e orto-cresol em fase gasosa.



Fonte: O autor, 2024.

5.3 Parâmetros estruturais e eletrônicos dos dímeros contendo guaiacol

Foram otimizados sete dímeros diferentes para o guaiacol, sendo alguns deles propostos anteriormente na literatura (Sharma, S.K. *et al.*, 2018; Réal, F. *et al.*,2019). As diferentes estruturas diméricas foram denominados guaiacol-dímero 0, guaiacol- dímero 1, guaiacol-dímero 2, guaiacol-dímero 3, guaiacol-dímero 4, guaiacol-dímero 5, guaiacol- dímero 6, que são apresentadas nas figuras 10, 11,12, 13, 14,15 e 16.

Com intuito de se inferir quais são as estruturas prováveis nas misturas do guaiacol em diferentes solventes e interpretar o espectro na região do IV do guaiacol, diferentes dímeros contendo guaiacol foram avaliados. Foram calculadasas interações par-a-par soluto-solvente pela relação $\Delta E_{interação} = E_{guaiacol\text{-}solvente} - (E_{guaiacol} + E_{solvente})$ para investigar se a relação entre a diferença de energia de

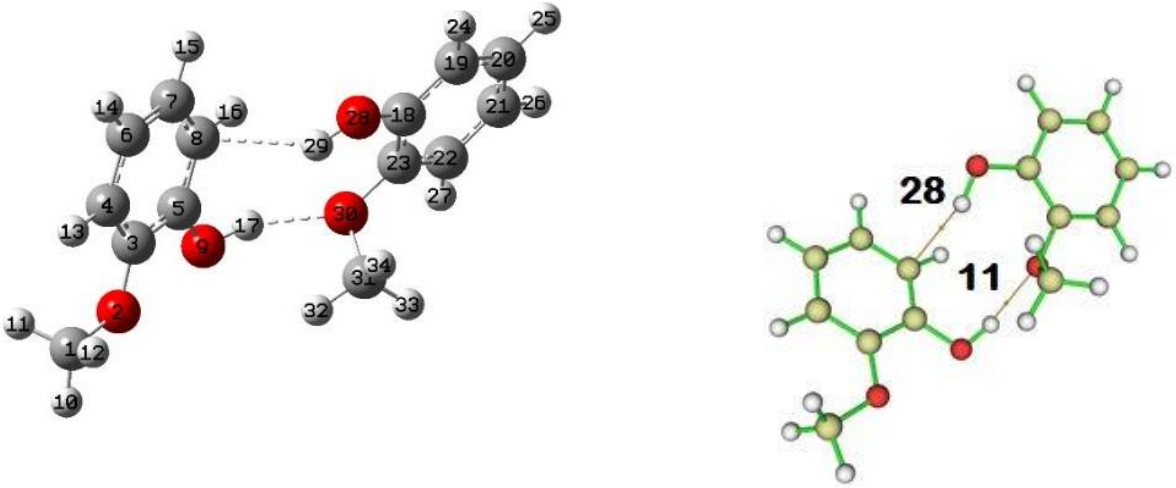
interação aponta para tendências de afinidade entre soluto. Essa análise foi baseada no balanço energético das interações soluto-soluto, soluto-solvente e solvente- solvente. Como uma primeira aproximação para a estimativa da energia das interações, a partir do par cruzado, simplificações se fizeram necessárias, desta forma, foram negligenciados efeitos associados à estrutura do solvente e o tipo utilizado, a dinâmica do solvente e a entropia do sistema como um todo. Apesar de ser simples esta análise, a literatura aponta que interações par-a-par podem ser úteis para o cálculo de parâmetros de solubilidade e avaliação de tendências de solubilidade (Zeng *et al*., 2009; Chaban; Andreeva, 2022).

O guaiacol-dímero 0 é formado por uma aproximação lateral e os fragmentos que interagem via H17---O30 e H29---C8. O átomo H17 está a 1,94 Å de distância do O30 do grupo metóxi. Enquanto que o H29 está a 2,40 Å do C8. O ângulo diedro ϕC19-C18-O28-H29 tem valor de 163,51º e o ângulo ϕC3-C5-O9-H17 tem 155,66º. Neste dímero os anéis aromáticos estão orientados face a face, mas com anéis aromáticos defasados.

Este dímero apresenta uma diferença de energia de 7,55 kcal/mol acima do dímero de menor energia (guaiacol-dímero 4). A energia de interação deste dímero apartir do cálculo do par cruzado apresentou o valor de -9,7 kcal/mol em nívelDLPNO-CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP-D3/cc-pVTZ incluindo correções de ZPE e BSSE. A partir deste ponto, todos os valores de energia de interação que serão apresentados a seguir estarão no mesmo nível de teoria e incluem ZPE e BSSE.

Fonte: O autor, 2024.

Figura 10 - Geometria otimizada da estrutura do guaiacol dímero 0. A estrutura dadireita apresenta os pontos críticos de ligação associados as interações intermoleculares que mantem a estrutura dimérica estável. O monômero 1 é o da esquerda.



Em função da geometria, são formadas duas ligações de hidrogênio intermoleculares. A interação que contem o CP 28 é do tipo ligação de hidrogênio não-convencional (e apresenta densidade de carga de 0,11 u.a. (valores de ρ na Tabela 5) ao longo do caminho da ligação que une os grupos participantes desta interação. Este ponto crítico apresenta um menor valor de ρ quando comparado ao CP 11, uma típica ligação de hidrogênio convencional. Esta diferença no valor de ρ éconsequência da carga parcial sobre os átomos que participam da interação (Tabela 4) e afeta à magnitude da ligação intermolecular formada. Visto que há uma relação entre a magnitude de ρ e a força da ligação de hidrogênio (Spackman, 1999) é esperado que a ligação representada pelo CP11 seja mais forte que a ligaçãorepresentada pelo CP 28. Nesta estrutura os anéis aromáticos estão aproximadamente face a face um com o outro.

Tabela 5 - Pontos críticos (CP) e laplacianos dos pontos críticos do guaiacol-dímero0.

CP	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$
11	0,025	0,092
28	0,011	0,033

Fonte: O autor, 2024.

O intervalo proposto por Koch (2002) para a densidade eletrônica e o laplaciano da densidade eletrônica para ligações de hidrogênio do tipo C-H ---O são:

$\rho(r)$CP: (0,002 a 0,035) u.a.;

$\nabla^2\rho(r)$:(0,024 a 0,139) u.a.

Visto que os valores da Tabela 5 se encontram no intervalo de valores da literatura, e assumindo os mesmos critérios para identificação da ligação de hidrogênio usados por Koch, pode-se afirmar que os CP´s 11 e 28 indicam aformação de ligações de hidrogênio, a ligação apontada pelo ponto crítico 11 indica

uma ligação de hidrogênio convencional, de 0,042-0,068 (Oliveira; Araújo; Ramos, 2010), não necessiariamente precisa estar inclusa no intervalo apontado pelo Koch, enquanto a interação 23 obedece ao intervalo adotado neste trabalho para osmonômeros dos dímeros (Koch; Popelier, 2002).

Importante observar como as cargas elétricas são afetadas em função da disposição espacial das moléculas. A análise populacional dos dímeros do guaiacol foi realizada segundo as três metodologias propostas (Mulliken, Hirshfeld e CM-5) e os resultados estão listados na Tabela A-13.

Em linhas gerais, os hidrogênios da metila se mantêm positivos, os oxigênios dos grupamentos hidroxila se encontram mais negativamente carregados quando comparados aos do grupamento éter. Esta diferença nas cargas dos oxigênios é devido a maior diferença de eletronegatividade entre os átomos de hidrogênio e oxigênio do que entre os átomos de carbono e oxigênio.

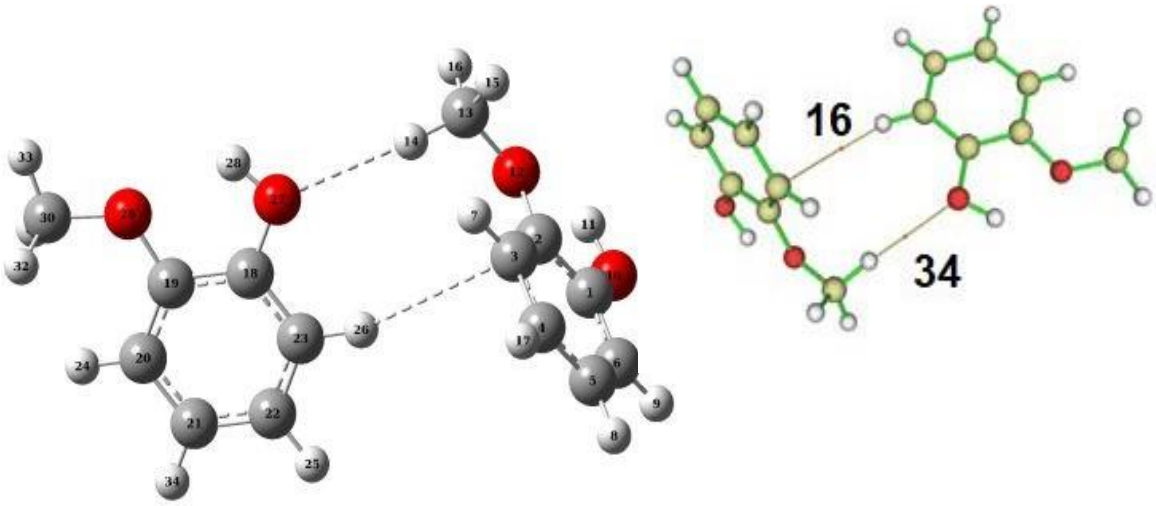
A carga sobre o átomo de carbono aromático ligado à hidroxila é menor em módulo quando comparado aos outros átomos de carbono do anel aromático em função da maior diferença de eletronegatividade da ligação C-O. A carga parcial negativa sobre os oxigênios do grupamento hidroxila e do grupo éter fazem com queestes átomos atuem como aceitadores de ligações de hidrogênio.

Foi calculado o espectro vibracional do dímero 0 na aproximação harmônica ecom correções de anarmonicidade. Os resultados para a frequência do estiramento O-H com a correção de anarmonicidade levam a diminuição de 205 a 246 cm^{-1} para esta banda, em relação às frequências harmônicas. Os resultados do estiramento O-H no dímero são menores do que a média ponderada do monômero em fasegasosa, claramente indicando desvio para o vermelho das ligações O-H. O espectro de FTIR do guaiacol líquido está mostrado no apêndice. São verificadas duas bandas para o estiramento O-H no espectro, uma a 3501 cm^{-1} e uma segunda 3440 cm^{-1}. Cada banda está relacionada a diferentes hidroxilas do dímero. Os resultados teóricos para o dímero 0 preveem uma banda em 3503cm^{-1} e uma segunda em 3433cm^{-1}, em um bom acordo entre experimento e dados teóricos. As existências de duas bandas no espectro experimental em bom acordo com os dados teóricos para o dímero podem indicar que o guaiacol em fase líquida se encontra predominantemente realizando ligações de hidrogênio intermoleculares, como ocorre no guaiacol dimerizado, em detrimento das ligações intramoleculares.

O guaiacol-dímero 1 interage via H14---O27 e H26---C3 e a estrutura otimizada está mostrada na Figura 10. O átomo H14 está a 3,11 Å de distância do O29 do grupo metóxi, enquanto H26 está a 2,59 Å do C8. O ângulo diedro ϕC19- C18-O29-H30 tem valor de 163,51º e o ângulo ϕC2-C1-O12-H13 tem 155, 66º. Neste dímero os anéis aromáticos estão orientados face a face.

Este dímero apresenta uma diferença de energia de 2,64 kcal/mol acima do dímero de menor energia (guaiacol-dimero 4). A energia de interação deste dímero é -9,7 kcal/mol.

Figura 11 - Dímero-guaiacol 1 - Geometria otimizada da estrutura do guaiacol dímero 1. A estrutura da direita apresenta os pontos críticos de ligação associados as interações intermoleculares que mantem a estrutura dimérica estável. O monômero1 é o da esquerda.



Fonte: O autor, 2024.

O dímero 1 tem uma disposição espacial parecida com o dímero 0, onde os anéis não estão alinhados frontalmente, resultando em duas ligações intermoleculares (uma ligação de hidrogênio convencional, de maior intensidade –34 e outra interação intermolecular de menor intensidade – 16). Assim como no guaiacol 0, não foi observado a formação de uma a ligação de hidrogênio

intramolecular. No entanto, devido à orientação dos grupos hidroxila dos monômeros, é esperado que existam duas ligações de hidrogênio intramoleculares. A não identificação dos CPs neste caso se deve à limitação da metodologia, já discutida anteriormente. Os valores de densidade eletrônica e laplaciano da densidade eletrônica, dos pontos críticos numerados como 16 e 34, estão listadosna Tabela 6.

Tabela 6 - Pontos críticos (CP) e laplacianos dos pontos críticos do guaiacol-dimero1.

CP	(r)	$\nabla^2 \rho(r)$
16	0,003	0,009
34	0,007	0,023

Fonte: O autor, 2024.

Os valores dos laplacianos da densidade eletrônica são inferiores aos esperados por Koch *et al.*, (1995) para a ligação de hidrogênio, indicando que a interação do CP 16 está mais em acordo com uma interação do tipo dipolo-dipolo e, entretanto, para o CP 34 a diferença no laplaciano em relação ao limite inferior de Koch *et al.*, (1995) é mínima (0,001 aproximadamente), e a densidade eletrônica se encontra dentro dos critérios para que se torne possível inferir uma ligação de hidrogênio não convencional.

As cargas parciais dos dímeros do guaiacol foram calculadas segundo as três metodologias propostas, e estão apresentadas na Tabela A-14. Os hidrogênios da metila se mantêm positivos (passíveis de serem doadores de ligação de H) e as cargas sobre os átomos e a distribuição de cargas na molécula se assemelha muito às no dímero 0. Esta similaridade na distribuição de cargas possivelmente está relacionada a distância similar entre os centroides e o mesmo número de interações intermoleculares entre os monômeros.

Os oxigênios dos grupamentos funcionais hidroxila se encontram mais negativamente carregados quando comparados aos do grupamento éter, em função de apresentar uma maior diferença de eletronegatividade O-H em relação à ligação O-C do grupamento éter. Tanto os oxigênios do grupamento hidroxila quanto do grupamento éter podem ser aceitadores de ligações de hidrogênio, sendopreferencialmente formada em função da maior diferença de cargas parciais entre

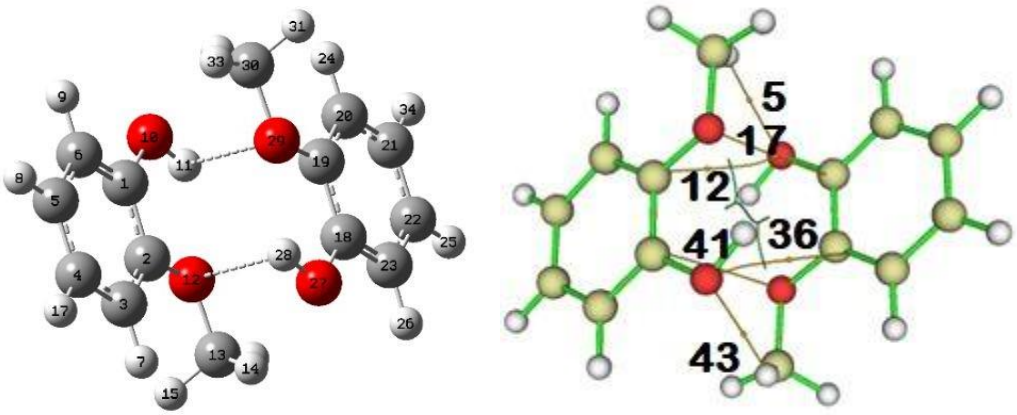
grupos mais próximos.

Foi calculado o espectro vibracional do dímero 1 na aproximação harmônica ecom correções de anarmonicidade. Os resultados de todos os dímeros estão apresentados na Tabela 19, onde são listados os estiramentos simétricos, assimétrico e feita a comparação com o valor da literatura (NIST, 2023).

Os resultados para a frequência do estiramento O-H com a correção deanarmonicidade levam a diminuição de 201 a 203 cm^{-1} para esta banda, em relação as frequências harmônicas. Os resultados do estiramento O-H no dímero são menores do que a média ponderada do monômero em fase gasosa, indicandonovamente um desvio para o vermelho das ligações O-H. A comparação com o espectro de FTIR-IV do guaiacol líquido mostrado no apêndice indica um bomacordo para as bandas do estiramento O-H no espectro. Experimentalmente foi obtida uma banda a 3501 cm^{-1}e uma segunda 3440 cm^{-1}, enquanto os resultados teóricos para o dímero 1 prevêm uma banda em 3463cm^{-1} e uma segunda em 3459 cm^{-1}.

O guaiacol-dímero 2 interage via H11---O29 e H28---O12. O átomo H11 estáa 3,43 Å de distância do O29 do grupo metóxi, enquanto H28 está a 3,43 Å do O12. O ângulo diedro ΦC19-C18-O29-H30 tem valor de 179,70º e o ângulo ΦC2-C1-O12-H13 tem 179, 70º. Neste dímero os anéis aromáticos estão orientados face a face, mas voltados para direções opostas.

Figura 12 - Geometria otimizada da estrutura do guaiacol dímero 2. A estrutura dadireita apresenta os pontos críticos de ligação associados as interações intermoleculares que mantem a estrutura dimérica estável. O monômero 1 é o da esquerda.



Fonte: O autor, 2024.

Este dímero apresenta uma diferença de energia de 1,12 kcal/mol acima do dímero de menor energia (guaiacol-dimero 4). A energia de interação deste dímero é
-8,7 kcal/mol.

É importante observar a formação das ligações intermoleculares nessa estrutura em função da geometria. São formadas seis interações intermoleculares entre os monômeros, indicadas pelos pontos críticos 5,12,17,36,41 e 43.

Com base nos valores da densidade eletrônica dos pontos críticos, listados naTabela 8, as ligações de hidrogênio convencionais (pontos críticos 5 e 43) como esperado tem maior intensidade que as demais. Três ligações intermoleculares do tipo dipolo-dipolo (12, 17, 36 e 41) podem ser observadas.

Esse dímero apresenta uma distância entre os centroides dos aromáticos próximo de 3,8 Å. Segundo Mati (2010), esta distância entre os centroides pode ser considerada um dos parâmetros geométricos que favorecem o empilhamento πentre anéis aromáticos. A existência deste tipo de interação aumenta a probabilidade de dimerização, devido à estabilidade adicional que essas interações conferem aos compostos (Arnstein, S.A. *et al.*, 2008; Zhang, J. *et al.*, 2011).

Espera-se que a conformação de maior estabilidade seja aquela que apresentar o maior o número de interações intermoleculares formadas. Interações estas descritas pelos pontos críticos de ligação calculados com o método QTAIM e os valores de densidade eletrônica e laplaciano da densidade eletrônica listados na Tabela 7 e Figura 12.

Tabela 7 - Pontos críticos (CP) e laplacianos dos pontos críticos do guaiacol-dimero2.

CP	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$
5	0,009	0,031
12	0,046	0,016
17	0,005	0,016
36	0,005	0,016
41	0,007	0,024
43	0,009	0,031

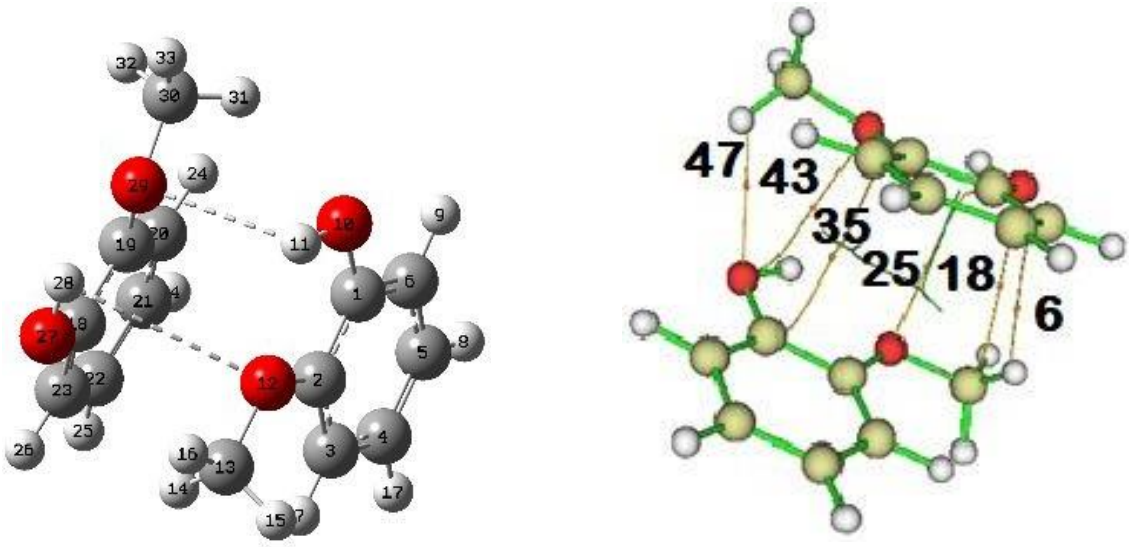
Fonte: O autor, 2024.

De acordo com os critérios assumidos no presente estudo, os CP´s 5 e 43 indicam ligações de hidrogênio não convencional. As cargas calculadas para esta

estrutura indicam os hidrogênios do grupo metila com carga positiva maior emcomparaçã aos dímeros 0 e 1. É observada uma maior a carga negativa nosoxigênios dos grupos OH e éter, em relação aos dímeros 0 e 1, que favorece a interação entre os monômeros.

Foi calculado o espectro vibracional do dímero 2 na aproximação harmônica ecom correções de anarmonicidade. Os resultados para a frequência do estiramento O-H com a correção de anarmonicidade levam a diminuição de 204,3 a 205,9 cm^{-1} para esta banda, em relação às frequências harmônicas. Como já observado nos resultados anteriores, existe um deslocamento para o vermelho no estiramento O-H no guaiacol dimerizado em relação à estrutura monomérica. Os resultados teóricos para o dímero 2 preveem uma banda em 3544,3cm^{-1} e uma segunda em 3442,5 cm^{-1}, em um bom acordo entre experimento e dados teóricos. Estes resultados também corroboram a hipótese de o guaiacol estar dimerizado em fase líquida.

Figura 13 - Geometria otimizada da estrutura do guaiacol-dímero 3. A estrutura dadireita apresenta os pontos críticos de ligação associados às interações intermoleculares que mantem a estrutura dimérica estável. O monômero 1 é o da esquerda.



Fonte: O autor, 2024.

O guaiacol-dímero 3 interage via H11---O29 e H28---O12. O átomo H11 estáa 2,61 Å de distância do O29 do grupo metóxi, enquanto H28 está a 3,41 Å do O12.

O ângulo diedro ΦC19-C18-O29-H30 tem valor de 167,10º e o ângulo ΦC2-C1-O12-H13 tem 179, 30º. Neste dímero os anéis aromáticos estão orientados face a face. Este dímero apresenta uma diferença de energia de 1,90 kcal/mol acima do dímero de menor energia (guaiacol-dímero 4). A energia de interação deste dímero é -7,95 kcal/mol.

Assim como no dímero 2, um número maior de interações intermoleculares foi caracterizado pelo cálculo dos pontos críticos. Os pontos críticos associados às interações intermoleculares estão apontados na Figura 13 pelos números 6, 18, 25, 35, 43 e 47, e os valores de densidade eletrônica e laplaciano da densidade eletrônica listados na Tabela 8. Visto que foram identificados seis CP associados a interações fracas, espera-se que esta seja umas das conformações preferenciais do guaiacol ao se dimerizar.

O guaiacol dímero 3, apresenta uma diferença de energia pequena em relação ao confôrmero 4 (1,90 kcal/mol) e uma similaridade estrutural com o dímero 2. Inicialmente pode-se supor que estas conformações apresentem interações do tipo π-π, o que aumentaria sua estabilidade. No entanto, segundo os critérios deMati (2010) para ocorrência de interações desta natureza, os centroides dos aromáticos estão em uma distância inferior ao valor de referência proposto na literatura (3,8 Å) e o dímero não apresenta um plano de simetria. Logo, segundo o critério geométrico, não é de se esperar interações do tipo π-π neste dímero.

Os grupamentos metila dispõem-se em ângulos de 61,6º (O12- C13) e 61,9º (O29- C30) em relação ao plano dos monômeros, indicando que os monômeros têm a mesma conformação de seus substituintes.

Tabela 8 - Pontos críticos (CP) e laplacianos dos pontos críticos do guaiacol-dímero3.

CP	$\rho(r)$	$\nabla^2 \rho(r)$
6	0,006	0,021
18	0,005	0,022
25	0,007	0,025
35	0,006	0,018
43	0,008	0,029
47	0,010	0,035

Fonte: O autor, 2024.

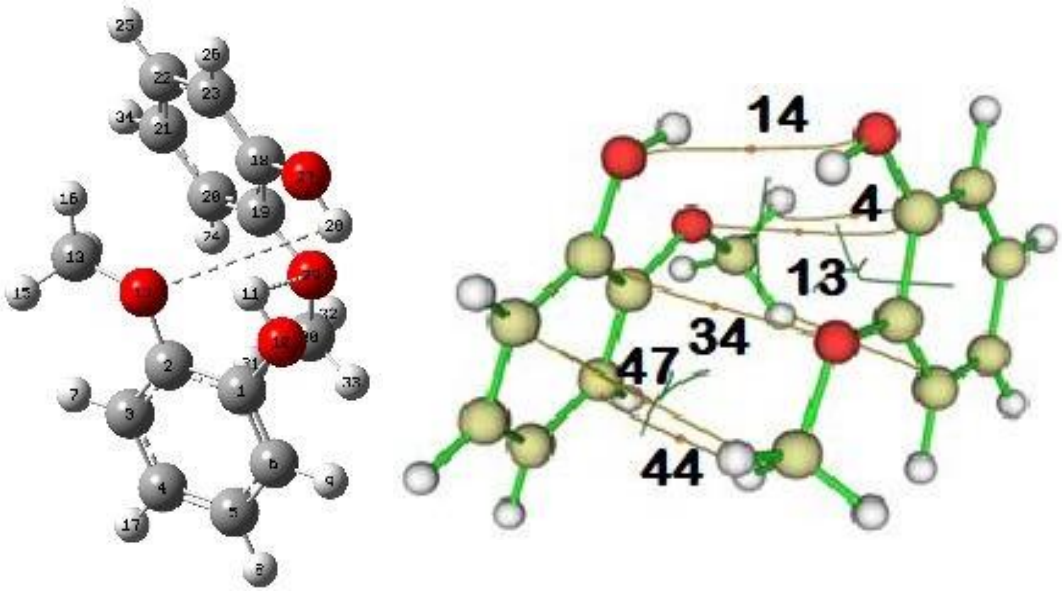
Os resultados das cargas parciais obtidas pela da análise populacional do

dímero 3 estão apresentados na Tabela A-16. De uma forma geral, as cargas do dímero 3 são muito próximas às encontradas no dímero 2, possivelmente devido a similaridade estrutural, em especial no que tange o paralelismo dos anéis aromáticos, e número de interações entre os monômeros. Assim como observado nodímero 2, os átomos dos monômeros envolvidos nas ligações intermolecularesapresentam os hidrogênios da metila carregados positivamente, como doadores de ligação de hidrogênio. Os átomos aceptores de ligação de hidrogênio, oxigênios dos grupamentos hidroxila e éter, estão carregados negativamente, assim como os átomos de carbono que participam de ligações de hidrogênio não convencional.

Foi calculado o espectro vibracional do dímero 3 na aproximação harmônica ecom correções de anarmonicidade. Os resultados para a frequência do estiramento O-H com a correção de anarmonicidade levam a diminuição de 200,7 a 201,2 cm^{-1} para esta banda, em relação as frequências harmônicas. Os resultados do estiramento O-H no dímero são menores do que a média ponderada do monômero em fase gasosa, indicando desvio para o vermelho das ligações O-H. Novamente é observado um bom acordo entre os dados experimentais e teóricos, visto que o estiramento O-H no espectro experimental apresenta bandas a 3501 cm^{-1} e 3521,8 cm^{-1} e o espectro teórico prevê uma banda em 3533,5cm^{-1} e uma segunda em 3442,5 cm^{-1}.

O guaiacol-dímero 4 interage via H11---O29 e H28---O12 e a geometria otimizada está mostrada na Figura 14. O átomo H11 está a 3,41 Å de distância do O29 do grupo metóxi, enquanto H28 está a 3,41 Å do O12. O ângulo diedro ΦC19- C18-O29-H30 tem valor de 172,02º e o ângulo ΦC2-C1-O12-H13 tem 172, 10º. Neste dímero os anéis aromáticos estão orientados face-a-face com os gruposmetóxi em posições opostas. Este dímero apresenta a menor energia total, sendo a configuração de mínimo global em relação a todas as estruturas analisadas. Aenergia de interação deste dímero é -9,81 kcal/mol.

Figura 14 - Geometria otimizada da estrutura do guaiacol-dímero 4. A estrutura dadireita apresenta os pontos críticos de ligação associados as interações intermoleculares que mantem a estrutura dimérica estável. O monômero 1 é o da esquerda.



Fonte: O autor, 2024.

É importante observar a formação das ligações intermoleculares nessa estrutura apontados pelos pontos críticos 4,13,14,34,44 e 47, listados na Figura 14 eTabela 9, onde estão listados os valores de densidade eletrônica e laplaciano da densidade eletrônica. O guaiacol dímero 4 apresenta uma distância muito próxima de 3,8Å dos centroides aromáticos, que é o valor médio proposto na literatura que favorece o empilhamento π. A existência desta interação em conjunto das interaçõescaracterizadas pelos pontos críticos contribuirá para maior estabilidade desta estrutura, pois é esperado que quanto maior o número de interações intermoleculares, maior a energia de interação do dímero. Logo, a existência de 6 CPs e a possibilidade de formação de empilhamento π justificam o fato do dímero 4 ser a estrutura dimérica de menor energia. Nesta estrutura os anéis aromáticos estão praticamente paralelos um com o outro. Os grupamentos metila dispõem-se em ângulos de 74,3º (oxigênio 12- carbono13) e 74,0º (oxigênio 29- carbono 30) em relação ao plano dos monômeros.

Tabela 9 - Pontos críticos (CP) e laplacianos dos pontos críticos do guaiacol-dímero4.

CP	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$
4	0,004	0,014
13	0,007	0,024
14	0,011	0,041
34	0,007	0,023
44	0,006	0,019
47	0,004	0,014

Fonte: O autor, 2024.

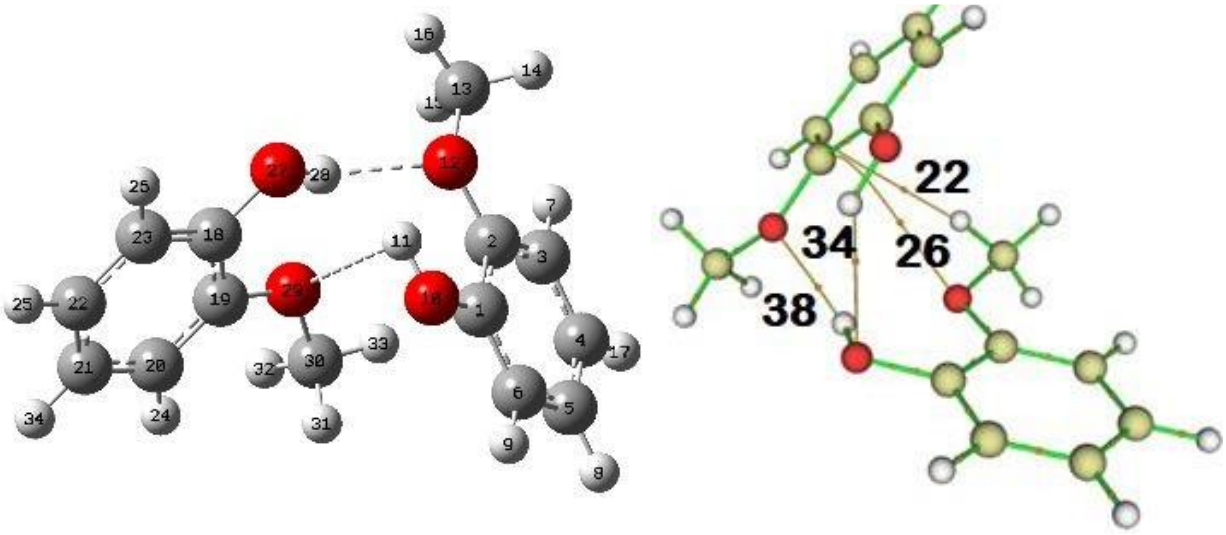
As cargas parciais calculadas para o dímero 4 estão mostradas na Tabela A-17. O guaiacol dímero 4 apresenta uma tendência na distribuição de carga similar ao já mostrado para os outros dímeros. A principal diferença é na magnitude das cargas dos oxigênios da hidroxila e do grupamento éter na faixa de 0,002 - 0,006 (O-OH) e 0,001-0,008 (O-éter), respectivamente.

Foi calculado o espectro vibracional do dímero 4 na aproximação harmônica e com correções de anarmonicidade. Os resultados para a frequência do estiramento O-H com a correção de anarmonicidade levam a diminuição de 202,2 a 204,8 cm^{-1} para esta banda, em relação as frequências harmônicas. Os resultados do estiramento O-H no dímero são menores do que a média ponderada do monômero em fase gasosa Tabela 19, indicando desvio para o vermelho das ligações O-H. O espectro de FTIR-IV do guaiacol líquido está mostrado no apêndice. É verificado duas bandas para o estiramento O-H no espectro, uma a 3501 cm^{-1} e uma segunda 3521,8 cm^{-1}. Os resultados teóricos para o dímero 4 preveem uma banda em 3535,5cm^{-1} e uma segunda em 3521,8 cm^{-1}, em um bom acordo entre experimento e dados teóricos. As existências de duas bandas no espectro experimental em bom acordo com os dados teóricos para o dímero podem indicar que o guaiacol em fase líquida se encontra em conformações compatíveis com o guaiacol dimerizado.

O guaiacol-dímero 5 interage via H11---O29 e H28---O12. O átomo H11 está a 3,15 Å de distância do O29 do grupo metóxi, enquanto H28 está a 1,98 Å do O12. O ângulo diedro ϕC19-C18-O29-H30 tem valor de 167,99º e o ângulo ϕC2-C1-O12- H13 tem 177, 40º. Os grupamentos metila dispõem-se em ângulos de 74,3º (O12- C13) e 74,0º (O29-C30) em relação ao plano dos monômeros. Neste dímero os anéis aromáticos estão orientados lateralmente de forma quase perpendicular. Este

dímero apresenta uma diferença de energia de 1,32 kcal/mol acima do dímero de menor energia (guaiacol-dimero 4). A energia de interação deste dímero é -8,70 kcal/mol.

Figura 15 - Geometria otimizada da estrutura do guaiacol dímero 5. A estrutura dadireita apresenta os pontos críticos de ligação associados as interações intermoleculares que mantem a estrutura dimérica estável. O monômero 1 é o da esquerda.



Fonte: O autor, 2024.

As ligações intermoleculares nessa estrutura são indicadas pelos pontos críticos 22,26,34 e 38, listados na Tabela 11 e Figura 15. Em relação ao dímero de menor energia (dímero 4), apresenta um número de interações intermoleculares menores, possivelmente em função da distância entre os grupamentos funcionais e a estrutura adotada pelas moléculas ao dimerizarem. Essa estrutura não deve apresentar estabilização adicional por empilhamento π, tendo em vista que sua orientação espacial não obedece aos critérios geométricos estabelecidos por Mati *et al.*, (2010).

Os valores de densidade eletrônica e laplaciano da densidade eletrônicaestão listados na Tabela 10 e refletem o distanciamento dos anéis aromáticos neste dímero. Duas ligações de hidrogênio do tipo O-H---O são observadas nesta estrutura

e descritas pelos CP 34 e 38, cujos valores de $\rho(r)$ e $\nabla^2\rho(r)$se asemelham aos obtidos por Shi e Ren (2019) em seu estudo de pares de bases nitrogenadas. Os outros CP´s apontam interações fracas entre os dois monômeros.

Tabela 10 - Pontos críticos (CP) e laplacianos dos pontos críticos do guaiacol-dimero5.

CP	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$
22	0,006	0,020
26	0,007	0,015
34	0,014	0,051
38	0,023	0,082

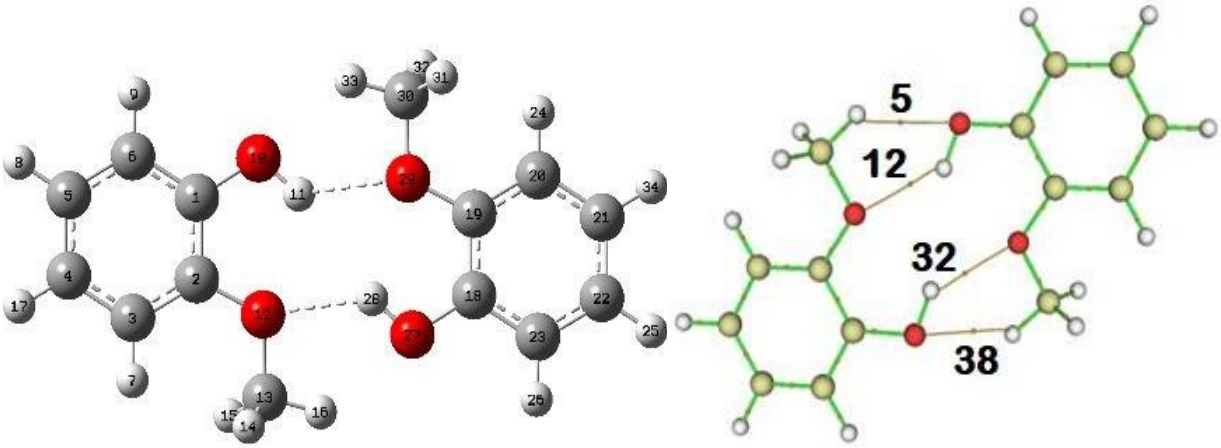
Fonte: O autor, 2024.

A análise da Tabela A-18 mostra que o guaiacol-dímero 5 apresenta valores de cargas próximas aquelas calculadas para os dímeros 0 e 1. A diferença observada está na faixa de 10^{-3} a 10^{-4} u.a. Esta similaridade possivelmente está relacionada ao fato dos anéis aromáticos não se orientarem face-a-face, o que reduzo número de interações intermoleculares possíveis.

Assim como observado anteriormente, o cálculo da anarmonicidade associado ao estiramento OH, leva a redução da frequência deste modo vibracional. Os resultados para a frequência do estiramento O-H com a correção de anarmonicidade levam a diminuição de 216,8 a 235,4 cm^{-1} para esta banda, em relação as frequências harmônicas. Nesta estrutura também é observado um desvio para o vermelho em relação a média ponderada calculada em fase gasosa para o monômero em fase gasosa. A comparação dos resultados teóricos com o espectro de FTIR-IV do guaiacol líquido (Figura do espectro do guaiacol no apêndice) mostra um bom acordo entre dados experimentais e teóricos. Experimentalmente são observadas duas bandas, umas a 3501 cm^{-1} e uma segunda 3521,8 $cm^{-1.}$ Os resultados teóricos para o dímero 5 prevêm uma banda em 3525,9 cm^{-1} e uma segunda em 3524,2 cm^{-1}, em um bom acordo entre experimento e dados teóricos.

O guaiacol-dímero 6 interage via H11---O29 e H28---O12. O átomo H11 estáa 2,23 Å de distância do O29 do grupo metóxi, enquanto H28 está a 2,26 Å do O12. O ângulo diedro ϕC19-C18-O29-H30 tem valor de 166,14º e o ângulo ϕC2-C1-O12- H13 tem 166, 20º. Neste dímero, os grupamentos metila dispõem-se em ângulos de 62,1º (O 12- C13) e 62,0º (O29-C30) em relação ao plano dos monômeros. Neste dímero os anéis aromáticos estão orientados adjacentes um ao outro. Este dímero apresenta uma diferença de energia de 2,69 kcal/mol acima do dímero de menor energia (guaiacol-dimero 4). A energia de interação deste dímero é -7,44 kcal/mol.

Figura 16 - Geometria otimizada da estrutura do guaiacol-dímero 6. A estrutura dadireita apresenta os pontos críticos de ligação associados as interações intermoleculares que mantem a estrutura dimérica estável. O monômero 1 é o da esquerda.



Fonte: O autor, 2024.

É importante observar que o dímero 6, assim como os dímeros 0 e 1 apresenta um número menos de interações entre os dímeros, devido a disposição dos anéis. Esta disposição favorece as interações convencionais do hidrogênio com o átomo mais eleronegativo (no caso, o oxigênio) da molécula vizinha. Também são observadas 2 interações de hidrogênio não convencionais, indicadas na Figura 16 pelos números 5 e 38.

Os pontos críticos e os valores da densidade eletrônica e laplacianos da densidade, apontados pelos números 5,12,32 e 38, estão listados na Tabela 11. Os maiores valores de $\rho(r)$ e $\nabla^2\rho(r)$corroboram a ideia de que neste dímero o guaiacol faz duas ligações de hidrogênio convencional, identificadas pelos CP 12 e 32, e duas ligações não-convencionais do tipo C-H—O (CP´s 5 e 38).

Tabela 11 - Pontos críticos (CP) e laplacianos dos pontos críticos do guaiacol-dímero 6.

CP	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$
5	0,010	0,039
12	0,013	0,053
32	0,013	0,054
38	0,010	0,037

Fonte: O autor, 2024.

Como o guaiacol-dímero 6 tem anéis adjacentes, a carga elétrica tem um perfil de distribuição mais próximos dos dímeros 0,1 e 5. Este resultado, em conjunto com os anteriores, como mostrado na Tabela A-19 e mostra que a orientação na qual os monômeros se aproximam afeta a distribuição de carga do dímero.

Assim como mostrados para as outras estruturas, os resultados para a frequência do estiramento O-H com a correção de anarmonicidade diminuem em 206,8 e 207,8 cm^{-1} os valores de frequência deste modo vibracional, em relação as frequências harmônicas. Os resultados do estiramento O-H no dímero são menores do que a média ponderada do monômero em fase gasosa, indicando desvio para o vermelho das ligações O-H. Um bom acordo entre o espectro teórico e o experimental foram observados, pois os resultados teóricos preveem uma banda em3537,0 cm^{-1} e uma segunda em 3528,0 cm^{-1}.

Pode-se tirar algumas conclusões parciais do cálculo das frequências vibracionais dos dímeros, Tabela 19. A inclusão da anarmonicidade levou a diminuição da frequência OH para todas as estruturas otimizadas. A comparação dos estiramentos OH no dímero com os valores calculados para o monômero indicam a formação de ligações de hidrogênio intramolecular devido a diminuição dos valores das frequências vibracionais. O acordo entra os dados teóricos e experimentais apontam que o guaiacol possivelmente se encontra dimerizado em fase líquida. De acordo com Heer *et al.*, (1999), que fez o estudo em nível B3LYP/ 6-31G**, foi concluído que o guaiacol em solventes não aceptores de hidrogêniodeveria estar majoritariamente na forma monomérica guaiacol0. A importância da ligação de hidrogênio intrmolecular no guaiacol motivou estudos posteriores nos quais é sugerido que o guaiacol em fase líquida estaria parcialmente dimerizado (Pereira *et al.*, 2018), com presença significativa de estruturas monoméricas.

Tabela 12 - Estiramento O-H na aproximação harmônica e com correções de anarmonicidade. Ass significa estiramento assimétrico e Sim, estiramento simétrico.

Frequência($\tilde{\upsilon}_{OH}$)	**Dim 0**	**Dim 1**	**Dim 2**	**Dim 3**	**Dim 4**	**Dim 5**	**Dim 6**
$\tilde{\upsilon}_{OH}$ (cm^{-1})- C(29-28) ass	3708,7	3765,3	3748,3	3763,0	3735,7	3742,6	3743,7
$\tilde{\upsilon}_{OH}$(cm^{-1})- C(17-9) sim	3679,8	3762,9	3749,9	3751,1	3726,6	3659,9	3735,8
$\tilde{\upsilon}_{OH}$ (cm^{-1})- C(29-28) ass	3503.0	3462,6	3544,0	3562,3	3533,5	3525,9	3537,0
$\tilde{\upsilon}_{OH}$(cm^{-1})- C(17-9) sim	3433,0	3459,0	3544,0	3550,0	3521,8	3424,1	3528,0
$\Delta\tilde{\upsilon}_{OH}$ (cm^{-1})- C(17-9) sim	205,7	200,1	204,3	200,7	202,2	216,8	206,8

$\Delta\tilde{\upsilon}_{OH}$ **(cm^{-1})- C(29-28) ass**	246,8	202,8	205,9	201,2	204,8	235,7	207,8

Fonte: O autor, 2024.

5.4 Dímeros de demais solventes e dímeros guaiacol-solvente

Em seguida foi estudado o comportamento do guaiacol em diferentes candidatos a solventes. Foram avaliadas a energia de interação para formação dos dímeros, cálculo do espectro vibracional com e sem correção de anarmonicidade e análise topológica via método QTAIM. As moléculas dos solventes foram escolhidas a partir dos trabalhos de Ribeiro *et al.*, (2015), os solventes considerados neste trabalho foram: *o-m-p*-cresol, propanona, ácido acético, cicloexano e água.

Em relação aos cresóis, foram propostas sete, seis e quatro estruturas diméricas para os isômeros *orto*, *meta* e *para*, respectivamente, apresentadas nas Figuras 17, 18 e 19 às de menor energia. No *o*-cresol a distância entre a hidroxila e o grupamento metila (O9-C12) é de 2,90 Å, de 2,77 Å entre o O31-C27, 2,77 Å entre
o O31-C27 e 2,63 Å entre H10-O31. No *m*-cresol a distância entre a hidroxila e o grupamento metila (O14 -C10) é de 4.86 Å e de 4.86 Å entre o O31 e o C27. No *p*- cresol a distância entre a hidroxila e o grupamento metila (O11 e C13) é de 5,69 Å e de 5,68 Å entre o O31 e o C27, entre os átomos H7 e O31 é de 2,58 Å.

No dímero do *o*-cresol, os monômeros estão orientados face a face, como observado nas duas orientações espaciais da Figura 17. Segundo o trabalho de Fujii*et al.* (2002), esse dímero estaria mais propenso a formar ligações de hidrogênio intramoleculares (LHI) não convencionais entre o hidrogênio do grupamento hidróxi com o carbono do grupamento metila, em função da proximidade dos grupamentos (Fujii *et al.*, 2002). Esta ligação não foi observada em nenhum cálculo QTAIM feito para os seis dímeros propostos. Como se observa na Figura 17(c), os pontos críticos podem apontar uma tendência para ligações intermoleculares entre os monômeros,
o que corroboraria a ideia de que, em fase líquida essa espécie pode se encontrar dimerizada.

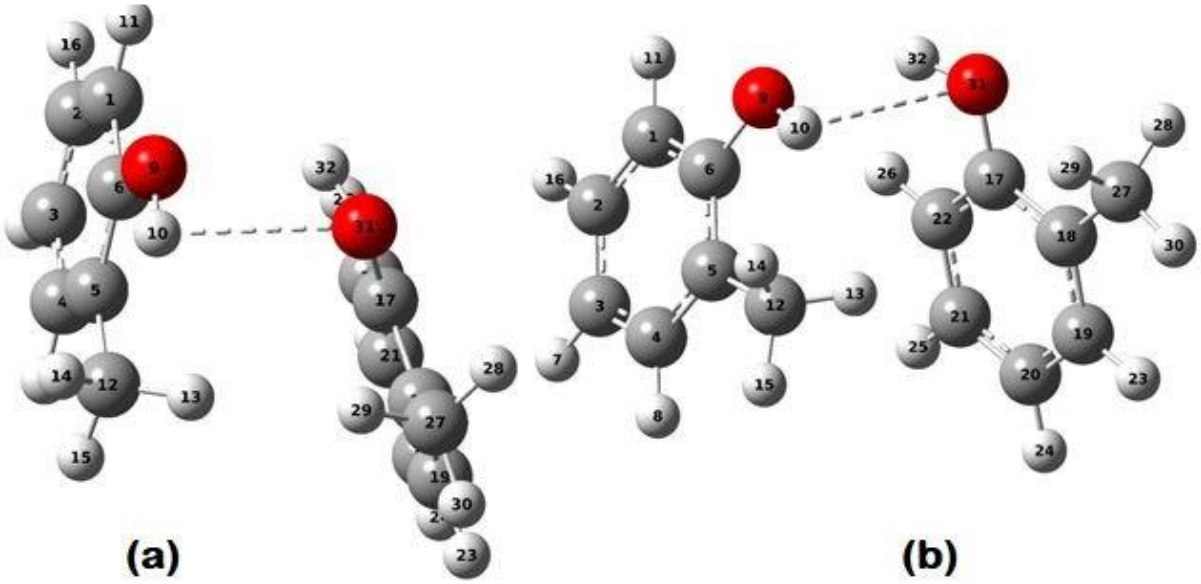
Nos dímeros *m*-cresol os monômeros se orientam segundo uma disposição parcialmente perpendicular entre os monômeros. A Figura 18 diferentes orientações do dímero de *m*-cresol, e como a estrutura do dímero permite a formaão de ligações

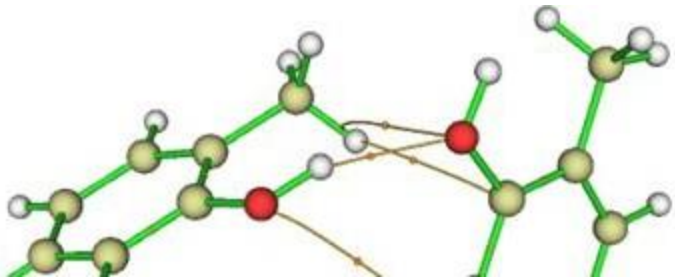
intermoleculares entre os monômeros. Estas interações foram caracterizadas pelos pontos críticos da QTAIM apresentados na Figura 18 (c).

As Figuras 19 (a) e (b) apresentam os dímeros do *p*-cresol, onde os monômeros dispõem-se orientados perpendicularmente um em relação ao outro. A análise do dímero via QTAIM mostra os pontos críticos de ligação que estabilizam a estrutura proposta, Figura 19(c).

As frequências vibracionais foram calculadas com correção de anarmonicidade para o grupamento funcional hidroxila para os monômeros doscresóis. Foi verificada uma diferença de 187,88 cm^{-1} entre a frequência harmônica e a anarmônica do *o*-cresol, diferença de 181,50 cm^{-1} para o *m*-cresol e diferença de 193,16 cm^{-1} para o *p*-cresol. Os resultados corrigidos por anarmonicidade estão em bom acordo com os dados obtidos a partir do trabalho experimental realizado neste trabalho e consta no apêndice, além do banco de espectros do NIST ("Public Law", 2010) em fase gás.

Figura 17 - Geometria otimizada das estruturas do dímero o-cresol, sob duas perspectivas (a) e (b) e do dímero o-cresol indicando os caminhos de ligação formados entre os monômeros(c). A linha tracejada na Figuras (a) e (b) indica asdistâncias entre os monômeros

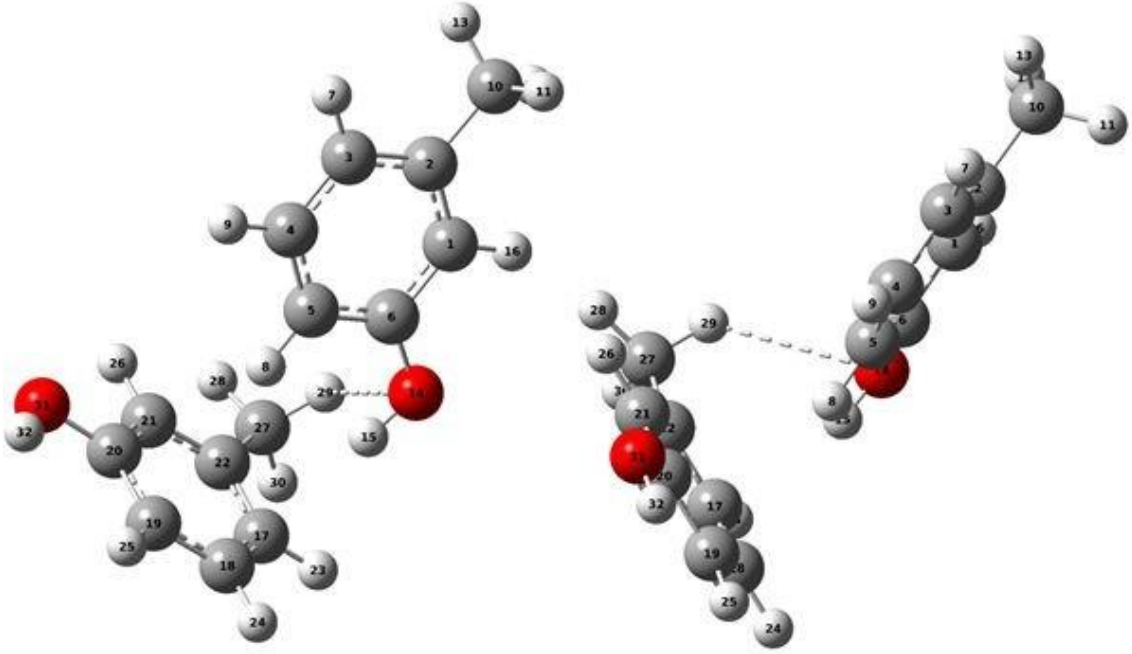




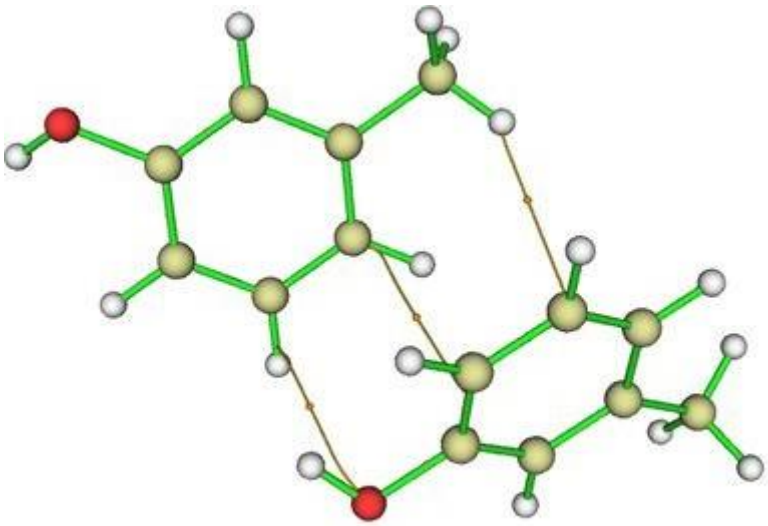
(c)

Fonte: O autor, 2024.

Figura 18 - Geometria otimizada das estruturas do Dimero m-cresol, sob duas perspectivas (a) e (b) e do dímero m-cresol indicando os caminhos de ligaçãoformados entre os monômeros(c). A linha tracejada na Figuras (a) e (b) indicaas distâncias entre os monômeros



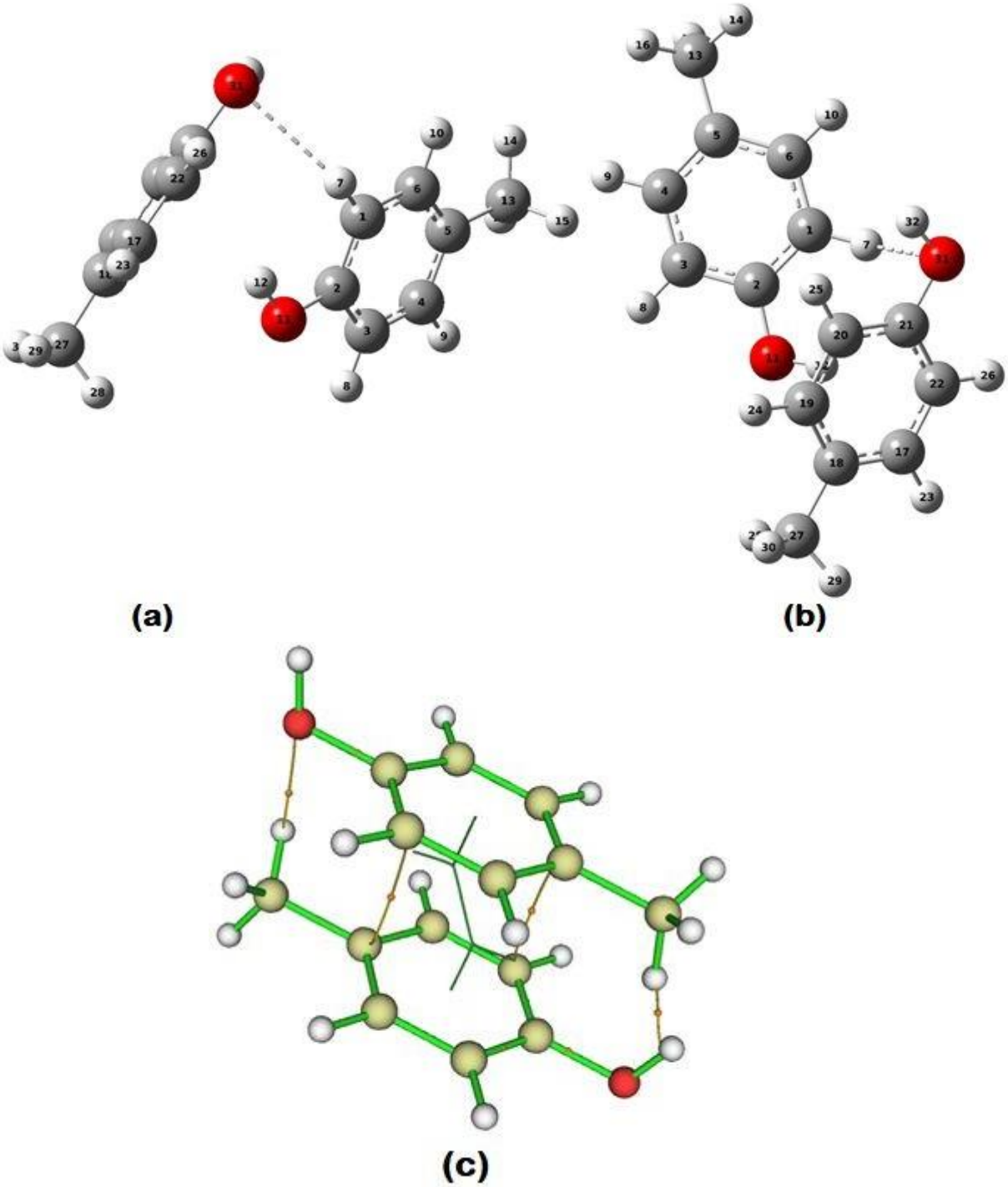
(a) (b)



(c)

Fonte: O autor, 2024.

Figura 19 - Geometria otimizada das estruturas do Dimero p-cresol, sob duas perspectivas (a) e (b) e do dímero p-cresol indicando os caminhos de ligação formados entre os monômeros(c). A linha tracejada na Figuras (a) e (b) indica asdistâncias entre os monômeros



Fonte: O autor, 2024.

A média ponderada das energias de interação, obtido em nível DLPNO-CCSD(T) com correções de ZPE e BSSE, considerando a distribuição de, considerando 6 estruturas dos dímeros do *orto-*cresol é de -9,99 kcal/mol, 4 estruturas do dímero *meta*-cresol é de -6,87 kcal/mol e 4 estruturas do dímero *para*- cresol é de -6,72 kcal/mol. Para cada dímero cresol-cresol foi calculada a energia de interação o que resultou em valores na faixa de -8,14 kcal/mol a -6,72 kcal/mol e é maior que a energia de interação calculada para os dímeros de guaiacol-cresol, de - 10,38 kcal/mol, -9,36 kcal/mol, -8,21 kcal/mol para *orto, meta* e *para*-cresol, respectivamente. Nenhum dímero de cresol testados apresentou formação de ligação de hidrogênio intramolecular.

Ao se observar as Tabelas A-20, A-21 e A-22 é possível avaliar como as cargas calculadas pelos diferentes métodos, são afetadas pelos grupos funcionais ligados ao anel aromático. A comparação da carga dos grupos hidroxila nos dímerosde cresol com os dímeros de guaiacol mostra que o grupo hidroxila do cresolapresenta uma maior densidade de carga.

Foram otimizadas cinco estruturas díméricas distintas para o guaiacol-*o*- cresol, sete estruturas díméricas distintas para o guaiacol-*m*-cresol e três estruturas díméricas distintas para o guaiacol-*p*-cresol, apenas as de menor energia foram escolhidas para representarem o conjunto dos dímeros, sendo escolhidos os dímeros que apresentaram estruturas com diferenças significativas, na ordem de 2 kcal/mol entre uma e outra conformação. Os demais dímeros utilizados como tentativa, o cálculo não convergiu, retornou espécies com frequências imaginárias ouapresentaram energias eletrônicas e estruturas idênticas aos que já haviam sido obtidos. As estruturas foram denominadas guaiacol-X-cresol-dímero-Y, onde se refere ao *orto* (*o*) ou *meta* (*m*) ou *para* (*p*) cresol e Y se refere ao número da conformação iniciada em 0. Estas estruturas estão mostradas nas Figuras 20, 21 e 22 e foram escolhidas para representar cada dímero as estruturas de menor energia calculada em nível DFT-B3LYP-D3-cc/pVTZ. A maior diferença entre os dímeros do guaiacol-*o*-cresol é de 2,70 kcal/mol, entre os dímeros do *m*-cresol de 2,94 kcal/mol e no *p*-cresol de 1,19 kcal/mol.

No dímero guaiacol-*o*-cresol,a Figura 20 representa o dímero de menor energia (dímero 4) e os átomos O22 e O24 distam 4,98 Å e 3,78 Å, respectivamente do H11 e estão orientados face a face, além de encontrar-se a 3,46 Å de distância

entre os centróides o que favorece o empilhamento π, possivelmente contribuindo com uma estabilidade adicional, o que poderia explicar a conformação de menor energia entre os arranjos avaliados. acuradas (Hannes; Gottschak, *et al*., 2018; Fornaro, *et al*. 2015)

No dímero guaiacol-*m*-cresol, a figura 21 representa o dímero de menorenergia e os núcleos aromáticos estão dispostos parcialmente de forma perpendicular um ao outro. O hidrogênio do grupamento hidróxi (H32) encontra-se a uma distância de 6,36 Å e 4,25 Å dos oxigênios O19 e O21 da hidroxila e do éter metílico do monômero do guaiacol, respectivamente, como mostrado na Figura 21
(a) e (b), onde podemos observar o dímero a partir de duas perspectivas distintas. A disposição espacial não favorece o empilhamento pi e os anéis aromáticos distam 5,64 Å dos seus centroides.

No dímero guaiacol-*p*-cresol, a Figura 22 representa o dímero de menor energia (dímero 1) e os núcleos aromáticos estão dispostos parcialmente face a faceum ao outro. O hidrogênio do grupamento hidróxi (H9) encontra-se a uma distância de 4,58 Å e 3,51 Å dos oxigênios O19 e O21 da hidroxila e do éter metílico do monômero do guaiacol, respectivamente. Na Figura 22 (a) e (b) podemos observar o dímero a partir de duas perspectivas distintas. Esta estrutura apresenta 4,99 Å de distância entre os centróides, o que favorece o empilhamento π. Esta interação possivelmente contribui para uma estabilidade adicional, o que poderia explicar a conformação de menor energia entre os arranjos avaliados (Mati; Cockroft, 2010; Toma *et al*., 2004), Figuras 22(a) e (b).

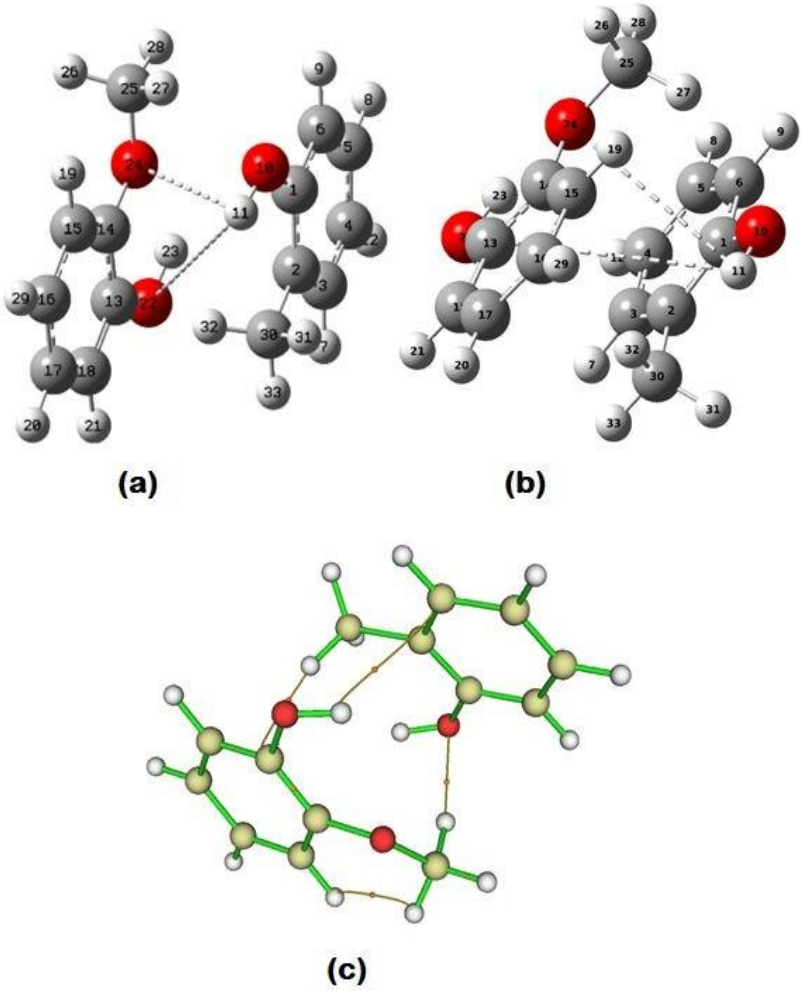
O cálculo da anarmonicidade foi realizado para os dímeros para corrigir a vibração do grupo OH. Os valores obtidos, após ponderação assumindo a distribuição de Boltzmann, foram 3768,01 cm^{-1}, 3810,45 cm^{-1} e 3716 cm^{-1}(estiramento simétrico) e 3821,32 cm^{-1}, 3820,35 cm^{-1}e 3730 cm^{-1}(estiramento assimétrico), para os dímeros *orto*, *meta* e *para*, respectivamente.

De acordo com os resultados obtidos pelo QTAIM, as interações intermoleculares são preponderantes e são responsáveis pela grande afinidade do guaiacol com os cresóis. Apontando para uma grande afinidade entre as espécies e que, indica para a hipótese de que se encontram dimerizados no líquido. No entanto as limitações do meio em que não se considera dados termodinâmicos de suma importância, como os efeitos entrópicos do sistema e demais efeitos relacionados

com a presença de um solvente no sistema, é provável que não se possa inferir de forma exata a solubilidade dos cresóis no guaiacol. Os resultados apontam parauma tendência na dimerização e que são corroborados pelas investigações experimentais, especialmente no comportamento das frequências observadas no espectro, tanto nos compostos puros, como em solução guaiacol-*o*-cresol, em acordos com os dados de FTIR (apêndice X).

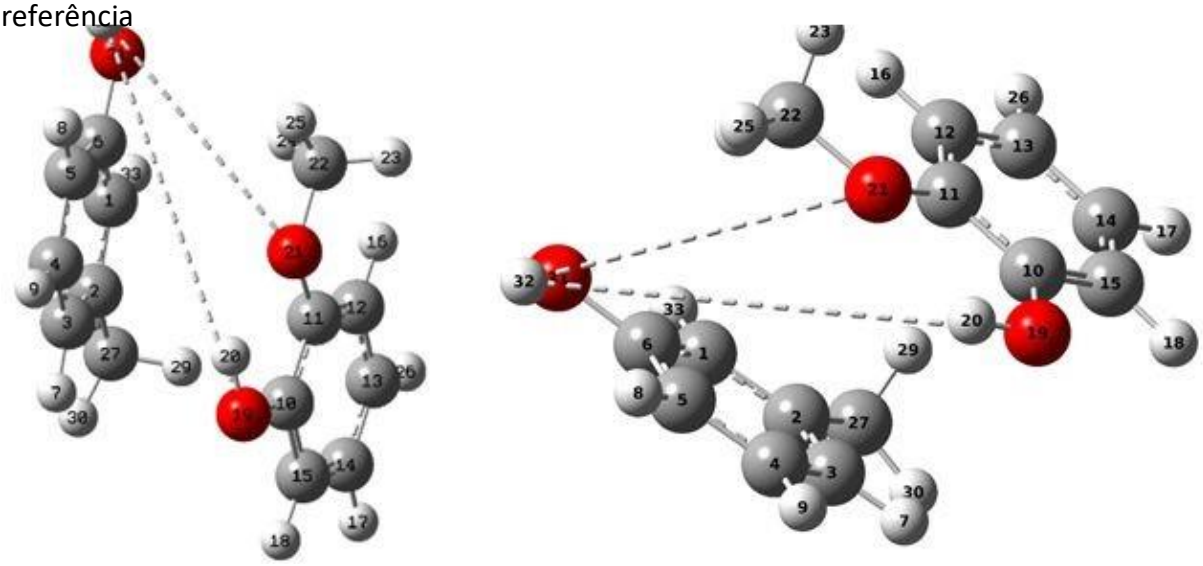
Os dímeros dos cresóis foram calculados as correções de superposição de base (BSSE) e ZPE, além da correção da anarmonicidade da hidroxila fenólica, paraque a comparação com os espectros obtidos na literatura, segundo o NIST ("Public Law", 2010) e os dados experimentais, que encontram-se no apêndice pudessemser realizados. Os valores obtidos para os dímeros mais estáveis do guaiacol- *o*- cresol, guaiacol-*m*-cresol e guaiacol-*p*-cresol estão em bom acordo com a literatura.

Figura 20 - Geometria otimizada das estruturas do dímero guaiacol- o-cresol, sobduas perspectivas (a) e (b) e os caminhos de ligação formados entre os monômeros(c). A linha tracejada na Figuras (a) e (b) indica as distâncias entre osmonômeros que foi tomada com referência



Fonte: O autor, 2024.

Figura 21 - Geometria otimizada das estruturas do dímero guaiacol- m-cresol, sobduas perspectivas (a) e (b) e os caminhos de ligação formados entre os monômeros(c). A linha tracejada na Figuras (a) e (b) indica as distâncias entre osmonômeros que foi tomada como referência



Fonte: O autor, 2024

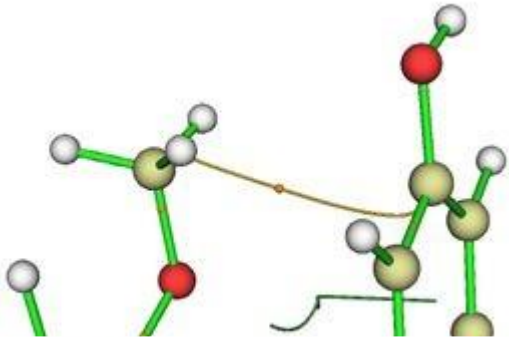
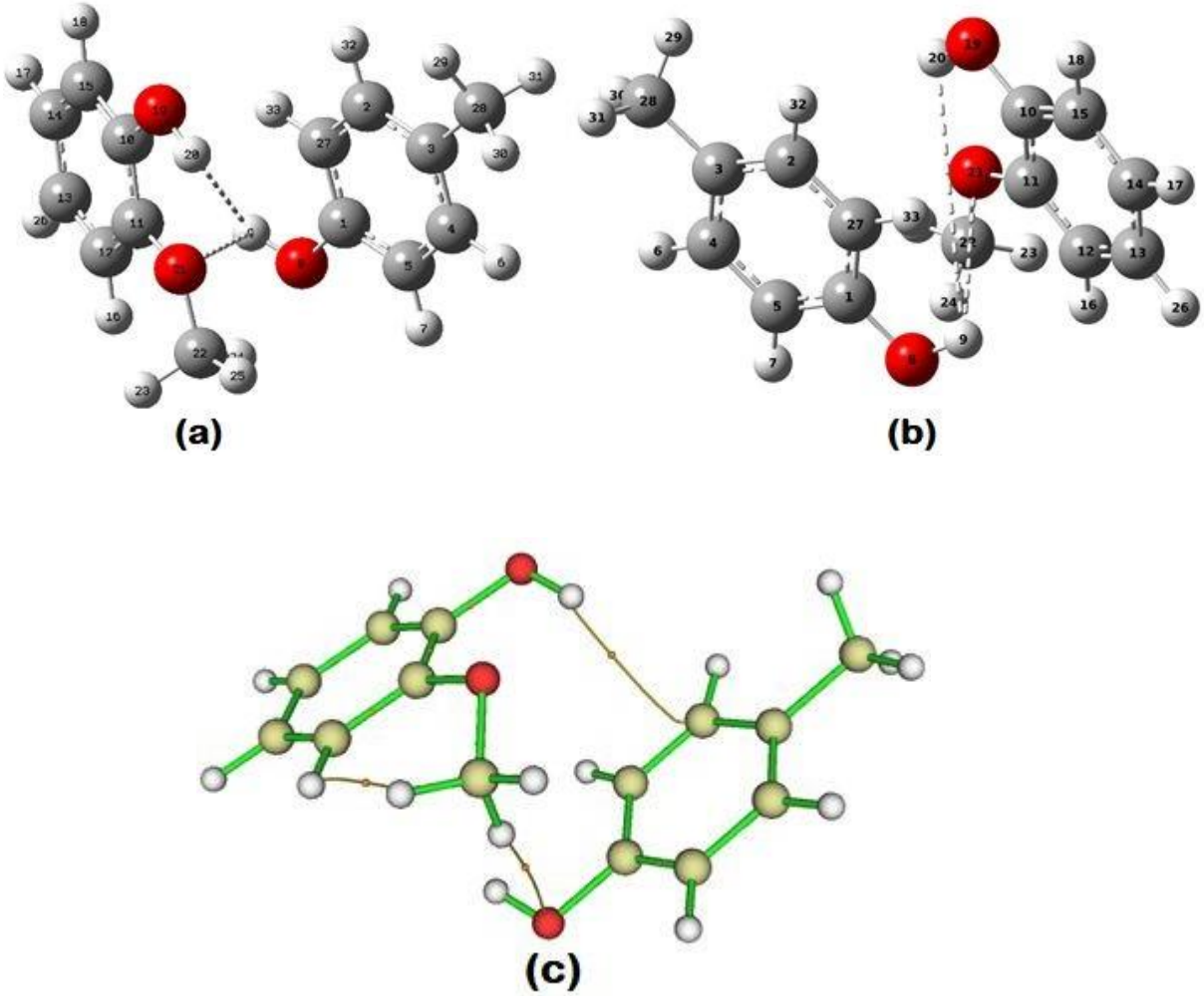


Figura 22 - Geometria otimizada das estruturas do Dimero guaiacol- p-cresol, sobduas perspectivas (a) e (b) e os caminhos de ligação formados entre os monômeros(c). A linha tracejada na Figuras (a) e (b) indica as distâncias entre osmonômeros que foi tomada como referência



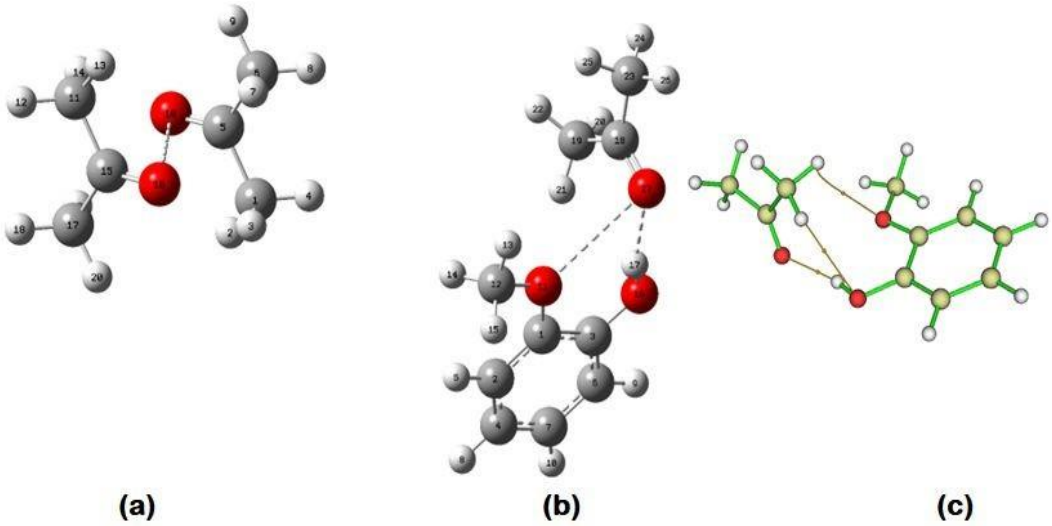
Fonte: O autor, 2024.

Na Figura 23 estão otimizadas as estruturas do dímero propanona(a) e do dímero guaiacol-propanona (b) apresentadas somente as de menor energia, dentre as duas estruturas testadas para o dímero solvente (propanona) e quatro testadas para o dímero guaiacol-propanona. As distâncias entre os grupamentos funcionais carbonila (O16-O-10) é de 3,45Å. A diferença de energia entre o dímero de maior e menor energia é de 0,23 kcal sendo praticamente indistinguíveis. No dímero guaiacol-propanona, a distância entre os grupamentos funcionais carbonila-metóxi e carbonila-hidróxi (O27-O11 e O27-H17) são de 3,05Å e 1,87Å respectivamente. A

Figura 23 (c) mostra a quais as interações intermoleculares formadas pelo guaiacol-propanona com base na análise de QTAIM, onde foi verificada uma interação do tipoC-H—O do C23 com o O16, indicando uma ligação de hidrogênio não convencional (DESIRAJU, 2005). Ao se avaliar especificamente o laplaciano e a densidade eletrônica no ponto crítico formado ente C23-O16, verificou-se o valor de 0,033 e 0,088, respectivamente, estando de acordo com os dados observados na literatura (Koch; Popelier, 2002). A energia de interação média poderada pela população de Boltzmann dos dímeros da propanona (média de todos os dímeros calculados, com erro de superposição de base e correção por ZPE, em nível DFT-B3LYP-D3 é de - 2,3 kcal/mol. Observou-se que a intensidade da interação guaiacol- propanona (- 7,1kcal/mol) é menor do que às observadas nos cresóis, possivelmente está relacionado às intensidades das ligações intermoleculares formadas entre guaiacol ecresol, do tipo ligações de hidrogênio, enquanto entre guaiacol e propanona observam-se ligações do tipo dipolo permanente-dipolo permanente. Outro efeitoque pode impactar nas interações do tipo dipolo-dipolo é a menor polaridade da propanona em relação aos cresóis. Uma outra análise foi feita comparando-se o dímero guaiacol-propanona com o dímero guaiacol- ácido acético e está disponível no apêndice.

A orientação escolhida para a geometria de partida privilegiou a orientação do hidrogênio fenólico ao oxigênio da carbonila da cetona, justamente por se tratar dos grupos funcionais de cada molécula e onde ocorre a maior separação de cargas sobre os átomos.

Figura 23 - Geometria otimizada das estruturas do dímero propanona(a) e dímero guaiacol-propanona(b) e do dímero guaiacol-propanona indicando os caminhos deligação formados entre os monômeros(c). A linha tracejada na Figuras (a) e (b) indica as distâncias entre os monômeros que foi tomada como referência



Fonte: O autor, 2024.

A Figura 24 apresentam as geometrias otimizadas dos dímeros água (a) e guaiacol-água(b). As distâncias entre os grupamentos funcionais (H2-O4) é de 1,94Å, No dímero guaiacol-água, a distância entre os grupamentos funcionais hidrogênio-metóxi e hidrogênio-hidróxi (H19-O11 e H19-H17) são de 1,90Å e 1,94Å respectivamente. A energia de interação média do dímero água (média de todos os dímeros calculados, com erro de superposição de base e ZPE, em nível de DFT) é de -9,56 kJ/mol.

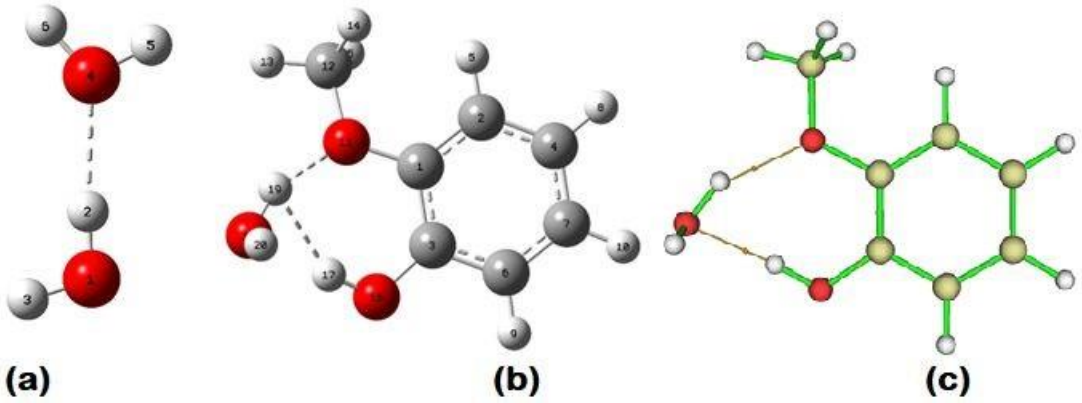
Dentre as quatro estruturas guaiacol-água otimizadas, o intevalo de energia entre elas é de 1,59 kcal/mol, indicando grande similaridade das estruturas obtidas. Três conformações diferentes foram obtidas para o dímero da água diferindo em0,12 kcal/mol entre elas. Indicando que os outros dímeros propostos para água convergem apra estrutura já conhecida, mostrada na Figura 24a.

Para estes dímeros também foi calculada a correção de anarmonicidade da frequência vibracional da hidroxila fenólica. O valor para o estiramento simétrico é 3545,87 cm^{-1} e do estiramento assimétrico de 3686,7 cm^{-1}.

Os cálculos QTAIM para os dímeros otimizados mostraram caminhos de ligações apontando as ligações intermoleculares formadas entre os monômeros, como pode ser observado na Figura 23(c), as ligações de hidrogênio convencionais

apresentam laplaciano 0,086 H(OH)-O(CH3) e 0,098 O-(HO)-H(OH) e densidade eletrônica 0,028 H(OH)-O(CH3) e 0,033 O-(HO)-H(OH), dentro das faixas estabelecidas Koch *et al.*, (2002).

Figura 24 - Geometria otimizada das estruturas do dímero água (a) e dímero guaiacol-água (b) e do dímero guaiacol-água indicando os caminhos de ligação formados entre os monômeros(c). A linha tracejada na Figuras (a) e (b) indica asdistâncias entre os monômeros que foi tomada como referência



Fonte: O autor, 2024.

Para os dímeros de guaiacol-cicloexano, foram estudados dois confôrmeros distintos, mostrados na Figura 25. O primeiro dímero envolve a conformação em barco do cicloexano, enquanto o segundo dímero considera a conformação cadeira. A Figura 25 também apresenta os dímeros do cicloexano, em ambas conformações.

A conformação barco apresentou, entre os dímeros analisados, uma menor energia de interação com o guaiacol. Logo, esta conformação forma um dímero maisestável com guaiacol do que a conformação cadeira.

Em ambos os casos, partiu-se do cicloexano orientado com anéis empilhados com o guaiacol. Outras conformações foram testadas e obtidas, no entanto, serão apresentadas as estruturas de menor energia, que difere 0,85 kcal/mol das outras estruturas obtidas. Esta pequena diferença de energia indica que todas as estruturas otimizadas são muito similares.

A distância entre os monômeros foi avaliada a partir da distância entre a hidroxila e o átomo de hidrogênio do cicloexano. Na configuração barco, H17 e os C21 e C23, distando 4,29Å e 1,82Å, grupamento metóxi do carbono mais afastado e mais próximos dos anéis, O11 e C21 e C23, distando 3,92Å e 5,47Å. Na conformação cadeira,o critério geométrico utilizado foi o mesmo para o barco, desta

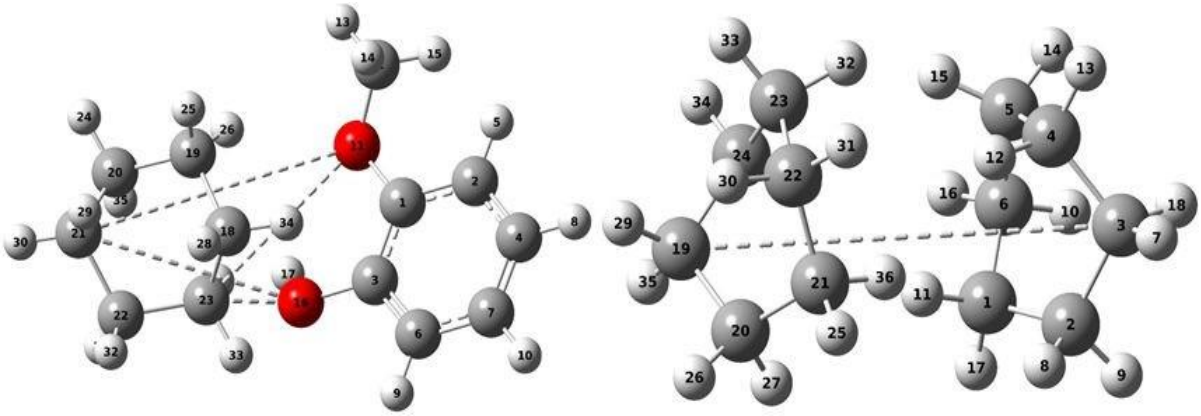
forma, H17 e os C18 e C21 3,75 Å e 6,33 Å, grupamento metóxi do carbono mais afastado e mais próximos dos anéis, O11 e C18 e C21, distando 3,60 Å e 5,62 Å e apartir nos dímeros do solvente, foi considerado o mesmo carbono para os ciclos orientados face a face, C3 e C29, de 6,25 Å, na conformação barco e C2 e C19,5,06 Å, na conformação cadeira.

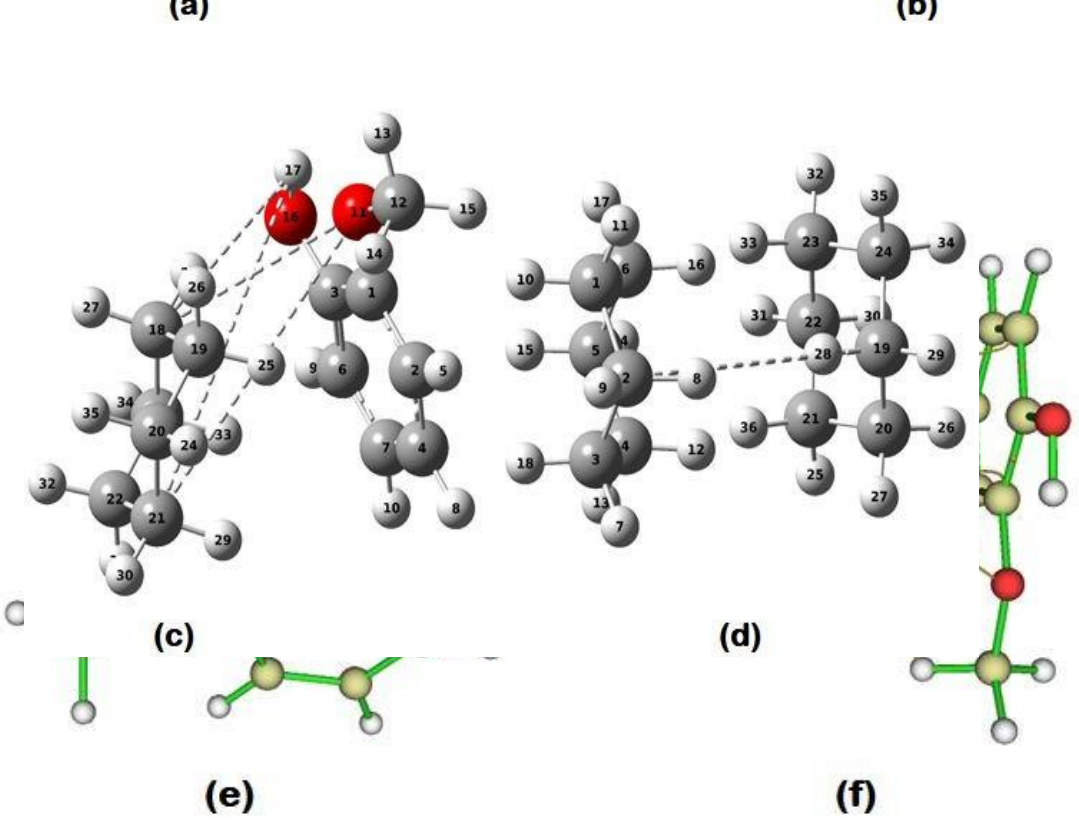
As Figuras 25 (e) e (f) indicam os caminhos de ligação formados entre os monômeros e indicam as ligações intermoleculares entre as espécies. É importante observar que os oxigênios da hidroxila nessas orientações não participam de ligações intermoleculares e o oxigênio do grupamento metóxi faz apenas uma ligação intermolecular em cada dímero. O guaiacol se encontra na orientação anti- sin que favorece a ligação de hidrogênio intramolecular não caracterizada pelométodo QTAIM. Segundo Fujii (1998), como os valores encontram-se dentro dos valores considerados por Koch (2002), admite-se tratar de uma ligação de hidrogênio não convencional do tipo C-H---O (Koch; Popelier, 2002).

As frequências vibracionais da hidroxila do guaiacol nos dímeros foram corrigidas pela anarmonicidade. O estiramento simétrico e o assimétrico apresentando frequências de 3768,55cm^{-1} e 3767,84cm^{-1}, para as conformações barco e cadeira, respectivamente, com valores muito próximos dos dímeros doguaiacol.

A energia de interação do guaiacol com o cicloexano, não é alta quando comparado aos solventes polares, -5,31 kcal/mol (barco) e -4,81 kcal/mol (cadeira) podendo estar associada à distribuição de cargas deste solvente e do tipo de interação intermolecular estabelecido.

Figura 25 - Geometria otimizada das estruturas do dímero guaiacol-cicloexano-barco (a) e dímero cicloexano-barco (b) e do dímero guaiacol-cicloexano-cadeira(c) e dímero cicloexano-cadeira (d). A linha tracejada na Figuras (a) ,(b), (c) e (d) indicaas distâncias entre os monômeros. Em (e) e (f) estão apresentadas as Figuras do QTAIM indicando os caminhos de ligação formados entre os monômeros, guaiacol-cicloexano-barco e dímero guaiacol cicloexano-cadeira, respectivamente.





Fonte: O autor, 2024.

A Tabela 13 apresenta a solubilidade do guaiacol em diferentes solventes. Enquanto a Tabela 14 apresenta os valores de interação guaiacol-solvente e interação par-a-par guaiacol solvente calculada segundo equação 55. A interação par-a-par é proposta como uma forma de inferir a miscibilidade do guaiacol em diferentes solventes, assumindo que esta interação é majoritária e leva em conta o balanço de energia entre os dímeros guaiacol-guaiacol, solvente-solvente e guaiacol-solvente. No entanto, esta análise simplifica as interações soluto solvente, pois negligencia efeitos de entropia, ambiente químico e dinâmica do solvente.

$$\Delta E_{interação} = E_{guaiacol\text{-}solvente} - (E_{guaiacol} + E_{solvente}) \quad (55)$$

Tabela 13 - Solubilidade do guaiacol- T = 298,15K e pressão = 101325 Pa

Tabela de solubilidade do Guaiacol	
Ácido acético	Infinita
o- cresol	Infinita
m-cresol	Infinita
p-cresol	Infinita
Água	18700mg/L
Propanona	Infinita
Cicloexano(	Infinita

Fonte: O autor, 2024.

Tabela 14 - Energia de interação par-a-par calculada considerando as espécies emfase gasosa

Dímero	PAR-A-PAR **kcal/mol**	INTERAÇÃO **kcal/mol**
Guaiacol-ácido acético	12,4	-8,37
Guaiacol-*o*-cresol	-1,23	-9,55
Guaiacol-*m*-cresol	-2,33	-7,90
Guaiacol-*p*-cresol	-0,24	-6,67
Guaiacol-água	-2,16	-5,65
Guaiacol-propanona	2,27	-6,06
Guaiacol-cicloexano (barco)	3,75	-5,31
Guaiacol-cicloexano (cadeira)	4,95	-4,81

Fonte: O autor, 2024.

Para fins de comparação, a Tabela 13 apresenta a solubilidade do guaiacol nos solventes estudados. A energia de interação entre o guaiacol e o solvente está reportada como energia de interação média, considerando uma distribuição de Boltzmann para os dímeros. Esta energia indica a afinidade dos respectivos solventes pelo guaiacol. Espera-se que quanto menor a energia relativa de interação, maior seja a afinidade do solvente pelo guaiacol. Com base apenas nos dados de energia de interação, podemos inferir que a afinidade do guaiacol seria maior com *orto*- e *meta*-cresóis e com ácido acético, o que está alinhado com a solubilidade infinita no guaiacol nesses solvente (Ribeiro; Lima; Paredes, 2015). Entretanto, a energia de interaçãodo guaiacol com a água é similar ao valor com a propanona, e mais negativa do que com o cicloexano, o que mostra que apenas a análise da energia de interação não é capaz de inferir adequadamente sobre a solubilidade, uma vez que são desconsideradas as contribuições entrópicas.

Segundo Liu *et al.*, (2006), apesar do guaiacol apresentar polaridade superior aos cresóis análogos, esta propriedade não se reflete em sua interação com a água. As miscibilidades do guaiacol com os cresóis são infinitas. assim como a solubilidade do guaiacol em ácido acético.

A Tabela 14 com os valores de interação par-a-par é util para avaliar o processo de formação dos dímeros guaiacol-solvente a partir dos dímeros guaiacol-

guaiacol e solvente-solvente. Quanto menor o valor calculado, maior a afinidade guaiacol solvente. Pela Tabela 13 espera-se que a maior afinidade seja com *m*- cresol, seguido da água e *o*-cresol. Apesar da estabilidade do dímero guaiacol-ácido acético e guaiacol – *p*-cresol (Tabela 14), o balanço de energia entre os dímeros não favorece a formação do dímero guaiacol-solvente em relação aos dímeros ácido ácetico-ácido acético e *p*-cresol- *p*-cresol. Por consequência, os valores da Tabela 31 para a interação par-a-par, sozinhos, não indicariam miscibilidade infinita para guaiacol em ácido acético e *p*-cresol.

A solubilidade em cresóis e ácido acético pode ser atribuída às fortes ligações de hidrogênio formadas entre eles, pelos valores de laplaciano e densidades eletrônicas características (Apêndice). No caso da água, apesar de apresentar maior polaridade quando comparada aos demais solventes (1,855 D em comparação a 1,35D, 1,61 D e 1,58 D para o *orto*, *meta* e *para*-cresol, respectivamente e 1,74 D do ácido acético), o fator preponderante não parece ser o aumento da polaridade, mas a energia de interação para a formação de dímeros e efeitos de solvatação do sistema.

Apesar das energias de interação indicarem um favorecimento energético para formação de dímeros guaiacol-solvente, apontando para um efeito de miscibilidade, as energias de interação par-a-par, como calculadas neste trabalho, não apontam este efeito, devido ao excesso de simplificações adotadas em nossa metodologia, a qual fez uso de poucas configurações, ignorou efeitos da entropia e estrutura da fase líquida. Apesar das análises topológicas e populacionais indicarem as interações existentes nos dímeros e quais efeitos eletrônicos estão associados à formação dos dímeros, a metodologia adotada para inferência da miscibilidade precisa ser aprimorada. Efeitos de polarização causados pela presença de um solvente, que podem ser incluídos via modelos implícitos de solvatação, e descrição de efeitos entrópicos podem ser as formas iniciais de melhorar a descrição da miscibilidade.

CONCLUSÕES

Foram estudadas três diferentes conformações do guaiacol em fase gasosa e calculadas suas propriedades estruturais, eletrônicas, vibracionais e topológicas. A análise energética e da distribuição de Boltzmann das conformações indica que a conformação denominada guaiacol 0 (anti-sin) é majoritária em fase gasosa. Foi verificado que o método QTAIM apresenta limitações para descrever a ligação de hidrogênio intramolecular em sistemas similares ao guaiacol na conformação anti- sin. No entanto, o método foi capaz de apontar que uma das conformações apresenta uma ligação fraca do tipo C-H---O.

A correção das frequências harmônicas para efeitos de anarmonicidade do estiramento OH se mostrou importante, visto que as correções diminuem em aproximadamente 200 cm^{-1} as frequências harmônicas. Após correção, houve um bom acordo entre o modo vibracional OH calculado teoricamente e o espectroexperimental obtido em fase gasosa. A análise do espectro teórico e espectroexperimental apontam que o guaiacol 0 é a conformação majoritária em fase gasosa, que esta apresenta uma ligação de hidrogênio intramolecular. Adicionalmente é possível observar a contribuição das conformações minoritárias noespectro e que estas não apresentam interações do tipo O-H---O.

Também foram otimizados sete dímeros diferentes para o guaiacol e estudadas suas propriedades. A estrutura mais estável para os dímeros foi a conformação 4. Esta apresenta energia de interação mais baixa e maior número de CP entre os monômeros, o que corrobora maior estabilidade desta estrutura. Foi verificado que os dímeros interagem via ligações de hidrogênio convencionais, interações de hidrogênio fracas (C-H---O) e, em alguns casos, empilhamento π. O cálculo do estiramento OH para os dímeros com correções de anarmonicidade levoua um bom acordo com o espectro de infravermelho do guaiacol líquido. Indicando a presença de estruturas diméricas em fase condensada.

Dímeros de guaiacol e candidatos a solvente também foram estudados para se inferir sobre miscibilidade e espectro vibracionais das misturas. Os solventes estudados foram orto, meta, para-cresol, ácido acético, água, propanona e cicloexano. A energia de interação para formação dos dímeros foi calculada em nível

B3LYP-D3/cc-pVTZ com correções de ZPE e BSSE e indica que existe afinidade entre o guaiacol e os diferentes solventes propostos. No entanto, a forma proposta para cálculo das interações par-a-par, que inclui somente o balanço de energia entreos dímeros de soluto e solvente isolados e dímeros guaiacol – solvente, se mostrou insuficiente. Apesar da literatura apontar vários casos em que as interações par-a- par são majoritárias para a miscibilidade, os valores calculados sugerem separação de fase ou baixa miscibilidade em todos os casos. Desta forma, é preciso incluir um maior número de configurações para o cálculo destas interações, avaliar as contribuições entrópicas e efeitos de solvatação para correta descrição da miscibilidade. No entanto foi possível inferir sobre a estrutura das espécies que possivelmente estão presentes em fase líquida, as interações que existem entre estas e espectro vibracional em fase líquida. O espectro do guaiacol dissolvido em cicloexano apresenta uma boa correspondência com os dados vibracionais obtidos para os dímeros guaiacol-guaiacol e guaiacol-cicloexano. A distribuição de cargas sobre as estruturas e análise QTAIM dos dímeros auxiliaram na descrição dasinterações formadas nos dímeros e identificação dos átomos que podem atuar como doadores e aceptores de ligação de hidrogênio. Adicionalmente pode-se verificar quais estruturas possivelmente serão encontradas em fase líquida.

REFERÊNCIAS

AHUNBAY, M. G. *et al*. Potencial intermolecular otimizado para hidrocarbonetos aromáticos com base em átomos unidos anisotrópicos. III. Hidrocarbonetos poliaromáticos e naftenoaromáticos, **J. Phys. Química** B 109, 2970e2976, 2005.

ALABUGIN, I. V. *et. al*. Electronic basis of improper hydrogen bonding: A subtle balance of hyperconjugation and rehybridization. **Journal of the AmericanChemical Society**, v. 125, n. 19, p. 5973–5987, 2003.

ALKORTA, I.; ROZAS, I.; ELGUERO, J. Non-conventional hydrogen bonds. **Chemical Society Reviews**, v. 27, n. 2, p. 163–170, 1 jan. 1998.

ANASTAS, P. T.; HEINE, L. G.; WILLIAMSON, T. C. Green chemical syntheses andprocesses: Introduction. Em: **ACS Symposium Series**. Washington, DC: American Chemical Society, 2000. p. 1–6.

ANASTAS, P. T.; WANER, J. C. **Química Verde:** teoria e prática. Oxford UniversityPress: Nova York, 2000.

ARUNAN, E. *et al*. Definition of the hydrogen bond (IUPAC Recommendations 2011). **Pure and Applied Chemistry**, v. 83, n. 8, p. 1637–1641, 8 jul. 2011.

AZADI, P. *et al*. Liquid fuels, hydrogen and chemicals from lignin: a critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 21, p. 506–523, 1 maio 2013.

BACKLER, F. *et al*. Switching On/Off the intramolecular hydrogen bonding of 2-methoxyphenol conformers: an NMR study. **Australian Journal of Chemistry**, v. 73,n. 3, p. 222–229, 25 fev. 2020.

BADER, R. F. W. A quantum theory of molecular structure and its applications. **Chemical Reviews**, v. 91, n. 5, p. 893-928, 1991.

BADER, R. F. W. **Atoms in Molecules: a Quantum Theory**. Oxford, New York: Oxford University Press, 1994.

BARONE, V. *et al*. Implementação e validação de um espectrômetro virtual multifuncional para grandes sistemas em ambientes complexos. **Physical chemistrychemical physics: PCCP**, v. 14, n. 36, p. 12404, 2012.

_____Implementation and validation of a multi-purpose virtual spectrometer for large systems in complex environments. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, n. 36, p. 12404–12422, 22 ago. 2012.

BENESI, H. A.; HILDEBRAND, J. H. A spectrophotometric investigation of the interaction of iodine with aromatic hydrocarbons. **Journal of the American Chemical Society**, v. 71, n. 8, p. 2703–2707, 1 ago. 1949.

BISCAY, F.; GHOUFI, A.; MALFREYT, P. Surface tension of water–alcohol mixtures from Monte Carlo simulations. **The Journal of Chemical Physics**, v. 134, n. 4, p. 044709, 28 jan. 2011.

BORGES, W. DE S. *et al*. A química de produtos naturais do brasil no século XXI. **Química Nova**, v. 40 n .6, n.p, 3 jul. 2017. Disponível em: https://www.scielo.br/j/qn/a/fvKwVcnzGwgXdmcR3xg8t8H/. Acesso em 19 abr 2024.

BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. **Annalen der Physik**, v. 389, n. 20, p. 457–484, 1927.

BRUNE, B. J. et al. Correlation between adsorption and small molecule hydrogen bonding. **Langmuir**: the ACS journal of surfaces and colloids, v. 15, n. 11, p. 3987–3992, 1999.

CAMARA, G. M. S. **Biodiesel Brasil:** estado atual da arte. Disponível em: https://docplayer.com.br/4004010-Biodiesel-brasil-estado-atual-da-arte.html. Acesso em: 8 abr. 2023.

CASTILHO, L. L.; DOS SANTOS, F. E. B.; BAPTISTA, L. Approach to evaluate the gas/aerosol partition coefficient of organic volatile compounds using DFT methods associated with polarizable continuum models. **Atmospheric environment (Oxford,England: 1994)**, v. 224, n. 117363, p. 117363, 2020.

CHABAN, V. V.; ANDREEVA, N. A. Mutual miscibility of diethyl sulfoxide and acetonitrile: fundamental origin. **Journal of Molecular Liquids**, v. 349, p. 118110, 1 mar. 2022.

CHEN, B.; POTOFF, J. J.; SIEPMANN, J. I. Monte Carlo calculations for alcoholsand their mixtures with alkanes: transferable potentials for phase equilibria: 5. united-atom description of primary, secondary, and tertiary alcohols. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 15, p. 3093–3104, 1 abr. 2001.

COSTA NETO, P. R. *et al*. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, v. 23, p. 531–537, ago. 2000.

CREMER, D.; KRAKA, E. Chemical bonds without bonding electron density: does thedifference electron-density analysis suffice for a description of the chemical bond? **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 23, n. 8, p. 627-628, 1984.

CUNHA, D. L. **Medição experimental e previsão de velocidade do som de componentes de biocombustíveis**. 2013. 75 f. Dissertação (Mestrado em Processos Químicos e Meio Ambiente) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

CUNHA, D. L.; PAREDES, M. L. L.; REIS, R. A. dos. **Medição experimental eprevisão de velocidade do som de componentes de biocombustíveis**. Rio de

Janeiro: [s.n.], 2013.

CARVALHO, A. S.; SOUSA, D. A.; FERNANDES., J. P. F. O uso da biomassa como fonte de energia renovável. **Repositório Universitário da Ânima (RUNA)**, v. 1, p.n.p, 12 dez. 2022. Disponível em: https://repositorio.animaeducacao.com.br/handle/ANIMA/31896. Acesso em 19 abr2024.

HEER, M. I.; KORTH, H.-G.; MULDER, P. Poly Methoxy Phenols in Solution: O-H Bond Dissociation Enthalpies, Structures, and Hydrogen Bonding. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 64, n. 19, p. 6969–6975, 1 set. 1999.

DESIRAJU, G. R. C–H⋯O and other weak hydrogen bonds: from crystal engineeringto virtual screening. **Chemical Communications**, n. 24, p. 2995–3001, 13 jun. 2005.

DIRAC, P. A. M. Note on exchange phenomena in the Thomas atom. **Mathematical proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 26, n. 3, p. 376–385, 1930.

DOROFEEVA, O. V. *et al*. Oberhammer, molecular structures of 2-methoxyphenol and 1,2-dimethoxybenzene as studied by gas-phase electron diffraction and quantum chemical calculations. **J. Mol. Struct**. , v. 933, n. 1–3, p. 132–141, 2009.

ESPINOSA, E. *et al*. From weak to strong interactions: a comprehensive analysis of the topological and energetic properties of the electron density distribution involving X-H⋯F-Y systems. **The Journal of Chemical Physics**, v. 117, p. 5529–5542, 22 set. 2002.

FERRANDO, N. *et al*. Transferable force field for alcohols and polyalcohols. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 113, n. 17, p. 5985–5995, 30 abr. 2009.

FREITAS JÚNIOR, A. M. DE. **Reações de hidrodesoxigenação aplicadas à produção de biocombustíveis parafínicos de cadeia longa a partir de óleos e gorduras**. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química. Universidade de Brasília,Brasíla-DF. 2015.

FRENKING, G.; SHAIK, S. **The chemical bond:** fundamental aspects of chemical bonding. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2014.

FUJII, A. *et al*. Vibrational spectroscopic evidence of unconventional hydrogen bonds. **International Journal of Mass Spectrometry**, v. 220, n. 2, p. 289–312, 1 out. 2002.

GÁLVEZ, O.; GÓMEZ, P. C.; PACIOS, L. F. Variation with the intermolecular distance of properties dependent on the electron density in cyclic dimers with two hydrogen bonds. **The Journal of Chemical Physics**, v. 118, n. 11, p. 4878-4895, 2003.

GÓBI, S. *et al*. Effects of strong and weak hydrogen bond formation on VCD spectra:

a case study of 2-chloropropionic acid. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, n. 31, p. 13972–13984, 27 jul. 2011.

GOMES, M. G. **Produção de biogás a partir de bagaço de cana-de-açúcar após pré-tratamento com ácido cítrico diluído.** 2019. 215 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2019.

GOTTSCHALK, H. C. *et al*. The furan microsolvation blind challenge for quantum chemical methods: first steps. **The Journal of Chemical Physics**, v. 148, n. 1, p. 014301, 7 jan. 2018.

GRABOWSKI, S. J. **Hydrogen Bonding**: new insights. [S.l.]: Springer Netherlands, 2006.

GUI, X. *et al*. Vapor–Liquid Phase Equilibrium Data of CO2 in Some Physical Solvents from 285.19 K to 313.26 K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 59, n. 3, p. 844–849, 13 mar. 2014.

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. **Journal of Molecular Structure**, v. 1246, p. 131233, 15 dez. 2021.

HENDRIKS, A. T. W. M.; ZEEMAN, G. Pretreatments to enhance the digestibility oflignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 1, p. 10–18, 1 jan. 2009.

HERSCHLAG, D.; PINNEY, M. M. Hydrogen bonds: simple after all? **Biochemistry**,v. 57, n. 24, p. 3338–3352, 19 jun. 2018.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **The Physical review**, v.136, n. 3B, p. B864–B871, 1964.

ARUNAN, E. et al. Definition of the hydrogen bond (IUPAC Recommendations 2011). **Pure and applied chemistry**, v. 83, n. 8, p. 1637–1641, 2011.

JEFFREY, G. A. **An introduction to hydrogen bonding**. [S.l.]: Oxford UniversityPress, 1997.

JEFFREY, G. A.; SAENGER, W. **Ligação de hidrogênio em biologia Estruturas**.Berlim: Springer, 1991.

JORGENSEN, W. L. Optimized intermolecular potential functions for liquid alcohols. **The journal of physical chemistry**, v. 90, n. 7, p. 1276–1284, 1986.

KALINE, B. J.; COSTA CABRAL, S. C. *et al*. Can larger dipoles solvate less? solute–solvent hydrogen bond and the differential solvation of phenol and phenoxy. **Chemical Physics Letters**, v. 399, issues 4–6, p. 534-538, 2004.

KAMM, B. *et al*. Lignocellulose-based chemical products and product family trees. *In:* **Biorefineries-Industrial Processes and Products**. [S.l.]: John Wiley & Sons Ltd,

2005. p. 97–149.

KAWAI, S. e*t al*. Direct quantitative measurement of the C=O···H–C bond by atomic force microscopy. **Science Advances**, v. 3, n. 5, p. E1603258, 12 maio 2017.

KOCH, U.; POPELIER, P. L. A. Characterization of C-H-O hydrogen bonds based on the charge density. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 24, p. 9747- 9754,1995. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/j100024a016. Acesso em: 7 abr. 2023.

_____ **Characterization of C-H-O hydrogen bonds on the basis of the charge density**. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/j100024a016. Acesso em: 7 abr. 2023.

KOCH, W.; HOLTHAUSEN, M. C. **A chemist´s guide to density functional theory**,New York: Wiley, 2001.

KONG, C. L., Combinando regras para parâmetros de potencial intermolecular.Regras para os Lennard-Jones (12e6) potencial e potencial de Morse. **J. Phys. Química**, v. 59, n. 5, p. 2464–2467, set. 1973.

_____ Combining rules for intermolecular potential parameters: rules for the Lennard-Jones (12–6) potential and the Morse potential. **The Journal of Chemical Physics**, v. 59, n. 5, p. 2464–2467, set. 1973.

LANE, J. **Fronteiras da espectroscopia molecular**. Amsterdam: Elsevier, 2009.

LANE, J. R. *et al.* Are bond critical points really critical for hydrogen bonding? **Journal of chemical theory and computation**, v. 9, n. 8, p. 3263–3266, 2013.

LARSEN, K. L.; BARSBERG, S. Theoretical and raman spectroscopic studies of phenolic lignin model monomers. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 114, n. 23, p. 8009–8021, 17 jun. 2010.

LAURICHESSE, S.; AVÉROUS, L. Chemical modification of lignins: towards biobased polymers. **Progress in Polymer Science,** v. 39, n. 7, p. 1266–1290, 1 jul. 2014.

LEE, Chengteh; YANG, Weitao; PARR, Robert G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical review B**, v. 37, n. 2, p. 785, 1988.

LEVINE, I. N. **Quantum chemistry**. Upper Saddle River, N.J: Pearson Prentice Hall, 2009.

LI, X.-Z.; WALKER, B.; MICHAELIDES, A. Quantum nature of the hydrogen bond. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States ofAmerica**, v. 108, n. 16, p. 6369–6373, 2011.

LI, X. *et al*. Aromatics extraction from pyrolytic sugars using ionic liquid to enhancesugar fermentability. **Bioresource Technology**, v. 216, p. 12–18, 1 set. 2016.

LI, X. Z.; WALKER, B.; MICHAELIDES, A. Quantum nature of the hydrogen bond. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States ofAmerica**, v. 108, n. 16, p. 6369–6373, 19 abr. 2011.

LIU, G.; WANG, H.; LI, W. Solvent effect on the type (red-shifted or blue-shifted) ofhydrogen bond. **Theochem**, v. 772, n. 1–3, p. 103–108, 2006.

_____. Solvent effect on the type (red-shifted or blue-shifted) of hydrogen bond. **Journal of Molecular Structure:** THEOCHEM, v. 772, n. 1, p. 103–108, 23 out. 2006.

LLEVOT, A. *et al*. From lignin-derived aromatic compounds to novel biobasedpolymers. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 37, n. 1, p. 9–28, jan. 2016.

LOMBA, L. et al. Physicochemical properties of green solvents derived from biomass. **Green chemistry**: an international journal and green chemistry resource:GC, v. 13, n. 8, p. 2062, 2011.

MALLOUM, A.; CONRADIE, J. Structures, binding energies and non-covalent interactions of furan clusters. **Journal of Molecular Graphics and Modelling**, v. 111, p. 108102, 1 mar. 2022.

MATTA, C. F.; BOYD, R. J. **An introduction to the quantum theory of atoms in molecules**. **The Quantum Theory of Atoms in Molecules,** Wiley, 26 jan. 2007. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/9783527610709.ch1> Acesso em 22 maio2024.

MCQUARRIE, D. A. **Quantum chemistry**. Sausalito, CA, USA: University ScienceBooks, 2008.

MILLER, M. B. *et al*. Critical assessment of CO2 solubility in volatile solvents at 298.15 K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 56, n. 4, p. 1565–1572, 14abr. 2011.

MILLS, J. E. J.; DEAN, P. M. Three-dimensional hydrogen-bond geometry and probability information from a crystal survey. **Journal of Computer-Aided MolecularDesign**, v. 10, n. 6, p. 607–622, 1 dez. 1996.

MORTENSEN, P. M. *et al*. A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels. **Applied Catalysis A: General**, v. 407, n. 1–2, p. 1–19, nov. 2011.

MULLIKEN, R. S. Molecular Compounds and their Spectra. **Journal of the**

American Chemical Society, v. 74, n. 3, p. 811–824, 1 fev. 1952.

MULTIWFN, A. **Multiwfn**: a multifunctional wavefunction analyzer. Versão 3.6, 2021.

PARISH, C. A.; DYKSTRA, C. E Partially Coupled Electrical Model Of Vibrational Frequency-Shifts Inweak Atom Diatomic And Diatomic Diatomic Complexes. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 97, n. 37, p.9374-9379, 1993.

PARR, R. G.; WEITAO, Y. **Density-Functional Theory of Atoms and Molecules**. Oxford: Oxford Univ. Press, 1994.

PARR, R. G.; YANG, W. **Density-functional theory of atoms and molecules**. Oxford: Oxford Univ. Press, 1989.

PAUL, B. K.; GUCHHAIT, N. Evidence for excited-state intramolecular proton transferin 4-chlorosalicylic acid from combined experimental and computational studies: Quantum chemical treatment of the intramolecular hydrogen bonding interaction. **Chemical Physics**, v. 403, n. 0, p. 94-104, 2012.

PAULECHKA, E.; KAZAKOV, A. Efficient DLPNO–CCSD(T)-based estimation offormation enthalpies for C-, H-, O-, and N-containing closed-shell compounds validated against critically evaluated experimental data. **The journal of physicalchemistry. A**, v. 121, n. 22, p. 4379–4387, 2017.

PERDEW, John P.; ERNZERHOF, Matthias; BURKE, Kieron. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. **The Journal of chemicalphysics**, v. 105, n. 22, p. 9982-9985, 1996.

PEREIRA, C. G. et al. Guaiacol and its mixtures: New data and predictive modelspart 1: Phase equilibrium. **Fluid phase equilibria**, v. 470, p. 75–90, 2018.

POPELIER, P. L. A. **Atoms in molecules an introduction.** Manchester: PrenticeHall, 2000.

QU, Y. C. *et al*. Selective production of 4-vinylphenol by fast pyrolysis of herbaceous biomass. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 36, p. 12771– 12776, 11 set. 2013.

RAMOS, L. *et al*. Biodiesel: raw materials, production technologies and fuelproperties. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 1, p. 317–369, 2017.

RANGEL, H. C.; MENDES, U. C. Discussões iniciais sobre sustentabilidade dabioenergia e das biomassas brasileiras e suas rotas de conversão energética. In: Simpósio de Engenharia de Produção, Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão, 28 a 30 de agosto de 2018, Catalão, Goiás, Brasil. **Anais do Simpósio de Engenharia de Produção.** Catalão - GO: Universidade Federalde Goiás, 2018.

RÉAL, F.; VALLET, V.; MASELLA, M. Improving the description of solvent pairwise interactions using local solute/solvent three-body functions. The case of halides and

carboxylates in aqueous environment. **Journal of computational chemistry**, v. 40,n. 11, p. 1209–1218, 2019.

RIBEIRO, R. T. C. S.; LIMA, E. R. A.; PAREDES, M. L. L.; Equilíbrio líquido-líquido de componentes do bio-óleo de pirólise e estimação de parâmetros para o modelo nrtl, p. 15155-15162 . In: **Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ 2014 [= Blucher Chemical Engineering Proceedings, v.1, n.2]**. São Paulo: Blucher, 2015.

ROCHA, W. R. **Interações intermoleculares.** Cadernos temáticos de Química Nova na Escola, 4, 31 – 36, 2001.

SAIDI, M. *et al*. Upgrading of lignin-derived bio-oils by catalytic hydrodeoxygenation. **Energy & Environmental Science**, v. 7, n. 1, p. 103–129, 13 dez. 2013.

SANTOS, G. H. F.; NASCIMENTO, R. S. D.; ALVES, G. M. Biomassa como energia renovável no Brasil. **Uningá Review**, v. 29, n. 2, 10 fev. 2017.

SHAHI, A.; ARUNAN, E. Hydrogen bonding, halogen bonding and lithium bonding: an atoms in molecules and natural bond orbital perspective towards conservation of total bond order, inter- and intra-molecular bonding. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 42, p. 22935–22952, 9 out. 2014.

SHI, W.; REN, F. Cooperativity effect of the π⋯π interaction between drug and DNA on intercalative binding induced by H-bonds: a QM/QTAIM investigation of the curcumin⋯adenine⋯H2O model system. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v.21, n. 22, p. 11871–11882, 5 jun. 2019.

SILVERSTEIN, Robert *et al*. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 7.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

STEINER, T.; DESIRAJU, G. R. Distinction between the weak hydrogen bond and the van der Waals interaction. **Chemical communications (Cambridge, England)**,n. 8, p. 891–892, 1998.

SURESH, K. S. *et al*. Study of solute–solute and solute–solvent interactions of N- acetyl glycine in aqueous d-fructose solutions at different temperatures. **Thermochimica Acta**, v. 607, p. 1-8, 2015.

SZABO, A.; OSTLUND, N. S., **Modern quantum chemistry**: introduction to advanced electronic structure theory. Mineola, N.Y.: Dover Publications, 1996.

THAKUR, V. K. *et al*. Progress in green polymer composites from lignin for multifunctional applications: a review. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 2, n. 5, p. 1072–1092, 5 maio 2014.

VAN MOURIK, T.; DUJINEVELDT, F. B. T. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 2015,17, p. 6174-6191, 23 janeiro 2015.

VARFOLOMEEV, M. A.; RAKIPOV, I. T.; SOLOMONOV, B. N. Calorimetric investigation of hydrogen bonding of formamide and its methyl derivatives in organic solvents and water. **International Journal of Thermophysics**, v. 34, n. 4, p. 710– 724, 1 abr. 2013.

VICENTE, L. *et al*. Application of molecular simulation to calculate miscibility of a model asphaltene molecule. **Fluid Phase Equilibria**, v. 239, n. 1, p. 100–106, 5 jan. 2006.

YAN, S. et al. Estrutura: THEOCHEM. **Journal of Solid State Chemistry**, Volume 184, Issue 2, p. 280-288, Fev. 2011.

ZENG, F. *et al*. Molecular simulations of the miscibility in binary mixtures of PVDF and POSS compounds. **Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering**, v. 17, n. 7, p. 075002, jul. 2009.

ZHANG, J. e*t al*. Real-space identification of intermolecular bonding with atomic force microscopy. **Science**, v. 342, n. 6158, p. 611–614, nov. 2013.

ZHANG, Y. *et al*. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. **Bioresource Technology**, v. 89, n. 1, p. 1–16, ago.2003.

ZHANG, Y. et al. Selective production of phenol, guaiacol and 2,6-dimethoxyphenolby alkaline hydrothermal conversion of lignin. **Journal of biobased materials and bioenergy**, v. 7, n. 6, p. 696–701, 2013.

ZIEGLER, T. The 1994 Alcan Award Lecture Density functional theory as a practicaltool in studies of organometallic energetics and kinetics. Beating the heavy metal blues with DFT. **Canadian journal of chemistry**, v. 73, n. 6, p. 743–761, 1995.

APÊNDICE - Dados de cargas elétricas, energias eletrônicas, BSSE e Espectros IV (dados experimentais)

Tabela 15 - BSSE dos dímeros do guaiacol

Dímero	BSSE
Guaiacol-dim0	0,0029
Guaiacol-dim1	0,0036
Guaiacol-dim2	0,0036
Guaiacol-dim3	0,0038
Guaiacol-dim4	0,0039

Fonte: O autor, 2024.

Tabela 16 - BSSE dos dímeros do guaiacol-o-cresol

Dímero	BSSE
Dímero gu-*o*-cresol0	0,0028
Dímero gu-*o*-cresol1	0,0025
Dímero gu-*o*-cresol2	0,0028
Dímero gu-*o*-cresol3	0,0028
Dímero gu-*o*-cresol4	0,0031

Fonte: O autor, 2024.

Tabela 17 - BSSE dos dímeros do guaiacol-m-cresol

Dímero	BSSE
Dímero gu-*m*-cresol0	0,0026
Dímero gu-*m*-cresol1	0,0028
Dímero gu-*m*-cresol2	0,0036
Dímero gu-*m*-cresol3	0,0029
Dímero gu-*m*-cresol4	0,0031
Dímero gu-*m*-cresol5	0,0037

Fonte: O autor, 2024.

Tabela 18 - BSSE dos dímeros do guaiacol-p-cresol

Dímero	BSSE
Dímero gu-*p*-cresol0	0,0026
Dímero gu-*p*-cresol1	0,0021
Dímero gu-*p*-cresol2	0,0026
Dímero gu-*p*-cresol3	0,0025
Dímero gu-*p*-cresol4	0,0023

Fonte: O autor, 2024.

Tabela 19 - BSSE dos dímeros do guaiacol-ácido acético

Dímero	BSSE
Dímero gu-ac.acético0	0,0028
Dímero gu-ac.acético1	0,0021

Fonte: O autor, 2024.

Tabela 20 - BSSE dos dímeros do guaiacol-propanona

Dímero	BSSE
Dímero gu-propanon0	0,0028
Dímero gu-propanon1	0,0029

Fonte: O autor, 2024.

Tabela 21 - BSSE dos dímeros do guaiacol-água

Dímero	BSSE
Dímero gu-água0	0,0040
Dímero gu-água1	0,0038

Fonte: O autor, 2024.

Tabela 22 - BSSE dos dímeros do guaiacol-cicloexano

Dímero	BSSE
Dímero gu-c.h.(barco)	0,0018
Dímero gu-c.h.(cad)	0,0016

Fonte: O autor, 2024.

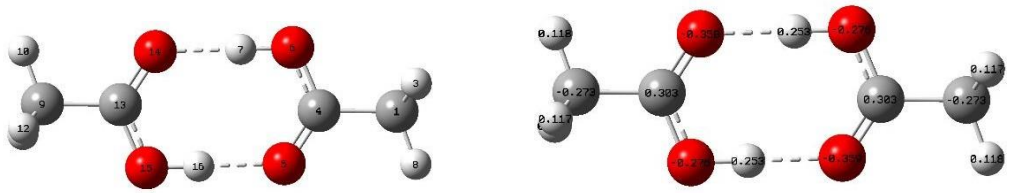
Tabela 23 - BSSE dos dímeros dos solventes

Dímero	BSSE
Dímero ác.acético	0,0021
Dímero propanona	0,0019
Dímero C.hex.(barco)	0,0002
Dímero C.hex.(cad)	0,0001
Dímero água	0,0018
Dímero *o*-cresol0	0,0022
Dímero *o*-cresol1	0,0023
Dímero *o*-cresol2	0,0009
Dímero *o*-cresol3	0,0018
Dímero *o*-cresol4	0,0022
Dímero *m*-cresol	0,0020
Dímero *p*-cresol	0,0021

Fonte: O autor, 2024.

Para os dímeros guaiacol-ácido acético, foi selecionado a conformação de menor energia dentre as cinco estruturas diméricas possíveis estudadas, a maior diferença de energia eletrônica entre as conformações diméricas, em nível DFT foide 1,46 kcal/mol. O dímero do ácido acético já é bem difundido na literatura.

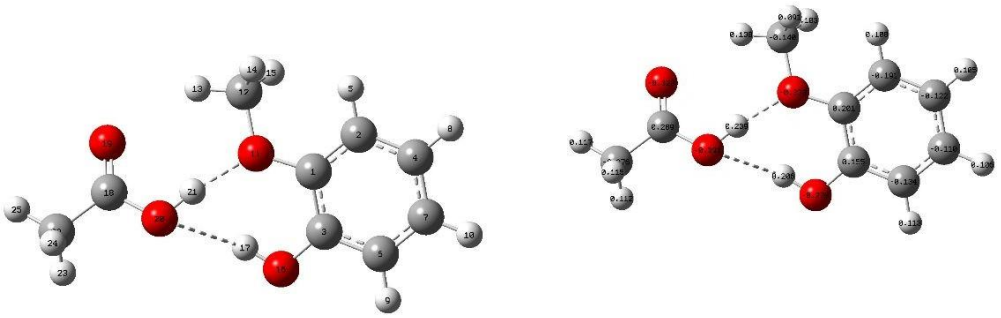
Figura 26 - dímero ácido acético. As cargas estão em Mulliken



(a) (b)

Fonte: O autor, 2024.

Figura 27 - dímero do guaiacol-ácido acético. As cargas foram calculadas pelométodo de Mulliken



(a) (b)

Fonte: Autor (2024)

A Figura A-2 (a) e (b) apresenta a geometria otimizada do dímero guaiacol- ácido e dímero ácido acético. As distâncias entre os grupamentos funcionais (O14- H7 e O5-H16) é de 1,65Å e 1,64Å, respectivamente. No dímero guaiacol-ácido acético, a distância entre os grupamentos funcionais (O11-H21 e O16-H17) é de 1,82Å e 2,50 Å, respectivamente. Segundo a energia de interação média do dímero ácido acético (média de todos os dímeros calculados, com erro de superposição de base e correção por anarmonicidade) é de -11,1 kcal/mol, logo deve-se esperar que preferencialmente dimerize em detrimento de formar ligação intermolecular com o

guaiacol, cuja energia de interação média, de -7,72 kcal/mol.

Segundo a literatura, a miscibilidade do guaiacol no ácido acético é infinita (Cunha *et al.*, 2013), no entanto ao avaliar os dados da Tabela A-12, que contem a energia de interação par-a-par dos dímeros, é possível observar que alta solubilidade do guaiacol não pode ser justificada somente com bases nestas interações e na análise topológica (Cunha *et al.*, 2013), negligenciando outros efeitos possíveis. Chaban e Andreeva (Chaban; Andreeva, 2022) calcularam a interação par-a-par via dinâmica molecular para avaliar a miscibilidade de dietil sulfóxido em acetonitrila. Segundo os autores, as interções par-a-par são o efeito majoritário para miscibilidade destes dois líquidos. No entanto, os autoresinvestigaram 22 configurações distintas para estudo da miscibilidade. Vicente ecolaboradores (Vicente *et al.*, 2006) usaram simulação de Monte Carlo para estudara solubilidade de um modelo de asfalteno. Foram calculadas as interações par-a-par e, a partir destas, o parâmetro de solubilidade de Hildebrand foi calculado com precisão. Neste caso 100 mil configurações foram usadas para o cálculo das interações par-a-par. A miscibilidade de misturas binárias de polímeros também foram estudadas por Zeng *et al*. (2009), via simulação de Monte Carlo. Nestetrabalho também se fez uso das interações par-a-par para o cálculo do parâmetro desolubilidade de Hildebrand com sucesso. No entanto, foram consideradas 1 milhão de configurações para obter um valor preciso e com pequeno erro estatístico. Como pode ser observado pelos trabalhos encontrados na literatura, um maior número de configurações de estruturas diméricas precisam ser utilizadas para descrição corretada miscibilidade de líquidos via interações par-a-par. No entanto, a interação par-a- par pode apresentar uma boa sugestão da afinidade entre duas moléculas isoladase em fase gasosa.

Tabela 24 - Cargas do dímero guaiacol-ácido acético

Dímero guaiacol-ácido acético			
	Carga Mulliken	**Carga Hirshfeld**	**Carga CM-5**
Monômero1			

O—OH	-0,2789	-0,1849	-0,3845
O-éter	-0,3334	-0,1032	-0,2148
C-OH	0,1554	0,0629	0,0797
C-metila	-0,1399	0,0072	-0,1172
H-metila(1)	0,1383	0,0432	0,1093
H-metila(2)	0,0911	0,0391	0,0986
H-metila(3)	0,1033	0,0408	0,1007
Monômero2			
H—OH(H)	-0,2911	-0,1828	-0,3800
C--C=O	0,2887	0,214	0,2592
H—COOH	0,2392	-0,2761	-0,3302
O—COOH	-0,3228	0,1249	0,3191

Fonte: O autor, 2024.

Segundo a análise populacional, cargas elétricas sobre os átomos do guaiacolsofre poucas variações em relação ao monômero do guaiacol em fase gasosa.

Tabela 25 - Solubilidade do guaiacol

Tabela de solubilidade do Guaiacol	
T=25ºC(298,15K)e pressão = 101325Pa	
Ácido acético	Infinita
o- cresol	Infinita
m-cresol	Infinita
p-cresol	Infinita
Água	18700mg/L
Propanona	Infinita
Cicloexano	Infinita

Fonte: O autor, 2024.

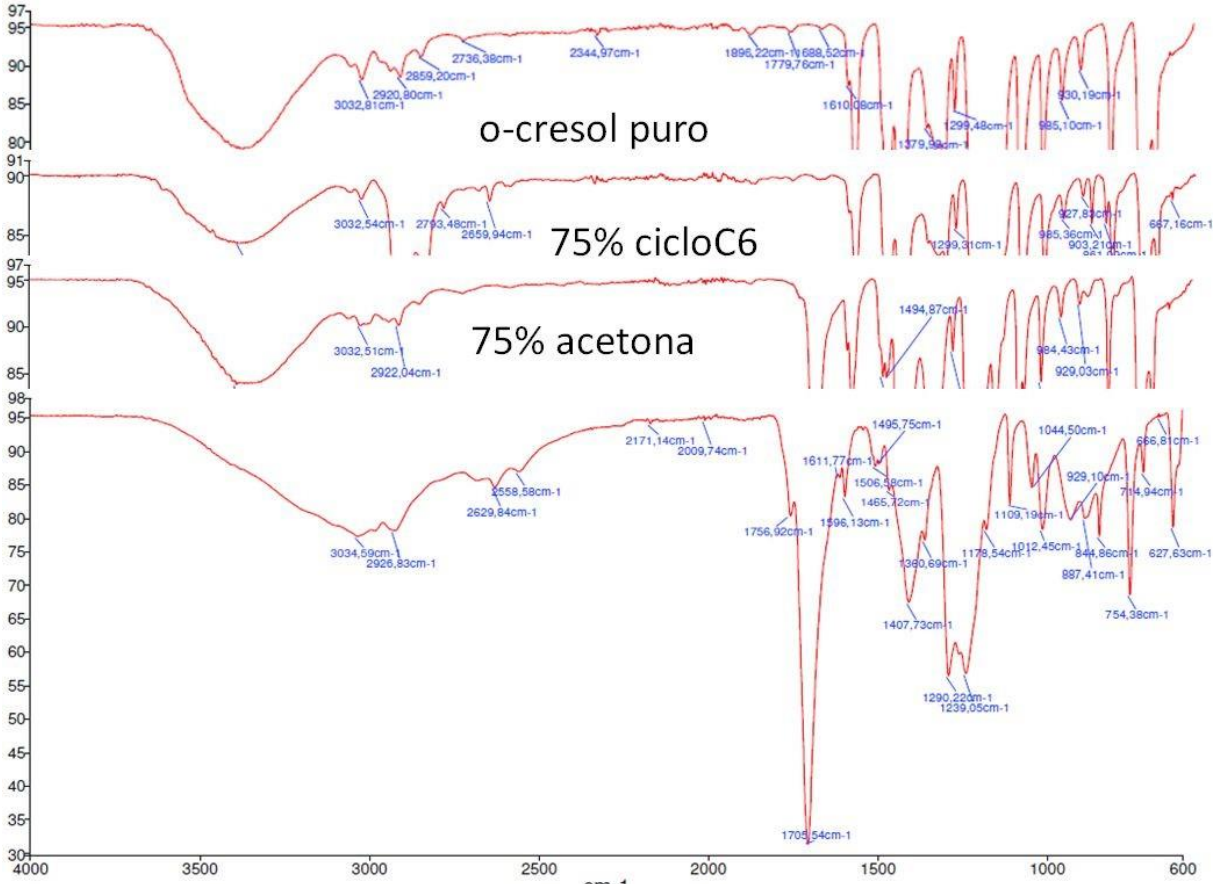
Tabela 26 - Energia de interação par-a-par

Dímeros	PAR-A-PAR **kcal/mol**	INTERAÇÃO
Guaiacol-ácido acético	12,4	-8,37
Guaiacol-*o*-cresol	-1,23	-9,55

Guaiacol-*m*-cresol	-2,33	-7,90
Guaiacol-*p*-cresol	-0,24	-6,67
Guaiacol-água	-2,16	-5,65
guaiacol-propanona	2,27	-6,06
Guaiacol-cicloexano	3,75	-2,69

Fonte: O autor, 2024.

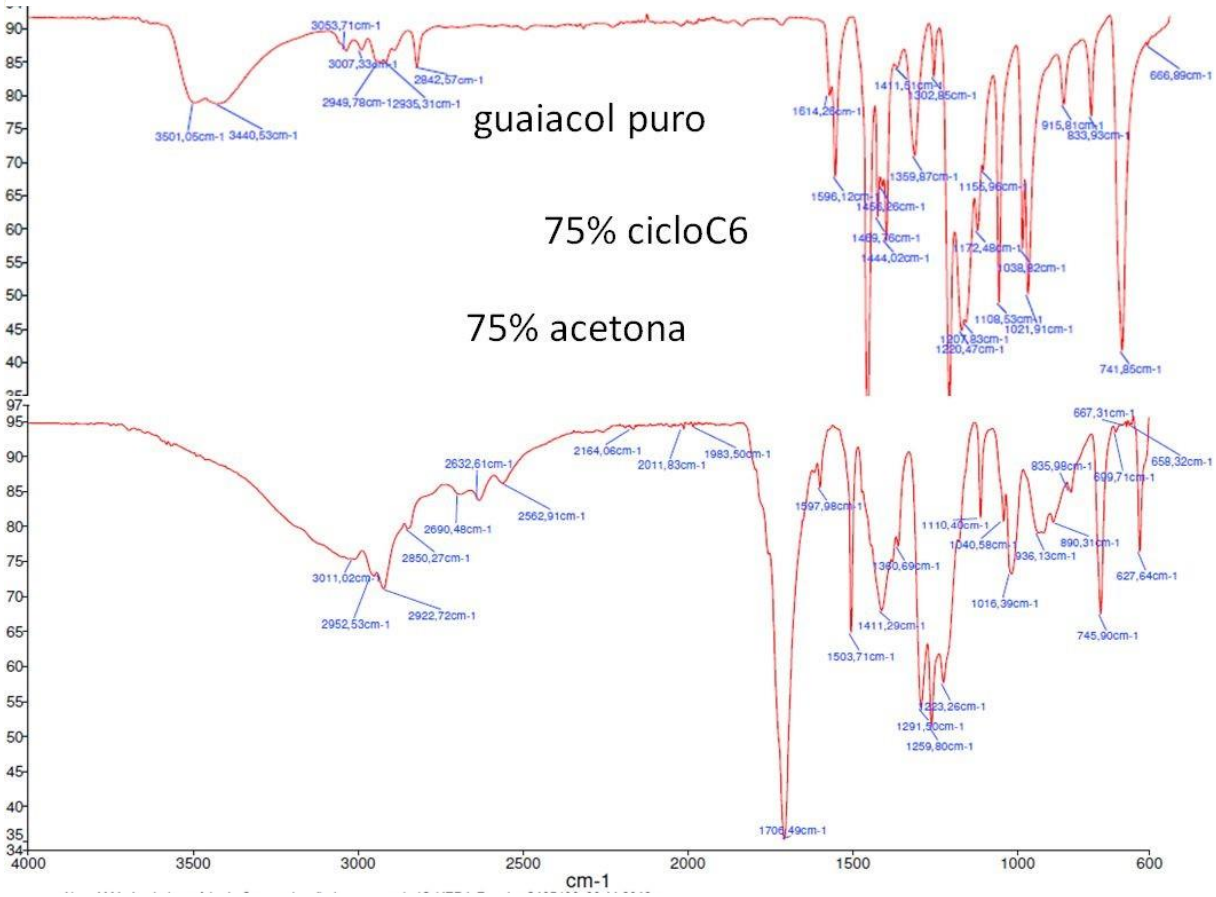
Figura 28 - Espectro IR do o-cresol puro e com 75% de cicloexano e 75% de propanona. Condições do experimento: Temperatura 298,15 K e pressão 101325Pa.



Fonte: Autor (2024)

Condições do experimento: Temperatura 298,15 K e pressão 101325 Pa.

Figura 29 - Espectro IR do guaiacol puro e com 75% de cicloexano e 75% de propanona. Condições do experimento: Temperatura 298,15 K e pressão 101325Pa.



Fonte: O autor, 2024.

Tabelas de cargas parciais obtidas para os dímeros, segundo análisepopulacional:

Tabela A-1 - Cargas parciais obtidas para estrutura otimizada do Guaiacol dímero 0

	Guaiacol dímero 0		
	Carga Mulliken	**Carga Hirshfeld**	**Carga CM-5**
Monômero guaiacol1			
O—OH	-0,395243	-0,191932	-0,390667
O-éter	-0,384374	-0,127905	-0,214915
C-OH	0,146157	0,061197	0,077705
C-metila	-0,127350	0,005832	-0,116322
H-metila(1)	0,123251	0,047103	0,108046
H-metila(2)	0,097203	0,035599	0,094854
H-metila(3)	0,096682	0,033980	0,093143
H-OH			
Monômero guaiacol2			

O—OH	-0,306815	-0,186094	-0,386262
O-éter	-0,227798	-0,126509	-0,231947
C-OH	0,179049	0,064832	0,081040
C-metila	-0,104108	0,003687	-0,120104
H-metila(1)	0,113925	0,045674	0,109124
H-metila(2)	0,077870	0,036840	0,096238
H-metila(3)	0,073962	0,036729	0,097915
H-OH			

Fonte: O autor, 2024.

Tabela A-2 - Cargas parciais obtidas para estrutura otimizada do Guaiacol dímero 1

	Guaiacol dímero 1		
	Carga Mulliken	**Carga Hirshfeld**	**Carga CM-5**
Monômero guaiacol1			
O—OH	-0,293747	-0,194299	-0,387732
O-éter	-0,296247	-0,131701	-0,226361
C-OH	0,162374	0,059970	0,076580
C-metila	-0104605	0,005386	-0,116060
H-metila(1)	0,092766	0,033834	0,095832
H-metila(2)	0,077403	0,035525	0,094245
H-metila(3)	0,104963	0,045016	0,105206
Monômero guaiacol2			
O—OH	-0,304946	-0,185551	-0,382089
O-éter	-0,293520	-0,131666	-0,226478
C-OH	0,165699	0,059096	0,075386
C-metila	-0,102008	0,045016	-0,112263
H-metila(1)	0,084179	0,038598	0,097341
H-metila(2)	0,084144	0,038641	0,097424
H-metila(3)	0,111480	0,047664	0,107817

Fonte: O autor, 2024.

Tabela A-3 - Cargas parciais obtidas para estrutura otimizada do guaiacol dímero 2.

	Guaiacol dímero 2

	Carga Mulliken	Carga Hirshfeld	Carga CM-5
Monômero guaiacol1			
O—OH	-0,309113	-0,182712	-0,383881
O-éter	-0,301046	-0,122307	-0,219285
C-OH	0,180167	0,060982	0,077280
C-metila	-0,128470	0,003105	-0,119955
H-metila(1)	0,097115	0,035461	0,094928
H-metila(2)	0,095773	0,032378	0,096579
H-metila(3)	0,114026	0,044320	0,105809
Monômero guaiacol2			
H—OH	-0,309113	-0,182711	-0,383880
O-éter	-0,301045	-0,122312	-0,219290
C-OH	0,180190	0,060982	0,077280
C-metila	-0,128453	0,003102	-0,119959
H-metila(1)	0,095764	0,032375	0,096578
H-metila(2)	0,097110	0,035460	0,094927
H-metila(3)	0,114023	0,044319	0,105808

Fonte: O autor, 2024.

Tabela A-4 - Cargas parciais obtidas para estrutura otimizada do guaiacol-dímero 3

	Guaiacol dímero 3		
	Carga	Carga	Carga

	Mulliken	Hirshfeld	CM-5
Monômero guaiacol1			
O—OH	-0,308639	-0,187689	-0,387313
O-éter	-0,321727	-0,128564	-0,226612
C-OH	0,159570	0,060559	0,076636
C-metila	-0,130294	0,003629	-0,119679
H-metila(1)	0,102377	0,033836	0,097535
H-metila(2)	0,091712	0,036874	0,096565
H-metila(3)	0,109968	0,045045	0,105928
Monômero guaiacol2			
O—OH	-0,317593	-0,183677	-0,385361
O-éter	-0,305860	-0,123451	-0,220412
C-OH	0,180066	0,059679	0,075956
C-metila	-0,121500	0,003397	-0,119564
H-metila(1)	0,087857	0,032398	0,094574
H-metila(2)	0,099576	0,035252	0,094722
H-metila(3)	0,110312	0,043771	0,106212

Fonte: O autor, 2024.

Tabela A-5- Cargas parciais obtidas para estrutura otimizada do guaiacol-dímero 4

	Guaiacol dímero 4		
		Carga	Carga
	Carga Mulliken	Hirshfeld	CM-5

Monômero guaiacol1			
O—OH	-0,309899	-0,184579	-0,385168
O-éter	-0,299086	-0,121110	-0,218255
C-OH	0,187213	0,062703	0,079275
C-metila	-0,138500	0,002953	-0,120166
H-metila(1)	0,095167	0,029002	0,090889
H-metila(2)	0,102087	0,035211	0,094558
H-metila(3)	0,119307	0,043685	0,105548
Monômero guaiacol2			
O—OH	-0,309756	-0,184669	-0,385243
O-éter	0,187213	-0,121082	-0,218219
C-OH	0,186902	0,062686	0,079260
C-metila	-0,138520	0,002942	-0,120178
H-metila(1)	0,095051	0,028999	0,090884
H-metila(2)	0,102137	0,035208	0,094557
H-metila(3)	0,119332	0,043654	0,105521

Fonte: O autor, 2024.

Tabela A-6 - Cargas parciais obtidas para estrutura otimizada do guaiacol-dímero 5

	Guaiacol dímero 5		
	Carga Mulliken5	**Carga Hirshfeld**	**Carga CM-5**
Monômero guaiacol1			

O—OH	-0,326024	-0,183523	-0,383050
O-éter	-0,297909	-0,107464	-0,213275
C-OH	0,171964	0,066499	0,083576
C-metila	-0,141834	0,011195	-0,112312
H-metila(1)	0,094705	0,041166	0,100716
H-metila(2)	0,099936	0,039260	0,098952
H-metila(3)	0,127002	0,051685	0,112990
Monômero guaiacol2			
O—OH	-0,293132	-0,189802	-0,392803
O-éter	-0,317237	-0,125082	-0,221287
C-OH	0,191092	0,058542	0,075060
C-metila	-0,141670	0,001844	-0,121030
H-metila(1)	-0,141670	0,035789	0,096178
H-metila(2)	0,093321	0,034377	0,093603
H-metila(3)	0,126567	0,035336	0,098585

Fonte: O autor, 2024.

Tabela A-7 - Cargas parciais obtidas para estrutura otimizada do guaiacol-dímero 6.

	Guaiacol dímero 6		
	Carga Mulliken	**Carga Hirshfeld**	**Carga CM-5**
Monômero guaiacol1			
O—OH	-0,304686	0,018652	0,091611

O-éter	-0,313915	0,040517	0,098120
C-OH	0,175926	-0,041966	-0,096534
C-metila	-0,125093	-0,095060	-0,247625
H-metila(1)	0,098117	0,030450	0,089237
H-metila(2)	0,089851	0,017652	0,082255
H-metila(3)	0,126322	0,038597	0,093926
Monômero guaiacol2			
O—OH	-0,304747	-0,196279	-0,403494
O-éter	-0,313813	0,038600	0,096192
C-OH	0,175987	0,069704	0,077998
C-metila	-0,125100	0,069468	0,079265
H-metila(1)	0,089801	0,061595	0,075713
H-metila(2)	0,098050	-0,053086	-0,108233
H-metila(3)	0,126377	-0,048031	-0,105610

Fonte: O autor, 2024.

Tabela A-8 - Cargas do dímero o-cresol

Dímero *o*-cresol	**Carga Mulliken**	**Carga Hirshfeld**	**Carga CM-5**
Monômero1			
O-OH	-0,325565	-0,196279	-0,403494
H-OH	0.195396	0.168752	0.338751
C-OH	0,167457	0,069704	0,077998
Monômero2			
O-OH	-0,281803	-0,188885	-0,391056
H-OH	0.214444	0.154428	0.335241
C-OH	0,176594	0,069420	0,082625

Fonte: O autor, 2024.

Tabela A-9 - Cargas do dímero m-cresol

Dímero *m*-cresol	**Carga Mulliken**	**Carga Hirshfeld**	**Carga CM-5**
Monômero1			
O-OH	-0.329200	-0.208326	-0.407024
H-OH	0.212421	0.154510	0.329555

C-OH	0.206168	0.078421	0.086264
Monômero2			
O-OH	-0.321284	-0.212452	-0.409198
H-OH	0.208947	0.161893	0.336096
C-OH	0.212742	0.071409	0.079913

Fonte: O autor, 2024.

Tabela A-10 - Cargas do dímero p-cresol

Dímero *p*-cresol			
	Carga Mulliken	**Carga Hirshfeld**	**Carga CM-5**
Monômero1			
O-OH	0,031113	-0,012103	-0,316434
H-OH	0,002206	0,124521	0,308434
C-OH	0,117768	0,101731	0,154070
Monômero2			
O-OH	0,407709	0,035586	-0,316853
H-OH	-0,397146	0.048995	0.247738
C-OH	-0,565647	0.032607	0.024994

Fonte: O autor, 2024.

Tabela A-11 - Cargas do dímero guaiacol-o-cresol

Dímero guaiacol-*o*-cresol			
	Carga Mulliken	**Carga Hirshfeld**	**Carga CM-5**
Monômero1			
O—OH	-0,325565	-0,196279	-0,403494
O-éter	-0,273027	-0,138572	-0,144532
C-OH	0,167457	0,069704	0,077998

C-metila	-0,32635	-0,09506	-0,247625
H-metila(1)	0,088505	0,03045	0,089237
H-metila(2)	0,121412	0,017652	0,082255
H-metila(3)	0,101869	0,038597	0,093926
Monômero2			
O—OH	-0,332147	-0,203065	-0,402017
C-OH	0,185429	0,069468	0,079265

Fonte: O autor, 2024.

Tabela A-12 - Cargas do dímero guaiacol-m-cresol

	Dímero guaiacol-*m*-cresol		
	Carga Mulliken	**Carga Hirshfeld**	**Carga CM-5**
Monômero1			
O—OH	-0,298815	-0,188543	-0,387363
O-éter	-0,292027	-0,122372	-0,122372
C-OH	0,165354	0,063799	0,079951
C-metila	-0,126578	0,003419	-0,119436
H-metila(1)	0.099730	0,035533	0,094966
H-metila(2)	0,094792	0,032803	0,095223
H-metila(3)	0,102275	0,041912	0,103793
Monômero2			
O—OH	-0,310523	-0,188673	-0,391425
C-OH	0,225677	0,072028	0,082327

Fonte: O autor, 2024.

Tabela A-13 - Cargas do dímero guaiacol-p-cresol

	Dímero guaiacol-*p*-cresol		
	Carga Mulliken	**Carga Hirshfeld**	**Carga CM-5**
Monômero1			
O—OH	-0,328117	-0,202354	-0,404555
O-éter	-0,292027	-0,122372	-0,122372
C-OH	0,226617	0,07397	0,080722

C-metila	0,106733	-0,084416	-0,237233
H-metila(1)	0,108392	0,035763	0,090424
H-metila(2)	0,097615	0,035318	0,09033
H-metila(3)	0,109354	0,035973	0,090573
Monômero2			
O—OH	-0,330906	-0,210647	-0,40681
C-OH	-0,325565	0,063162	0,075999

Fonte: O autor, 2024.

Tabela A-14 - Cargas do dímero guaiacol-propanona

	Dímero guaiacol-propanona		
	Carga Mulliken	**Carga Hirshfeld**	**Carga CM-5**
Monômero1			
O—OH	-0,3210	-0,1952	-0,3921
O-éter	-0,2794	-0,1231	-0,2187
C-OH	0,1744	0,0610	0,0787
C-metila	-0,1275	0,0049	-0,1172
H-metila(1)	0,1129	0,0440	0,1053
H-metila(2)	0,0797	0,0326	0,0917
H-metila(3)	0,0982	0,0380	0,0974
Monômero2			
C--C=O	0,2518	0,1816	0,1957
O-carbonila	-0,2912	-0,2103	-0,2788

Fonte: O autor, 2024.

Tabela A-15 - Cargas do dímero guaiacol-água

	Dímero guaiacol-água		
	Carga Mulliken	**Carga Hirshfeld**	**Carga CM-5**
monômero 1			
O—OH	-0,3088	-0,2001	-0,3967
O-éter	-0,3112	-0,1106	-0,2171
C-aromático	0,1537	0,0626	0,0803
C-metila	-0,1166	0,0096	-0,1139

H-metila(1)	0,1163	0,0491	0,1101
H-metila(2)	0,0874	0,0374	0,0965
H-metila(3)	0,1000	0,0418	0,1016
monômero 2			
H—OH(H)	0,2399	0,1199	0,3028

Fonte: O autor, 2024.

Tabela A-16 - Cargas do dímero guaiacol-cicloexano barco

Dímero guaiacol-cicloexano barco			
	Carga Mulliken	**Carga Hirshfeld**	**Carga CM-5**
monômero 1			
O—OH	-0,2955	-0,1824	-0,3827
O-éter	-0,3030	-0,1218	-0,2215
C-aromático	0,1767	0,0661	0,0813
C-metila	-0,1285	0,0096	-0,1134
H-metila(1)	0,1163	0,0486	0,1095
H-metila(2)	0,0894	0,0380	0,0978
H-metila(3)	0,1016	0,0387	0,0980

Fonte: O autor, 2024.

Tabela A-17 - Cargas do dímero guaiacol-cicloexano cadeira

Dímero guaiacol-cicloexano cadeira			
	Carga Mulliken	**Carga Hirshfeld**	**Carga CM-5**
monômero 1			
O—OH	-0,2932	-0,1858	-0,3850
O-éter	-0,3046	-0,1224	-0,2212
C-aromático	0,1620	0,0662	0,0817

C-metila	-0,1196	0,0086	-0,1145
H-metila(1)	0,1141	0,0478	0,1087
H-metila(2)	0,0866	0,0376	0,0974
H-metila(3)	0,0949	0,0381	0,0976

Fonte: O autor, 2024.