



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
CENTRO DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Estudo das propriedades vibracionais do diterpeno  $C_{20}H_{28}O_4$  e da  
xantoxilina  $C_{10}H_{12}O_4$ , por Espectroscopias FT-Raman, FT-IR e  
cálculos DFT

*Cristiano Balbino da Silva*

Fortaleza - CE

Julho de 2012



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
CENTRO DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Estudo das propriedades vibracionais do diterpeno  $C_{20}H_{28}O_4$  e da  
xantoxilina  $C_{10}H_{12}O_4$ , por Espectroscopias FT-Raman, FT-IR e  
cálculos DFT

*Cristiano Balbino da Silva*

Dissertação apresentada ao Programa de  
Pós-Graduação em Física como parte dos re-  
quisitos para obtenção do título de Mestre  
em Física.

Orientador: Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire

Fortaleza - CE

Julho de 2012

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca do Curso de Física

---

- S579e Silva, Cristiano Balbino da.  
Estudo das propriedades vibracionais do diterpeno  $C_{20}H_{28}O_4$  e da xantoxilina  $C_{10}H_{12}O_4$ , por Espectroscopias FT-Raman, FT-IR e cálculos DFT / Cristiano Balbino da Silva. – Fortaleza, 2012.  
117 f.: il. algumas color., enc.; 30 cm.
- Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Departamento de Física, Fortaleza, 2012.  
Orientador: Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire.
1. Espectroscopia de Raman. 2. Espectroscopia Infravermelha. I. Título.  
CDD 535.846
-

CRISTIANO BALBINO DA SILVA

ESTUDO DAS PROPRIEDADES VIBRACIONAIS DO DITERPENÓ  $C_{20}H_{28}O_4$  E DA  
XANTOXILINA  $C_{10}H_{12}O_4$ , POR ESPECTROSCOPIAS FT-RAMAN, FT-IR E  
CÁLCULOS DFT

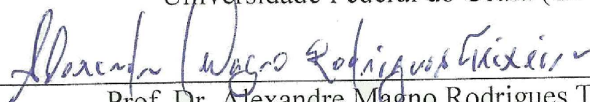
Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Aprovada em 20 / 07 / 2012 .

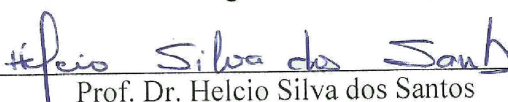
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)



Prof. Dr. Alexandre Magno Rodrigues Teixeira  
Universidade Regional do Cariri (URCA)



Prof. Dr. Helcio Silva dos Santos  
Universidade Estadual Vale do Acaraú (UEVA)

*Dedico este trabalho a toda minha família, fonte de motivação e alegria, que mesmo distante me dá força para continuar batalhando e vencendo cada obstáculo.*

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire, meu orientador, pela sua paciência, boa vontade, versatilidade, disciplina, didática e acima de tudo, amor à pesquisa. Agradeço por sua compreensão, sugestões e apoio durante toda a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Alexandre Magno Rodrigues Teixeira, por ter me aceitado como aluno de iniciação científica, por continuar acreditando no meu potencial, me apoiando e me aconselhando em inúmeros momentos, por ter sido meu “segundo pai” ao qual tenho muita estima e consideração. Por sua amizade, companheirismo e pelos momentos que pude desfrutar em sua família, que também tornara-se minha.

Ao Prof. Dr. Hécio Silva Santos, da Universidade Estadual Vale do Acaraú (UEVA), por me ceder gentilmente as amostras das substâncias que foram o objeto de estudo deste trabalho. Por ter me recebido em seu departamento e disponibilizado meios para que pudesse acompanhar o processo de obtenção das amostras, pelas dúvidas tiradas e por ter aceitado participar da banca examinadora desta dissertação.

A todos os professores do departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, pelas valiosas aulas ministradas nas disciplinas, em especial ao Prof. Dr. Raimundo Nogueira Costa Filho, um exemplo como professor, pesquisador e pessoa: simples, sincero e sempre muito prestativo.

Aos meus amigos Gustavo, Neudson e Rocicler pela colaboração, apoio e pela verdadeira amizade e companheirismo que demonstraram nesta trajetória.

Aos grandes amigos que mesmo distantes nunca deixaram de me apoiar e torcer pelo meu sucesso: Francisco Gomes Ximenes, Antônio de Pádua Soeiro e Luis Carlos de Mesquita que são assim como eu, professores apaixonados pela profissão.

Aos meus amigos e colegas de curso que sempre estiveram presentes em todo esse tempo, auxiliando, debatendo e também nos momentos de descontração.

Aos meus colegas de ap. que compartilharam durante esse tempo parte de suas vidas.

À Rejane e Ana Cleide, pela atenção e paciência.

Aos funcionários do Departamento de Física da UFC.

Ao suporte financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico CNPQ, pela bolsa concedida durante o tempo da pesquisa.

## RESUMO

Neste trabalho foram estudadas as propriedades vibracionais de duas substâncias orgânicas, extraídas de plantas comumente usadas na medicina popular: o diterpeno  $C_{20}H_{28}O_4$ , extraído do *Croton argyrophylloides* e a xantoxilina  $C_{10}H_{12}O_4$ , extraída do *Croton Nepetaefollius*. Foram realizadas medidas de espectroscopia Raman por transformada de Fourier (FT-Raman) e medidas de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), para obtenção dos modos normais de vibração das substâncias. Cálculos *ab initio* (primeiros princípios), usando a Teoria do Funcional de Densidade (DFT, density functional theory) e de distribuição de energia potencial (PED, Potential Energy Distribution), foram realizados para a identificação das bandas presentes nos espectros vibracionais das duas substâncias. Em relação ao diterpeno, adicionalmente, foram feitas medidas de espalhamento Raman a baixas temperaturas, entre as regiões de 20 e 300K, para investigar indícios de uma possível transição de fase. Os espectros Raman não apresentam mudanças significativas a baixas temperaturas, indicando que a estrutura cristalina do diterpeno é estável entre 20 e 300K.

Palavras-chaves: FT-Raman, FT-IR, DFT, PED.



## ABSTRACT

In this work we present results on vibrational properties of two organic substances that are used in popular medicine: diterpene  $C_{20}H_{28}O_4$ , extracted from *Croton argyrophyloides* and xanthoxyline  $C_{10}H_{12}O_4$ , extracted from *Croton neptaeifollius*. In the present work we show Fourier Transform Raman spectroscopy (FT-Raman) measurements, as well as, Fourier Transform infra red (FT-IR) measurements, in order to obtain the vibrational normal modes of the two substances. Ab initio (first principle) calculations through density functional theory (DFT) and potential energy distribution (PED) were performed to assign the bands observed in both FT-Raman and FT-IR spectra. For diterpene, additionally, we performed Raman spectroscopy studies at low temperatures, 20 to 300K, in order to investigate evidence of a possible phase transition. However, the Raman spectra do not show significant changes, indicating that the diterpene crystalline structure is stable between 20 to 300K.

Key-words: FT-Raman, FT-IR, DFT, PED.

## LISTA DE FIGURAS

1.1	Espectro Raman e Infravermelho do filme de poliestireno [Hamchatforum 2010]	5
1.2	sistema massa-mola, onde $k=f$ [Wikipedia n.d.] . . . . .	6
1.3	Representação de um sistema massa-mola para uma molécula diatômica $k=f$ [Wikipedia n.d.] . . . . .	7
1.4	Representação para as rotações de uma molécula linear (a) e para uma molécula não-linear (b) [Leal n.d.] . . . . .	10
1.5	Graus de liberdade para a molécula de água . . . . .	11
1.6	Estiramento simétrico e anti-simétrico . . . . .	12
1.7	Vibrações do tipo <i>bending</i> . O sinal + indica um movimento numa direção perpendicular à folha, saindo dela, e o sinal – é um movimento no sentido oposto .	13
1.8	Vibrações do tipo torção . . . . .	13
1.9	Transição de estados nos espalhamentos Rayleigh, Stokes e Anti-Stokes [Andrade 2010]. . . . .	14
1.10	Gráfico representativo do espalhamento Raman onde se ilustram as Bandas <i>Rayleigh</i> , bandas Raman Stokes e bandas Raman anti-Stokes [Andrade 2010]. . . . .	15
1.11	Esquema de funcionamento de um interferômetro . . . . .	25
1.12	Representação esquemática da obtenção de um espectro por Transformada de Fourier . . . . .	26
1.13	Fórmula estrutural do GGPP . . . . .	28
1.14	Isopreno $C_5H_8$ . . . . .	28
1.15	Vitamina A . . . . .	28
1.16	Vitamina E . . . . .	28
1.17	Ciclização do geranylgeranyl pirofosfato(GGPP) com o grupo pirofosfato atuando como grupo de saída . . . . .	29
1.18	Ciclização do geranylgeranyl pirofosfato(GGPP) sob catálise ácida conduzindo a diterpenos com esqueleto caurano série normal e enantiomérica. . . . .	30
2.1	Superfície de energia potencial . . . . .	42
3.1	Xantoxilina ( $C_{10}H_{12}O_4$ ) 2-hidroxi-4,6-dimetoxiacetofenona . . . . .	52
3.2	<i>Croton nepetaefolius</i> . . . . .	53
3.3	<i>Croton argyrophylloides</i> . . . . .	54
3.4	Espectrômetro Raman por transformada de Fourier utilizado nos experimentos dessa dissertação. . . . .	56
3.5	Compartimento onde a amostra é colocada para medidas FT-Raman . . . . .	57
3.6	Espectrômetro Raman T64000 (fabricante Horiba Jobin Yvon). . . . .	58
3.7	Criostato; a seta verde indica onde a amostra é colocada. . . . .	58
4.1	Representação da estrutura molecular do diterpeno $C_{20}H_{28}O_4$ . . . . .	61

4.2	Espectro Raman por transformada de Fourier do diterpeno $C_{20}H_{28}O_4$ à temperatura ambiente no intervalo entre 0 e $3500\text{ cm}^{-1}$ . . . . .	68
4.3	Espectro infravermelho por transformada de Fourier do diterpeno $C_{20}H_{28}O_4$ à temperatura ambiente no intervalo entre 400 e $4000\text{ cm}^{-1}$ . . . . .	68
4.4	Espectro Raman por transformada de Fourier do diterpeno $C_{20}H_{28}O_4$ à temperatura ambiente no intervalo espectral entre 0 e $600\text{ cm}^{-1}$ . . . . .	74
4.5	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 147, 197, 229, 357, 404, 568 e $600\text{ cm}^{-1}$ . . . . .	75
4.6	Espectro Raman por transformada de Fourier do diterpeno $C_{20}H_{28}O_4$ à temperatura ambiente no intervalo espectral entre 600 e $1200\text{ cm}^{-1}$ . . . . .	76
4.7	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos: 697, 758, 837, 976, 1071 e $1100\text{ cm}^{-1}$ . . . . .	77
4.8	Espectro Raman por transformada de Fourier do diterpeno $C_{20}H_{28}O_4$ à temperatura ambiente no intervalo espectral entre 1200 e $1750\text{ cm}^{-1}$ . . . . .	78
4.9	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1206, 1321, 1370, 1415, 1450 e $1481\text{ cm}^{-1}$ . . . . .	79
4.10	Espectro Raman por transformada de Fourier do diterpeno $C_{20}H_{28}O_4$ à temperatura ambiente no intervalo espectral entre 2800 e $3100\text{ cm}^{-1}$ . . . . .	81
4.11	Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 2933, 2948, 2975, 3017, 3032, 3033 e $3092\text{ cm}^{-1}$ . . . . .	82
4.12	Espectro Raman do diterpeno $C_{20}H_{28}O_4$ no intervalo entre 0 e $600\text{ cm}^{-1}$ para a temperatura entre 21 e 165 K. . . . .	84
4.13	Espectro Raman do diterpeno $C_{20}H_{28}O_4$ no intervalo entre 0 e $600\text{ cm}^{-1}$ para a temperatura entre 182 e 295 K. . . . .	84
4.14	Gráfico do número de onda <i>versus</i> temperatura para os modos observados na região entre 0 a $600\text{ cm}^{-1}$ para a temperatura entre 21 e 165K. . . . .	85
4.15	Gráfico do número de onda <i>versus</i> temperatura para os modos observados na região entre 0 a $600\text{ cm}^{-1}$ para a temperatura entre 182 e 295 K. . . . .	85
4.16	Espectro Raman do diterpeno $C_{20}H_{28}O_4$ no intervalo entre 600 e $1200\text{ cm}^{-1}$ para a temperatura entre 21 e 165 K. . . . .	86
4.17	Espectro Raman do diterpeno $C_{20}H_{28}O_4$ no intervalo entre 600 e $1200\text{ cm}^{-1}$ para a temperatura entre 182 e 295 K. . . . .	86
4.18	Gráfico do número de onda <i>versus</i> temperatura para os modos observados na região entre 600 a $1200\text{ cm}^{-1}$ para a temperatura entre 21 e 165 K. . . . .	87
4.19	Gráfico do número de onda <i>versus</i> temperatura para os modos observados na região entre 600 a $1200\text{ cm}^{-1}$ para a temperatura entre 182 e 295 K. . . . .	87
4.20	Espectro Raman do diterpeno $C_{20}H_{28}O_4$ no intervalo entre 0 e $600\text{ cm}^{-1}$ para a temperatura entre 21K e 165 K. . . . .	88
4.21	Espectro Raman do diterpeno $C_{20}H_{28}O_4$ no intervalo entre 0 e $600\text{ cm}^{-1}$ para a temperatura entre 182K e 295 K. . . . .	88
4.22	Gráfico do número de onda <i>versus</i> temperatura para os modos observados na região entre 0 a $600\text{ cm}^{-1}$ para a temperatura entre 21 e 165K. . . . .	89
4.23	Gráfico do número de onda <i>versus</i> temperatura para os modos observados na região entre 0 a $600\text{ cm}^{-1}$ para a temperatura entre 182 e 295 K. . . . .	89
4.24	Espectro Raman do diterpeno $C_{20}H_{28}O_4$ no intervalo entre 2800 e $3100\text{ cm}^{-1}$ para a temperatura entre 21 e 165 K. . . . .	90
4.25	Espectro Raman do diterpeno $C_{20}H_{28}O_4$ no intervalo entre 2800 e $3100\text{ cm}^{-1}$ para a temperatura entre 182 e 295 K. . . . .	90

4.26	Gráfico do número de onda <i>versus</i> temperatura para os modos observados na região entre 2800 a 3100 $\text{cm}^{-1}$ para a temperatura entre 21 e 165 K. . . . .	91
4.27	Gráfico do número de onda <i>versus</i> temperatura para os modos observados na região entre 2800 a 3100 $\text{cm}^{-1}$ para a temperatura entre 182 e 295 K. . . . .	91
4.28	Estrutura molecular da xantoxilina: $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$ . . . . .	93
4.29	Representação das moléculas na estrutura cristalina da xantoxilina à temperatura ambiente . . . . .	93
4.30	Espectro da xantoxilina à temperatura ambiente: a FT-Raman e b FT-IR. As linhas verticais em a e b correspondem respectivamente a banda Raman $\omega_{FT-Raman} = 965 \text{ cm}^{-1}$ e a banda no infravermelho $\omega_{FT-IR} = 965 \text{ cm}^{-1}$ . . . . .	94
4.31	Representações selecionadas das vibrações atômicas correspondendo aos número de onda calculado da molecula xantoxilina: a $\omega_{calc} = 969 \text{ cm}^{-1}$ e b $\omega_{calc} = 1511 \text{ cm}^{-1}$ . . . . .	98

## LISTA DE TABELAS

1.1	Frequências características e intensidades Raman e infravermelho de grupos em compostos orgânicos . . . . .	33
4.1	Valores x,y e z ( <i>Angstroms</i> ) descrevendo as coordenadas atômicas da molécula do diterpeno $C_{20}H_{28}O_4$ . . . . .	63
4.2	Comprimentos entre as ligações dos átomos do diterpeno de acordo com os cálculos <i>ab initio</i> realizados . . . . .	64
4.3	Ângulos entre as ligações dos átomos do diterpeno de acordo com os cálculos <i>ab initio</i> realizados . . . . .	65
4.4	Diedros do diterpeno de acordo com os cálculos <i>ab initio</i> realizados . . . . .	66
4.5	Número de onda calculado, número de onda escalado, posições da bandas Raman e IR em unidades por centímetro e classificação para os modos vibracionais do diterpeno $C_{20}H_{28}O_4$ com PED . . . . .	70
4.6	Número de onda calculado, posições da bandas Raman e IR em unidades por centímetro e classificação para os modos vibracionais da Xantoxilina $C_{10}H_{12}O_4$ . . . . .	95

## ÍNDICE

AGRADECIMENTOS . . . . .	iii
RESUMO . . . . .	v
ABSTRACT . . . . .	vi
LISTA DE FIGURAS . . . . .	vii
LISTA DE TABELAS . . . . .	x
INTRODUÇÃO . . . . .	1
1. Aspectos Teóricos . . . . .	4
1.1 Espectroscopia Vibracional . . . . .	6
1.1.1 Vibrações em moléculas . . . . .	9
1.1.2 Tipos de vibrações . . . . .	10
1.1.2.1 Estiramento . . . . .	11
1.1.2.2 Flexão ou dobramento . . . . .	11
1.1.2.3 Torção . . . . .	12
1.2 Espectroscopia Raman . . . . .	12
1.2.1 Teoria clássica e quântica do espalhamento Raman . . . . .	17
1.2.2 Aplicações da Espectroscopia Raman . . . . .	20
1.3 Espectroscopia no Infravermelho . . . . .	20
1.3.1 Interpretação de espectros no infravermelho . . . . .	23
1.3.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformações de Fourier (FT-IR) . . . . .	24
1.4 Diterpenos e outras substâncias orgânicas . . . . .	27
1.4.1 Os diterpenos . . . . .	27
1.4.2 Outras substâncias orgânicas . . . . .	31
2. Cálculos Computacionais . . . . .	34
2.1 A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) . . . . .	34
2.1.1 Método de Kohn-Sham . . . . .	37
2.1.2 Aproximações para o termo de troca-correlação . . . . .	39
2.1.2.1 Aproximação da Densidade Local (LDA) . . . . .	39
2.1.2.2 Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) . . . . .	40
2.1.3 Funções de Base . . . . .	41
2.2 Otimização de Estruturas . . . . .	42
2.3 Cálculos de Frequências . . . . .	44

2.4	Cálculo de Fator de Escala . . . . .	46
2.5	Cálculo da Distribuição de Energia Potencial-PED . . . . .	47
3.	Procedimentos Experimental e Computacional . . . . .	52
3.1	As amostras . . . . .	52
3.1.1	A Xantoxilina . . . . .	52
3.1.2	O diterpeno $C_{20}H_{28}O_4$ . . . . .	54
3.2	Descrição dos equipamentos utilizados nas medidas FT-IR e FT-Raman . . . . .	55
3.3	Descrição dos equipamentos utilizados nas medidas Raman a baixas temperaturas . . . . .	56
3.4	Método Computacional . . . . .	57
4.	Resultados . . . . .	61
4.1	Espectros vibracionais e cálculos do diperteno $C_{20}H_{28}O_4$ a temperatura ambiente . . . . .	61
4.2	Espectros FT-Raman e FR-IR do diterpeno $C_{20}H_{28}O_4$ à temperatura ambiente . . . . .	62
4.2.1	Região espectral entre 0 e $600\text{ cm}^{-1}$ . . . . .	69
4.2.2	Região espectral entre 600 e $1200\text{ cm}^{-1}$ . . . . .	69
4.2.3	Região espectral entre 1200 e $1750\text{ cm}^{-1}$ . . . . .	76
4.2.4	Região espectral entre 1750 e $2800\text{ cm}^{-1}$ . . . . .	80
4.2.5	Região espectral entre 2800 e $3100\text{ cm}^{-1}$ . . . . .	80
4.3	Espectros vibracionais do diperteno-kaurano $C_{20}H_{28}O_4$ com variação de temperatura . . . . .	83
4.4	Espectros vibracionais e cálculos da Xantoxilina à temperatura ambiente . . . . .	92
	CONCLUSÃO . . . . .	99
	BIBLIOGRAFIA . . . . .	101

## INTRODUÇÃO

O uso de plantas com fins terapêuticos é uma tradição milenar presente nas culturas de várias nações, constituindo, ainda hoje, um recurso alternativo de grande aceitação, não somente nos centros urbanos, mas sobretudo, nas pequenas comunidades rurais. Este comportamento vem chamando a atenção da comunidade científica no sentido de comprovar a eficácia e promover o uso seguro desses recursos naturais [Fennell *et al.* 2004]. Vale ressaltar que as plantas são fontes naturais de uma infinidade de substâncias químicas que são biossintetizadas com várias finalidades, entre elas, proteger-se contra predadores ou atrair polinizadores [Stepp 2004].

Assim, compostos de uma mesma planta podem tanto fazer bem, quanto causar algum efeito nocivo ao organismo humano. Desta forma, a utilização de métodos científicos que possibilitem a identificação dos constituintes destas plantas medicinais, com potencial farmacêutico, pode, além de potencializar um possível efeito benéfico proporcionado pela mesma, dar segurança quanto à utilização desses recursos.

O presente trabalho relata estudos feitos sobre as propriedades vibracionais de duas substâncias: xantoxilina ( $C_{10}H_{12}O_4$ ) e diterpeno caurano ( $C_{20}H_{28}O_4$ ), extraídas de plantas naturais do gênero *Croton* (Euphorbiace), mais especificamente do *Croton neptaeifolius* e do *Croton argyrophylloides*, respectivamente.

Estas plantas são endêmicas do Nordeste brasileiro. As plantas do gênero *Croton* têm sido utilizadas na medicina popular no tratamento de doenças intestinais, constipação, diabetes, disenteria, ferimentos externos, febre, hipercolesterolemia, inflamação, vermes intestinais, malária, dor, úlceras, perda de peso e até no tratamento do câncer [Salatino *et al.* 2007]. Estudos fitoquímicos anteriores têm mostrado que plantas desse gênero produzem alcaloides [Araujo-Junior *et al.* 2004, Murillo *et al.* 2001], flavanóides [Graikou *et al.* 2004, Peres *et al.* 1997], triterpenóides, esteróides [Guadarrama e Rios 2004, Peres *et al.* 1998], e um grande número de



diterpenóides [McChesney e Silveira 1990, Santos *et al.* 2009]. Os diterpenos, principais constituintes do gênero, possuem atividades biológicas, funções ecológicas e constituem protótipos na síntese de substâncias bioativas [Filho *et al.* 1995, Suksamrarn *et al.* 1997].

A xantoxilina exibe notáveis propriedades farmacológicas, características das acetofenonas como: bactericida [Godoy *et al.* 1991], fungicida [Lima *et al.* 1994], e antiespasmódica [Suksamrarn *et al.* 1997].

Os diterpenos cauranos têm sido identificados em algumas plantas e têm sido estudados para o tratamento de inflamações e câncer [Castrillo 2001, de las Heras e S. Hortelano 2007, Hwang 2001]. Eles também têm demonstrado atividade antimicrobiana [Ambrosio *et al.* 2007].

Nesta dissertação, os assuntos estão apresentados da seguinte forma:

No primeiro capítulo foi feita uma revisão bibliográfica sobre a espectroscopia vibracional, fornecendo as bases teóricas do efeito Raman (teoria clássica e quântica) e da espectroscopia de absorção na região do infravermelho, duas técnicas experimentais utilizadas no estudo de propriedades vibracionais de moléculas e de sólidos. Comentamos também sobre os diterpenos e outras substâncias orgânicas, objeto de estudo deste trabalho.

No segundo capítulo, fornecemos a base teórica dos métodos computacionais utilizados no processo de obtenção de dados teóricos via *softwares*. São abordados alguns tópicos como: a Teoria do Funcional de Densidade (DFT), o processo de otimização de uma estrutura molecular, cálculos de frequência teóricos, cálculo do fator de escala e cálculo da distribuição de energia potencial. Tal abordagem possibilita o entendimento dos resultados gerados pelos *softwares* utilizados durante a simulação.

No terceiro capítulo, descrevemos todo o processo experimental utilizado para identificar as estruturas das substâncias em estudo a partir do isolamento da planta. Além disso, fornecemos informações sobre os equipamentos utilizados para obter as medidas de FT-Raman, FT-IR e medidas Raman a baixas temperaturas.

No quarto capítulo, são apresentados os resultados experimentais e teóricos das técnicas de FT-Raman, FT-IR e cálculos usando DFT para a xantoxilina e o diterpeno. Também para o diterpeno apresentamos os resultados das medidas a baixas temperaturas e a classificação dos modos normais de vibração com a distribuição de energia potencial.

Por fim, são fornecidas as principais conclusões deste trabalho, no que diz respeito à identificação dos diversos modos vibracionais por espectroscopia Raman, infravermelho, cálculos DFT, medidas Raman com variação de temperatura e distribuição de energia potencial. Outrossim, apontamos algumas perspectivas de trabalhos futuros, destacando o uso de *software* para a caracterização de cristais que simulem resultados com pressão e temperatura.

# 1. Aspectos Teóricos

A espectroscopia é o estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria. Chamamos de espectro o resultado impresso desta interação. Um espectro é uma espécie de impressão digital de um composto químico, uma vez que cada composto difere um do outro em função de sua composição química e de sua geometria, ou seja, são formados por diferentes átomos, que por sua vez, se organizam de diferentes formas. Desta forma a análise do espectro fornece importantes informações sobre a substância em estudo. Essa interação com a matéria pode ocasionar absorção, emissão ou espalhamento da radiação incidente.

Hoje são conhecidos inúmeros métodos espectroscópicos, com diferentes finalidades. Neste trabalho iremos abordar sobretudo as propriedades vibracionais de uma substância, utilizando duas técnicas espectroscópicas que nos fornecem tais informações: a espectroscopia Raman e a espectroscopia no infravermelho. Apesar de ambas fornecerem informações acerca das propriedades vibracionais de uma substância elas não nos dão informações redundantes, pois estão relacionadas a princípios físicos diferentes.

A Espectroscopia Raman tem como base a variação da polarizabilidade da amostra, enquanto que a espectroscopia no infravermelho está relacionada com a variação do momento de dipolo da mesma. Estas técnicas são consideradas complementares. Alguns modos que são ativos na espectroscopia Raman podem não ser ativos no infravermelho e vice-versa. Outro fator importante se dá nas intensidades das bandas que podem ser muito intensas no Raman e pouco intensas ou não aparecerem no infravermelho, e vice-versa. Na figura 1.1 podemos ver uma comparação entre um espectro Raman e infravermelho do filme de poliestireno.

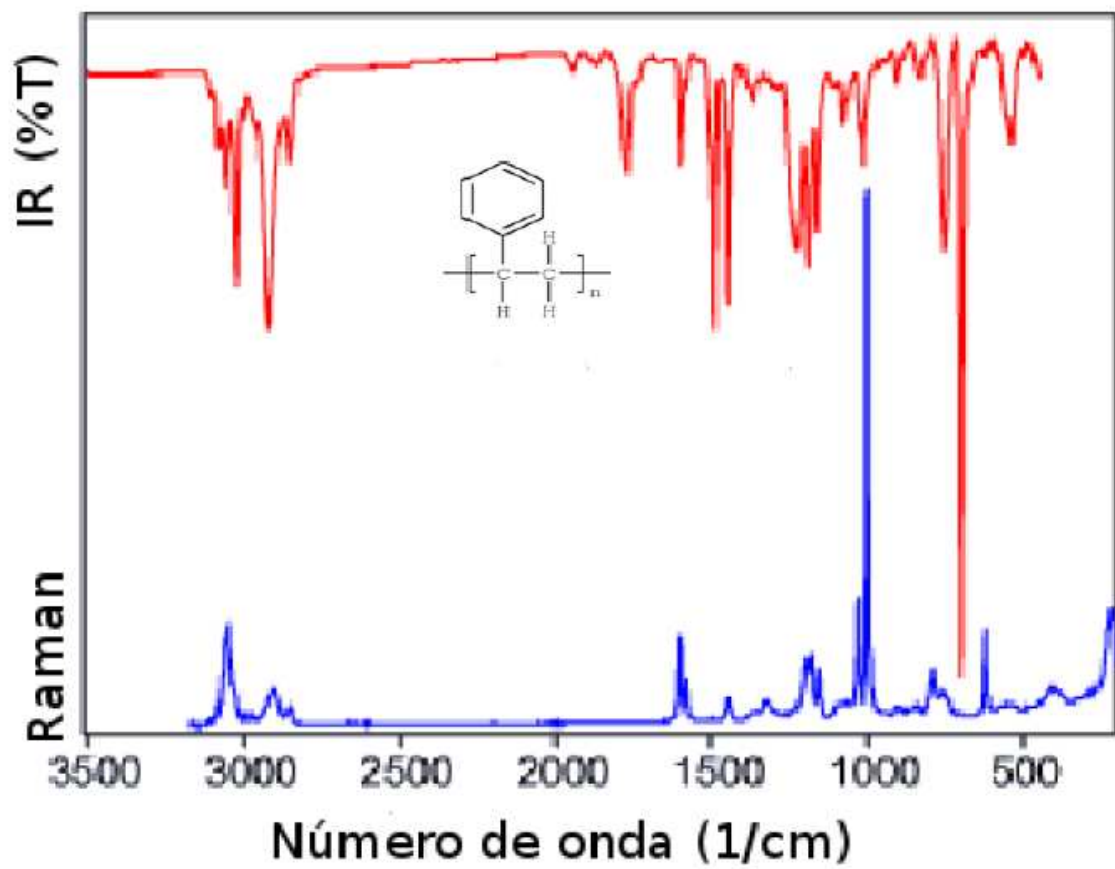


Figura 1.1: Espectro Raman e Infravermelho do filme de poliestireno [Hamchatforum 2010]

## 1.1 Espectroscopia Vibracional

Na espectroscopia vibracional são investigadas as frequências das vibrações dos átomos nas moléculas [Almeida 2007]. Podemos ter uma ideia de como ocorrem as vibrações moleculares utilizando um modelo simples, onde temos um átomo de massa muito grande ligado por uma mola de massa desprezível, conforme ilustrado na figura 1.2.

Conforme a lei de Hooke sabemos que a força que é necessária para mover o átomo a uma distância  $x$  é proporcional a constante de força  $f$ , que neste caso está relacionada com o tipo de ligação química entre as moléculas.

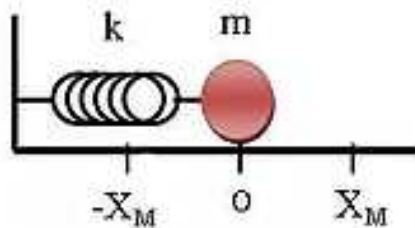


Figura 1.2: sistema massa-mola, onde  $k=f$  [Wikipedia n.d.]

$$F = -f \cdot x \quad (1.1)$$

O sinal negativo indica que a força tem direção oposta ao alongamento. De acordo com a lei de Newton, a força é também proporcional a massa  $m$  e à aceleração, a segunda derivada da posição com relação ao tempo  $t$ :

$$m \cdot \frac{d^2x}{dt^2} = -f \cdot x \quad (1.2)$$

Esta equação diferencial de segunda ordem tem como solução,

$$x = x_0 \cdot \cos(2\pi\nu t + \alpha), \quad (1.3)$$

descrevendo o movimento do átomo como um oscilador harmônico. Aqui,  $\nu$  é a frequência da radiação incidente e  $\alpha$  é a fase do ângulo. Tirando a derivada segunda da equação 1.3 com relação ao tempo, obteremos,

$$\frac{dx^2}{dt^2} = -4\pi\nu^2 x_0 \cos(2\pi\nu t + \alpha) = -4\pi^2\nu^2 x; \quad (1.4)$$

substituindo em 1.2, teremos como resultado:

$$4\pi^2\nu^2 m = f \quad \text{ou} \quad \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{m}} \quad (1.5)$$

Esta é a frequência da vibração de uma massa conectada por uma mola elástica. Se da mesma forma considerarmos uma molécula diatômica, com átomos de massa  $m_1$  e  $m_2$  conforme a figura 1.3, teremos uma massa reduzida  $\mu$  que é dada pela seguinte expressão:

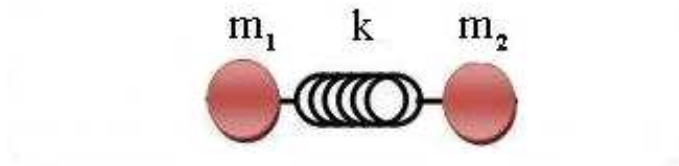


Figura 1.3: Representação de um sistema massa-mola para uma molécula diatômica, sendo  $k=f$  [Wikipedia n.d.]

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad \text{ou} \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad (1.6)$$

Inserindo 1.6 em 1.5 obtemos a equação que descreve a frequência das vibrações de uma molécula diatômica:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{f \left( \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)} \quad (1.7)$$

É comum confundirem número de onda com frequência, o que é incorreto, uma vez que o número de onda ( $\tilde{\nu}$ ) em  $\text{cm}^{-1}$  é igual a  $1 \times 10^4 / \lambda$  em  $\mu\text{m}$ , e a frequência ( $\nu$  em Hz) é  $c/\lambda$ , em que  $c$  é a velocidade da luz:

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} \quad (1.8)$$

Se as unidades de massa atômica são empregadas e as constantes de força são medidas em N/cm ( $= \text{mdina}/\text{Å}$ ), a frequência de uma vibração de uma molécula diatômica é dada por:

$$\frac{\tilde{\nu}}{\text{cm}^{-1}} = 1303 \cdot \sqrt{f \left( \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)} \quad (1.9)$$

Um grupo C-H com massas atômicas de 12 e 1 unidade, respectivamente, em que os átomos estão conectados por uma ligação com uma constante de força  $f$  de 5N/cm, nos fornece um número de onda de  $\tilde{\nu} = 3033 \text{cm}^{-1}$  [Almeida 2007]. Este valor ( $3033 \text{cm}^{-1}$ ) nos dá uma noção da região em que um estiramento C-H estará localizado no espectro.

Se o centro de gravidade for imóvel quando a molécula vibra, as amplitudes serão inversamente proporcional às massas dos átomos:

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{m_2}{m_1} \quad (1.10)$$

A energia potencial de uma molécula que obedece à Lei de Hooke é obtida integrando 1.1, que fornece como resultado:

$$V = \frac{1}{2} f r^2, \quad (1.11)$$

onde  $r = x - x_e$ ,  $x_e$  é a coordenada cartesiana do potencial mínimo. O gráfico dessa função é uma parábola, pois trata-se de um potencial harmônico, em que os átomos movem-se de acordo

com a função cosseno da equação 1.3. No entanto, estas ligações não obedecem à Lei de Hooke exatamente. A força necessária para comprimir uma ligação por uma distância definida é maior do que a força necessária para estirar esta ligação.

As vibrações moleculares podem ser descritas por diferentes séries de bases coordenadas. Como estamos analisando deformações axiais e angulares é conveniente usarmos um sistema de coordenadas que privilegiam descrições dos movimentos e das constantes de força em termos de comprimento de ligação e ângulos de ligação. Estas são conhecidas como coordenadas internas  $R$ . Coordenadas normais  $Q$  descrevem movimentos como combinações lineares de alguma série de bases coordenadas. Diferentes sistemas de coordenadas podem ser transformados uma em outra pela multiplicação de matrizes convenientes que representam estas transformações.

### 1.1.1 Vibrações em moléculas

As vibrações moleculares podem ser classificadas em deformações axiais que é um movimento ao longo do eixo de ligação, fazendo com que as distâncias interatômicas variem, e deformações angulares que correspondem às vibrações que envolvem átomos ligados formando um ângulo entre si, ou de um grupo de átomos em relação ao restante da molécula.

Um átomo pode estar livre para vibrar em três direções que correspondem aos eixos  $X$ ,  $Y$  e  $Z$  do sistema cartesiano. Assim uma molécula com  $N$  átomos terá  $3N$  graus de liberdade. Três destes graus de liberdade correspondem às translações em que todos os átomos da molécula se movem ao longo dos eixos de um sistema cartesiano, e outros três graus de liberdade correspondem a rotações para o caso de uma molécula linear. Uma molécula linear possui um eixo interatômico e uma rotação sobre este eixo deixa a molécula invariante. Desta forma, para moléculas lineares, temos apenas dois graus de liberdade correspondentes a rotação. Assim uma molécula com  $N$  átomos terá  $3N-6$  (para moléculas não lineares) e  $3N-5$  (para moléculas lineares) graus de liberdade. A Figura 1.4 mostra as rotações para uma molécula linear e não linear, respectivamente.

O número teórico de vibrações fundamentais raramente é observado, pois alguns fatores reduzem o número de bandas, como por exemplo: bandas com intensidades muito fra-



cas para serem observadas, vibrações fundamentais tão próximas que se juntam no espectro, ocorrência de bandas degeneradas provenientes de várias absorções de mesma frequência em moléculas de alta simetria, entre outras.

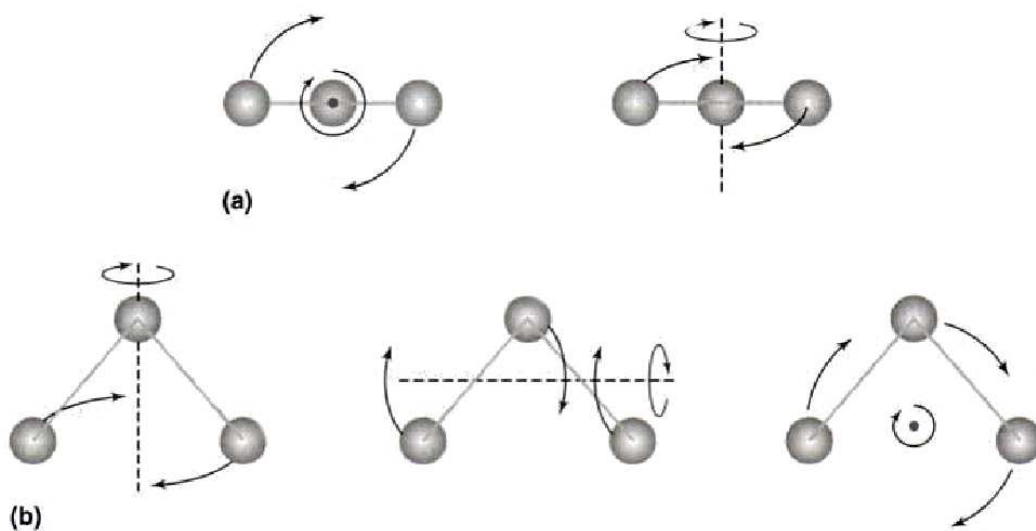


Figura 1.4: Representação para as rotações de uma molécula linear (a) e para uma molécula não-linear (b) [Leal n.d.]

Como exemplo podemos citar a molécula de água  $H_2O$  que possui 2 átomos de hidrogênio e 1 de oxigênio, ou seja,  $N=3$ . Como a molécula de água é não linear, teremos  $3 \times 3 - 6 = 3$  modos de vibração nesta molécula. Na figura 1.5 estão representados os  $3N$  modos normais da molécula de água.

### 1.1.2 Tipos de vibrações

As vibrações em moléculas podem ser de diferentes tipos: estiramento (ou “stretching”), flexão ou dobramento (“bending”) e torção.

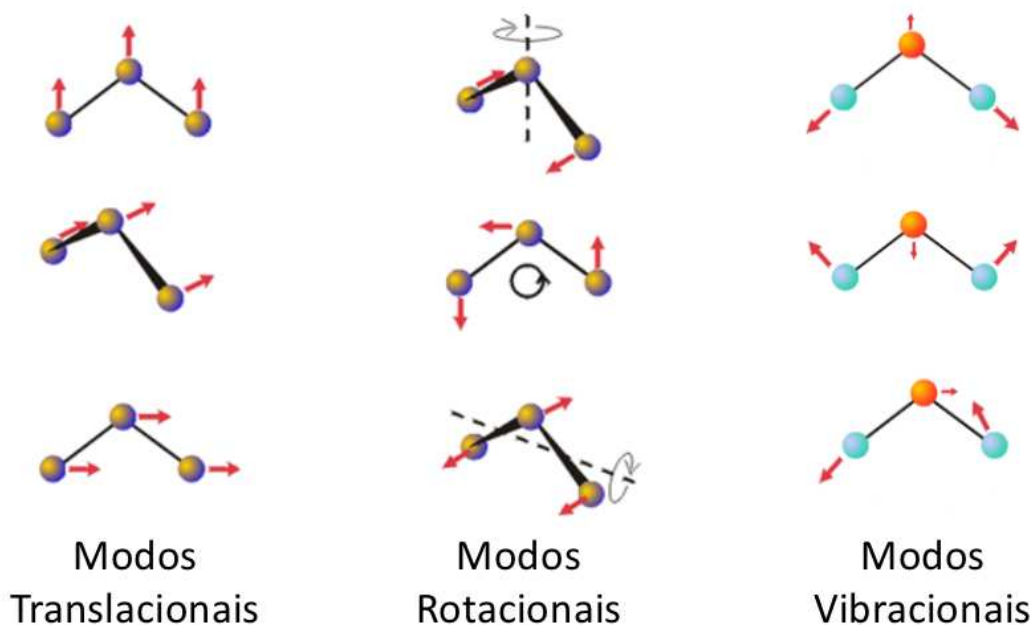


Figura 1.5: Graus de liberdade para a molécula de água

#### 1.1.2.1 Estiramento

Na vibração do tipo estiramento ocorre alteração no comprimento da ligação entre os átomos, podendo ser do tipo estiramento simétrico (ocorre quando os átomos se estiram e se contraem em fase) e estiramento anti-simétrico (ocorre quando os átomos se estiram e se contraem fora de fase). A figura 1.6 ilustra esse tipo de movimento.

#### 1.1.2.2 Flexão ou dobramento

As flexões ou dobramentos são identificados como modificações vibracionais cuja direção é perpendicular à ligação entre os átomos. Neste caso existem as seguintes nomenclaturas:

I - “*Rocking*” ou oscilação, os átomos oscilam em fase no mesmo plano. Este tipo de movimento é similar ao movimento de um para-brisas de um carro.

II - “*Scissoring*” ou corte, caracteriza-se como um movimento dos átomos na direção da mudança de ângulo, mantendo-se no plano. Podemos comparar este tipo de vibração com movimento de uma tesoura.

• *Stretching* simétrico



• *Stretching* anti-simétrico



Figura 1.6: Estiramento simétrico e anti-simétrico [Sousa 2010]

III - “*Wagging*” ou balanço em fase, os átomos movimentam-se em fase para fora do plano molecular.

IV - “*Twisting*” ou balanço fora de fase, os átomos movimentam-se para fora do plano molecular para lados opostos alternadamente. A figura 1.7 ilustra todos esses tipos de vibrações.

### 1.1.2.3 Torção

Nas torções os ângulos e as distâncias atômicas praticamente não se alteram e os átomos giram em torno de um eixo que passa pelo centro da molécula. Para esse tipo de vibração é necessário um mínimo de 4 átomos. Um exemplo de torção está ilustrado na figura 1.8

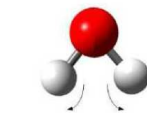
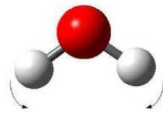
## 1.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman consiste em linhas gerais na análise da luz espalhada, após a interação de um feixe de luz monocromática com um dado material [Long 2002].

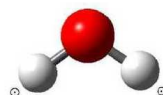
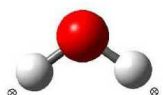
Quando a radiação monocromática de frequência  $\nu$  incide em uma amostra, a maior parte é transmitida sem alteração. Mas em adição ocorrem alguns espalhamentos da radiação. Após a interação serão observados pares de novas frequências do tipo  $\nu \pm \nu_r$ .

Acredita-se que quando o sistema interage com a radiação incidente de frequência  $\nu_0$ ,

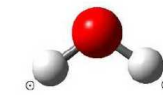
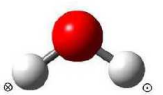
- *Scissoring* (corte)



- *Wagging* (balanço em fase)



- *Twisting* (balanço fora de fase)



- *Rocking* (oscilação)

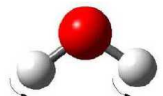


Figura 1.7: Vibrações do tipo *bending*. O sinal + indica um movimento numa direção perpendicular à folha, saindo dela, e o sinal - é um movimento no sentido oposto [Sousa 2010]

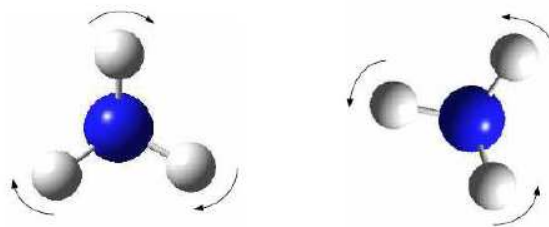


Figura 1.8: Vibrações do tipo torção [Sousa 2010]

ele deve sofrer uma transição, primeiramente indo para um estado virtual. Como os estados excitados têm tempo de vida finito (tempo de vida muito curto), logo após a interação o sistema tende a decair, podendo voltar para o mesmo estado de energia  $h\nu$ , ir para um nível maior de energia, ou para um de menor energia nos casos em que o mesmo já estiver em um estado excitado. No segundo caso, ocorre aniquilação de um fóton da radiação incidente de energia  $h\nu$  e a simultânea criação de um fóton de menor energia  $h(\nu - \nu_v)$ . A este processo dá-se o nome de espalhamento Raman Stokes. No terceiro caso, ocorre a aniquilação de um fóton da radiação incidente de energia  $h\nu$  e a simultânea criação de um fóton de energia maior  $h(\nu + \nu_v)$ , este processo é classificado como espalhamento Raman anti-Stokes. O espalhamento sem mudança de frequência é chamado espalhamento *Rayleigh*, e aquele com mudança de frequência é chamado espalhamento Raman. Essas transições estão representadas na figura 1.9.

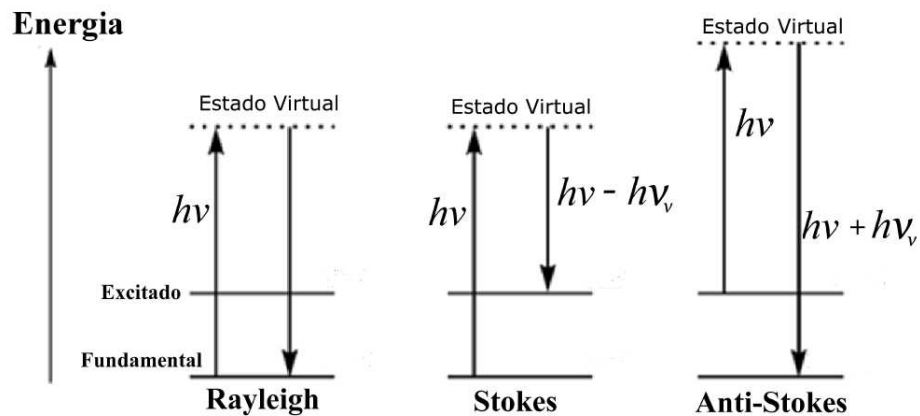


Figura 1.9: Transição de estados nos espalhamentos *Rayleigh*, Stokes e Anti-Stokes [Andrade 2010].

No espectro da radiação espalhada, as novas frequências são denominadas linhas Raman ou bandas, que coletivamente constituem o espectro Raman. Bandas Raman de frequências menores do que as frequências incidentes do tipo  $\nu - \nu_v$  são chamadas bandas Stokes, e aquelas de frequências maiores do que a frequência incidente do tipo  $\nu + \nu_v$  como bandas anti-

Stokes [Long 2002]. Na figura 1.10 temos um espectro representativo destas bandas que formam o espalhamento Raman. Podemos notar que as bandas Stokes são muito mais intensas que as bandas anti-Stokes e que tendo como referência a banda do espalhamento *Rayleigh*, as bandas Stokes e anti-Stokes são simétricas.

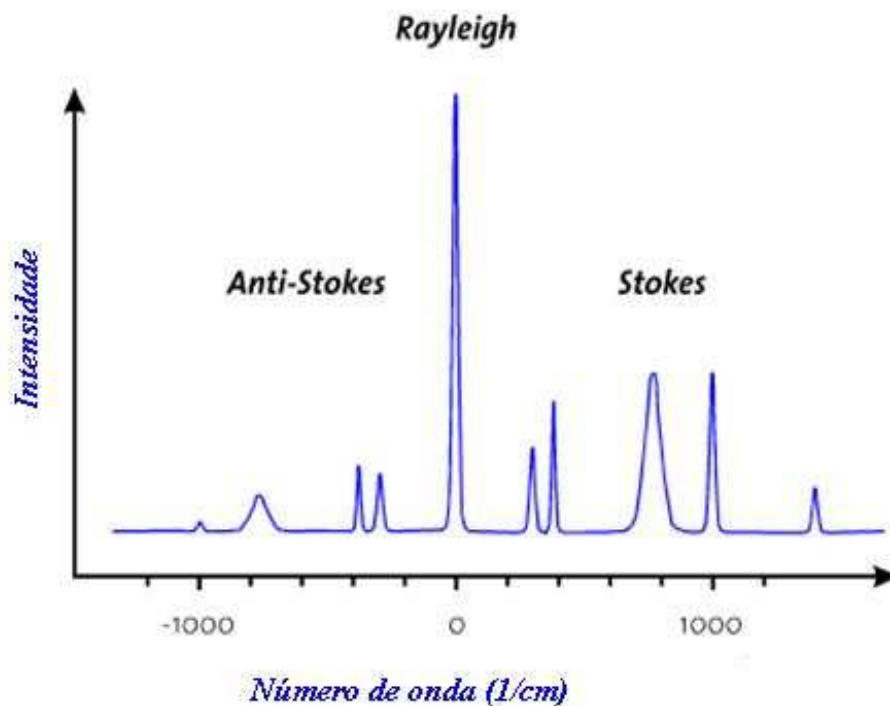


Figura 1.10: Gráfico representativo do espalhamento Raman onde se ilustram as Bandas *Rayleigh*, bandas Raman Stokes e bandas Raman anti-Stokes [Andrade 2010].

A diferença entre a intensidade do efeito Stokes, que é muito superior a do efeito anti-Stokes, faz com que habitualmente se trabalhe somente com efeito Stokes e por comodidade se situe o resultado na parte positiva do eixo.

O espalhamento Raman, por si, não depende da frequência da radiação incidente, embora a intensidade espalhada, sim. Isso se deve ao fato de que a frequência depende apenas dos estados de energia final e inicial da molécula. Por fim, esses estados são também relacionados

a estados de vibrações (modos normais) [Araújo 2010].

Conforme já comentado, as análises mediante a espectroscopia Raman se baseiam na incidência de um feixe de luz monocromática de frequência  $\nu_0$  sobre uma amostra cujas características moleculares se deseja determinar, através da luz espalhada por esta amostra. A maior parte da luz espalhada apresenta o mesmo número de onda da radiação incidente, apenas uma fração muito pequena apresenta números de ondas diferentes. Quando a luz espalhada apresenta o mesmo número de onda que a luz incidente, o espalhamento é dito como sendo espalhamento *Rayleigh* e não apresenta nenhuma informação sobre a composição da amostra analisada. A luz espalhada que apresenta números de ondas distintos da radiação incidente  $\nu = \nu_0 \pm \nu_\nu$  é a que proporciona informações sobre a composição molecular da amostra e é esta que compõe o espalhamento Raman, características de natureza química e do estado físico. Cada molécula tem um conjunto de valores  $\nu_\nu$  característicos de sua estrutura poliatômica e da natureza da interação química que as formam [Lima 2011].

A radiação eletromagnética pode ser descrita por dois componentes: os campos elétrico e magnético, perpendiculares entre si. Isso quer dizer que uma onda eletromagnética é na verdade uma onda formada por dois vetores perpendiculares, que se somam para dar origem a essa onda. Quando a radiação eletromagnética interage com a matéria, do ponto de vista de transição entre estados moleculares, apenas a parte elétrica da radiação é importante, desconsiderando o efeito provocado pela componente magnética. Na verdade, será esse campo elétrico da radiação que irá interagir com a molécula, para dar origem ao efeito do espalhamento. Toda molécula tem um momento de dipolo intrínseco ou efetivo. Entretanto, quando o campo elétrico da radiação incidente interage sobre a molécula, teremos o aparecimento de um novo momento de dipolo, que agora será induzido pela radiação. Esse momento de dipolo  $\mathbf{P}$  apresenta uma relação linear com o campo elétrico de radiação incidente, de acordo com a expressão:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \quad (1.12)$$

O termo  $\alpha$  conhecido como polarizabilidade que aparece na equação é um tensor de segunda ordem, embora em algumas situações possa ser uma constante. É importante lembrar que a polarizabilidade é uma propriedade intrínseca de cada sistema físico, mas que somente

se manifesta quando há interação da radiação eletromagnética com o composto em questão. A polarizabilidade pode ser considerada como a medida da facilidade com que os elétrons podem se descolar para produzir um dipolo elétrico sob a ação de um campo elétrico.

Ao considerarmos mesmos estados vibracionais, podemos obter a mesma frequência no Raman e no infravermelho, mas a física envolvida é diferente, pois para o modo vibracional ser ativo no infravermelho é necessário que haja variação do momento dipolar durante a vibração. Já no Raman o momento dipolar é induzido pela radiação eletromagnética, isto é, deve haver variação da polarizabilidade da molécula durante a vibração.

### 1.2.1 Teoria clássica e quântica do espalhamento Raman

Ao incidir um feixe de radiação com frequência  $\nu_0$  em um meio material que possui uma polarizabilidade  $\alpha$ , será induzido um momento de dipolo  $\vec{P}$ , onde:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \quad (1.13)$$

sendo que  $\alpha$  é uma constante de proporcionalidade, que descreve uma propriedade molecular relacionada à deformação de uma ligação em um campo elétrico  $\vec{E}$  que pode ser escrito pela equação

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t). \quad (1.14)$$

Assim, quando o campo elétrico da radiação interage com uma nuvem eletrônica de uma ligação da amostra, temos, ao substituir 1.14 em 1.13 a seguinte equação:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (1.15)$$

Para ser ativa no Raman, a polarizabilidade  $\alpha$  de uma ligação precisa variar em função da distância entre os núcleos de acordo com a equação 1.16, proveniente da expansão da função polarizabilidade em torno da posição de equilíbrio do sistema,

$$\alpha \approx \alpha_0 + (q - q_{eq}) \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right), \quad (1.16)$$



sendo que  $\alpha_0$  é a polarizabilidade da ligação na distância internuclear de equilíbrio  $q_{eq}$  e a separação internuclear em qualquer instante é  $q$  (os termos de ordem superior são desprezíveis). A variação na separação internuclear se altera com a frequência vibracional  $\nu_v$  sendo dada por:

$$q - q_{eq} = q_0 \cos(2\pi\nu_v t) \quad (1.17)$$

onde  $q_0$  é a separação internuclear máxima relativa à posição de equilíbrio. Assim, a equação 1.16 fica sendo:

$$\alpha \approx \alpha_0 + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) q_0 \cos(2\pi\nu_v t) \quad (1.18)$$

Podemos então, obter uma expressão para o momento dipolar induzido  $\vec{P}$  substituindo a equação 1.18 na 1.15, onde:

$$P = \left[ \alpha_0 + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) q_0 \cos(2\pi\nu_v t) \right] E_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$$

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + E_0 q_0 \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) \cos(2\pi\nu_v t) \cos(2\pi\nu_0 t)$$

Aplicando a identidade trigonométrica  $\cos x \cos y = [\cos(x+y) + \cos(x-y)]/2$  obtemos:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{E_0 q_0}{2} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) \cos[2\pi(\nu_v + \nu_0)t] + \frac{E_0 q_0}{2} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) \cos[2\pi(\nu_v - \nu_0)t] \quad (1.19)$$

O espalhamento Raman exige que a polarizabilidade de uma ligação varie em função da distância, isto é,  $\frac{\partial \alpha}{\partial q}$  na equação 1.19 precisa ser maior que zero para que as linhas Raman apareçam. Observando os termos da equação 1.19 vemos que no primeiro termo não temos variação de frequência, esse termo, portanto, representa o espalhamento *Rayleigh*. No segundo termo temos um acréscimo na frequência e este representa o espalhamento Raman anti-Stokes. No terceiro termo temos um decréscimo na frequência representando o espalhamento Raman Stokes.

Embora este tratamento clássico nos dê uma informação correta acerca do exigido para uma transição Raman, ele não nos fornece todas as informações. Os estados envolvidos na

transição devem satisfazer outro requisito relativo a sua simetria [Coelho 2010].

De uma maneira geral, as componentes do momento de dipolo induzido e as componentes do vetor campo elétrico estão relacionadas a partir da equação 1.13. Matricialmente, essa equação toma a forma

$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix}$$

No efeito Raman normal, as componentes  $\alpha_{ij}$  que relacionam os dois vetores  $\vec{P}$  e  $\vec{E}$  formam um tensor simétrico, portanto  $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$  [Andrade 2010]. Para a polarizabilidade da molécula, a expressão que corresponde ao momento de transição do dipolo se escreve como

$$\alpha_{if} = \int \psi_i \alpha \psi_f d\tau \quad (1.20)$$

onde  $\psi_i$  e  $\psi_f$  correspondem as funções de ondas dos estados inicial e final envolvidos na transição, respectivamente.

É possível escrever, para cada transição entre os estados vibracionais  $i$  e  $f$  descritos acima, as componentes  $(\alpha_{ij})_{if}$

$$(\alpha_{ij})_{if} = \int \psi_i \alpha_{ij} \psi_f d\tau \quad (1.21)$$

São seis integrais da forma acima e para haver atividade no Raman pelo menos uma das componentes destas seis integrais deve, necessariamente, ser diferente de zero. Substituindo a equação 1.16 em 1.20 e chamando  $(q - q_{eq})$  de  $q_v$  teremos.

$$\alpha_{if} = \int \psi_i \left( \alpha_0 + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) q_v + \dots \right) \psi_f d\tau$$

$$\alpha_{if} = \alpha_0 \int \psi_i \psi_f d\tau + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) \int \psi_i q_v \psi_f d\tau \quad (1.22)$$

O primeiro termo é igual a zero devido a ortogonalidade dos estados  $\psi_i$  e  $\psi_f$ . Assim,

para que (1.22) seja diferente de zero é necessário que  $(\frac{\partial \alpha}{\partial q}) \neq 0$ , o resultado obtido classicamente, e  $\int \psi_i q_v \psi_f d\tau \neq 0$ , resultado obtido somente por meio do tratamento quântico. O último termo implica que somente há uma polarizabilidade de transição para determinadas transições selecionadas. É o que chamamos de regra de seleção. Para que essa integral seja diferente de zero é necessário que o integrando seja uma função totalmente simétrica, o que implica, em termos de Teoria de Grupos, que o estado final da transição deva ter uma simetria igual a da coordenada normal  $q_v$ .

### 1.2.2 Aplicações da Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman tem sido aplicada em análises qualitativas e quantitativas de sistemas inorgânicos e biológicos. Para a investigação de sistemas inorgânicos a técnica é frequentemente superior ao infravermelho, porque pode ser empregadas em soluções aquosas. Em espécies orgânicas, os espectros Raman são semelhantes ao do infravermelho, pois há certas regiões que são úteis para a detecção de grupos funcionais e regiões características de impressão digital que permitem a identificação de compostos específicos. Já em sistemas biológicos, a espectroscopia Raman tem sido amplamente utilizada, devido as vantagens que incluem a exigência de amostras pequenas, a sensibilidade mínima no tocante à interferência da água, o detalhamento espectral e a sensibilidade conformacional e ambiental. Já nas aplicações quantitativas, os espectros Raman tendem a ser menos congestionados no que diz respeito aos picos no infravermelho [Lima 2009].

### 1.3 Espectroscopia no Infravermelho

A existência da radiação infravermelha foi confirmada por Sir Willian Hershel em 1800, utilizando um prisma de vidro e um termômetro, para medir o efeito do aquecimento causado pela luz solar dentro e fora da região do espectro visível. Essa radiação somente voltou a interessar os cientistas no final do século XIX, quando Abney e Festing, em 1882, obtiveram o espectro de absorção de mais de 50 compostos e W. H. Julius estudou os espectros de 20 compostos orgânicos. No início do século XX, já haviam sido obtidos os espectros de centenas de substâncias [Almeida 2007]. A radiação infravermelho (IR) corresponde aproximadamente

à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das micro-ondas, que corresponde à região do espectro eletromagnético situada na faixa de número de ondas entre  $14290\text{ cm}^{-1}$  e  $200\text{ cm}^{-1}$ . A porção de maior utilidade para o estudo de compostos orgânicos está situada entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  e  $400\text{ cm}^{-1}$ . Quando se estudam cristais, a região chamada “infravermelho distante” que vai de  $400$  a  $0\text{ cm}^{-1}$  também é bastante importante.

O número de onda mencionado acima  $\tilde{\nu}$  é muitas vezes chamado de frequência, porém ele é uma quantidade diferente, sendo proporcional à frequência  $\nu$ , de acordo com a expressão:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (1.23)$$

Trabalhos de Planck, Bohr e Einstein apontaram que a energia associada a uma radiação eletromagnética ( $E$ ) é proporcional à sua frequência e dada pela equação

$$E = h\nu \quad (1.24)$$

combinando 1.23 e 1.24, temos:

$$E = h\frac{c}{\lambda} \quad (1.25)$$

Da equação acima podemos notar que a energia vai variar em função do comprimento de onda da radiação, podendo atingir valores consideráveis quando comparadas com as energias associadas a moléculas. A energia da radiação incidente vai determinar os efeitos causados na molécula.

O espectro no infravermelho pode ser obtido analisando a quantidade de radiação absorvida em função do número de onda da radiação. Uma absorção envolve a transição da molécula de um nível de energia menor ( $E_1$ ) para um nível mais elevado ( $E_2$ ). Quando a energia da radiação for igual à diferença de energia entre esses níveis, ocorrerá então absorção.

A radiação na região do infravermelho possui baixa energia. Dessa forma quando esse tipo de radiação interage com moléculas orgânicas, é suficiente apenas para causar alterações em modos vibracionais e rotacionais [Almeida 2007].

O espectro de infravermelho é característico da molécula como um todo, mas certos

grupos de átomos dão origem a bandas que ocorrem na mesma frequência independente da estrutura da molécula. Esse importante fato tem auxiliado bastante na identificação de estruturas.

A radiação no infravermelho em frequências inferiores a  $100\text{ cm}^{-1}$ , converte-se quando absorvida por uma molécula orgânica, em energia de rotação molecular. O processo de absorção é quantizado e, em consequência, o espectro de rotação das moléculas consiste em uma série de linhas separadas. Na faixa aproximada de  $10.000\text{ cm}^{-1}$  a parte absorvida converte-se em vibração molecular. O processo também é quantizado, porém o espectro vibracional aparece como uma série de bandas, pois para cada mudança de nível vibracional, está associada uma série de transições rotacionais.

A maioria das moléculas é formada de átomos com diferentes valores de eletronegatividade o que gera um momento de dipolo característico da mesma, também chamado de momento de dipolo intrínseco. A espectroscopia no infravermelho ocorre quando há uma variação periódica deste momento de dipolo, sendo a frequência absorvida ou emitida igual à oscilação do dipolo.

As frequências absorvidas pela molécula vão depender das massas relativas dos átomos, das constantes de força das ligações e da geometria dos átomos.

O espectro no infravermelho geralmente é apresentado da seguinte forma: Na ordenada temos a transmitância ( de 0 a 100%), mas também podemos ter valores de absorbância na ordenada. Na abscissa, teremos a posição no ponto de mínima transmitância (ou de máxima absorbância) da banda, que é apresentada em número de onda. A forma de representar o espectro não muda em nada a interpretação do mesmo.

A transmitância (T) é um fator que mede a capacidade de um objeto de transmitir energia radiante, já a absorbância (A), também chamada de absorvância, é a capacidade de uma substância de absorver energia radiante. A transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante que nela incide. A absorvância pode ser escrita como o logaritmo decimal do inverso da transmitância, isto é,  $A = \log(1/T)$ .

### 1.3.1 Interpretação de espectros no infravermelho

Não existem regras rígidas para a interpretação de um espectro de infravermelho, porém é necessário levar em conta certos requisitos antes de tentar a interpretação [Silverstein *et al.* 2006]:

- O espectro deve ter resolução adequada e intensidade razoável;
- O composto utilizado deve ser razoavelmente puro;
- O espectro deve ser calibrado com padrões de forma que as bandas sejam observadas nas frequências ou comprimentos de onda corretos;
- O método de manipulação da amostra deve ser especificado. Se em solução, é preciso indicar o solvente, a concentração da solução e o passo óptico da célula utilizada.

A interpretação de um espectro não requer que todas as bandas sejam atribuídas a um certo tipo de vibração, pois existem regiões do espectro muito complexas. Assim, nos focamos em algumas bandas características de grupos funcionais, nos quais temos certa ideia da região de localização das mesmas. Quando conhecemos o composto em questão e queremos apenas confirmar sua identidade, a interpretação consistirá apenas na observação de bandas características de alguns grupos funcionais ou na ausência dos mesmos. Quando o composto é totalmente desconhecido é necessário um estudo minucioso para obter o máximo de informações possíveis sobre a constituição da amostra.

Para fins de análise um espectro infravermelho pode ser dividido nas regiões de 4000 a 1300  $\text{cm}^{-1}$  (região 1), de 1300 a 900  $\text{cm}^{-1}$  (região 2) e de 900 a 500  $\text{cm}^{-1}$  (região 3). A região 1 é denominada região de grupos funcionais. Geralmente nesta região aparecem poucas bandas de absorção, as quais se referem aos estiramentos de ligações dos principais grupos funcionais, como OH, NH e C=O. A região 2 é geralmente muito complexa, sendo muitas bandas originadas de modos vibracionais acoplados e vibrações referentes ao esqueleto carbônico das moléculas (denominadas na literatura de vibrações de esqueleto). Essa região é denominada de impressão digital, uma vez que ela serve para confirmar a identidade de determinado composto, pois mesmos isômeros que apresentam espectros idênticos nas outras regiões apresentarão diferenças nessa faixa de números de ondas. Dentre as observações mais importantes nessa região estão aquelas devidas ao estiramento da ligação C-O de álcoois, fenóis, éteres e

ésteres. A região 3 geralmente apresenta bandas fortes nos casos de compostos aromáticos, heteroaromáticos e alquenos. Essas bandas são devidas à deformação angular fora do plano de ligações =C-H. Dessa forma, bandas nessa região servem para confirmar algumas atribuições feitas para bandas da região 1 [Almeida 2007].

### 1.3.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformações de Fourier (FT-IR)

O método de funcionamento de um equipamento FT-IR, também conhecido como método interferométrico, devido ter como constituinte básico o *interferômetro de Michelson*, que consiste basicamente de dois espelhos planos, posicionados perpendicularmente um ao outro, sendo um deles fixo (E1) e o outro móvel (E2). Um espelho semi transparente (denominado separador de feixes, S) é alinhado com a fonte de radiação. Esse separador é formado por um material tal que, quando a radiação o atinge, 50% desta é transmitida para o espelho móvel e 50% é refletida no espelho fixo. Os dois raios são refletidos por esses espelhos, retornando ao separador de feixes, em que eles se combinam e sofrem interferência. É claro que novamente 50% da radiação que chega ao separador de feixes S é refletida de volta em direção à fonte. O raio que emerge do separador de feixes em direção à amostra, e em seguida ao detector, é denominado radiação transmitida. O movimento do espelho E2 produz uma diferença de caminho óptico nos dois braços do interferômetro, conhecido como *retardo óptico*  $\delta$ . O retardo óptico é igual a duas vezes  $x$  ( $\delta = 2x$ ), sendo  $x$  a distância adicional  $x$  para alcançar o espelho e outra distância  $x$ , para retornar ao ponto onde o espelho se encontrava antes de se mover.

Para entender melhor como um interferômetro pode ser utilizado para medir uma radiação infravermelha, podemos considerar inicialmente uma radiação monocromática de comprimento de onda  $\lambda$  passando pelo instrumento. Quando um retardo no caminho óptico aumenta, o sinal que chega ao detector (interferograma) varia de intensidade. Esse sinal passa por uma série de máximos e mínimos, conforme ilustrado na Figura 1.11. Os valores máximos são observados quando os retardos no caminho óptico forem múltiplos inteiros do comprimento de onda  $\lambda$  ( $\delta = n\lambda$ ;  $n=0, \pm 1, \pm 2$  etc). Nesses casos, os raios provenientes dos espelhos E1 e E2 estarão em fase quando chegarem ao espelho separador S, e assim o sinal terá um valor máximo ao atingir o detector, pois a amplitude da radiação será duas vezes o valor original [Almeida

2007].

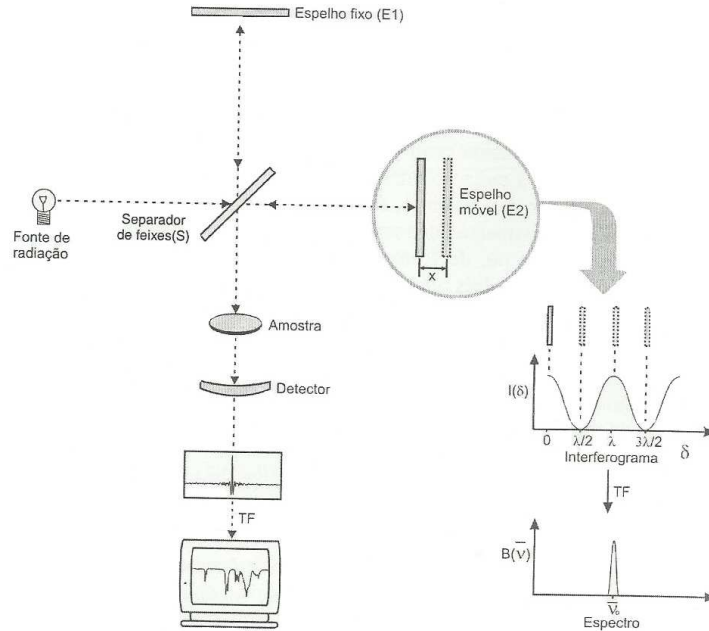


Figura 1.11: Esquema de funcionamento de um interferômetro [Almeida 2007]

A intensidade do sinal cai a zero quando  $\delta = (n + 1/2)\lambda$ , para  $n = 0, \pm 1, \pm 2$  etc. À medida que E2 se move continuamente, a intensidade do sinal de interferência  $I(\delta)$  varia de acordo com a equação:

$$I(\delta) = 0,5I(\tilde{\nu}) \cos 2\pi\tilde{\nu}\delta \quad (1.26)$$

Nessa equação, o termo  $I(\tilde{\nu})$  corresponde à intensidade da fonte de radiação com número de onda  $\tilde{\nu}$ . O fator 0,5 nessa equação é utilizado, pois apenas 50% da radiação inicial alcança o detector, conforme mencionado. O gráfico de  $I(\delta)$  versus  $\delta$  é um interferograma, conforme ilustrado na figura 1.11.

Para obter um espectro no infravermelho utilizando o método interferométrico, primeiro fazemos o *background*, obtendo o interferograma sem a amostra. Em seguida, a amostra



é colocada entre o interferômetro e o detector. A amostra absorverá preferencialmente alguns comprimentos de onda, reduzindo assim, as intensidades destes. Posteriormente, utiliza-se a transformação de Fourier para transformar os interferogramas em espectros no domínio da frequência, com a qual estamos acostumados. A subtração desses dois espectros fornece o espectro de absorção da amostra, conforme ilustrado na Figura 1.12.

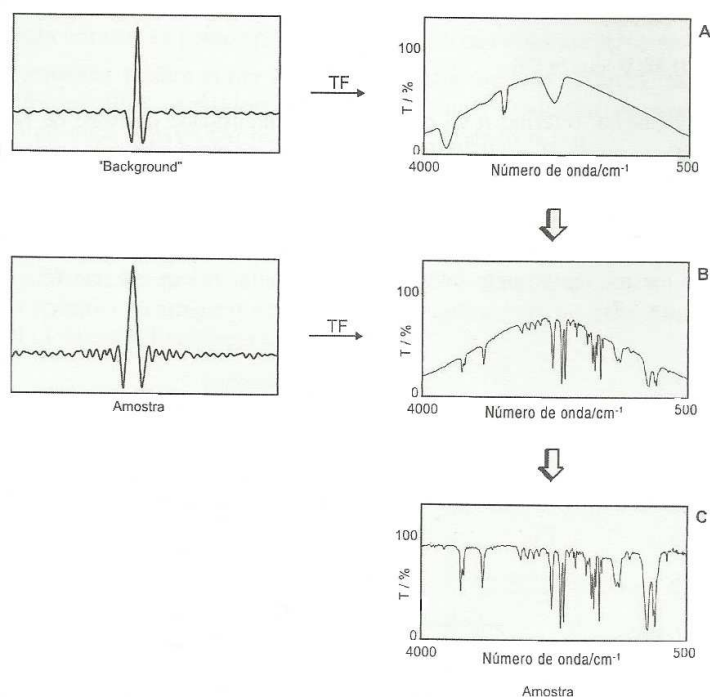


Figura 1.12: Representação esquemática da obtenção de um espectro por Transformada de Fourier [Almeida 2007]

A espectroscopia com transformada de Fourier FT-IR, tem várias vantagens sobre os instrumentos de dispersão. Como não usam monocromadores, a totalidade da faixa de radiação passa pela amostra com enorme ganho de tempo. Isso permite resoluções extremamente altas ( $\leq 0,001 \text{ cm}^{-1}$ ). Além disso, como os dados sofrem conversão analógico-digital, os resultados são manipulados facilmente. O resultado de várias varreduras é combinado para diminuir o ruído, e espectros excelentes podem ser obtidos com muito pouca amostra [Silverstein *et al.*

2006].

## 1.4 Diterpenos e outras substâncias orgânicas

### 1.4.1 Os diterpenos

Diterpenos ou diterpenóides são metabólitos secundários (compostos orgânicos que não estão diretamente envolvidos nos processos de crescimento, desenvolvimento e reprodução dos organismos) da classe dos terpenos. Eles constituem uma vasta classe de produtos naturais, biossintetizados a partir do ácido mevalônico através do *2E*, *6E*, 10-geranyl pirofosfato (GGPP) ilustrado na figura 1.13 [Bruneton 1995]. Eles são subdivididos em acíclicos (fitanos), bicíclicos (labdanos, clerodanos), tricíclicos (piramanos, abietanos, cassanos, rosanos vouacapanos, podocarpanos), tetracíclicos (tracilobanos, cauranos, apidicolanos, estemodanos, estemaranos, beiranos, atisanos, gibberelanos) e macrocíclicos (casbanos, taxanos, cembranos, dafinanos, tiglianos, ingenanos). Eles são encontrados em muitas plantas e fungos, embora também tenham sido encontrados em organismos marinhos [Garcia *et al.* 2007]. Sua estrutura corresponde a quatro unidades de isopreno (uma unidade estrutural básica de fórmula química  $C_5H_8$  ilustrado na figura 1.14). A ausência dos metabólitos secundários não resulta na morte imediata do organismo, entretanto, a longo prazo podem surgir algumas consequências que afetarão a sobrevivência, fecundidade e estética do mesmo.

Estas substâncias são comuns em plantas e são biossintetizadas nos plastídeos (grupos de organelas encontrados nas células das plantas e das algas, responsáveis pela fotossíntese). A vitamina A ( $C_{20}H_{30}O$ ) e a vitamina E ( $C_{29}H_{50}O_2$ ) cujas fórmulas estruturais estão ilustradas nas figura 1.15 e 1.16 respectivamente, são exemplos de diterpenos.

Diterpenos cíclicos têm origem em dois diferentes processos biossintéticos de ciclização a partir do GGP. No primeiro processo de ciclização, a ligação dupla na extremidade da cadeia do GGP atua como nucleófilo atacando o carbono eletrofílico ligado ao grupo pirofosfato terminal (-OPP) que atua como grupo abandonador, gerando, desta maneira, um carbocátion alílico, o qual através de uma reação de substituição nucleofílica intramolecular conduz a formação de diterpenos com esqueleto casbano (1.17).

A segunda e principal rota de ciclização ocorre sob catálise ácida, em um caminho

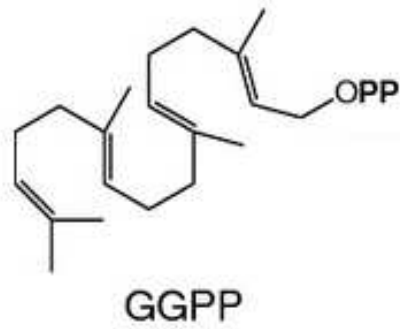


Figura 1.13: Fórmula estrutural do GGPP

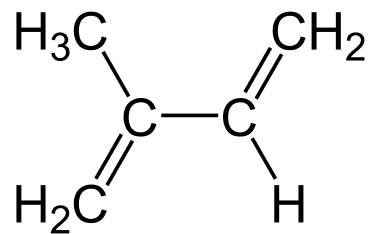


Figura 1.14: Isopreno  $C_5H_8$

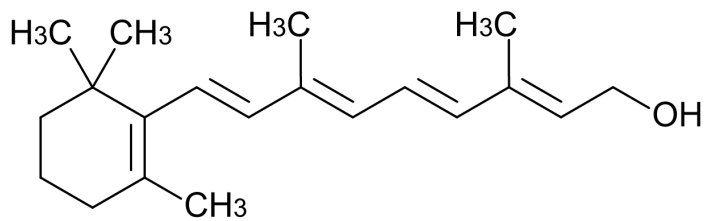


Figura 1.15: Vitamina A

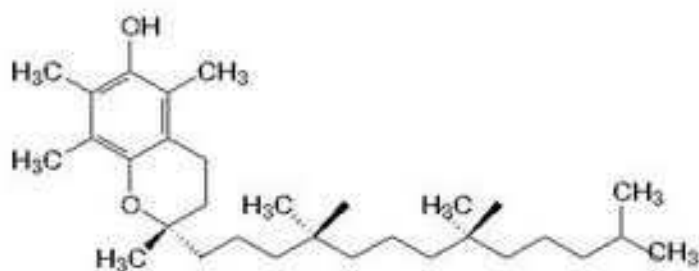


Figura 1.16: Vitamina E

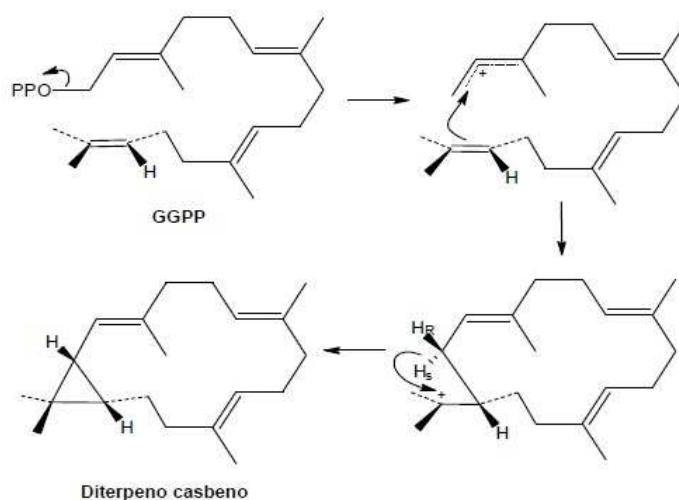


Figura 1.17: Ciclização do geranylgeranyl pirofosfato(GGPP) com o grupo pirofosfato atuando como grupo de saída

muito similar ao processo de ciclização de triterpenos tricíclicos, diferindo somente na inexistência da etapa inicial de epoxidação como ocorre nos triterpenos. No caso dos diterpenos, a ocorrência da protonação na ligação dupla da unidade isopropilideno da cadeia GGP, leva a dois intermediários peridronaftalenos bicíclicos (1.18), resultando em duas séries enantioméricas que diferem pela configuração invertida nos carbonos C-5, C-9 e C-10. A série conhecida como “normal” consiste de estruturas formadas pela fusão dos anéis A e B de maneira semelhante a dos esteróides, enquanto as estruturas da série “enantiomérica” (denominadas como “ent-”) são as correspondentes imagens especulares das estruturas da série normal [Dewick 1999].

Os diterpenos geralmente não são voláteis e são insolúveis em água, porém suas propriedades físico-químicas são decorrentes do tipo de esqueleto dos grupos funcionais presentes por exemplo podem apresentar caráter ácido quando possuem grupamento carboxila; podem ser visíveis no ultravioleta se são aromáticos ou possuem ligações duplas conjugadas; podem ser solúveis em água na forma de glicosídeos, etc. Alguns podem possuir átomos de nitrogênio em seu esqueleto, sendo chamado de “diterpenos alcalóides”, apresentado caráter básico [Dewick 2002].

Alguns diterpenos são bastantes conhecidos e importantes, como o Taxol, utilizado no tratamento do câncer de mama. Essa classe tem despertado bastante interesse devido ao seu

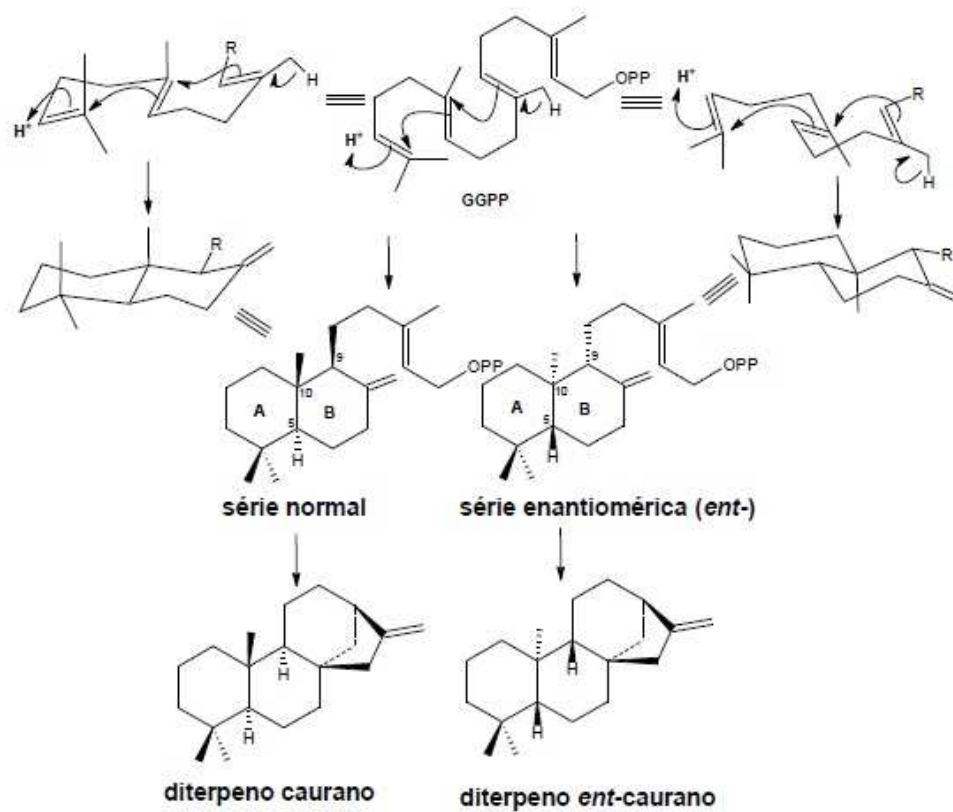


Figura 1.18: Ciclização do genarilgeranil pirofosfato(GGPP) sob catálise ácida conduzindo a diterpenos com esqueleto caurano série normal e enantiomérica.

grande potencial farmacológico.

#### 1.4.2 Outras substâncias orgânicas

Todo organismo vivo é constituído de compostos orgânicos. As proteínas que constituem o cabelo, pelo e músculo; o DNA que contém a informação hereditária dos seres vivos; os alimentos; as roupas que protegem; e os remédios que curam. Todos são compostos orgânicos [MCMURRY 2005].

Substâncias orgânicas são compostas somente por certos tipos de átomos conectados por poucos diferentes tipos de ligação. A grande variedade de compostos orgânicos se dá principalmente às muitas possibilidades de combinação desses arranjos de moléculas de diferentes constituição, configuração, tamanho e padrão de substituição. São formados basicamente de carbono e hidrogênio, e muitas vezes contém em sua estrutura oxigênio, nitrogênio, enxofre, fósforo, cloro, halogênios e outros elementos [MCMURRY 2005]. Essas substâncias podem ser naturais (são aquelas sintetizadas pelos seres vivos, denominadas de biomoléculas) ou artificiais (que são produzidas com a intervenção do homem). A maioria das substâncias orgânicas puras são fabricadas artificialmente.

As técnicas espectroscópicas Raman e infravermelho têm sido de grande importância nos estudos de compostos desta natureza. O espectro vibracional de compostos orgânicos podem ser divididos em regiões típicas: as vibrações do tipo estiramento X-H (um átomo qualquer fazendo uma ligação simples com o hidrogênio) estão localizadas na região de maior frequência, entre 3600 e 2500  $\text{cm}^{-1}$ . A região entre 2500 e 2000  $\text{cm}^{-1}$  exibe vibrações do tipo estiramento de grupos com ligações triplas, assim como vibrações do tipo estiramento anti-simétrico de grupos com ligações duplas acumuladas, X=Y=Z. A região entre 2000 e 1500  $\text{cm}^{-1}$  exibe vibrações do tipo estiramento de grupos com ligação dupla X=Y. Vibrações do tipo deformação X-H são observadas entre 1500 e 1000  $\text{cm}^{-1}$ . A região entre 1300 e 600  $\text{cm}^{-1}$  mostra vibrações do tipo estiramento de átomos do segundo período. A região de 600 a 200  $\text{cm}^{-1}$  mostra vibrações do tipo deformação ou flexão desses grupos e vibrações do tipo estiramento de grupos com átomos mais pesados. Finalmente, entre 200 e 20  $\text{cm}^{-1}$  são encontradas vibrações de superfície de moléculas cristalinas, além de vibrações de rede. Estas são vibrações de moléculas que po-

dem ser consideradas congeladas (graus de liberdade translacional e rotacional). A tabela 1.1 mostra algumas frequências características e suas respectivas regiões de número de onda (aproximadamente) de grupos em compostos orgânicos, onde  $\nu$  (estiramento),  $\delta$  (deformação),  $\nu_s$  (estiramento simétrico),  $\nu_a$  (estiramento anti-simétrico) e quanto a intensidade dos espectros Raman e infravermelho eles podem ser: [b] vs (muito forte), s (forte), m (médio), w (fraco), vw (muito fraco ou inativo) [Schrader *et al.* 1995].

Vibrações do tipo estiramento de átomos com diferentes valores de eletronegatividade são modulados pelo momento de dipolo, então, eles mostram bandas fortes no infravermelho. Vibrações de ligações entre átomos iguais mostram bandas de intensidades muito fracas, entretanto, elas são moduladas pela polarizabilidade e, portanto, mostram bandas fortes no Raman [Schrader *et al.* 1995].

Tabela 1.1: Frequências características e intensidades Raman e infravermelho de grupos em compostos orgânicos [Schrader *et al.* 1995]

Vibração[a]	Região [cm <sup>-1</sup> ]	Intensidade[b]	
		Raman	IR
v(O-H)	3650-3000	w	s
v(N-H)	3500-3300	m	m
v(≡C-H)	3300	w	s
v(=C-H)	3100-3000	s	m
v(-C-H)	3000-2800	s	s
v(-S-H)	2600-2550	s	w
v(C≡N)	2255-2220	m-s	s-0
v(C≡C)	2250-2100	vs	w-0
v(C=O)	1820-1680	s-w	vs
v(C=C)	1900-1500	vs-m	0-w
v(C=N)	1680-1610	s	m
v(N=N), subst. alif.	1580-1550	m	0
v(N=N), subst. arom.	1440-1410	m	0
v <sub>a</sub> ((C-)NO <sub>2</sub> )	1590-1530	m	s
v <sub>s</sub> ((C-)NO <sub>2</sub> )	1380-1340	vs	m
v <sub>a</sub> ((C-)SO <sub>2</sub> (-C))	1350-1310	w-0	s
v <sub>s</sub> ((C-)SO <sub>2</sub> (-C))	1160-1120	s	s
v((C-)S0(-C))	1270-1020	m	s
v(C=S)	1250-1000	s	w
δ(C-H <sub>2</sub> ), δ <sub>a</sub> (CH <sub>3</sub> )	1470-1400	m	m
δ(CH <sub>3</sub> )	1380	m-w	m-s
		s, se C=C	
v(CC), aromáticos	1600, 1580	s-m	m-s
	1500, 1450	m-w	m-s
	1000	s	0-w
v(CC), alicíclicos, alif.	1300-600	s-m	m-w
v <sub>a</sub> (C-O-C)	1150-1060	w	s
v <sub>s</sub> (C-O-C)	970-800	s-m	w-0
v <sub>a</sub> (Si-O-Si)	1110-1000	w-0	vs
v <sub>s</sub> (Si-O-Si)	550-450	vs	w-0
v(O-O)	900-845	s	0-w
v(S-S)	550-430	s	0-w
v(Se-Se)	330-290	s	0-w
v(C(arom.)-S)	1100-1000	s	sm
v(C(alif.)-S)	790-630	s	sm
v(C-Cl)	800-550	s	s
v(C-Br)	700-500	s	s
v(C-I)	660-480	s	s
δ(CC)			
C <sub>n</sub> n=3...12	400-250	s-m	w-0
n > 12	2495/n		
Vibrações de superfície em cristais moleculares	2000-20	vs	s-0



## 2. Cálculos Computacionais

O uso de supercomputadores tem sido de grande importância nos estudos de moléculas e sólidos, fornecendo informações complementares aos dados experimentais e assim, ajudando a entender as propriedades de substâncias. Neste capítulo iremos expor a fundamentação teórica do método usado neste trabalho para obter informações sobre uma substância usando cálculos computacionais.

### 2.1 A Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

A Teoria dos Funcionais da Densidade (DFT, Density Functional Theory) pode ser vista como uma reformulação da mecânica quântica baseada, não em funções de onda, mas no conceito de densidade eletrônica. Criada por Walter Kohn nos anos 60, a DFT é uma teoria revolucionária, já que alia uma extrema simplicidade a uma precisão notável, permitindo assim o desenvolvimento de uma nova forma de estudar o que nos rodeia. Com a ajuda de computadores a DFT permite estudar sistemas cada vez mais complexos, contribuindo para a compreensão e previsão das propriedades dos átomos, moléculas e sólidos. É também uma ferramenta fundamental em áreas tão diversas como a nanotecnologia, a biotecnologia, a invenção de novos materiais, etc. A contribuição do químico inglês Jonh Pople foi fundamental, ao incluir a DFT no seu programa de computador GAUSSIAN [Foresman e Frish 1996] - o programa de Química Quântica mais usado em todo o mundo [Marques e Botti 2006].

Uma função é uma regra que faz corresponder a um número outro número. Um funcional não é mais do que uma regra que faz corresponder a uma função um número. De uma certa forma, um funcional é uma função de uma função. Um exemplo simples é o funcional que nos dá a área  $A$  abaixo da curva  $f(x)$ :

$$A[f(x)] = \int_a^b f(x)dx. \quad (2.1)$$

Hohenberg e Kohn provaram que todas as grandezas físicas que podem ser medidas num sistema, são unicamente determinadas por  $\rho(\vec{r})$ , que é a densidade eletrônica do sistema. A dependência funcional é geralmente indicada com colchetes, isto é,  $O[\rho]$  significa que o observável  $O$  é um funcional de  $\rho(\vec{r})$ . Além disso o estado fundamental do sistema pode ser encontrado minimizando a energia total em função da densidade. Como a energia total é um observável, podemos escrevê-la em termos de  $\rho(\vec{r})$ , isto é,  $E[\rho]$ . Minimizando este funcional, obtemos o estado fundamental do sistema e a sua densidade. Por sua vez, a partir desta densidade podemos calcular qualquer outra propriedade [Marques e Botti 2006].

A DFT tornou-se bastante popular nos últimos anos, pois apresenta uma série de vantagens computacionais quando comparadas com outras técnicas com precisões similares. A vantagem de utilizar a densidade eletrônica é que as integrais de repulsão de Coulomb são feitas sobre a densidade eletrônica, que depende apenas de 3 coordenadas da posição. Além disso, a DFT considera um termo chamado correlação, escrevendo a energia de maneira mais completa que outras teorias, como a Hartree-Fock. Por exemplo [Paschoal 2007].

A DFT tem por base dois teoremas propostos por Hosenberg e Kohn em 1994 [Hohenberg e Kohn 1964].

**Teorema 1:** *O potencial externo  $v(\vec{r})$  sentido pelos elétrons é univocamente determinado pela densidade  $\rho(\vec{r})$*

Prova: Sejam dois potenciais externos  $v(\vec{r})$  e  $v'(\vec{r})$  que levam à mesma densidade no estado fundamental, e determinam os Hamiltonianos  $\vec{H}$  e  $\vec{H}'$  com estados fundamentais  $\Psi$  e  $\Psi'$ .

$$v(\vec{r}) \rightarrow \hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}$$

$$v'(\vec{r}) \rightarrow \hat{H}' = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}'$$

onde: T é a energia cinética dos elétrons, U é a energia de interação entre os elétrons e V é a energia de interação entre os elétrons e os núcleos.

Usando o princípio variacional:

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle < \langle \Psi'_0 | \hat{H} | \Psi'_0 \rangle = \langle \Psi'_0 | \hat{H}' | \Psi'_0 \rangle + \langle \Psi'_0 | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi'_0 \rangle \quad (2.2)$$

e

$$E'_0 = \langle \Psi'_0 | \hat{H}' | \Psi'_0 \rangle < \langle \Psi_0 | \hat{H}' | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \hat{H}' - \hat{H} | \Psi_0 \rangle \quad (2.3)$$

como  $\langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle = \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) dr^3$  A equação 2.2 fica:

$$E'_0 + \langle \Psi'_0 | \hat{V} - \hat{V}' | \Psi'_0 \rangle = E_0 + \int \rho(\vec{r}) [v(\vec{r}) - v'(\vec{r})] dr^3$$

Temos então:

$$E_0 < E'_0 + \int \rho(\vec{r}) [v(\vec{r}) - v'(\vec{r})] dr^3 \quad (2.4)$$

A equação 2.3 fica

$$E_0 + \langle \Psi_0 | \hat{V}' - \hat{V} | \Psi_0 \rangle = E'_0 + \int \rho(\vec{r}) [v'(\vec{r}) - v(\vec{r})] dr^3$$

Então:

$$E'_0 < E_0 + \int \rho(\vec{r}) [v'(\vec{r}) - v(\vec{r})] dr^3 \quad (2.5)$$

Somando as equações 2.4 e 2.5, temos:

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0 \rightarrow \textit{absurdo} \quad (2.6)$$

Então prova-se por absurdo que dois potenciais externos diferentes não podem levar à mesma densidade no estado fundamental.

Podemos representar a energia total do estado fundamental como sendo um funcional da densidade eletrônica:

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + V[\rho(\vec{r})], \quad (2.7)$$

onde:

$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + U[\rho(\vec{r})]$ , que é um termo independente do sistema, é denominado de funcional de Hohenberg-Kohn.

O termo  $U[\rho(\vec{r})]$  por sua vez pode ser escrito como:

$$U[\rho(\vec{r})] = U_H[\rho(\vec{r})] + E_{NC}[\rho(\vec{r})], \quad (2.8)$$

onde  $U_H[\rho(\vec{r})]$  é a energia de Hartree, que representa a parte coulombiana clássica das interações, enquanto que  $E_{NC}[\rho(\vec{r})]$  inclui efeitos não clássicos de troca e correlação.

**Teorema 2:** *O funcional da energia tem seu valor mínimo (estado fundamental) para a densidade exata  $\rho_0$  do estado fundamental.*

Prova: Para a densidade  $\rho_0$  e para um Hamiltoniano  $\hat{H}$ , temos respectivamente:  $\psi_0$  e  $\Psi_0$ . Já para uma densidade  $\rho \neq \rho_0$ , temos:  $\psi$  e  $\Psi$ . Assim:

$$E(\rho) = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \geq \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = E(\rho_0) = E_0 \quad (2.9)$$

Então:

$$E(\rho) \geq E_0 \quad (2.10)$$

Assim, o funcional de energia nunca apresentará um valor menor do que  $E_0$ , que é o valor correspondente à densidade do estado fundamental.

### 2.1.1 Método de Kohn-Sham

Decompondo o funcional de energia cinética de elétrons interagentes  $T(\rho)$  em uma parte  $T_s(\rho)$  (elétrons não interagentes) e outra  $T_c(\rho)$  (sobre correlação entre elétrons), temos:

$$T(\rho) = T_s(\rho) + T_c(\rho) \quad (2.11)$$

Escrevendo o termo  $T_s(\rho)$  em termos de orbitais, temos:

$$T_s(\rho) = -\frac{1}{2} \sum_i^N \int d^3 \vec{r} \varphi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \varphi_i(\vec{r}), \quad (2.12)$$

onde  $\varphi_i$  são funcionais de  $\rho(\vec{r})$ . Vamos escrever a energia total como:

$$E(\rho) = T_s[\varphi(\rho)] + U_H(\rho) + E_{xc}(\rho) + V(\rho) \quad (2.13)$$

onde o termo  $E_{xc}(\rho)$  é a energia de troca-correlação, e  $U_H(\rho)$  é a energia de Hartree.

A energia do estado fundamental é encontrada minimizando-se a equação 2.13 com relação a  $\rho$ , mas como  $T_s$  não é um funcional explícito de  $\rho$ , isso não pode ser feito diretamente.

Por meio do método de Kohn-Sham [kohn e Sham 1964], podemos resolver esse problema de forma indireta utilizando os multiplicadores de Lagrange; assim:

$$\partial E(\rho) - \mu \left( \int \rho(\vec{r}) d^3 r - N \right) = 0 \quad (2.14)$$

com  $N = \int \rho(\vec{r}) d^3 r$  sendo igual ao número total de elétrons

$$\frac{\partial T_s(\rho)}{\partial \rho} + \int \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' + \frac{\partial E_{xc}(\rho)}{\partial \rho} + v(\vec{r}) = \mu. \quad (2.15)$$

Para um sistema de elétrons não interagentes movendo-se sob um potencial externo efetivo  $v_{ef}(\vec{r})$ , onde  $\rho(\vec{r})$  é o mesmo do sistema real:

$$\frac{\partial T_s(\rho)}{\partial \rho} + v_{ef}(\vec{r}) = \mu \quad (2.16)$$

Então, o potencial efetivo será:

$$v_{ef}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' + v_{xc}(\vec{r}), \quad (2.17)$$

com  $v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{xc}(\rho)}{\partial \rho}$  sendo o potencial de troca-correlação.

Pela equação de Schrödinger:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ef}(\vec{r}) \right] \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i. \quad (2.18)$$

Encontramos:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N |\varphi_i|^2. \quad (2.19)$$

Por esse método, usamos uma densidade tentativa  $\rho(\vec{r})$ , e a substituímos na equação 2.17 para encontrarmos um valor para  $v_{ef}(\vec{r})$ . Substituindo esse valor em 2.18, encontramos  $\varphi_i$ , e por meio de 2.19 encontramos uma nova densidade  $\rho(r)$ . Repetimos esse processo até haver uma convergência  $|\rho(\vec{r}) - \rho'(\vec{r})| < \epsilon$ . Assim, podemos obter a solução convergida  $\rho_0$ , o que torna possível encontrar a energia total do estado fundamental por meio da equação 2.13.

### 2.1.2 Aproximações para o termo de troca-correlação

A forma exata para o termo de troca-correlação é desconhecida, sendo necessário o uso de formas aproximadas para tornar possível a aplicabilidade do cálculo de estado fundamental da DFT. Existem diversas aproximações para estes termos, que são divididos basicamente em: funcionais locais (TF, LDA e  $X_\alpha$ ), funcionais semi-locais (GEA, GGA) e funcionais não-locais (híbridos, funcionais orbitais como meta-GGA, EXX e SIC, e funcionais integrais dependentes como ADA) [Silva 2008].

#### 2.1.2.1 Aproximação da Densidade Local (LDA)

A Aproximação da Densidade Local (LDA, Local Density Approximation) é uma representação simplificada do potencial de troca-correlação com caráter local, que apresenta tratamento exato para a energia cinética. É válida para sistemas onde a densidade de carga varia lentamente em uma escala atômica. Assim, considera-se que cada região da molécula comporta-se como um gás uniforme de elétrons [Lima 2010].

A energia de troca-correlação total é obtida integrando a distribuição da energia local em todo o espaço:

$$E_{xc} = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc} \rho(\vec{r}) dr, \quad (2.20)$$

onde  $\epsilon_{xc}$  é a energia de troca-correlação por partícula do gás de elétrons de densidade  $\rho$  associ-

ada ao potencial LDA:

$$V_{xc}(\vec{r}) = \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] + \rho(\vec{r}) \frac{\partial \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (2.21)$$

Podemos decompor  $\varepsilon_{xc}$  em:

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho), \quad (2.22)$$

onde  $\varepsilon_x$  é um termo denominado de funcional de troca de Dirac, que representa a energia de troca de um elétron no gás de elétrons, seu valor é dado por:

$$\varepsilon_x[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left[ \frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (2.23)$$

Já o termo  $\varepsilon_c(\rho)$  é chamado de termo de correlação.

#### 2.1.2.2 Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)

Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA, Generalized Gradient Aproximação), é usada quando temos um sistema finito com densidade eletrônica não homogênea. Essa não homogeneidade pode ser medida através do gradiente. Essa aproximação procura corrigir o potencial LDA, de modo a fornecer erros menores para a energia de troca, já que descreve o sistema mais realísticamente.

Nessa aproximação, a energia de troca-correlação será dada pela seguinte expressão:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int f[\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})] d^3\vec{r}, \quad (2.24)$$

onde  $f$  é uma forma funcional que depende de  $\rho(\vec{r})$  e de  $\nabla \rho(\vec{r})$ . Entre as diversas formas para  $f$  podemos destacar as de Perdew-Burke-Erzenhof, Lee-Yang-Parr-Becke [Lee *et al.* 1993], Perdew-Wang [Perdew e Wang 1986], Perdew [Perdew 1986] e a de Becke [Becke 1988].

Neste trabalho usamos o funcional de troca híbrido (um funcional de troca e correlação que incorpora uma porção exata de troca da teoria Hartree-Fock com o de troca e correlação de outras fontes, tais como LDA ou empírica) de 3 parâmetros de Becke(B3), em conjunto com o

funcional de correlação LYP(Lee-Yang-Parr), que tem a forma:

$$E_{B3LYP}^{XC} = (1 - a)E_{LDA}^X + aE_{HF}^X + bE_{B88}^X + (1 - C)E_{VW3}^C + cE_{LYP}^C, \quad (2.25)$$

onde  $a$ ,  $b$  e  $c$  são parâmetros empíricos propostos por Becke para o método B3PW91.

O funcional híbrido de troca e correlação é, normalmente, uma combinação linear do funcional de troca-correlação com funcionais de correlação. Os parâmetros relacionados à quantidade de cada funcional podem ser arbitrariamente atribuídos e normalmente é bem ajustado para reproduzir alguns conjuntos de observáveis (comprimentos de ligação, *gaps* de bandas, etc.) [Junior 2008].

### 2.1.3 Funções de Base

As funções de base são combinações de  $L$  funções matemáticas que são utilizadas para representar os orbitais atômicos.

Devemos fazer uma escolha adequada do conjunto de funções de base que irá descrever o sistema em estudo. Existem diversos métodos que empregam o uso de funções de base. Aqueles que apresentam melhor desempenho do ponto de vista computacional são os que usam funções localizadas para construção dos orbitais atômicos.

A escolha das bases e funcionais corretas é necessária para obtermos melhores resultados. Na maioria dos cálculos envolvendo moléculas orgânicas onde se fazem presentes ligações químicas C-C ou ligações químicas C-N, o funcional de Becke de troca e correlação (não local, híbrido, de três parâmetros) é usado juntamente com a fórmula de correlação de Lee-Yang-Parr [Lee 1993]. Esse funcional é conhecido como B3LYP (Becke, três parâmetros, Lee-Yang-Parr). A base 6-31G(d,p) é geralmente usada nesses casos [Vessecchi *et al.* 2008].

Na base 6-31G(d,p), tem-se que os orbitais internos são descritos por uma gaussiana contraída de seis primitivas, e as camadas de valência são descritas por duas contrações, uma com três primitivas e outra com uma. Os termos entre parênteses significam que foram adicionadas funções de polarização, para garantir maior flexibilidade de forma à função de onda, incluindo orbitais  $d$  para átomos que não o hidrogênio, e  $p$  para os hidrogênios [Junior 2008].



## 2.2 Otimização de Estruturas

Uma superfície de energia potencial (PES, *Potential Energy Surface*) é uma relação matemática que relaciona estrutura molecular com a energia resultante. Para uma molécula diatômica, isto é, um gráfico bi-dimensional com a separação internuclear sobre o eixo  $x$  (o único caminho que a estrutura de cada molécula pode variar), e a energia em relação a distância de ligação sobre o eixo  $y$ , produzindo uma curva. Para sistemas maiores, a superfície terá muitas dimensões, tanto quanto os graus de liberdade da molécula em questão. A figura 2.1 ilustra uma superfície de energia potencial, considerando somente dois graus de liberdade dentro da molécula e o gráfico da energia acima do plano definido por eles, criando literalmente uma superfície. Cada ponto corresponde aos valores específicos das duas estruturas variáveis, representando, assim, uma estrutura molecular específica, com cada ponto da superfície correspondendo à energia da estrutura.

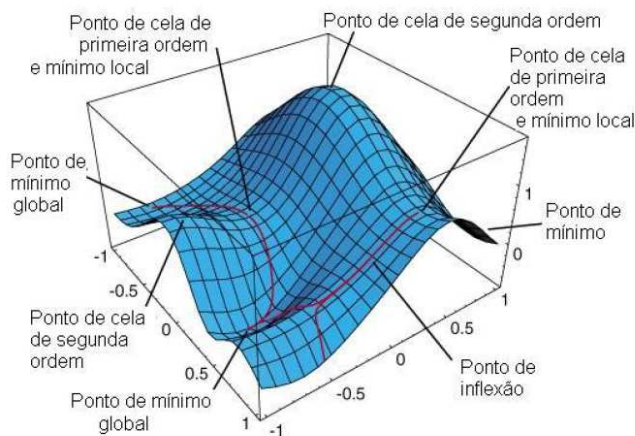


Figura 2.1: Superfície de energia potencial [Paschoal 2007]

Podemos observar na figura 2.1 mínimos (fundo de um vale na superfície). Sobre essa superfície potencial, diz-se que estes pontos de mínimos correspondem a uma leve mudança de estrutura, levando para uma alta energia. Um mínimo pode ser um mínimo local, significando

que esse é o menor ponto em alguma região limitada da superfície potencial, ou um mínimo global, o menor ponto de energia em qualquer lugar sobre a superfície potencial. Mínimos ocorrem em estruturas de equilíbrio para o sistema, com diferentes mínimos correspondendo à diferentes conformações ou isômeros estruturais no caso de moléculas simples, ou ainda reação e produto no caso de sistemas de moléculas com multicomponentes. No caso de ponto de sela, há direções para as quais temos um máximo e outras para as quais temos um mínimo. Picos e cumes correspondem a máximos sobre a superfície de energia potencial, um pico é um máximo em todas as direções [Foresman e Frish 1996].

A otimização de geometria geralmente é feita para localizar mínimos sobre a superfície de energia potencial, também chamadas de minimizações, predizendo assim estruturas de equilíbrio do sistema molecular. Otimizações também podem localizar transições de fase de estruturas. Tanto nos mínimos quanto nos pontos de sela, a primeira derivada da energia, conhecido como gradiente, é zero. Já que o gradiente da energia é o negativo das forças, as forças são também zero em cada um desses pontos. Um ponto sobre a superfície de energia potencial onde as forças são zero é chamado de ponto estacionário. Todas as otimizações bem sucedidas localizam pontos estacionários, embora nem sempre o que se pretendia.

A otimização de geometria inicia-se com uma geometria molecular inicial, especificada em um arquivo de entrada e em algum ponto da PES que possivelmente não é um mínimo. O processo de otimização calcula, então, a energia e seu gradiente naquele ponto, e a partir desses cálculos determina quão distante esse ponto está de um ponto de mínimo e qual a direção a ser seguida no próximo passo. O gradiente indica a direção ao longo da superfície na qual a energia decresce mais rapidamente e também a curvatura da PES naquele ponto. A maioria dos algoritmos de otimização também estimam o valor da segunda derivada da energia com respeito às coordenadas moleculares, construindo a matriz das constantes de força ou matriz Hessiana. Essas constantes de força especificam a curvatura da superfície nesse ponto, fornecendo informação adicional útil para a determinação do passo seguinte.

Uma otimização está completa quando ela converge: essencialmente quando as forças são zero, o próximo passo é muito pequeno, abaixo de alguns valores pré-definidos pelo algoritmo, e algumas outras condições são satisfeitas.

Os critérios de convergência adotados pelo pacote de software Gaussian 03, utilizado neste trabalho, são os seguintes [Foresman e Frish 1996]:

- As forças devem ser praticamente nulas, especificamente, a maior componente da força deve ser menor que 0,00045 u.a.;
- O desvio quadrado médio das forças também deve ser muito próximo de zero, abaixo da tolerância de 0,0003 u.a.;
- O deslocamento calculado para o próximo passo deve ser menor que 0,0018 u.a.;
- O desvio quadrado médio do deslocamento do próximo passo deve ser menor que o valor de corte definido, 0,0012 u.a..

A presença desses quatro critérios de convergência impede uma identificação prematura do mínimo.

### 2.3 Cálculos de Frequências

Consideremos uma molécula diatômica com átomos fictícios  $A_1$  e  $A_2$ , e a ligação química que mantém esses átomos ligados. A ligação química está sobre o eixo  $x$ , logo, o estiramento associado à vibração dessa molécula diatômica é  $s = x_2 - x_1$ . A expansão de Taylor da energia em função do estiramento  $s$  na posição de equilíbrio  $s_0$  é dada por:

$$E = E_0 = (s - s_0) \left[ \frac{dE}{ds} \right]_{s=s_0} + \frac{1}{2}(s - s_0)^2 \left[ \frac{d^2E}{ds^2} \right]_{s=s_0} + \dots \quad (2.26)$$

A derivada primeira na equação 2.26 é zero já que a expansão de Taylor é em torno de um ponto de mínima energia. Para pequenos deslocamentos, negligenciamos termos de ordem maior que dois. Essa aproximação é chamada de aproximação harmônica. A expressão reduzida da energia em função do comprimento do estiramento da ligação química entre os átomos  $A_1$  e  $A_2$  é:

$$E = E_0 + \frac{\alpha}{2}(s - s_0)^2, \quad (2.27)$$

onde  $\alpha = \left[ \frac{d^2E}{ds^2} \right]_{s=s_0}$

A equação de movimento do estiramento é:

$$\frac{d^2s(t)}{dt^2} = \alpha \left( \frac{m_2 + m_1}{m_2 m_1} \right)_{s=s_0} \quad (2.28)$$

onde  $m_1$  e  $m_2$  são as massas dos átomos  $A_1$  e  $A_2$ , respectivamente. A solução da equação 2.28 é conhecida  $s = s_0 + a \cos \omega t$ , onde  $a$  é uma constante arbitrária e  $\omega = \sqrt{\alpha \left( \frac{m_2 + m_1}{m_2 m_1} \right)}$ . A frequência de vibração é dada por:

$$v = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\alpha \left( \frac{m_2 + m_1}{m_2 m_1} \right)} \quad (2.29)$$

Para calcular a frequência de vibração da molécula diatômica usando DFT duas informações são necessárias: o comprimento da ligação química que minimiza a energia da molécula e a segunda derivada da energia. Em cálculos DFT não dispomos de uma expressão analítica para a segunda derivada da energia, mas podemos aproximar a derivada segunda usando a seguinte expressão:

$$\left( \frac{d^2E}{ds^2} \right)_{s_0} \cong \frac{(s_0 + \delta_s) - 2E(s_0) + E(s_0 - \delta_s)}{(\delta_{s_0})^2} \quad (2.30)$$

Além da aproximação dada ao cálculo da frequência na teoria DFT, a equação de Schrödinger não tem solução exata nesse método. Dessa forma, os valores das frequências observados não são iguais aos valores calculados usando o método DFT, mas suficientemente próximos para uma boa descrição dos modos de vibração.

Uma solução mais geral para o cálculo das frequências de uma molécula pode ser obtida se considerarmos uma molécula com  $N$  átomos, com  $3N$  coordenadas cartesianas associadas aos  $N$  átomos escritas em um vetor,  $q = q_1, \dots, q_{3N}$ . Se o vetor de coordenadas cartesianas no qual a molécula se encontra em um mínimo local de energia é  $q_0$ , podemos definir uma nova coordenada como sendo  $x = q - q_0$ . A expansão da série de Taylor em torno da posição de mínimo de energia para uma molécula de  $N$  átomos é:

$$E = E_0 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} \left[ \frac{\partial^2 E}{\partial x_i \partial x_j} \right]_{x=0} x_i x_j \quad (2.31)$$

As derivadas parciais da equação 2.31 podem ser substituídas por uma matriz com  $3N$

linhas e  $3N$  colunas conhecida como matriz Hessiana, cujos elementos são:

$$H_{ij} = \left[ \frac{\partial^2 E}{\partial x_i \partial x_j} \right]_{x=0} \quad (2.32)$$

Se considerarmos as forças agindo sobre o sistema de  $N$  átomos, temos:

$$\frac{d^2 x}{dt^2} = Ax, \quad (2.33)$$

onde  $A$  é uma matriz de  $3N$  linhas e  $3N$  colunas cujos elementos são  $A_{ij} = \frac{h_{ij}}{m_i}$ . A solução da equação 2.33 é dada como uma combinação dos modos normais de vibração

$$x(t) = \sum_{i=0}^{3N} [a_i \cos(\omega t) + b_i \sin(\omega t)] e_i, \quad (2.34)$$

onde  $a_i$  e  $b_i$  são constantes. Os modos normais de vibração podem ser vistos como uma descrição completa dos átomos de uma molécula.

Para calcular os modos normais de vibração usando o método DFT, a matriz Hessiana deve ser calculada usando a seguinte aproximação:

$$H_{ij} = \left[ \frac{\partial^2 E}{\partial x_i \partial x_j} \right]_{x=0} = \frac{E(\delta x_i, \delta x_j) - 2E_0 + E(-\delta x_i, -\delta x_j)}{\delta x_i \delta x_j}, \quad (2.35)$$

onde  $E(\delta x_i, \delta x_j)$  é a energia quando somente as coordenadas  $x_i$  e  $x_j$  não são nulas. A partir dos elementos da matriz Hessiana, a matriz  $A$  pode ser calculada e por consequência os autovalores  $\nu_i = \frac{\sqrt{\lambda_i}}{2\pi}$ , e os autovetores que por sua vez definem o movimento da molécula para as  $3N - 6$  frequências.

#### 2.4 Cálculo de Fator de Escala

Para uma maior aproximação com os resultados experimentais, podemos determinar para cada molécula em estudo um fator de escala  $\lambda$  (fator de ajuste). Para isso minimizamos os erros residuais entre as frequências experimentais e as frequências harmônicas calculadas para um procedimento de mínimos quadrados [Wong 1996],

$$\Delta = \sum_i^N (\lambda \omega_i^{th} - \omega_i^{exp})^2, \quad (2.36)$$

o fator de escala é dado por:

$$\lambda = \frac{\sum_i^N \omega_i^{th} \omega_i^{exp}}{\sum_i^N (\omega_i^{th})^2} \quad (2.37)$$

onde  $\omega_i^{th}$  são as i-ésimas frequências calculadas (teóricas),  $\omega_i^{exp}$  são as i-ésimas frequências experimentais fundamentais ( $cm^{-1}$ ), e  $N$  é a soma de todos os modos vibracionais (3N-6 ou 3N-5) para as moléculas consideradas.

Após calcular o fator de escala e obtermos as frequências escaladas  $\lambda \omega_i^{th}$ , podemos determinar também o erro médio quadrático ou erro global ( $rms_{tot}$ ) que é dado por:

$$rms_{tot} = \sqrt{\frac{\sum_i^N \lambda \omega_i^{th} - \omega_i^{exp}}{N}}, \quad (2.38)$$

buscando encontrar o erro mínimo para um melhor ajuste entre as frequências teóricas e experimentais.

## 2.5 Cálculo da Distribuição de Energia Potencial-PED

A Distribuição de Energia Potencial (PED, Potential Energy Distribution) é uma ferramenta usada para analisar as coordenadas normais de um sistema molecular, estando relacionada com as constantes de força e a geometria da molécula. O PED está diretamente relacionado com um sistema de coordenadas denominado coordenadas internas que representam os graus de liberdade da molécula em estudo. Além de fornecer os tipos de vibrações presentes em cada modo vibracional o PED nos fornece a taxa de contribuição dos mesmos.

É possível relacionar através de uma transformação de coordenadas, coordenadas cartesianas e coordenadas internas, que é dada pela expressão:

$$S_t = \sum_{i=1}^{3N} B_{ti} q_i \quad t = 1, 2, 3, \dots, 3N - 6 \quad (2.39)$$

e de forma simplificada

$$S = BX. \quad (2.40)$$

As coordenadas internas são, portanto, combinações das coordenadas cartesianas, onde  $B_{ti}$  são constantes que dependem da geometria da molécula. A matriz  $B$  é a matriz de transformação do sistema de coordenadas cartesianas para o sistema de coordenadas internas [Wilson *et al.* 1955].

A energia cinética e a energia potencial em coordenadas internas são dadas pelas seguintes equações

$$2T = \dot{S}G^{-1}\dot{S} \quad (2.41)$$

e

$$2V = S'FS, \quad (2.42)$$

onde  $S$  e  $S'$  são as coordenadas internas e sua derivada temporal, respectivamente. A matriz  $G^{-1}$  depende da geometria e massa atômica. A matriz  $G$  é definida como:

$$G_{tt'} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{m_i} B_{ti} B_{t'i} \quad t, t' = 1, 2, 3, \dots, 3N - 6 \quad (2.43)$$

ou na forma matricial

$$G = BM^{-1}B', \quad (2.44)$$

onde  $M$  é um vetor coluna de  $3N$  elementos representando as massas dos átomos da molécula em estudo.

As coordenadas internas são definidas em função das coordenadas normais através da seguinte transformação de coordenadas:

$$S = LQ \quad (2.45)$$

onde  $S$  são as coordenadas internas,  $Q$  são as coordenadas normais e  $L$  é a matriz de transformação das coordenadas normais em coordenadas internas. Para cada coordenada normal  $Q_j$  todos os átomos de uma molécula vibram com a mesma frequência e passam simultaneamente pela posição de equilíbrio. Cada modo normal de vibração é caracterizado por uma única coordenada normal e autovetor  $L_j$  que determina a direção de vibração de cada átomo para o dado modo normal. A principal vantagem do uso das coordenadas normais é que a equação secular na forma matricial é diagonalizada e cada linha representa uma vibração independente [Wilson *et al.* 1955].

Assim como as coordenadas internas, as coordenadas normais são linearmente independentes e formam uma base completa. Logo, a energia cinética e a energia potencial podem ser escritas no sistema de coordenadas normais como:

$$2T = \dot{Q}E\dot{Q}, \quad (2.46)$$

e

$$2V = Q'\Lambda Q, \quad (2.47)$$

onde  $E$  é a matriz identidade,  $\Lambda$  é uma matriz cujos elementos diagonais são soluções  $\lambda_j$  da equação secular, e  $\dot{Q}$  é a derivada temporal das coordenadas normais  $Q$ .

Substituindo a equação 2.45 nas equações 2.41 e 2.42, obtemos:

$$2T = \dot{Q}'(L'G^{-1}L)\dot{Q}, \quad (2.48)$$

e

$$2V = Q'(L'FL)Q, \quad (2.49)$$

comparando com as equações 2.48 e 2.49 vemos que:

$$L'G^{-1}L = E \quad (2.50)$$

e

$$L'FL = \Lambda \quad (2.51)$$



que combinadas dão origem à equação secular

$$GLF = L\Lambda, \quad (2.52)$$

onde o Hamiltoniano do sistema é dado por  $H = GF$ .

$$|GF - E\lambda| = 0 \quad (2.53)$$

As soluções da equação 2.53 são autovalores  $\lambda_i$  que estão diretamente relacionados com as frequências de vibração e os autovetores  $L$  representando a direção dos deslocamentos dos átomos para os  $3N - 6$  modos normais de vibração, o que nos permite relacionar a energia potencial de cada vibração com os elementos da matriz  $L$ , sendo seus elementos relacionados à distribuição de energia potencial.

Para desenvolver a relação dos elementos da matriz  $L$  com o PED, inicialmente escrevemos no sistema de coordenadas internas como

$$2V = S'FS \quad (2.54)$$

onde  $F$  é a matriz das constantes de força no sistema de coordenadas internas. Substituindo na equação 2.54,  $S = LQ$  e  $S' = Q'L'$ , obteremos:

$$2V = Q'L'FLQ \quad (2.55)$$

que podemos reescrever como:

$$2V_k = Q_k^2 \sum_{i,j} F_{ij} L_{ik} L_{jk}; \quad (2.56)$$

para um dado modo normal de vibração a energia potencial também pode ser escrita como:

$$2V = \sum_i \lambda_i Q_i^2 \quad (2.57)$$

Comparando as equações 2.56 e 2.57 obtemos a seguinte relação:

$$\lambda_i = \sum_{i,j}^N F_{ij} L_{ik} L_{jk}, \quad (2.58)$$

onde  $F_{ij} L_{ik} L_{jk}$  é a energia potencial devido a uma coordenada interna, logo, podemos dizer que a contribuição para o PED de uma coordenada interna é:

$$PED = \left( \frac{F_{ij} L_{ik} L_{jk}}{\sum_{i,j} F_{ij} L_{ik} L_{jk}} \right). \quad (2.59)$$

Multiplicando a expressão 2.59 por 100, temos o taxa de contribuição de cada coordenada para o modo normal de vibração. Isto nos possibilita afirmar que tipo de movimento predomina em cada modo.

### 3. Procedimentos Experimental e Computacional

Neste capítulo iremos apresentar informações acerca das substâncias em estudo, bem como dos equipamentos e métodos utilizados para a obtenção de dados, relatados nesta dissertação.

#### 3.1 As amostras

##### 3.1.1 A Xantoxilina

A Xantoxilina ( $C_{10}H_{12}O_4$ ) nomeada 2-hidroxi-4,6-dimetoxiacetofenona [Abdon *et al.* 2002] ilustrada na figura 3.1, foi isolada do *Croton nepetaefolius*, pelo grupo de pesquisa do professor Dr. Hélcio Silva dos Santos do Departamento de Química da Universidade Estadual Vale do Acaraú, UEVA, situada na cidade Sobral-CE.

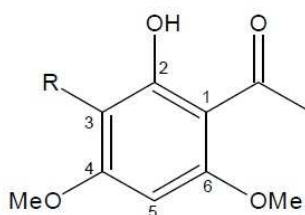


Figura 3.1: Xantoxilina ( $C_{10}H_{12}O_4$ ) 2-hidroxi-4,6-dimetoxiacetofenona

O *Croton nepetaefolius* (Figura 3.2) é uma planta endêmica do Nordeste brasileiro conhecida popularmente como “marmeleiro sabiá”, “marmeleiro cravo” ou “marmeleiro de cheiro”. Alcança porte de pequena árvore com 3 a 4 metros de altura, com ramos lenho-

sos e muito ramificados. As folhas possuem limbo triangular, palmatinérvio, oval, agudo, de base cordato-subtruncado ou levemente cordado, provida de glândulas estipitadas, e de margens duplamente serradas. Na parte superior é viloso-pubescentes, tornando-se depois hirtopubescente, na parte inferior, apresenta pelos estrelados hirtopubescentes acinzentados.



Figura 3.2: *Croton nepetaefolius*

O material vegetal (caule) do *Croton nepetaefolius* foi coletado no município de Caucaia, Ceará, em maio de 2004. A identificação botânica foi realizada pelo professor Dr. Edson de Paula Nunes, da Universidade Federal do Ceará. A exsicata (parte da planta que contém flores ou frutos, usada pelo botânico na identificação da mesma) da espécie encontra-se depositada no Herbáreo Prisco Bezerra, UFC, sob o número 33.582 [Teixeira *et al.* 2012].

O isolamento desta substância se deu por cromatografia de adsorção em colunas, e

sua fórmula estrutural foi determinada através de análises de dados espectroscópicos como: espectroscopia de absorção na região IR, espectro de massas e dos espectros de ressonância magnética nuclear.

### 3.1.2 O diterpeno C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>

O diterpeno (C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>) nomeado rel-(1*S*,4*aS*,7*S*,8*aS*)-7-(1-vinil)tetracaedro-1,4*a*- dimetilfenantreno -7,8*a*-carbonolactona-1-ácido carbonílico, foi também isolado pelo grupo de pesquisa do professor Dr. Hélcio Silva dos Santos, Departamento de Química da Universidade Estadual Vale do Acaraú, UEVA, de um arbusto do gênero *Croton* (*Euphorbiaceae*), comum na região Nordeste do Brasil, do *Croton argyrophyloides* Muell Arg., popularmente conhecido como “marmeleiro prateado”, isto porque a parte inferior de suas folhas tem uma coloração prateada (Figura 3.3).



Figura 3.3: *Croton argyrophyloides*

As folhas, caules e raízes do *C. argyrophyloides* foram coletados no município de Crato, estado do Ceará, Brasil, em janeiro de 2005. As plantas foram identificadas pelo professor Dr. Edson de Paula Nunes (Departamento de Biologia, Universidade Federal do Ceará, Brasil). Uma exsicata da espécie estudada encontra-se depositada no Herbário Prisco Bezerra da Universidade Federal do Ceará, sob o número 27600.

*Croton argyrophyloides* é um arbusto de ramos delgados, cilíndricos, cinerescentes, escabros, sendo, porém, os mais novos compresso na parte superior. As folhas apresentam limbo de 4 a 9 cm de comprimento, pininérveo, linear-lanceolado, de base obtusa, não glandulífera, apresentando a parte superior verde fusca, opaca, revestida de pelos estrelados brevíssimos e a inferior com indumento lepidoto, rufo-argênteo, compacto, tenuemente escurecido pela presença de pontos rufo-ferrugíneos esparsos. Pecíolo de 5 a 10 mm, aproximadamente (cerca de 6 a 10 vezes mais breve do que o limbo).

Estudos fitoquímicos realizados em espécies de *Crotontêm* revelado a existência de metabólitos pertencentes à classe dos alcalóides, flavonóides, terpenóides e taninos. Dentre estas classes de metabólitos podemos destacar o isolamento de diterpenos com os mais variados esqueletos.

O diterpeno  $C_{20}H_{28}O_4$  foi isolado sob a forma de um sólido branco amorfo solúvel em clorofórmio com ponto de fusão de 215,6-218,6°C, utilizando-se da técnica de cromatografia de adsorção em colunas. Sua fórmula estrutural foi determinada com base em dados espectroscópicos, como: espectro de absorção na região do infravermelho; espectro de massas, e análise dos espectros de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) [Santos *et al.* 2009].

### 3.2 Descrição dos equipamentos utilizados nas medidas FT-IR e FT-Raman

As medidas de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) foram realizadas no Departamento de Física da UFC, através de um espectrômetro Bruker, modelo Vertex 70, como demonstra a figura 3.4. A região espectral analisada foi de 400 até 4000  $cm^{-1}$ . As amostras foram diluídas em KBr na razão média de 1:100 e prensadas em forma de pastilhas. A técnica de transmitância foi utilizada nas medidas.

Nas medidas de espalhamento Raman por transformada de Fourier (FT-Raman) utilizou-



se também um equipamento da Bruker Optics, o Vertex70, com módulo Ram II. A amostra foi preparada fazendo uma ligeira compactação do pó num compartimento próprio. Este compartimento é colocado sob a luz de um laser emitindo no infravermelho e o sinal espalhado é recolhido para um detector de germânio.

Os dados das medidas são visualizados através do programa OPUS, o qual consiste em um conjunto de programas que cobre vários tipos de aplicações. A figura 3.5 mostra o lugar onde a amostra é colocada para a realização das medidas de espalhamento Raman.



Figura 3.4: Espectrômetro Raman por transformada de Fourier utilizado nos experimentos dessa dissertação.

### 3.3 Descrição dos equipamentos utilizados nas medidas Raman a baixas temperaturas

Utilizamos um sistema de micro-Raman usando a geometria de retro-espalhamento com um laser de argônio da marca Coherent modelo 70c emitindo na linha 514,5 nm. O laser passa por espelhos, prismas, lentes, polarizadores, rodadores de polarização e diafragmas, até chegar ao espectrômetro triplo da Jobin-Yvon modelo T64000, apresentado na figura 3.6. A figura 3.7 ilustra o local onde a amostra é colocada. Além do laser e do espectrômetro, outros



Figura 3.5: Compartimento onde a amostra é colocada para medidas FT-Raman

equipamentos que faziam parte do sistema de espectroscopia Raman consistiam num detetor CCD (*Charge-Coupled Device*), resfriado a nitrogênio líquido; uma câmara de vídeo acoplada a um monitor e um microscópio da marca Olympus.

O resfriamento da amostra foi feito por um sistema de ciclo fechado a hélio onde o gás é bombeado à ponta do dedo frio, de modo a obter temperaturas de até 10 K; para aquecer o sistema e controlar a temperatura foram utilizados uma resistência elétrica que é colocada na ponta do dedo frio próximo à amostra e um controlador de temperatura.

### 3.4 Método Computacional

Vários códigos para computação molecular de energia, estrutura e frequências vibracionais são disponíveis, tais como: o HyperChem, Spartan, Gamess, Materials Studio, e Quantum Espresso, os dois últimos capazes de realizar cálculos DFT de frequências vibracionais no cristal. Nossas investigações foram realizadas no código Gaussian, que não calcula frequências vibracionais no cristal, mas permite realizar o cálculo para uma molécula. Por esta razão nossos cálculos DFT foram estabelecidos para uma única molécula da célula unitária do cristal. Sendo então, restrito para modos óticos do cristal, cego para números de onda de baixa frequência, vibrações de rede.





Figura 3.6: Espectrômetro Raman T64000 (fabricante Horiba Jobin Yvon).

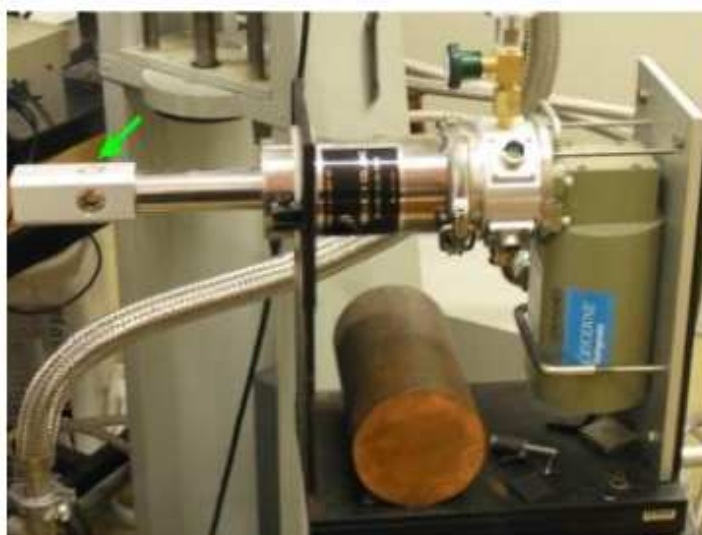


Figura 3.7: Criostato, a seta verde indica onde a amostra é colocada.

A identificação dos modos normais de vibração para o diterpeno  $C_{20}H_{28}O_4$  e da xantoxilina  $C_{10}H_{12}O_4$  foram feitas através cálculos DFT, usando a Teoria do Funcional da Densidade, também conhecido como cálculos de primeiros princípios, já que esses são feitos com o mínimo de dados experimentais. Neste método resolve-se as equações da mecânica quântica que governam o sistema. As únicas informações necessárias para se efetuar os cálculos são os números atômicos e as posições dos átomos dentro do sistema.

Os cálculos computacionais baseados na DFT, para as duas substâncias, foram realizados com o pacote Gaussian 98 [Frisch *et al.* 2001]. O funcional B3LYP foi usado em conjunto com a série de base 6-31 G(d,p). Os cálculos foram determinados para uma molécula isolada das substâncias em estudo, por isso, algumas diferenças foram perceptíveis, como: quantidade de modos normais de vibração, largura das bandas, entre outras. Mas como as interações entre as moléculas na rede cristalina não são consideradas fortes, a aproximação é considerada boa. Fizemos o uso de um fator de escala, conforme o método descrito no capítulo 2, para aproximar ainda mais os resultados teóricos do experimental.

Alguns softwares permitem que se desenhe a molécula. Os dados necessários para a realização dos cálculos teóricos também podem ser obtidos de bancos de dados, onde estão disponíveis um vasto número de compostos orgânicos e inorgânicos. Nossa estrutura inicial das substâncias em estudo foram desenhadas no programa chemsketh que pode ser facilmente baixado da internet.

Partindo de uma estrutura inicial, é preciso antes de calcular as frequências dos modos vibracionais, otimizar a estrutura da molécula em estudo, ou seja, deixá-la numa conformação que represente o mínimo de energia, estado fundamental. Isso tornará o cálculo mais preciso, visto que estruturas otimizadas têm menos elétrons livres, assim, o cálculo para descrever o sistema, torna-se mais rápido e preciso.

A estrutura otimizada foi submetida ao cálculo computacional, gerando um arquivo de saída contendo informações sobre as frequências vibracionais, na aproximação harmônica, e os descolamentos atômicos para cada modo. Para as estruturas otimizadas das moléculas nenhuma frequência imaginária foi obtida, mostrando que o mínimo verdadeiro da superfície de energia potencial tinha sido bem encontrado. O programa gaussian calcula todos os 3N-6 (molécula não

linear) ou  $3N-5$  (molécula linear) modos normais de vibração de uma molécula e sua interface permite visualizar cada modo normal de vibração, sendo possível ver em uma animação, os movimentos característicos, tipos de vibrações daquele modo.

Para classificar com precisão os modos normais de vibração do diperteno  $C_{20}H_{28}O_4$ , usamos o programa GAR2PED [Martin e Alsenoy 1995], o qual faz uma análise das coordenadas normais do sistema, indicando o percentual de contribuição de cada tipo de vibração para o modo vibracional.

## 4. Resultados

Neste capítulo apresentamos os resultados relativos às propriedades vibracionais do diterpeno  $C_{20}H_{28}O_4$  e da xantoxilina  $C_{10}H_{12}O_4$ , bem como a identificação dos modos vibracionais dos dois materiais através de cálculos de primeiros princípios.

### 4.1 Espectros vibracionais e cálculos do diterpeno $C_{20}H_{28}O_4$ a temperatura ambiente

Nesta sessão faremos uma identificação dos modos normais de vibração do diterpeno  $C_{20}H_{28}O_4$ , cuja molécula está representada na figura 4.1. Tal informação auxilia no entendimento do significado do alargamento, deslocamento, separação ou sobreposição de determinadas bandas, visto que a partir da identificação, pode-se saber que unidades ou partes da molécula estão contribuindo para a forma do espectro.

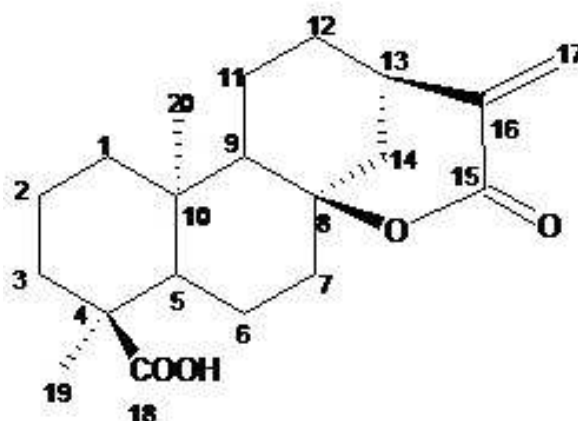


Figura 4.1: Representação da estrutura molecular do diterpeno  $C_{20}H_{28}O_4$

A molécula do diterpeno tem 52 átomos e, portanto, 150 modos normais de vibração. A tabela 4.1 contém as informações das posições e dos números atômicos necessários para a realização dos cálculos de frequência.

A estrutura inicial foi otimizada, fornecendo os valores dos parâmetros otimizados para o diterpeno, conforme tabelas 4.2, 4.3 e 4.4.

#### 4.2 Espectros FT-Raman e FR-IR do diterpeno C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub> à temperatura ambiente

Foram realizadas medidas FT-Raman na região de 0 a 3500 cm<sup>-1</sup> e FT-IR no intervalo de 350 a 3450 cm<sup>-1</sup>. Como esperado, alguns modos observados no Raman não foram observados no infravermelho e vice-versa.

As figuras 4.2 e 4.3 apresentam os espectros Raman e infravermelho por transformada de Fourier, respectivamente. De início, observamos que em alguns intervalos dos espectros FT-Raman e FT-IR, em torno de 1750 à 2750 cm<sup>-1</sup>, não existe nenhuma banda. O que será discutido posteriormente.

Para indicar os tipos de vibrações, utilizaremos nesta dissertação os seguintes símbolos: *r*=rocking; *τ*=twisting; *sc*=scissoring; *wag*=wagging; *δ*=deformação; *δ<sub>ip</sub>*=deformação no plano; *δ<sub>oop</sub>*=deformação fora do plano; *v*=estiramento; *v<sub>s</sub>*=estiramento simétrico; *v<sub>as</sub>*=estiramento antissimétrico.

Após realizarmos os cálculos de frequência, fizemos o cálculo da distribuição de energia potencial, onde consideramos apenas valores com contribuições superiores a 10%.

A tabela 4.5 apresenta uma descrição detalhada da classificação das frequências vibracionais para a molécula do diterpeno C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>. A primeira, segunda, terceira e quarta colunas apresentam os números de onda calculados (*ω<sub>calc</sub>*), os números de ondas escalados (*ω<sub>esc</sub>*), os números de onda obtidos experimentalmente por FT-Raman, e os números de onda experimental obtidos via FT-IR, respectivamente. A última coluna apresenta a classificação dos modos normais de vibração com o respectivo valor do PED ao lado, entre parênteses. A tabela 4.5 trata de uma identificação aproximada dos modos vibracionais da molécula no cristal, visto que os cálculos foram feitos em uma molécula isolada. Entretanto, como a interação entre as moléculas na célula unitária não é muito forte, a aproximação pode ser considerada boa. Para

Tabela 4.1: Valores x,y e z (*Angstroms*) descrevendo as coordenadas atômicas da molécula do diterpeno C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>

	X	Y	Z
C(1)	0.750772	1.029813	-0.093348
C(2)	1.518022	-0.336198	-0.204760
C(3)	1.328969	2.039915	-1.102670
C(4)	3.075328	-0.143122	-0.003668
C(5)	2.831915	2.262830	-0.925521
C(6)	3.592253	-0.937820	-0.976388
C(7)	-1.420523	-0.353665	0.564828
C(8)	-0.372154	-0.983921	1.492517
C(9)	-0.776382	0.739333	-4.431751
C(10)	0.988679	-1.322570	0.865908
C(11)	-3.627716	0.807809	0.532499
C(12)	-2.491835	0.333387	1.442074
C(13)	-3.081690	1.786177	-0.524802
C(14)	-1.587794	2.062998	-0.323761
C(15)	3.758976	-1.460937	-0.289368
C(16)	3.400734	0.293676	1.444083
C(17)	0.904992	1.654739	1.333724
C(18)	-4.229621	-0.387645	-0.155798
C(19)	-3.324986	-1.469780	-0.561157
O(1)	-2.001922	-1.394787	-0.229746
O(2)	-3.748996	-2.424790	-1.171448
C(20)	-5.545598	-0.475186	-0.390280
O(3)	3.092948	-2.450942	-0.489778
O(4)	5.114274	-1.533670	-0.352804
H(1)	1.339086	-0.751484	-1.223856
H(2)	1.154101	1.645751	-2.128852
H(3)	0.810024	3.015939	-0.985950
H(4)	3.194824	2.909075	-1.755514
H(5)	3.033155	2.776805	0.038483
H(6)	4.661770	1.135006	-0.736788
H(7)	3.516393	0.537400	-2.010196
H(8)	-0.266293	-0.358824	2.398071
H(9)	-0.803811	-1.946169	1.845552
H(10)	-0.830268	0.338083	-1.470308
H(11)	0.880946	-2.306179	0.360211
H(12)	1.728595	-1.428450	1.683851
H(13)	-4.402206	1.326510	1.144610
H(14)	-2.900423	-0.412600	2.161501
H(15)	-2.053430	1.187137	2.005674
H(16)	-3.219341	1.328729	-1.531869
H(17)	-3.649402	2.741572	-0.470562
H(18)	-1.471835	2.520200	0.679156
H(19)	-1.236806	2.783435	-1.094826
H(20)	2.547072	0.154043	2.132377
H(21)	4.257848	-0.317210	1.802790
H(22)	3.688907	1.364564	1.463149
H(23)	0.825720	0.922704	2.143655
H(24)	1.897450	2.133335	1.407579
H(25)	0.140566	2.432456	1.511831
H(26)	-5.956930	-1.374738	-0.895914
H(27)	-6.226423	0.344664	-0.080386
H(28)	5.536236	-2.361079	-0.597418

Tabela 4.2: Comprimentos entre as ligações dos átomos do diterpeno de acordo com os cálculos *ab initio* realizados

Definição	Ligação entre os átomos	Comprimento entre as ligações (Å)
R1	R(C1-C2)	1.567
R2	R(C1-C3)	1.5543
R3	R(C1-C9)	1.5792
R4	R(C1-C17)	1.5474
R5	R(C2-C4)	1.5691
R6	R(C2-C10)	1.5468
R7	R(C2-H1)	1.0961
R8	R(C3-C5)	1.5315
R9	R(C3-H2)	1.0984
R10	R(C3-H3)	1.0965
R11	R(C4-C6)	1.5616
R12	R(C4-C15)	1.5377
R13	R(C4-C16)	1.5463
R14	R(C5-C6)	1.5293
R15	R(C5-H4)	1.0965
R16	R(C5-H5)	1.0963
R17	R(C6-H8)	1.095
R18	R(C6-H9)	1.0983
R19	R(C7-C8)	1.5261
R20	R(C7-C9)	1.5764
R21	R(C7-C12)	1.5343
R22	R(C7-O1)	1.4669
R23	R(C8-C10)	1.5417
R24	R(C8-C8)	1.0952
R25	R(C8-H9)	1.0951
R26	R(C9-C14)	1.5394
R27	R(C9-H10)	1.0966
R28	R(C10-H11)	1.092
R29	R(C10-H12)	1.0949
R30	R(C11-H12)	1.5316
R31	R(C11-C13)	1.565
R32	R(C11-C18)	1.5217
R33	R(C11-H13)	1.095
R34	R(C12-H14)	1.0956
R35	R(C12-H15)	1.0944
R36	R(C13-C14)	1.54
R37	R(C13-H16)	1.0951
R38	R(C13-H17)	1.0957
R39	R(C14-H18)	1.0958
R40	R(C14-H19)	1.0946
R41	R(C15-O3)	1.2121
R42	R(C15-O4)	1.3596
R43	R(C16-H20)	1.0929
R44	R(C16-H21)	1.0915
R45	R(C16-H22)	1.0899
R46	R(C17-H23)	1.0919
R47	R(C17-H24)	1.091

R48	R(C17-H25)	1.0937
R49	R(C18-C19)	1.5083
R50	R(C18-C20)	1.338
R51	R(C19-O1)	1.3588
R52	R(C19-O2)	1.2118
R53	R(C22-H26)	1.0842
R54	R(C20-H27)	1.0866
R55	R(O4-H28)	0.9723



Tabela 4.3: Ângulos entre as ligações dos átomos do diterpeno de acordo com os cálculos *ab initio* realizados

Definição	Ângulos entre as ligações	Ângulos das ligações entre os átomos
A1	A(C1-C2-C3)	109.5077
A2	A(C2-C1-C9)	105.8717
A3	A(C2-C1-C17)	114.0844
A4	A(C3-C1-C9)	107.151
A5	A(C3-C1-C17)	108.0978
A6	A(C9-C1-C17)	111.905
A7	A(C1-C2-C4)	116.8742
A8	A(C1-C2-C10)	111.9609
A9	A(C1-C2-H1)	104.7398
A10	A(C4-C2-C10)	112.6337
A11	A(C4-C2-H1)	103.762
A12	A(C10-C2-H1)	105.4921
A13	A(C1-C3-C5)	103.9075
A14	A(C1-C3-H2)	108.7915
A15	A(C1-C3-H3)	109.8195
A16	A(C5-C3-H2)	107.7632
A17	A(C5-C3-H3)	109.8299
A18	A(H2-C3-H3)	106.4359
A19	A(C2-C4-C6)	109.5238
A20	A(C2-C4-C15)	107.8824
A21	A(C2-C4-C6)	115.546
A22	A(C6-C4-C15)	104.4242
A23	A(C6-C4-C16)	109.915
A24	A(C15-C4-C16)	108.9434
A25	A(C3-C5-C6)	110.5935
A26	A(C3-C5-H4)	109.419
A27	A(C3-C5-H5)	111.0444
A28	A(C6-C5-H4)	109.2521
A29	A(C6-C5-H5)	110.5398
A30	A(H4-C5-H5)	105.8659
A31	A(C4-C6-C5)	112.5946
A32	A(C4-C6-H7)	109.1266
A33	A(C4-C6-H8)	108.5644
A34	A(C5-C6-H7)	111.1197
A35	A(C5-C6-H8)	108.5644
A36	A(H7-C6-H8)	106.8602
A37	A(C8-C7-C9)	112.9894
A38	A(C8-C7-C12)	111.1062
A39	A(C8-C7-O1)	104.6062
A40	A(C9-C7-C12)	112.2545
A41	A(C9-C7-O1)	108.0
A42	A(C12-C7-O1)	107.3856
A43	A(C7-C8-C10)	114.3585
A44	A(C7-C8-H8)	106.8934
A45	A(C-C8-H9)	108.296
A46	A(C10-C8-H8)	110.5844
A47	A(C10-C8-H9)	110.1406
A48	A(H8-C8-H9)	106.1951
A49	A(C1-C9-C7)	115.4507
A50	A(C1-C9-C14)	115.0886
A51	A(C1-C9-H10)	104.2426
A52	A(C7-C9-C14)	110.4114
A53	A(C7-C9-H10)	104.3754
A54	A(C14-C9-H10)	106.0037
A55	A(C2-C10-C8)	113.7352
A56	A(C2-C10-H11)	107.6047
A57	A(C2-C10-H12)	110.9367
A58	A(C8-C10-H11)	109.6245
A59	A(C8-C10-H12)	107.9113
A60	A(H11-C10-H12)	106.8096
A61	A(C12-C11-C13)	109.3492
A62	A(C12-C11-C18)	108.3225
A63	A(C12-C11-H13)	110.0622
A64	A(C13-C11-C18)	113.2885
A65	A(C13-C11-H13)	108.4052
A66	A(C18-C11-H13)	107.3797
A67	A(C7-C12-C11)	108.2164
A68	A(C7-C12-H14)	108.5497
A69	A(C7-C12-H15)	110.4833
A70	A(C11-C12-H14)	111.2975
A71	A(C11-C12-H15)	111.1223
A72	A(H14-C12-H15)	107.1523
A73	A(C11-C13-C14)	112.6142
A74	A(C11-C13-H16)	109.1524
A75	A(C11-C13-H17)	109.2714
A76	A(C14-C13-H16)	109.957
A77	A(C14-C13-H17)	109.1305
A78	A(H16-C13-H17)	106.5292
A79	A(C9-C14-C13)	111.3005
A80	A(C9-C14-H18)	110.2544
A81	A(C9-C14-H19)	110.4121
A82	A(C13-C14-H18)	109.5088
A83	A(C13-C14-H19)	109.2143
A84	A(C18-C14-C19)	106.0048
A85	A(C4-C15-O3)	126.4137
A86	A(C4-C15-O4)	112.4718
A87	A(O3-C15-O4)	121.0265
A88	A(C4-C16-H20)	111.9967
A89	A(C4-C16-H21)	110.103
A90	A(C4-C16-H22)	111.6805
A91	A(H20-C16-H21)	107.2857
A92	A(H20-C16-H22)	107.6359
A93	A(H21-C16-H22)	107.9652
A94	A(C1-C17-H23)	113.4426
A95	A(C1-C17-H24)	111.5846
A96	A(C1-C17-H25)	110.661
A97	A(H23-C17-H24)	106.9152
A98	A(H23-C17-H25)	107.5549
A99	A(H24-C17-C25)	106.3205
A100	A(C11-C18-C19)	120.2608
A101	A(C11-C18-C20)	122.9109
A102	A(C19-C18-C20)	116.803
A103	A(C18-C19-O1)	118.2001
A104	A(C18-C19-O2)	123.1238
A105	A(O1-C19-O2)	118.6495
A106	A(C7-O1-C19)	121.5583
A107	A(C18-C20-H26)	120.323
A108	A(C18-C20-H27)	121.4002
A109	A(H26-C20-H27)	118.2766
A110	A(C15-O4-H28)	105.3848



Tabela 4.4: Diedros do diterpeno de acordo com os cálculos *ab initio* realizados

Definição	Ângulos entre as ligações	Ângulos das ligações entre os átomos (Å)
D1	D(C3-C1-C2-C4)	46.6274
D2	D(C3-C1-C2-C10)	178.6582
D3	D(C3-C1-C2-H1)	-67.5203
D4	D(C9-C1-C2-C4)	161.8398
D5	D(C9-C1-C2-C10)	-66.1294
D6	D(C9-C1-C2-H1)	47.6921
D7	D(C17-C1-C2-C4)	-74.6606
D8	D(C17-C1-C2-C10)	57.3702
D9	D(C17-C1-C2-H1)	171.1917
D10	D(C2-C1-C3-C5)	-50.623
D11	D(C2-C1-C3-H2)	69.5985
D12	D(C2-C1-C3-H3)	-174.2769
D13	D(C9-C1-C3-C5)	-165.0148
D14	D(C9-C1-C3-H2)	-44.7933
D15	D(C9-C1-C3-H3)	71.3312
D16	D(C17-C1-C3-C5)	74.2141
D17	D(C17-C1-C3-H2)	-165.5644
D18	D(C17-C1-C2-H3)	-49.4398
D19	D(C2-C1-C9-C7)	39.3146
D20	D(C2-C1-C9-C14)	169.8034
D21	D(C2-C1-C9-H10)	-74.5439
D22	D(C3-C1-C9-C7)	156.127
D23	D(C3-C1-C9-C14)	-73.3842
D24	D(C3-C1-C9-H10)	42.2685
D25	D(C17-C1-C9-C7)	-85.547
D26	D(C17-C1-C9-C14)	44.9418
D27	D(C17-C1-C9-H10)	160.5945
D28	D(C2-C1-C17-H23)	-51.0647
D29	D(C2-C1-C17-H24)	69.7723
D30	D(C2-C1-C17-H25)	-172.0533
D31	D(C3-C1-C17-H23)	-173.1306
D32	D(C3-C1-C17-H24)	-52.2936
D33	D(C3-C1-C17-H25)	65.8808
D34	D(C9-C1-C17-H23)	69.1081
D35	D(C9-C1-C17-H24)	-170.0549
D36	D(C9-C1-C17-H25)	-51.8805
D37	D(C1-C2-C4-C6)	-47.9135
D38	D(C1-C2-C4-C15)	-160.9999
D39	D(C1-C2-C4-C16)	76.8398
D40	D(C10-C2-C4-C6)	-179.6365
D41	D(C10-C2-C4-C15)	67.277
D42	D(C10-C2-C4-C16)	-54.8833
D43	D(H1-C2-C4-C6)	66.7812
D44	D(H1-C2-C4-C15)	-46.3053
D45	D(H1-C2-C4-C16)	-168.4656
D46	D(C1-C2-C10-C8)	34.1901
D47	D(C1-C2-C10-H11)	155.8402
D48	D(C1-C2-C10-H12)	-87.6762
D49	D(C2-C4-C10-C8)	168.3128
D50	D(C4-C2-C10-H11)	-70.057
D51	D(C4-C2-C10-H12)	46.4464
D52	D(H1-C2-C10-C8)	-79.166
D53	D(H1-C2-C10-H11)	42.4642
D54	D(H1-C2-C10-H12)	158.9676
D55	D(C1-C3-C5-C6)	57.9984
D56	D(C1-C3-C5-H4)	178.3923
D57	D(C1-C3-C5-H5)	-65.1057
D58	D(H2-C3-C5-C6)	-62.7994
D59	D(H2-C3-C5-H4)	57.5945
D60	D(H2-C3-C5-H5)	174.0965
D61	D(H3-C3-C5-C6)	-178.3526
D62	D(H3-C3-C5-H4)	-57.9588
D63	D(H3-C3-C5-H5)	58.5433
D64	D(C2-C4-C6-C5)	52.7063
D65	D(C2-C4-C6-H6)	176.5823
D66	D(C2-C4-C6-H7)	-67.2943
D67	D(C15-C4-C6-C5)	168.0219
D68	D(C15-C4-C6-H6)	-68.1021
D69	D(C15-C4-C6-H7)	48.0213
D70	D(C16-C4-C6-C5)	-75.2535
D71	D(C16-C4-C6-H6)	48.6225
D72	D(C16-C4-C6-H7)	164.7459
D73	D(C2-C4-C15-O3)	17.348
D74	D(C2-C4-C15-O4)	-166.0595
D75	D(C6-C4-C15-O3)	-99.1126
D76	D(C6-C4-C15-O4)	77.4799
D77	D(C16-C4-C15-O3)	143.4919
D78	D(C16-C4-C15-O4)	-39.9156
D79	D(C2-C4-C16-H20)	61.4343
D80	D(C2-C4-C16-H21)	-179.3089
D81	D(C2-C4-C16-H22)	-59.3777
D82	D(C6-C4-C16-H20)	-174.0152
D83	D(C6-C4-C16-H21)	-54.7585
D84	D(C6-C4-C16-H22)	65.1728
D85	D(C15-C4-C16-H20)	-60.158
D86	D(C15-C4-C16-H21)	59.0988
D87	D(C15-C4-C16-H22)	179.03
D88	D(C3-C5-C6-C4)	-58.6768
D89	D(C3-C5-C6-H6)	178.5582
D90	D(C3-C5-C6-H7)	61.4312
D91	D(H4-C5-C6-C4)	-179.1703
D92	D(H4-C5-C6-H6)	58.0647
D93	D(H4-C5-C6-H7)	-59.0623

continuação da tabela 4.4.

D94	D(H5-C5-C6-C4)	64.7195	D142	D(H10-C9-C14-C13)	54.2832
D95	D(H5-C5-C6-H6)	-58.0455	D143	D(H10-C9-C14-H18)	176.0144
D96	D(H5-C5-C6-H7)	-175.1724	D144	D(H10-C9-C14-H19)	-67.1835
D97	D(C9-C7-C8-C10)	-51.294	D145	D(C13-C11-C12-C7)	-67.0017
D98	D(C9-C7-C8-H8)	71.4473	D146	D(C13-C11-C12-H14)	173.8051
D99	D(C9-C7-C8-H9)	-174.5097	D147	D(C13-C11-C12-H19)	54.4694
D100	D(C12-C7-C8-C10)	-178.504	D148	D(C18-C11-C12-C7)	56.8948
D101	D(C12-C7-C8-H8)	-55.7627	D149	D(C18-C11-C12-H14)	-62.2984
D102	D(C12-C7-C8-H9)	58.2803	D150	D(C18-C11-C12-H15)	178.3658
D103	D(O1-C7-C8-C10)	65.9286	D151	D(H13-C11-C12-C7)	174.0189
D104	D(O1-C7-C8-H8)	-171.3301	D152	D(H13-C11-C12-H14)	54.8257
D105	D(O1-C7-C8-H9)	-57.2871	D153	D(H13-C11-C12-H15)	-64.5101
D106	D(C8-C7-C9-C1)	16.3888	D154	D(C12-C11-C13-C14)	19.0753
D107	D(C8-C7-C9-C14)	-116.3104	D155	D(C12-C11-C13-H16)	141.4923
D108	D(C8-C7-C9-H10)	130.1706	D156	D(C12-C11-C13-H17)	-102.3731
D109	D(C12-C7-C9-C1)	142.991	D157	D(C18-C11-C13-C14)	-101.8478
D110	D(C12-C7-C9-C14)	10.2917	D158	D(C18-C11-C13-H16)	20.5692
D111	D(C12-C7-C9-H10)	-103.2273	D159	D(C18-C11-C12-H17)	136.7038
D112	D(O1-C7-C9-C1)	-98.8174	D160	D(H13-C11-C13-C14)	139.077
D113	D(O1-C7-C9-C14)	128.4833	D161	D(H13-C11-C13-H16)	-98.506
D114	D(O1-C7-C9-H10)	14.9643	D162	D(H13-C11-C13-H17)	17.6286
D115	D(C8-C7-C12-C11)	178.6827	D163	D(C12-C11-C18-C19)	-23.2199
D116	D(C8-C7-C12-H14)	-60.4026	D164	D(C12-C11-C18-C20)	154.8929
D117	D(C8-C7-C12-H15)	56.8181	D165	D(C13-C11-C18-C19)	98.2812
D118	D(C9-C7-C12-C11)	51.0723	D166	D(C13-C11-C18-C20)	-83.606
D119	D(C9-C7-C12-H14)	171.987	D167	D(H13-C11-C18-C19)	-142.0553
D120	D(C9-C7-C12-H15)	-70.7924	D168	D(H13-C11-C18-C20)	36.0575
D121	D(O1-C7-C12-C12)	-67.4823	D169	D(C11-C13-C14-C9)	42.6304
D122	D(O1-C7-C12-H14)	53.4324	D170	D(C11-C13-C14-H18)	-79.5332
D123	D(O1-C7-C12-H15)	170.6531	D171	D(C11-C13-C14-H19)	164.7933
D124	D(C8-C7-O1-C19)	161.3661	D172	D(H16-C13-C14-C9)	-19.3326
D125	D(C9-C7-O1-C19)	-78.0334	D173	D(H16-C13-C14-H18)	158.5038
D126	D(C12-C7-O1-C19)	43.2323	D174	D(H16-C13-C14-H19)	42.8303
D127	D(C7-C8-C10-C2)	25.4807	D175	D(H17-C13-C14-C9)	164.1589
D128	D(C7-C8-C10-H11)	-95.0201	D176	D(H17-C13-C14-H18)	41.9953
D129	D(C7-C8-C10-H12)	149.0093	D177	D(H17-C13-C14-H19)	-73.6782
D130	D(H8-C8-C10-C2)	-95.2349	D178	D(C4-C15-O4-H28)	-176.3238
D131	D(H8-C8-C10-H11)	144.2642	D179	D(O3-C15-O4-H28)	0.4764
D132	D(H8-C8-C10-H12)	28.2936	D180	D(C11-C18-C19-O1)	-1.7459
D133	D(H9-C8-C10-C2)	147.6954	D181	D(C11-C18-C19-O2)	176.3482
D134	D(H9-C8-C10-H11)	27.1946	D182	D(C20-C18-C19-O1)	-179.9709
D135	D(H9-C8-C10-H12)	-88.776	D183	D(C20-C18-C19-O2)	-1.8767
D136	D(C1-C9-C14-C13)	168.9219	D184	D(C11-C18-C20-H26)	-179.6736
D137	D(C1-C9-C14-H18)	-69.3469	D185	D(C11-C18-C20-H27)	0.141
D138	D(C1-C9-C14-H19)	47.4552	D186	D(C19-C18-C20-H26)	-1.4998
D139	D(C7-C9-C14-C13)	-58.1942	D187	D(C19-C18-C20-H27)	178.3147
D140	D(C7-C9-C14-H18)	63.537	D188	D(C18-C19-O1)	-9.0093
D141	D(C7-C9-C14-H19)	-179.6608	D189	D(O2-C19-O1-C7)	172.8095

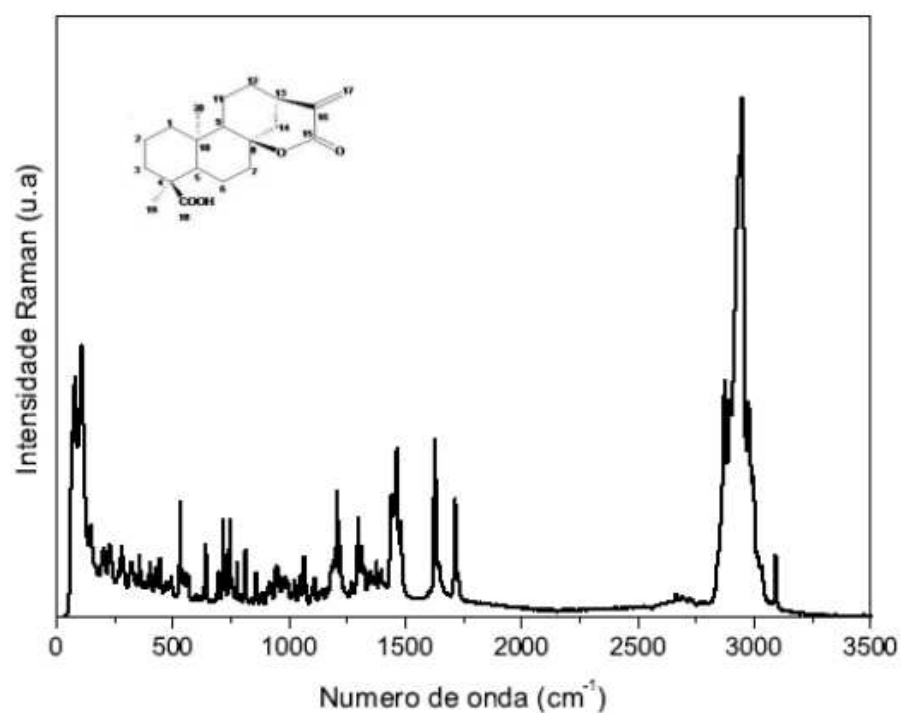


Figura 4.2: Espectro Raman por transformada de Fourier do diterpeno  $C_{20}H_{28}O_4$  à temperatura ambiente no intervalo entre 0 e  $3500\text{ cm}^{-1}$ .

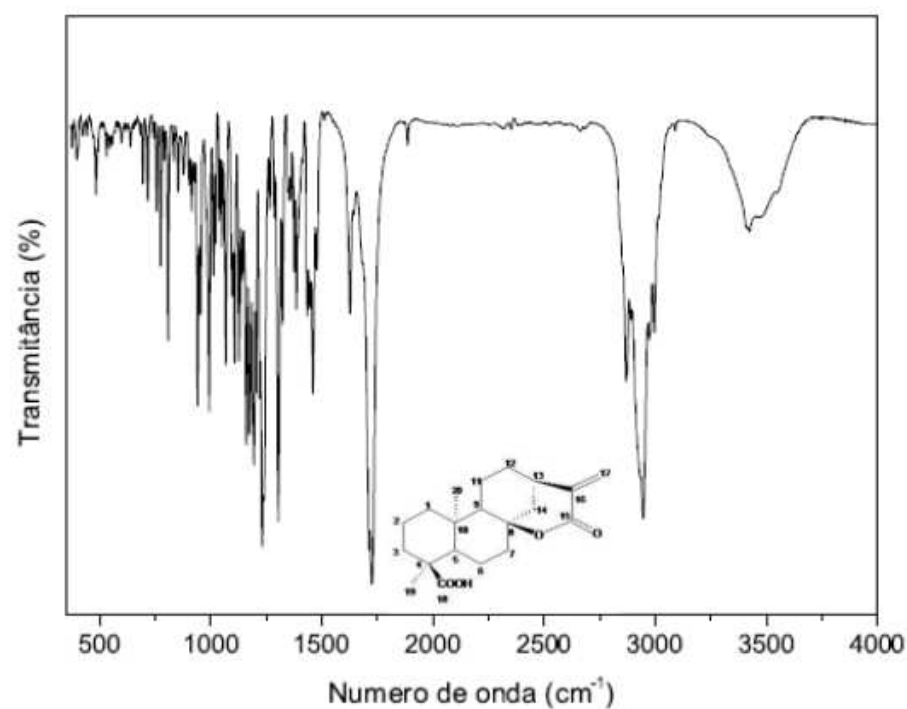


Figura 4.3: Espectro infravermelho por transformada de Fourier do diterpeno  $C_{20}H_{28}O_4$  à temperatura ambiente no intervalo entre 400 e  $4000\text{ cm}^{-1}$ .

alguns modos calculados temos valores correspondentes no Raman e no infravermelho, sugerindo atividade em ambos espectros. Porém, como o cristal tem centro de inversão, modos ativos no Raman, não são ativos no infravermelho, e vice-versa.

Primeiramente vamos analisar os modos teóricos e comparar com os FT-Raman experimentais, separando por regiões.

#### 4.2.1 Região espectral entre 0 e 600 $\text{cm}^{-1}$

A figura 4.4 apresenta o espectro FT-Raman do  $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_4$  na região entre 0 e 600  $\text{cm}^{-1}$ , podemos notar a presença de algumas bandas bastante intensas, após 400  $\text{cm}^{-1}$ . Nesta região estão as bandas com os seguintes números de onda: 78, 108, 147, 197, 204, 229, 241, 266, 322, 357, 378, 404, 426, 446, 470, 487, 494, 252, 546, 559, 568 e 600  $\text{cm}^{-1}$ . A região entre 0 e 200  $\text{cm}^{-1}$  é também chamada de região dos modos externos, compreendendo modos translacionais e modos libracionais. Os cálculos *ab initio* não são muitos precisos nessa região, visto que perdem informação para números de onda de baixa frequência.

Analisando a tabela 4.5 vemos que nessa região espectral predominam vibrações do tipo deformação fora do plano ( $\delta_{oop}$ ), a maioria entre carbonos do esqueleto,  $\delta_{oop}(\text{CCCC})$ . O PED confirma essas torções como principais contribuições para os modos normais de vibração nessa região de comprimento de onda.

Na figura 4.5 estão ilustrados alguns modos vibracionais dessa região, os vetores indicam o direção do movimento dos átomos.

#### 4.2.2 Região espectral entre 600 e 1200 $\text{cm}^{-1}$

A região espectral entre 600 e 1200  $\text{cm}^{-1}$  ilustrada na figura 4.6 consiste de bandas associadas a deformações fora do plano. Surgem também vibrações do tipo *rocking* que em torno de 770  $\text{cm}^{-1}$ , passam a ser os principais contribuintes para a vibração do modo vibracional. Surgem também vibrações do tipo *wagging*, contribuindo de forma significativa para a vibração do modo. Próximo de 1200  $\text{cm}^{-1}$  algumas vibrações de tipo estiramento passam a dar uma parcela de contribuição para a vibração do modo normal. Nesta região estão as bandas com os seguintes números de onda: 621, 642, 685, 697, 717, 745, 758, 777, 792, 812, 837, 858, 881,



Tabela 4.5: Número de onda calculado, número de onda escalado, posições da bandas Raman e IR em unidades por centímetro e classificação para os modos vibracionais do diterpeno C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub> com PED

$\omega_{calc}$	$\omega_{escal}$	$\omega_{Raman}$	$\omega_{IR}$	Classificação com PED(%)
27	27			$\delta_{oop}(C7C9C11C12)(49) + \delta_{oop}(C2C8C10H)(32)$
33	33			$\delta_{oop}(C7C9C11C12)(78) + \delta_{oop}(C7C11C12O1)(16)$
54	54			$\delta_{oop}(C2C8C10H)(46) + \delta_{oop}(C1C2C3C5)(16) + \delta_{oop}(C7C9C11C12)(16)$
58	57	78		$\delta_{oop}(C2C8C10H)(43) + \delta_{oop}(C7C11C12O1)(23)$
103	102	108		$\delta_{oop}(C2C8C10H)(78)$
112	111			$\delta_{oop}(C2C8C10H)(88)$
145	144	147		$\delta_{oop}(C2C8C10H)(85)$
158	157			$\delta_{oop}(C2C8C10H)(67) + \delta_{oop}(C7C9C14C13)(13)$
173	171			$\delta_{oop}(C2C8C10H)(79)$
190	188	197		$\delta_{oop}(C7C9C13C14)(41) + \delta_{oop}(C7C9C12C8)(19)$
212	210	204		$\delta_{oop}(C2C8C10H)(27) + \delta_{oop}(C7C9C12C8)(24)$
234	232	229		$\delta_{oop}(C7C8C9O1)(35) + \delta_{oop}(C2C8C10H)(24)$
239	237	241		$\delta_{oop}(C2C8C10H)(40) + \delta_{oop}(C7C9C11C12)(24)$
258	256			$\delta_{oop}(C2C8C10H)(89)$
265	263	266		$\delta_{oop}(C2C8C10H)(46) + \delta_{oop}(C7C8C9C12)(14)$
290	287			$\delta_{oop}(C1C2C3C5)(45) + \delta_{oop}(C2C8C10H)(11)$
293	290			$\delta_{oop}(C2C8C10H)(84)$
308	305			$\delta_{oop}(C1C3C5C6)(28) + \delta_{oop}(C7C9C11C12)(11)$
317	314	322		$\delta_{oop}[sc(C1C2C10)](80)$
346	344			$\delta_{oop}(C2C8C10H)(31) + \delta_{oop}(C1C3C5C6)(14) + \delta_{oop}(C1C2C3C9)(14) + \delta_{oop}(C7C8C9O1)(14)$
355	352	357		$\delta_{oop}(C7C8C9O1)(48) + \delta_{oop}(C1C2C3C9)(17)$
362	357	378		$\delta_{oop}(C2C8C10H)(40) + \delta_{oop}(C1C2C3C9)(16)$
385	382		376	$\delta_{oop}(C1C3C9O1)(87)$
397	393		397	$\delta_{oop}(C7C8C9O1)(19) + \delta_{oop}(C1C2C5C6)(14) + \delta_{oop}(C1C2C3C9)(12) + \delta_{oop}(C7C11C12O1)(11)$
402	398	404		$\delta_{oop}(C7C6C11C12)(36) + \delta_{oop}(C7C8C9C12)(12)$
418	414	426	425	$\delta_{oop}(C1C3C5C6)(52) + \delta_{oop}(C1C3C9O1)(10)$
435	431	446	433	$\delta_{oop}(C1C3C9O1)(45) + \delta_{oop}(C1C2C3C9)(18) + \delta_{oop}(C1C3C5C6)(11)$
455	451	470	443	$\delta_{oop}(C1C3C9O1)(62)$
471	467	487	471	$\delta(C1C2C3C9)(22) + \delta_{oop}(C7C9C12C14)(18) + \delta(C7C8C9O1)(15)$
481	477	494	484	$\delta(C7C8C9O1)(40) + \delta(C1C7C9C14)(23) + \delta(C1C2C3C9)(10)$
499	494		492	$\delta(C7C8C9O1)(48) + \delta_{oop}(C2C8C10H)(16) + \delta(C7C9C12C14)(12)$
524	519	532	531	$\delta(C7C8C9O1)(60) + \delta_{oop}(C2C8C10H)(10)$
553	548	546	547	$\delta_{oop}(C1C3C5C6)(22) + r(C5H_2)(20) + \delta(C7C8C9O1)(10)$

cont. tab. 4.5

589	584	568	584	$\delta(C7C8C9O1)(32) + \delta(C7C8C9O1)(19)$
609	604	600	607	$\delta_{oop}(C7C8C9O1)(20) + \delta_{oop}(C7C8C9C12)(14) + r(C8H_2)(13)$
561	556	559	556	$r(C5H_2)(45) + \delta(C7C8C9O1)(12) + \delta_{oop}(C1C3C5C6)(10)$
622	616	621	622	$\delta(C1C3C5C6)(24) + \delta_{oop}(C7C8C9O1)(14)$
631	625		630	$\delta_{oop}(C1C3C5C6)(24) + \delta(C1C7C9C14)(16) + \delta(C7C8C9O1)(15)$
663	657	642	662	$r(C8H_2)(55) + \delta(C7C8C9O1)(12)$
665	659	685		$\delta(C1C7C9C14)(26) + \delta(C15O4H)(15)$
699	693	697	694	$\delta(C1C7C9C14)(28) + \delta(C1C2C3C9)(11)$
718	712	717	717	$r(C8H_2)(50) + \delta_{oop}(C711C12O1)(10) + \delta(C11C22C23C14)(10)$
745	738	745	743	$\delta(C7C8C9O1)(60) + \delta_{oop}(C711C12O1)(17)$
767	760	758		$\delta(C7C8C9O1)(53)$
769	762	777		$r(C8H_2)(49) + \delta(C7C8C9O1)(27)$
795	788	792	791	$r(C8H_2)(35) + \delta(C7C8C9O1)(17)$
816	809	812		$r(C8H_2)(67)$
822	815			$\delta(C1C18C19O1)(33) + r(C8H_2)(24)$
830	823	837	832	$r(C8H_2)(84)$
864	856	858		$r(C8H_2)(70)$
875	856	881	878	$r(C8H_2)(41) + \delta(C7C9C11C12)(13)$
887	867	906		$r(C8H_2)(78)$
889	879	916		$r(C8H_2)(36) + \delta_{oop}(C1C2C3C9)(21)$
922	881	926	924	$r(C8H_2)(18) + \delta_{oop}(C7C8C9C12)(15) + \delta(C7C9C11C12)(10)$
938	930		941	$r(C8H_2)(41) + \delta(C7C9C11C12)(10)$
949	941	944		$\delta(C7C8C9O1)(28) + \delta(C1C7C9C14)(13) + \delta_{oop}(C7C911C12)(13)$
957	948	955		$\delta(C7C8C9O1)(77)$
972	963	966		$\delta(C7C8C9O1)(56)$
975	966	976		$r(C8H_2)(48) + \delta(C1C2C3C9)(16) + \delta(C7C8C9O1)(14)$
985	986			$wag(C8H_2)(36) + \delta(C2C2C3C9)(25) + \delta(C1C3C5C6)(21)$
988	979			$\delta(C7C8C9O1)(36) + \delta(C1C3C5C6)(19)$
993	984	994	993	$r(C8H_2)(48) + v(C11C12)(10)$
1010	1001	1013	1012	$r(C8H_2)(29) + \delta(C7C8C9C12)(13)$
1028	1019			$\delta(C1C7C9C14)(23) + r(C5H_2)(12)$
1040	1031	1040	1038	$\delta(C7C8C9O1)(35) + r(C5H_2)(29)$
1057	1048	1050	1050	$\delta(C9C11C13C14)(38) + v(C11C12)(13)$
1071	1061	1065	1068	$r(C8H_2)(46) + \delta_{oop}(C1C7C9C14)(10)$
1077	1067	1071		$\delta(C1C3C5H)(26)$
1085	1075			$\delta(C7C8C9O1)(17) + \tau(C8H_2)(11)$
1096	1086		1094	$\delta(C7C8C9O1)(31) + \delta(C7C8C9C12)(21)$
1103	1093	1100		$\delta(C1C7C9C14)(25)$

cont. tab. 4.5

1117	1107			$\delta_{oop}(C7C8C9O1)(72)$	
1129	1119			$\delta_{oop}(C7C8C9O1)(57)$	
1144	1134		1143	$\delta(C15O4H)(34) + wag(C8H_2)(10)$	
1161	1151			$\delta(C1C2C3C9)(34) + wag(C8H_2)(26)$	
1166	1156			$\delta(C7C8C9O1)(21)$	+
				$v(C19O1)(18)\delta(C1C7C9C14)(15)$	
1170	1160	1189	1173	$\delta(C15O4H)(25) + \delta(C1C2C3C9)(14)$	+
				$\delta(C7C8C9O1)(12) + \delta(C1C7C9C14)(11)$	
1191	1180		1194	$v(C19O1)(31) + \delta(C7C8C9O1)(16)$	
1205	1194	1206	1204	$\delta(C15O4H)(39) + \tau(C5H_2)(16)$	
1211	1200			$\delta(C7C8C9O1)(52) + \tau(C5H_2)(13)$	
1219	1208	2121	1219	$\delta(C15O4H)(39) + \delta(C1C2C3C9)(12)$	
1229	1218			$\delta(C7C8C9O1)(35) + \tau(C5H_2)(27)$	
1233	1222		1232	$\delta(C1C2C3C9)(23) + \delta(C7C8C9O1)(20)$	
1260	1249	1267	1264	$\delta(C7C8C9O1)(35) + \delta(C7C8C10H)(13)$	+
				$\delta(C1C2C3C9)(11)$	
1270	1259			$\tau(C5H_2)(54)$	
1281	1270		1285	$\delta(C7C8C9O1)(58)$	
1296	1284	1297		$\tau(C5H_2)(18) + \delta(C1C3C5C6)(11)$	+
				$\delta(C7C9C11C12)(10)$	
1309	1297		1304	$\tau(C5H_2)(45) + \delta(C7C8C9O1)(29)$	
1323	1311	1321	1322	$v(C19O1)(26) + v(C11C18)(16) + \tau(C8H_2)(22)$	
1326	1314			$\tau(C3H_2)(19) + \delta(C7C8C9O1)(18)$	
1338	1326	1338		$\delta(C15O4H)(28) + \delta(C7C8C9O1)(24)$	
1346	1334	1347		$\tau(C8H_2)(31) + \delta(C7C8C9O1)(25)$	
1352	1340	1355	1353	$\delta(C15O4H)(69)$	
1360	1348	1362	1361	$wag(C8H_2)(40) + \delta(C15O4H)(69)$	
1368	1356			$\delta(C7C8C10H)(39) + wag(C8H_2)(11)$	
1372	1360	1370		$\delta(C3C5C6H)(42) + \delta(C7C8C9O1)(28)$	
1376	1364	1375	1375	$\delta(C3C5C6H)(16) + \delta(C7C8C9O1)(15)$	+
				$\delta(C15O4H)(11)$	
1381	1369			$\delta(C3C5C1H)(36) + \delta(C1C2C3C9)(21)$	
1382	1370			$\delta(C2C8C10H)(15)$	
1388	1376		1385	$wag(C8H_2)(28) + wag(C5H_2)(14)$	+
				$\delta(C1C7C9C14)(10)$	
1392	1380	1395	1393	$\delta(C7C8C9O1)(21) + \tau(C5H_2)(20)$	+
				$\delta(C1C7C9C14)(10)$	
1403	1391		1402	$wag(C8H_2)(48) + \delta(C7C8C9O1)(18)$	
1405	1392			$wag(C8H_2)(61)$	
1417	1404	1415	1412	$wag(C8H_2)(54) + \delta(C7C8C9O1)(13)$	
1436	1423	1437	1434	$\delta(C1C2C3C9)(11) + wag(C5H_2)(10)$	+
				$wag(C8H_2)(10)$	
1440	1427	1440		$v(C11C8)(23) + \delta(C11C12C18C19)(33)$	
1442	1429	1450	1446	$wag(C5H_2)(26) + \delta(C1C3C5H)(28)$	
1490	1477	1464	1459	$sc(C8H_2)(92)$	
1493	1480	1481	1476	$sc(C5H_2)(60) + sc(C8H_2)(11)$	
1500	1487			$sc(C8H_2)(81)$	

cont. tab. 4.5

1502	1489			$sc(C8H_2)(50) + sc(C16H_3)(21) + sc(C5H_2)(10)$
1505	1492			$sc(C16H_3)(71) + sc(C13H_2)(16)$
1507	1484			$sc(C16H_3)(69) + sc(C8H_2)(14)$
1512	1499			$sc(C8H_2)(71)$
1517	1503			$sc(C5H_2)(30) + sc(C16H_3)(23)$
1525	1511			$sc(C8H_2)(68)$
1527	1513	1608		$sc(C8H_2)(55) + sc(C16H_3)(17)$
1532	1518	1627	1626	$sc(C16H_3)(46) + sc(C5H_2)(14)$
1536	1522	1645	1644	$sc(C5H_2)(57) + sc(C16H_3)(20)$
1698	1683	1715	1713	$\delta(C11C12C18C19)(64) + v(C11C18)(21) + v(C18C20)(10)$
1814	1798	1726	1725	$\delta(C11C12C18C19)(64) + v(C19O1)(20)$
1826	1810	1731		$\delta(C15O4H)(61) + v(C15O3)(26)$
3022	2995		2840	$v_s(C3H_2)(78) + v_s(C14H_2)(10)$
3032	3005		2852	$v_s(C6H_2)(29) + v_{as}(C5H_2)(16) + v_s(C6H_2)(12) + \delta(C3C4C5C6)(12)$
3037	3010		2870	$v_s(C14H_2)(91)$
3044	3017			$v_s(C13H_2)(35) + v_s(C14H_2)(30) + v_s(C11H)(14) + v_s(C5H_2)(13)$
3045	3018		2891	$v_s(C13H_2)(51) + v_s(C11H)(24) + v_{as}(C14H_2)(20)$
3050	3023	2933	2930	$v_s(C8H_2)(47) + v_s(C13H_2)(18) + v_s(C14H_2)(12)$
3052	3025	2948	2945	$v_s(C14H_2)(79)$
3056	3029	2975	2973	$v_s(C14H_2)(60) + v(C11H)(35)$
3058	3031	2997	2996	$v(C11H)(74)$
3067	3040	3017	3015	$v(C11H)(82)$
3068	3041	3032	3031	$v(C11H)(70) + v(C16H_3)(17)$
3070	3043	3033		$v_s(C17H_3)(35) + v(C14H_2)(29)$
3074	3047			$v_s(C17H_3)(41) + v_s(C16H_3)(34) + v_s(C14H_2)(17)$
3079	3052			$v_s(C16H_3)(92)$
3081	3054			$v_s(C16H_3)(59) + v_s(C17H_3)(12) + v_{as}(C14H_2)(11)$
3088	3061			$v_s(C14H_2)(46) + v_{as}(C13H_2)(32)$
3089	3062			$v_s(C8H_2)(60)$
3092	3064			$v_s(C16H_3)(59) + v_s(C14H_2)(12)$
3100	3072	3092		$v_{as}(C14H_2)(72)$
3106	3078			$v_{as}(C14H_2)(84)$
3126	3098			$v_{as}(C8H_2)(37) + v_{as}(C17H_3)(22) + v_{as}(C16H_3)(16)$
3135	3107			$v_{as}(C17H_3)(81) + v_{as}(C16H_3)(11)$
3143	3115			$v_{as}(C16H_3)(89)$
3149	3121			$v_{as}(C16H_3)(60) + v_{as}(C17H_3)(12)$
3161	3133			$v_s(C20H_2)(100)$
3168	3140			$v_{as}(C16H_3)(79)$
3262	3233			$v_{as}(C20H_2)(100)$
3249	3716		3415	$v_{as}(O4H)(97)$



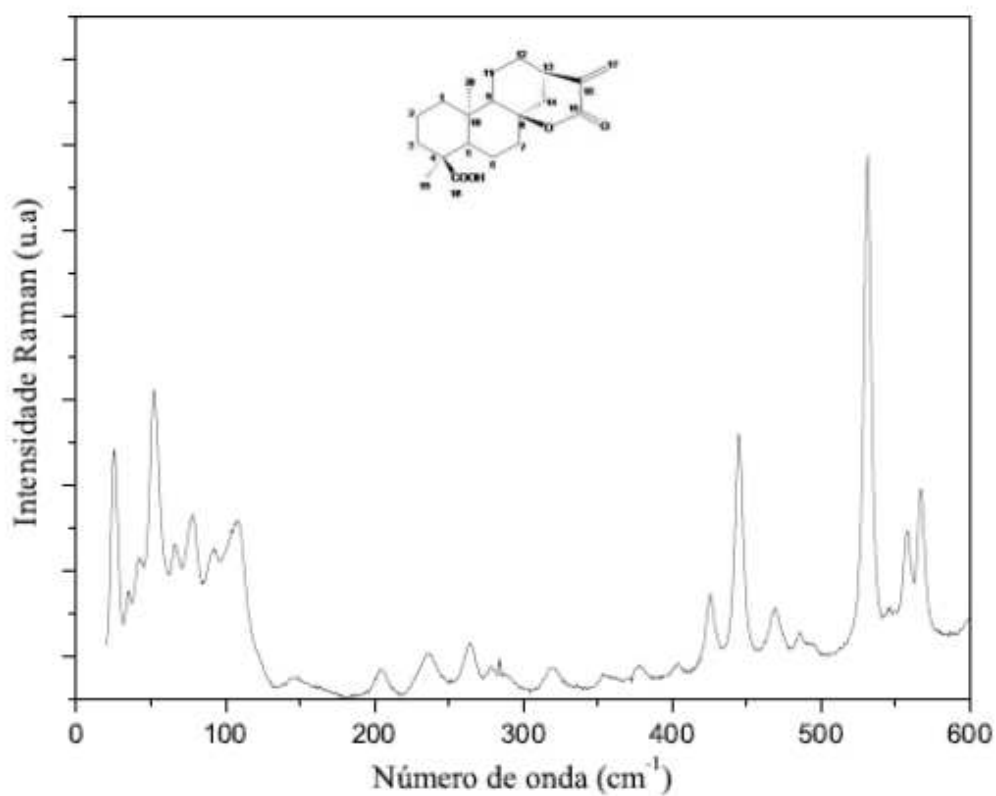
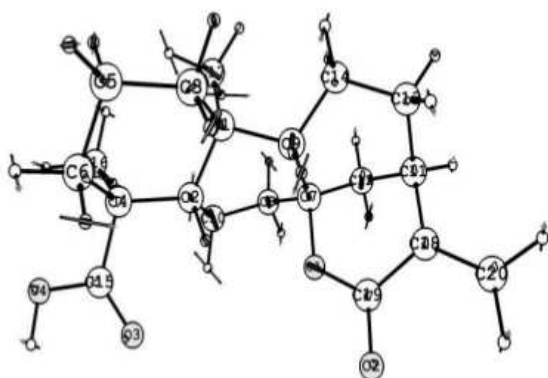
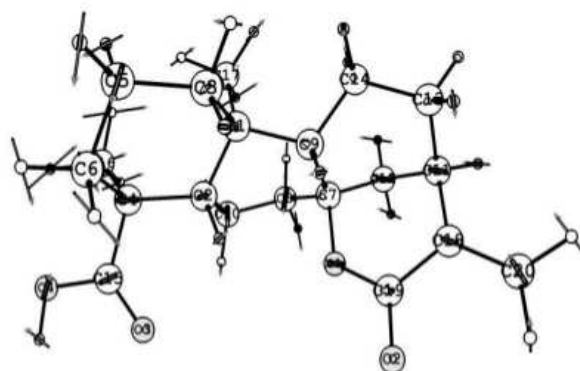


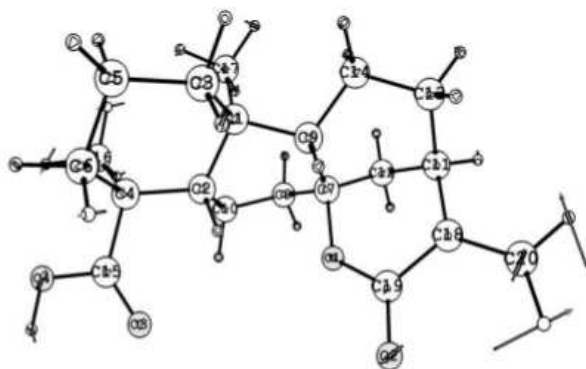
Figura 4.4: Espectro Raman por transformada de Fourier do diterpeno  $C_{20}H_{28}O_4$  à temperatura ambiente no intervalo espectral entre 0 e  $600\text{ cm}^{-1}$ .



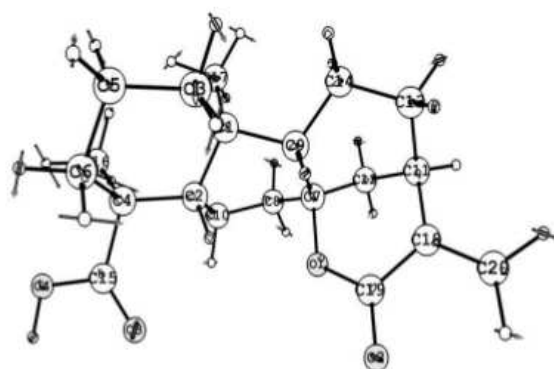
147  $\text{cm}^{-1}$  ( $\omega_{\text{calc}}=144 \text{ cm}^{-1}$ )



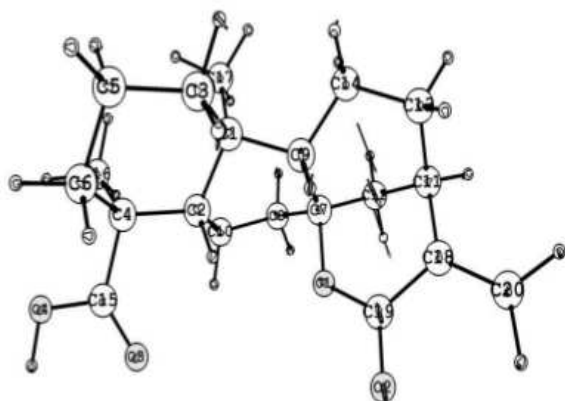
229  $\text{cm}^{-1}$  ( $\omega_{\text{calc}}=232 \text{ cm}^{-1}$ )



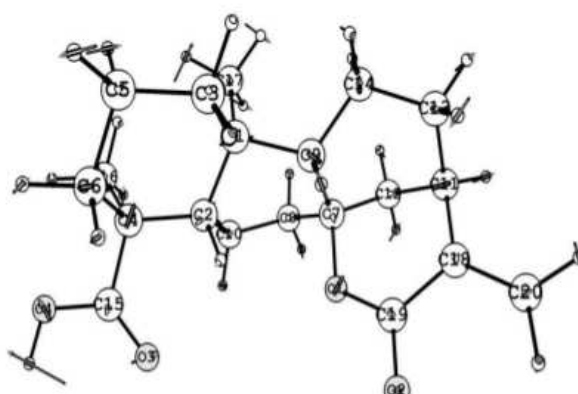
357  $\text{cm}^{-1}$  ( $\omega_{\text{calc}}=352 \text{ cm}^{-1}$ )



404  $\text{cm}^{-1}$  ( $\omega_{\text{calc}}=398 \text{ cm}^{-1}$ )



568  $\text{cm}^{-1}$  ( $\omega_{\text{calc}}=584 \text{ cm}^{-1}$ )



600  $\text{cm}^{-1}$  ( $\omega_{\text{calc}}=604 \text{ cm}^{-1}$ )

Figura 4.5: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 147, 197, 229, 357, 404, 568 e 600  $\text{cm}^{-1}$ .

906, 916, 926, 944, 955, 966, 976, 994, 1013, 1040, 1050, 1065, 1071, 1100  $\text{cm}^{-1}$ .

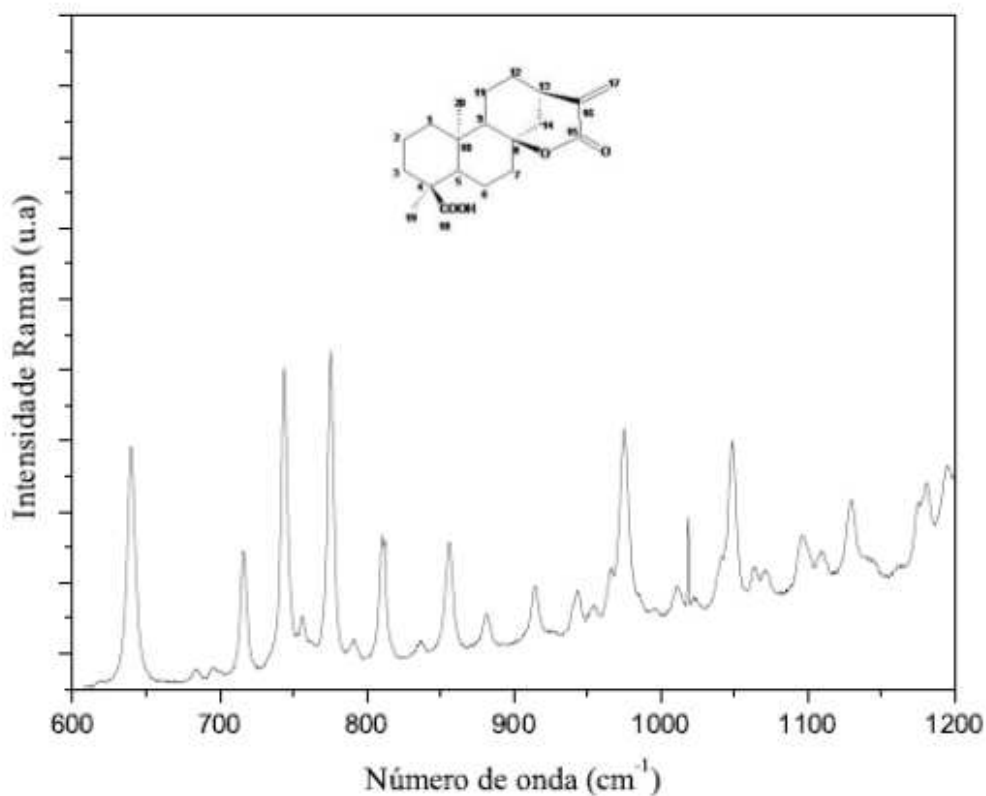
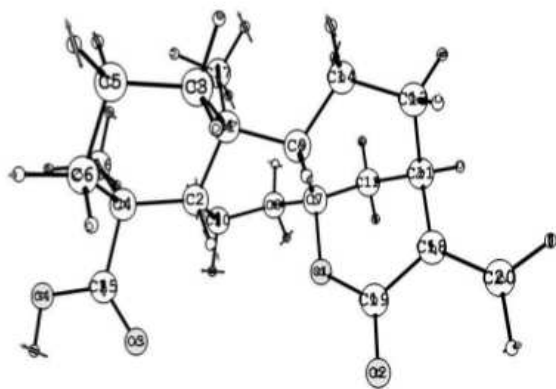


Figura 4.6: Espectro Raman por transformada de Fourier do diterpeno  $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_4$  à temperatura ambiente no intervalo espectral entre 600 e 1200  $\text{cm}^{-1}$ .

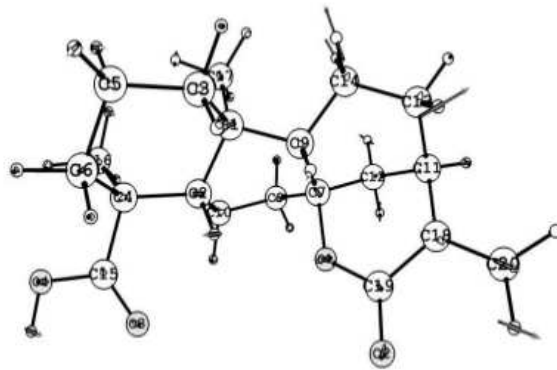
Na figura 4.7 estão ilustrados alguns modos vibracionais dessa região espectral e os vetores indicam a direção do movimento dos átomos.

#### 4.2.3 Região espectral entre 1200 e 1750 $\text{cm}^{-1}$

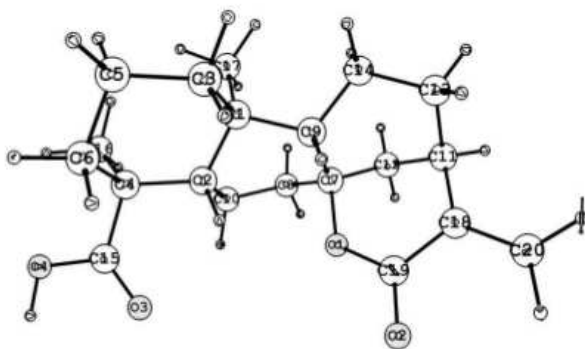
Na região espectral entre 1200 e 1750  $\text{cm}^{-1}$  ilustrada na figura 4.8, temos além de bandas associadas a deformações, vibrações do tipo: *twisting*, *wagging*, *sucssoring* e alguns estiramentos. Os modos desta região são bastante mistos, com diferentes tipos de vibração



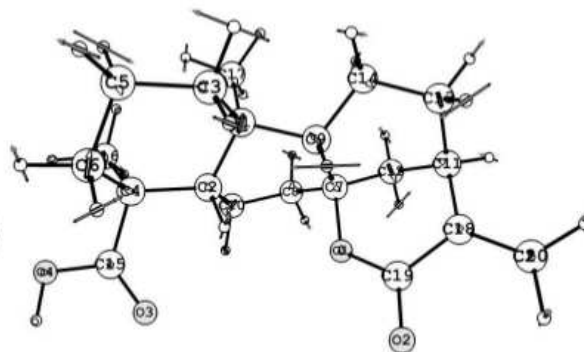
697  $\text{cm}^{-1}$  ( $\omega_{\text{calc}}=693 \text{ cm}^{-1}$ )



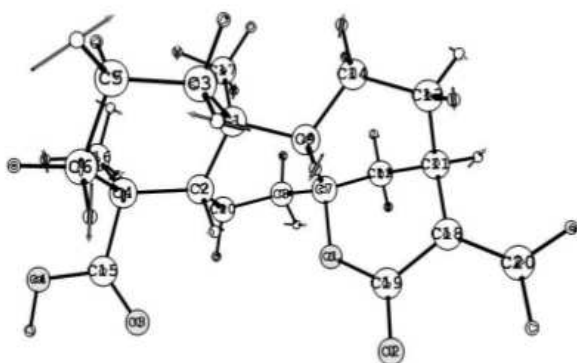
745  $\text{cm}^{-1}$  ( $\omega_{\text{calc}}=738 \text{ cm}^{-1}$ )



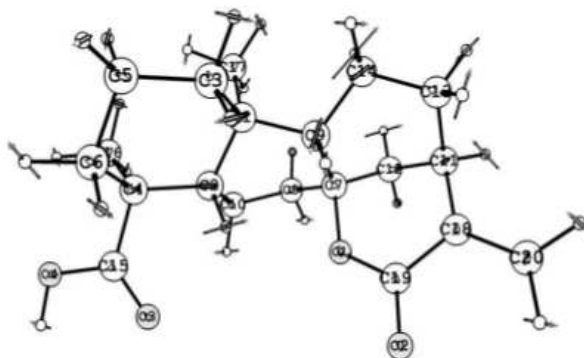
837  $\text{cm}^{-1}$  ( $\omega_{\text{calc}}=823 \text{ cm}^{-1}$ )



976  $\text{cm}^{-1}$  ( $\omega_{\text{calc}}=966 \text{ cm}^{-1}$ )



1067  $\text{cm}^{-1}$  ( $\omega_{\text{calc}}=1071 \text{ cm}^{-1}$ )



1093  $\text{cm}^{-1}$  ( $\omega_{\text{calc}}=1100 \text{ cm}^{-1}$ )

Figura 4.7: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos: 697, 758, 837, 976, 1071 e 1100  $\text{cm}^{-1}$ .

contribuindo para a vibração do modo normal. Nesta região estão as bandas com os seguintes números de onda: 1206, 1221, 1267, 1297, 1321, 1338, 1347, 1355, 1362, 1370, 1375, 1395, 1415, 1437, 1440, 1450, 1464, 1481, 1608, 1627, 1645, 1715, 1726 e 1731  $\text{cm}^{-1}$ .

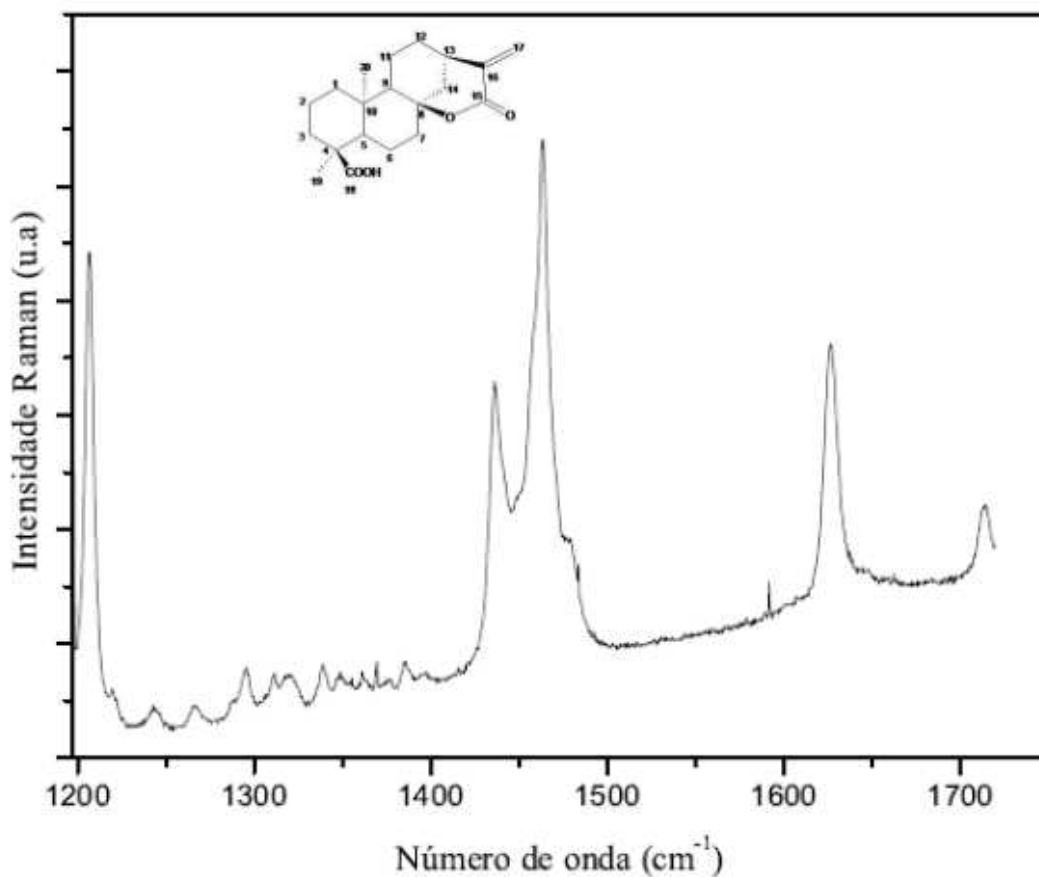


Figura 4.8: Espectro Raman por transformada de Fourier do diterpeno  $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_4$  à temperatura ambiente no intervalo espectral entre 1200 e 1750  $\text{cm}^{-1}$ .

Na figura 4.9 estão ilustrados alguns modos vibracionais dessa região, onde os vetores indicam os deslocamentos dos átomos.

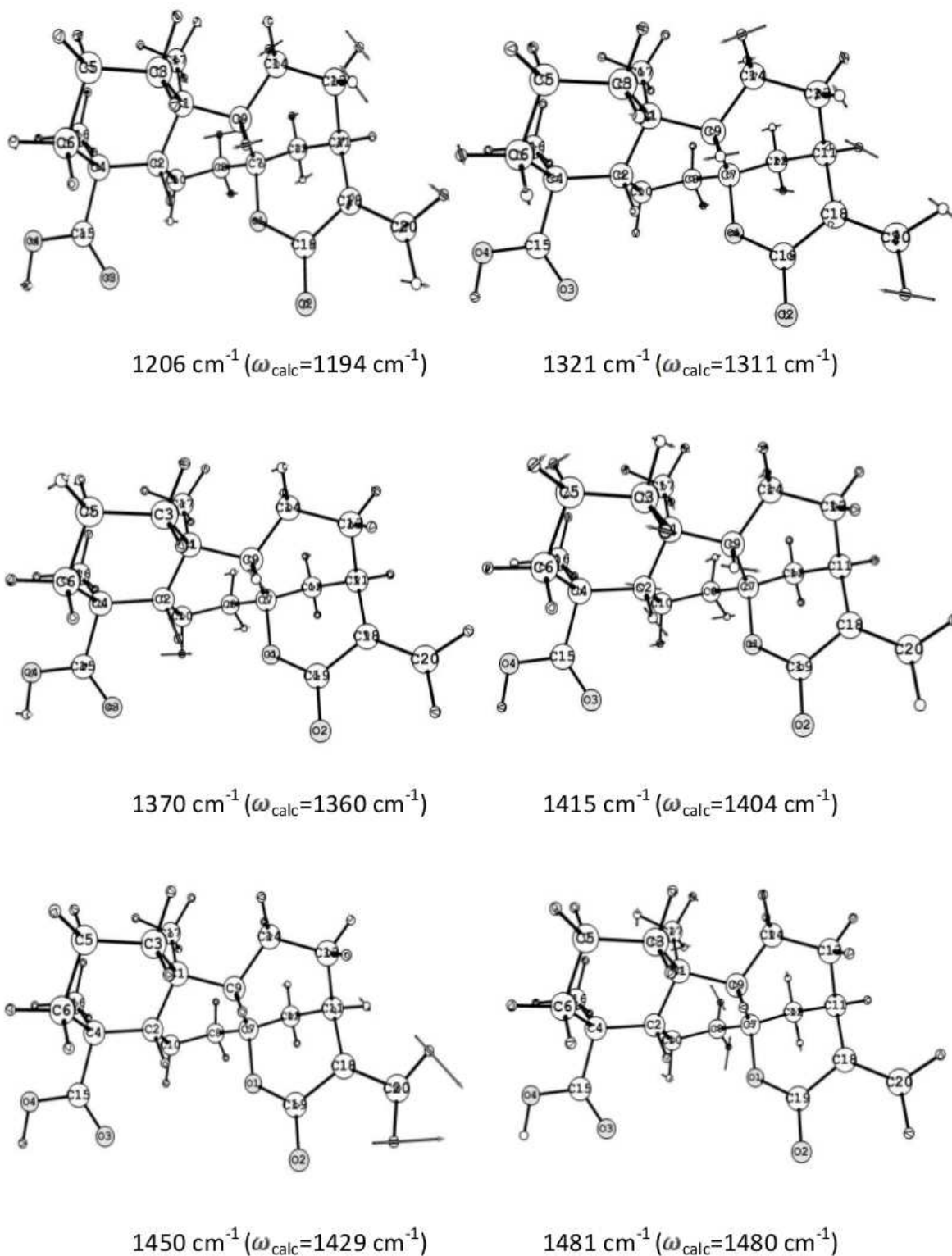


Figura 4.9: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 1206, 1321, 1370, 1415, 1450 e 1481  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.2.4 Região espectral entre 1750 e 2800 $\text{cm}^{-1}$

A região compreendida entre 1750 e 2800  $\text{cm}^{-1}$ , nos espectros FT-Raman e FT-IR não apresentou nenhuma banda. Isto era esperado, uma vez que as unidades que formam a molécula não possuem nenhuma vibração com energia nesta região. Ao analisarmos os números de onda obtidos pelo cálculo DFT, referentes a esse intervalo, notamos que também não tínhamos modos nesta região, o que corrobora com a boa aproximação entre os resultados teóricos e experimentais. O mesmo acontece na região entre 3100 a 3500  $\text{cm}^{-1}$  no espectro Raman. Por outro lado, o espectro infravermelho, figura 4.3, apresenta uma banda larga após 3400  $\text{cm}^{-1}$ , o que não acontece no cálculo teórico. Sabemos que essa banda é característica de vibrações do tipo estiramento da molécula de água, presente no ambiente, ou mesmo como contaminante do KBr que produziu a pastilha.

#### 4.2.5 Região espectral entre 2800 e 3100 $\text{cm}^{-1}$

Na região espectral entre 2800 e 3100 $\text{cm}^{-1}$ , ilustrada na figura 4.10, predominam vibrações do tipo estiramento simétrico e antisimétrico dos grupos  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}$ . Nessa região estão as bandas com os seguintes números de onda: 2933, 2948, 2975, 2997, 3017, 3032, 3033 e 3092  $\text{cm}^{-1}$ .

A figura 4.11 ilustra alguns modos vibracionais dessa região espectral e os vetores indicam os deslocamentos dos átomos.

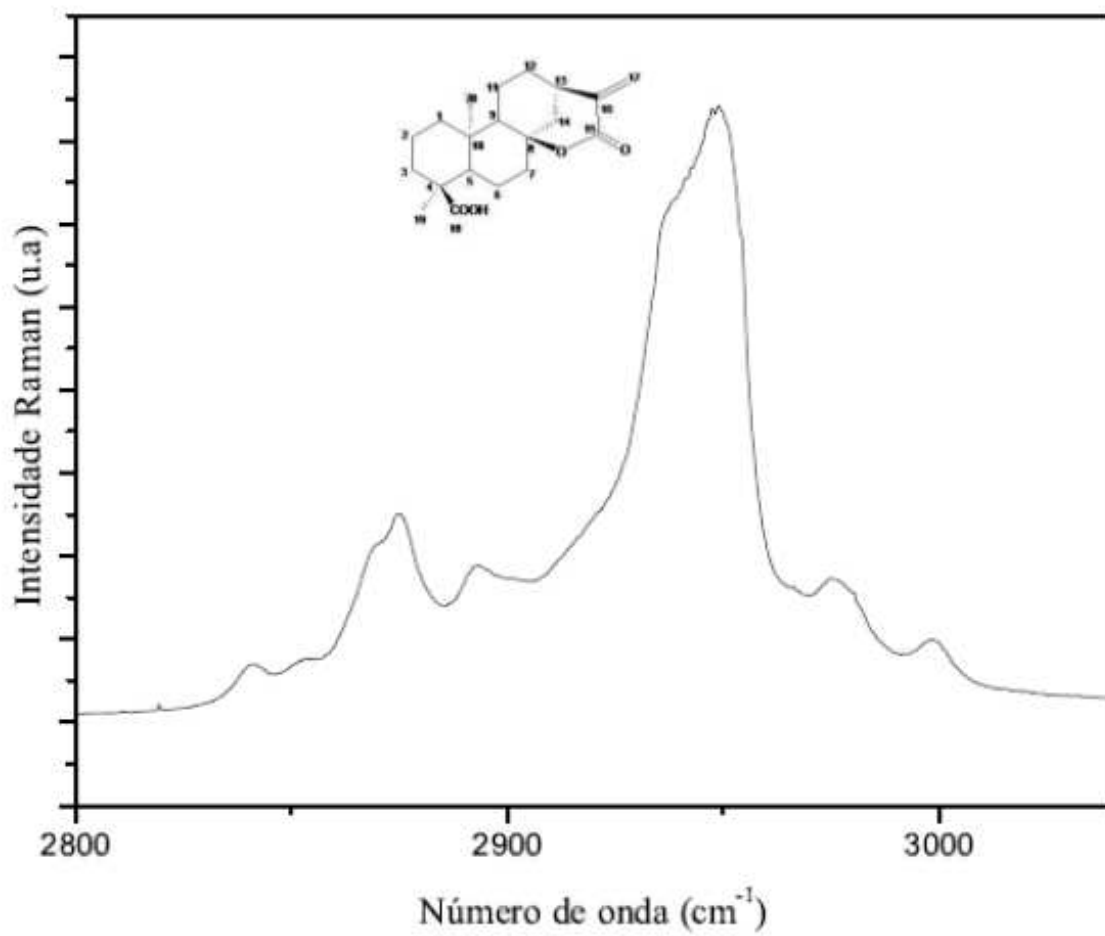
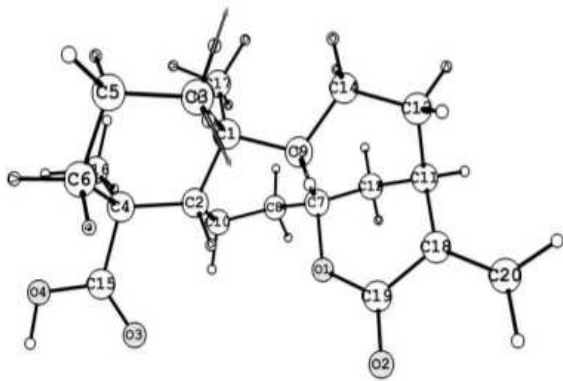
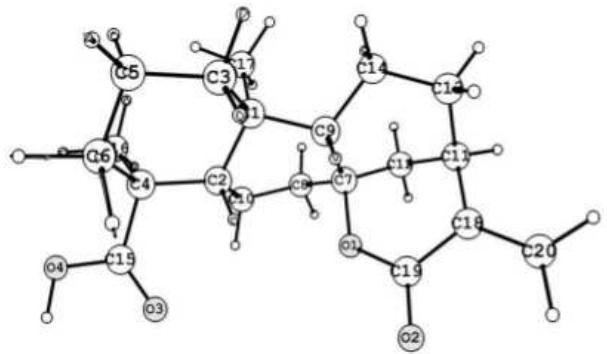


Figura 4.10: Espectro Raman por transformada de Fourier do diterpeno  $C_{20}H_{28}O_4$  à temperatura ambiente no intervalo espectral entre 2800 e 3100  $cm^{-1}$ .

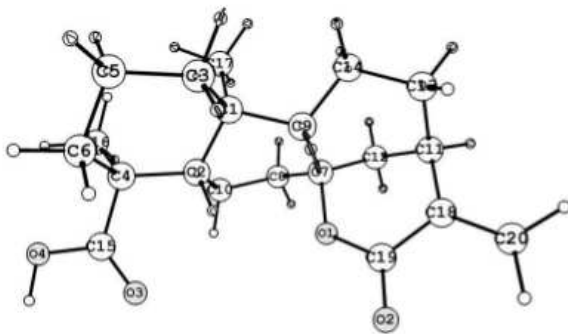




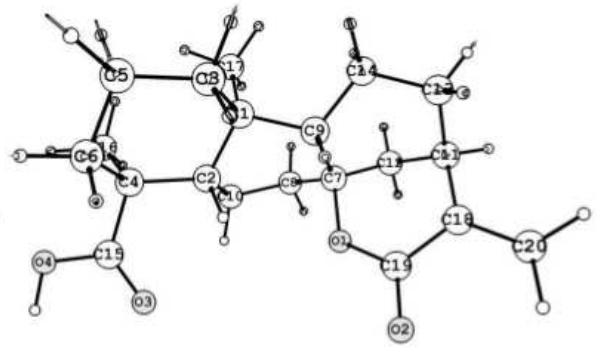
2933  $\text{cm}^{-1}$  ( $\omega_{\text{calc}}=3023 \text{ cm}^{-1}$ )



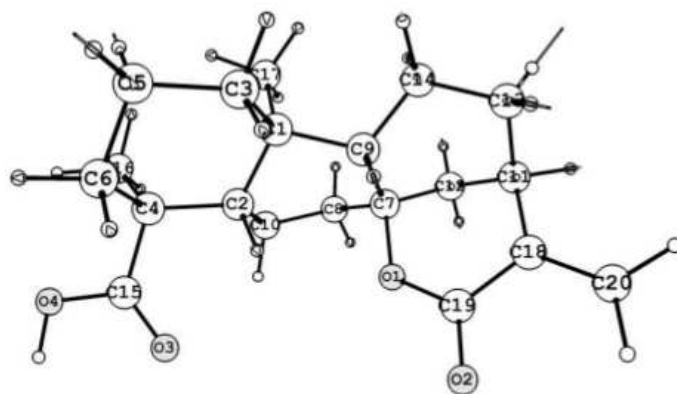
2948  $\text{cm}^{-1}$  ( $\omega_{\text{calc}}=3025 \text{ cm}^{-1}$ )



2975  $\text{cm}^{-1}$  ( $\omega_{\text{calc}}=3029 \text{ cm}^{-1}$ )



3017  $\text{cm}^{-1}$  ( $\omega_{\text{calc}}=3040 \text{ cm}^{-1}$ )



3032  $\text{cm}^{-1}$  ( $\omega_{\text{calc}}=3041 \text{ cm}^{-1}$ )

Figura 4.11: Deslocamentos atômicos correspondentes aos modos 2933, 2948, 2975, 3017, 3032, 3033 e 3092  $\text{cm}^{-1}$ .

### 4.3 Espectros vibracionais do diperteno-kaurano $C_{20}H_{28}O_4$ com variação de temperatura

Para compreender a dinâmica da substância diterpeno  $C_{20}H_{28}O_4$ , foram realizadas medidas com variação de temperatura (baixas temperaturas) para valores compreendidos entre 21 e 295K. Como a substância apresenta muitas bandas, dividimos o espectro de cada região em duas partes, cada qual contendo 8 valores de temperatura, a primeira parte compreende os valores de 21 a 165K e a segunda de os valores de 182 a 295K, o que nos permitiu uma melhor visualização dos dados obtidos.

Esse estudo nos permite conhecer a estabilidade da substância, bem como encontrar transições de fase na mesma. As figuras 4.12 e 4.13 apresentam a evolução das bandas com a temperatura na região entre 0 a  $600\text{ cm}^{-1}$ , onde percebem-se apenas leves alterações de intensidade. As figuras 4.14 e 4.15 mostram o número de onda das bandas em função da temperatura para esta região. Percebe-se que as bandas praticamente não sofrem alterações na posição espectral, apresentando uma evolução linear, com este parâmetro termodinâmico.

Nas regiões posteriores, entre  $600$  e  $1200\text{ cm}^{-1}$  ilustrada nas figuras 4.16 à 4.19;  $1200$  e  $1800\text{ cm}^{-1}$ , figuras 4.20 à 4.23;  $2800$  e  $3100\text{ cm}^{-1}$  ilustrada nas figuras 4.24 à 4.27, perceberemos nitidamente o mesmo padrão de comportamento da região anterior. As bandas praticamente não sofrem alterações na posição espectral, apresentando apenas pequenas alterações de intensidade. Como consequência destas observações podemos afirmar o diterpeno mostrou uma grande estabilidade neste intervalo de temperatura.

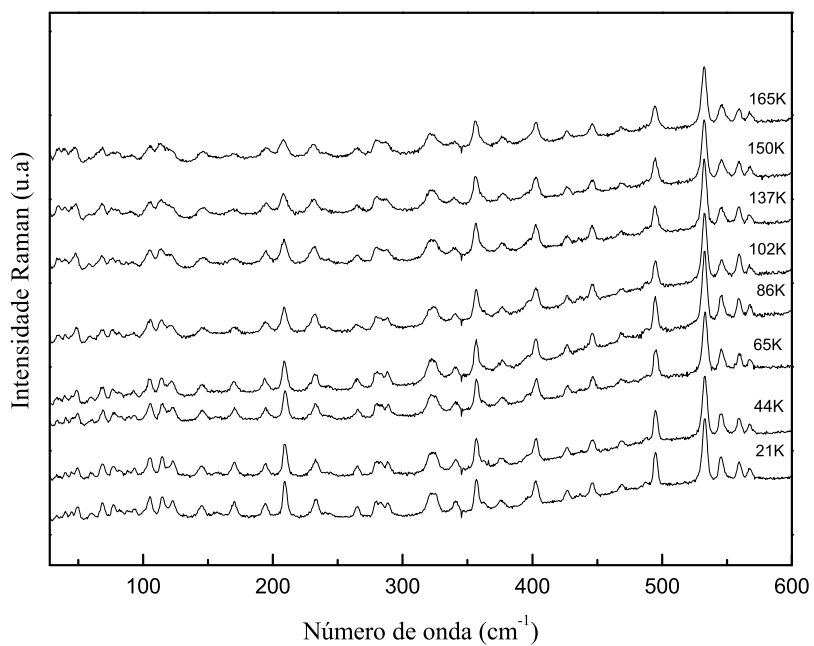


Figura 4.12: Espectro Raman do diterpeno  $C_{20}H_{28}O_4$  no intervalo entre 0 e  $600\text{ cm}^{-1}$  para a temperatura entre 21 e 165 K.

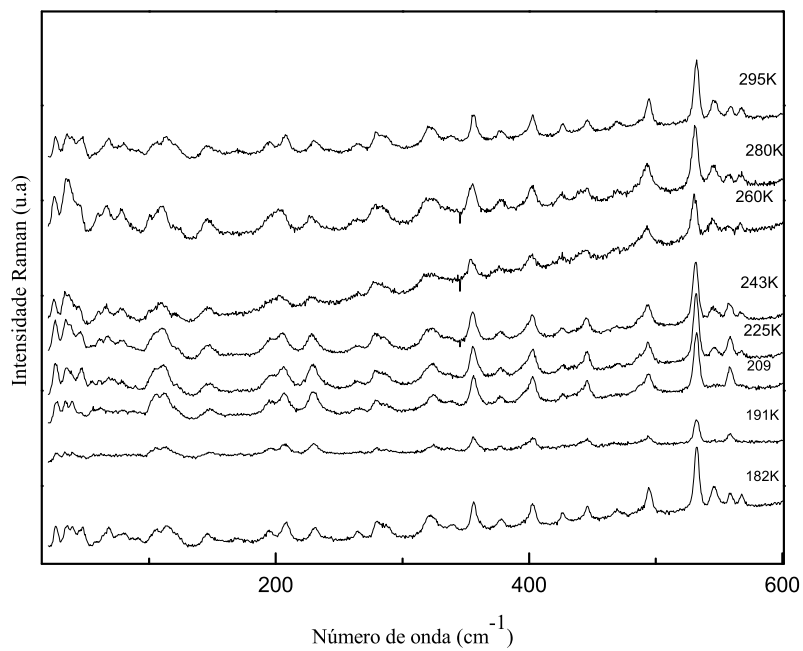


Figura 4.13: Espectro Raman do diterpeno  $C_{20}H_{28}O_4$  no intervalo entre 0 e  $600\text{ cm}^{-1}$  para a temperatura entre 182 e 295 K.

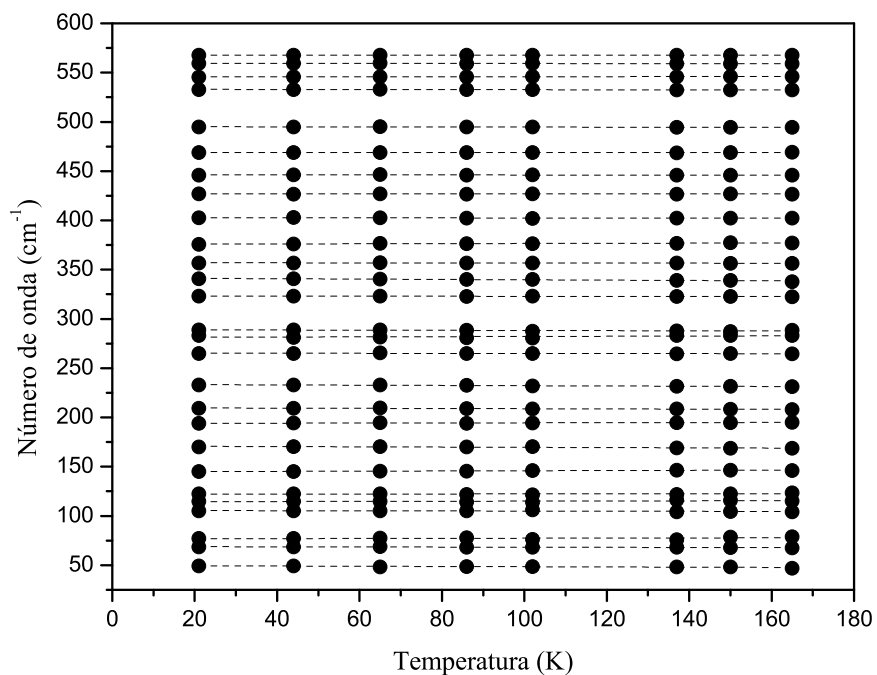


Figura 4.14: Gráfico do número de onda *versus* temperatura para os modos observados na região entre 0 a  $600 \text{ cm}^{-1}$  para a temperatura entre 21 e 165K.

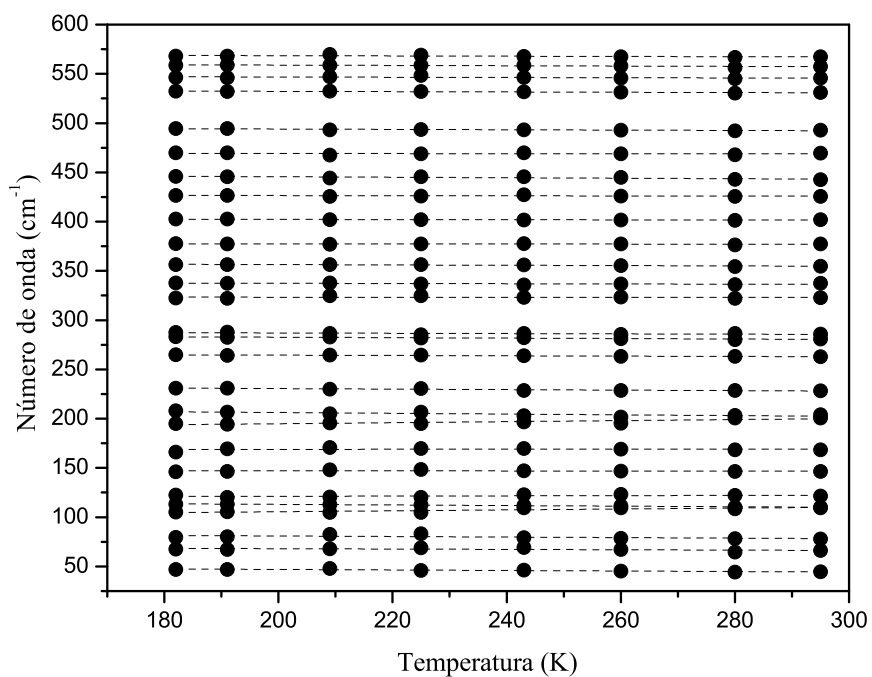


Figura 4.15: Gráfico do número de onda *versus* temperatura para os modos observados na região entre 0 a  $600 \text{ cm}^{-1}$  para a temperatura entre 182 e 295 K.

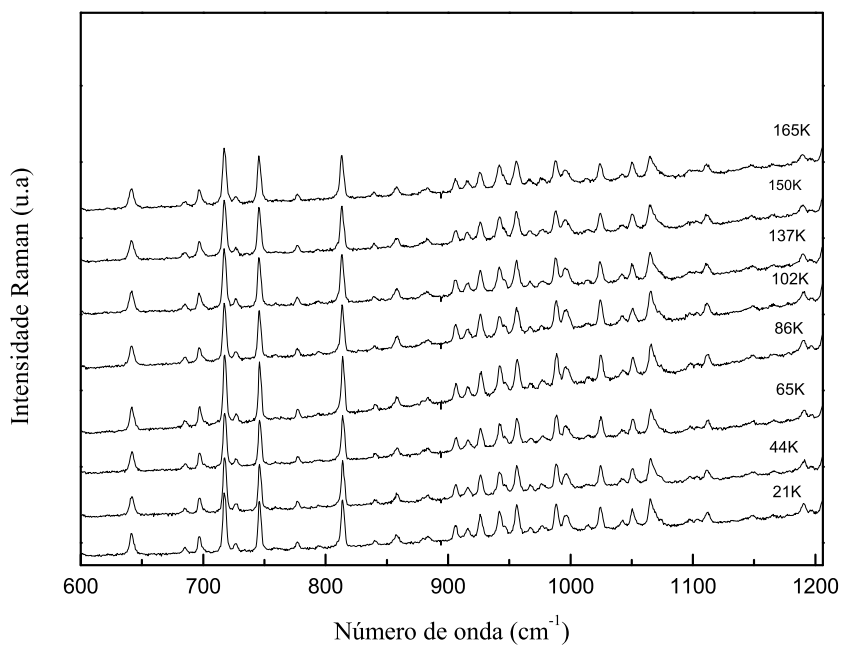


Figura 4.16: Espectro Raman do diterpeno  $C_{20}H_{28}O_4$  no intervalo entre 600 e 1200  $cm^{-1}$  para a temperatura entre 21 e 165 K.

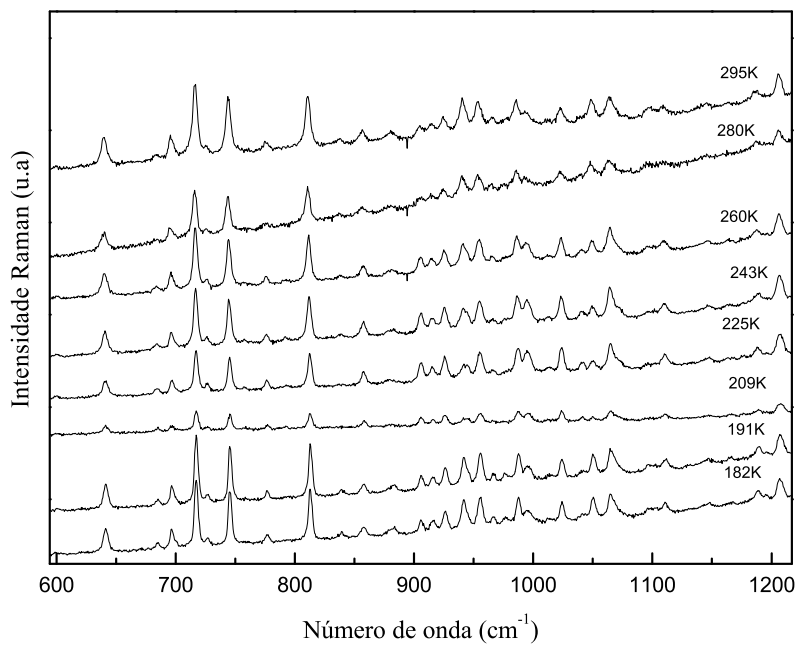


Figura 4.17: Espectro Raman do diterpeno  $C_{20}H_{28}O_4$  no intervalo entre 600 e 1200  $cm^{-1}$  para a temperatura entre 182 e 295 K.

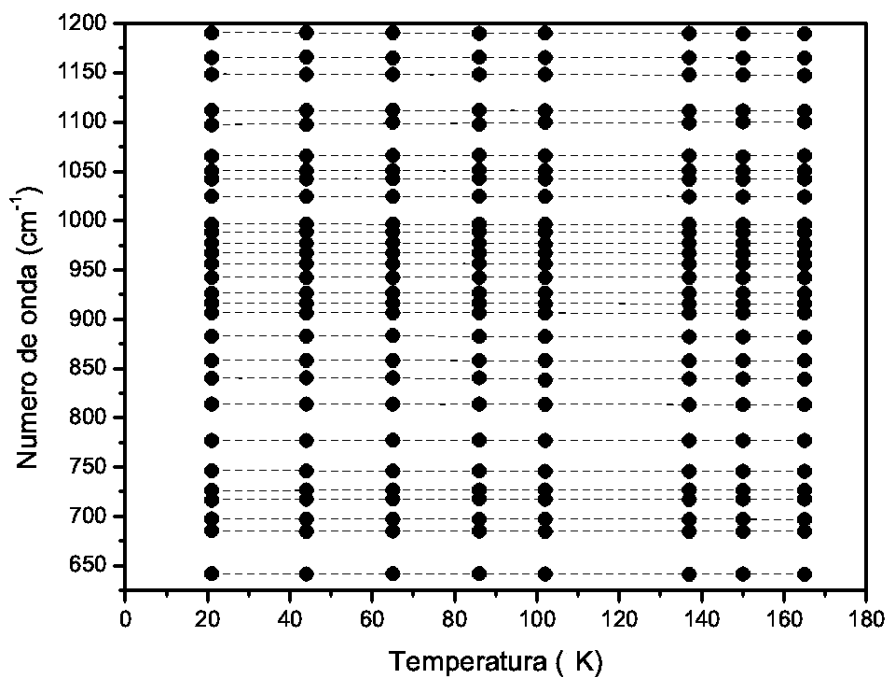


Figura 4.18: Gráfico do número de onda *versus* temperatura para os modos observados na região entre 600 a 1200  $\text{cm}^{-1}$  para a temperatura entre 21 e 165 K.

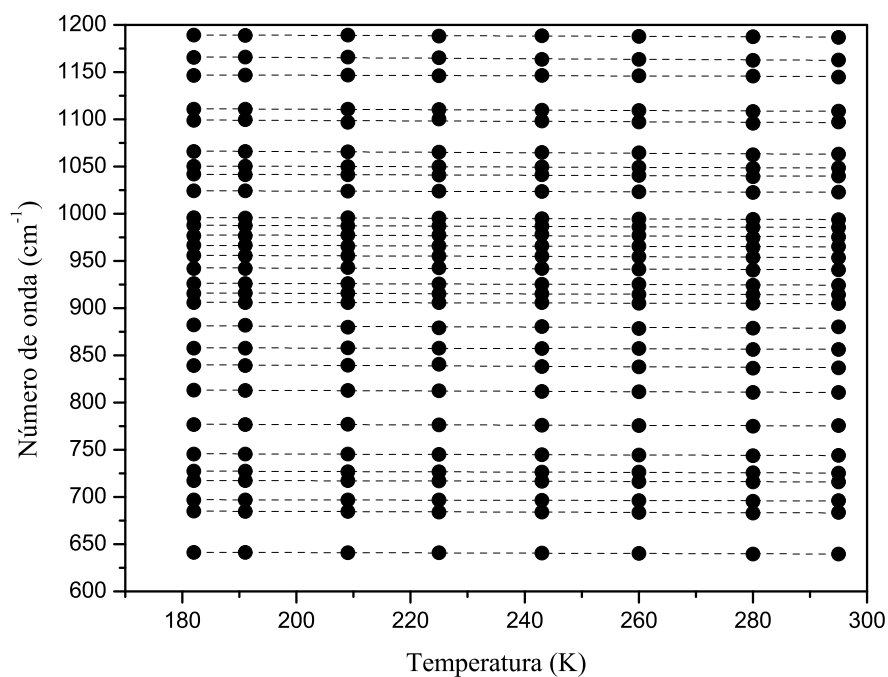


Figura 4.19: Gráfico do número de onda *versus* temperatura para os modos observados na região entre 600 a 1200  $\text{cm}^{-1}$  para a temperatura entre 182 e 295 K.

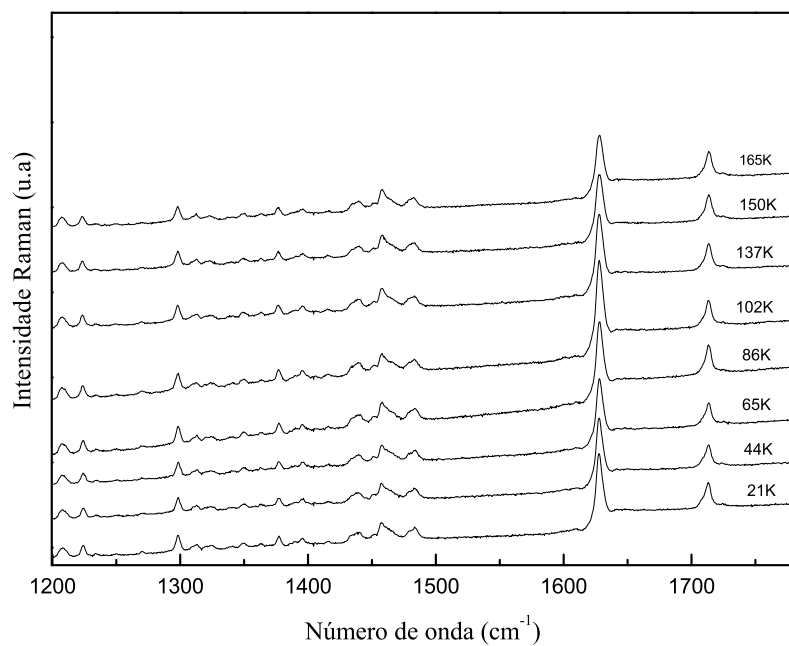


Figura 4.20: Espectro Raman do diterpeno  $C_{20}H_{28}O_4$  no intervalo entre 0 e  $600\text{ cm}^{-1}$  para a temperatura entre 21K e 165 K.

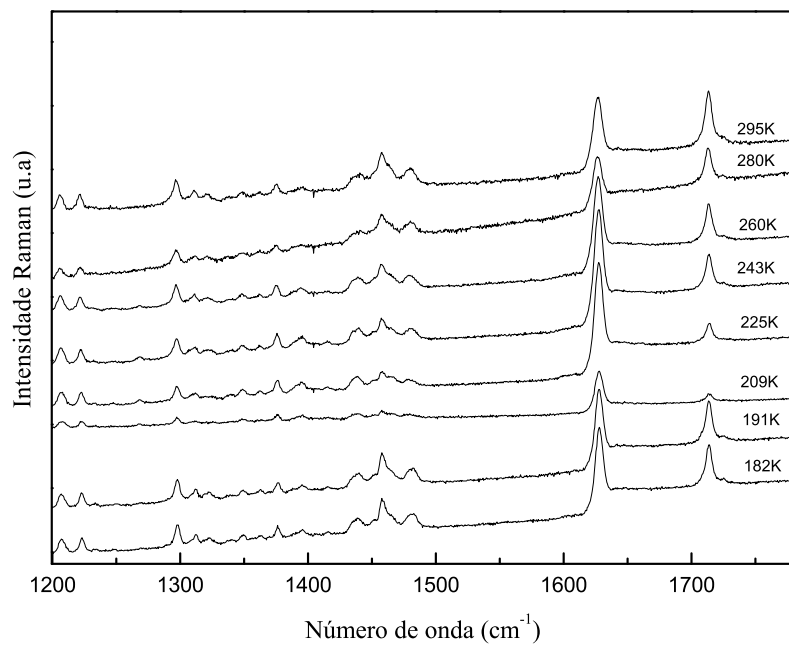


Figura 4.21: Espectro Raman do diterpeno  $C_{20}H_{28}O_4$  no intervalo entre 0 e  $600\text{ cm}^{-1}$  para a temperatura entre 182K e 295 K.

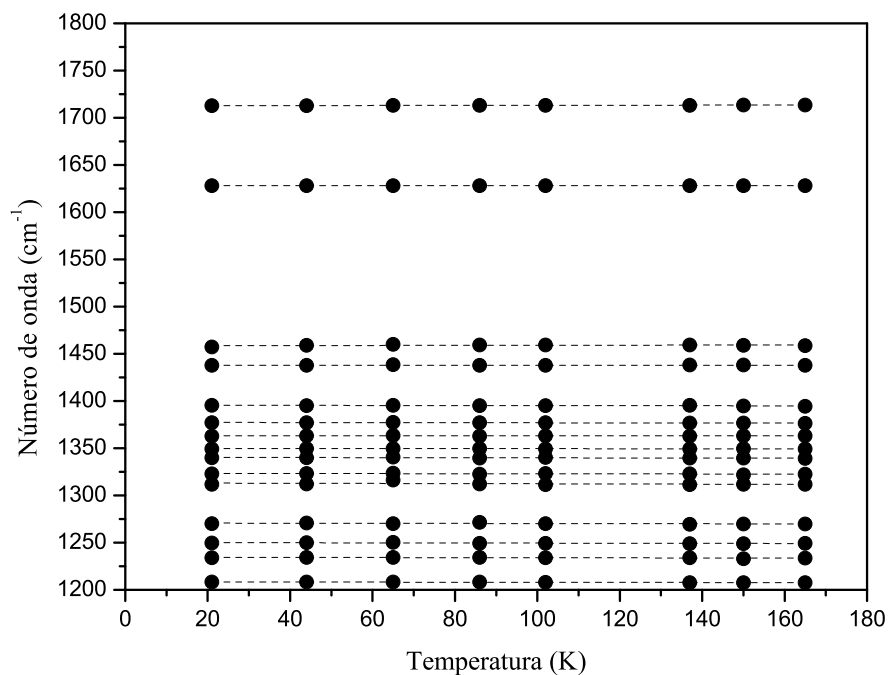


Figura 4.22: Gráfico do número de onda *versus* temperatura para os modos observados na região entre 0 a  $600\text{ cm}^{-1}$  para a temperatura entre 21 e 165K.

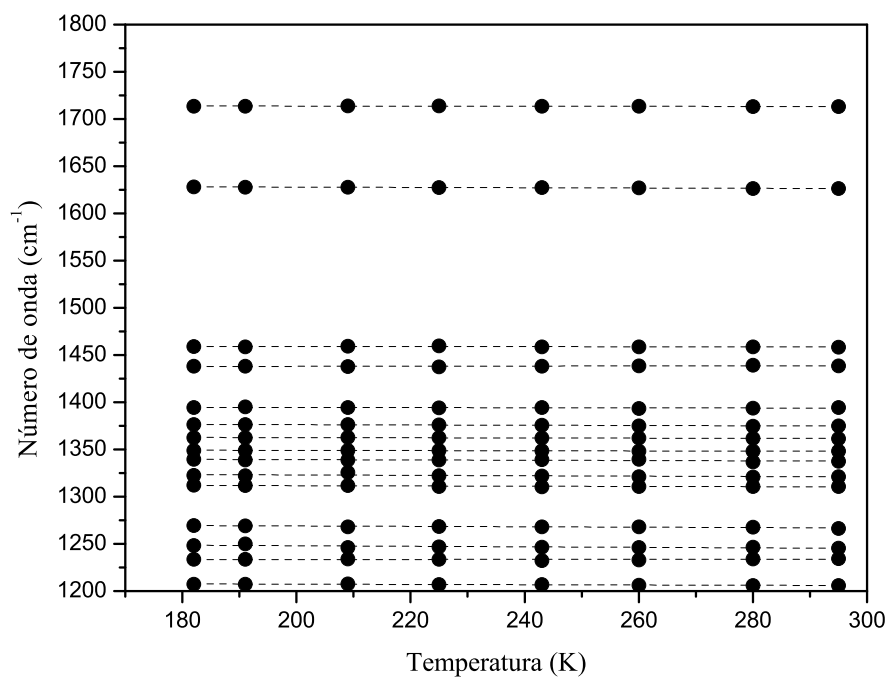


Figura 4.23: Gráfico do número de onda *versus* temperatura para os modos observados na região entre 0 a  $600\text{ cm}^{-1}$  para a temperatura entre 182 e 295 K.



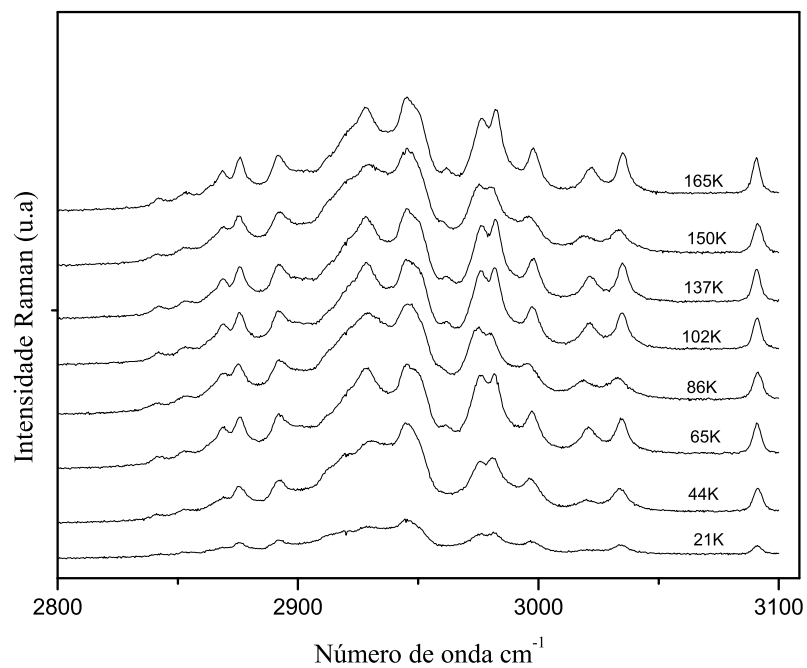


Figura 4.24: Espectro Raman do diterpeno  $C_{20}H_{28}O_4$  no intervalo entre 2800 e 3100  $cm^{-1}$  para a temperatura entre 21 e 165 K.

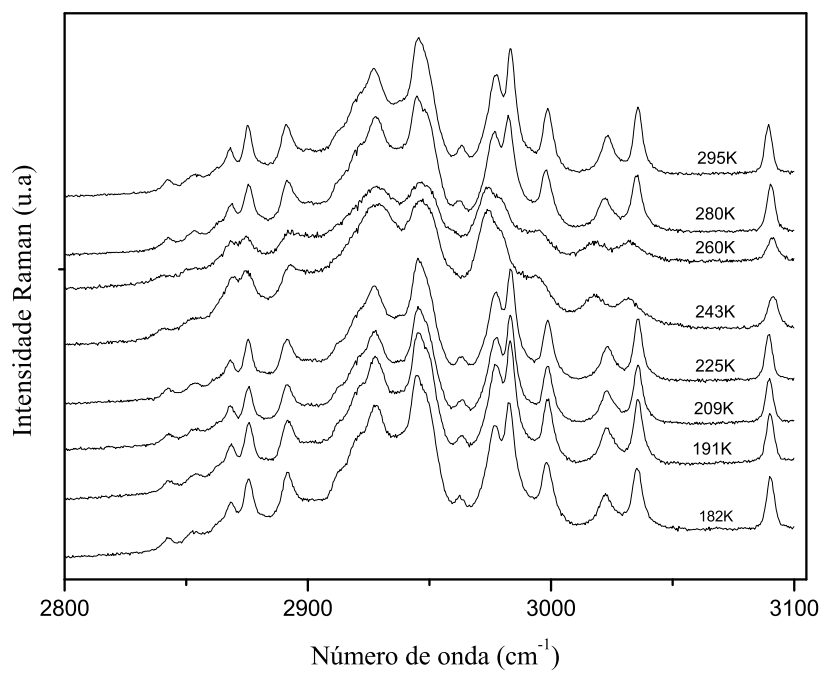


Figura 4.25: Espectro Raman do diterpeno  $C_{20}H_{28}O_4$  no intervalo entre 2800 e 3100  $cm^{-1}$  para a temperatura entre 182 e 295 K.

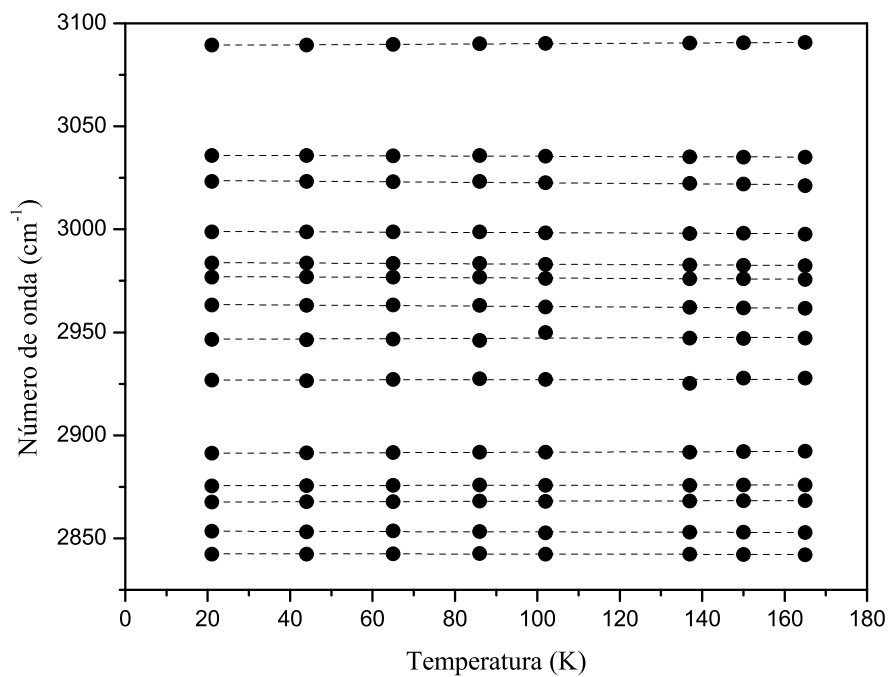


Figura 4.26: Gráfico do número de onda *versus* temperatura para os modos observados na região entre 2800 a 3100  $\text{cm}^{-1}$  para a temperatura entre 21 e 165 K.

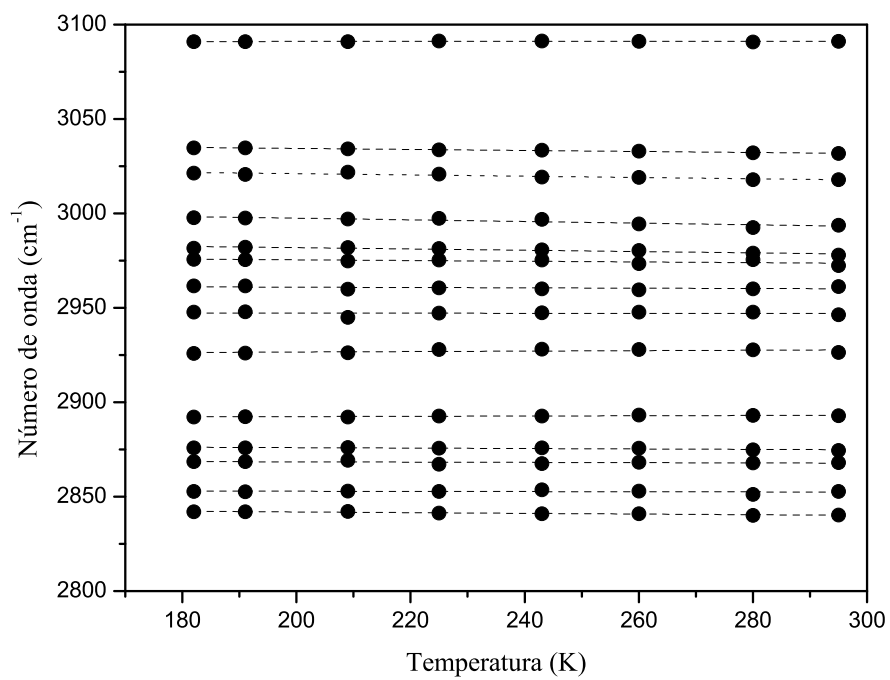


Figura 4.27: Gráfico do número de onda *versus* temperatura para os modos observados na região entre 2800 a 3100  $\text{cm}^{-1}$  para a temperatura entre 182 e 295 K.

#### 4.4 Espectros vibracionais e cálculos da Xantoxilina à temperatura ambiente

O estudo fitoquímico do extrato etanólico do *C. Nepetaefolius* levou ao isolamento e caracterização da substância xantoxilina (C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>).

Derivados da xantoxilina, resultantes de modificações estruturais, têm sido estudados em busca de novas drogas. Os derivados da xantoxilina 2-(4-bromobenzol)-3-metil-4,6-dimetoxi benzofuran mostrou potente atividade antiespasmódica [Vaz *et al.* 1996]. Os grupos benzoil, acetil e tosil foram introduzidos na xantoxilina, mas não demonstrou atividade. Entretanto, a introdução dos grupos benzil e *p*-metoxibenzil produziram derivados quatro a oito vezes mais potente do que a xantoxilina [Filho *et al.* 1995]. Ao destacar os derivados que são talvez mais importantes do que a própria molécula, esses estudos chamam atenção para a pesquisa da xantoxilina. Motivação adicional é fornecida pelas notáveis propriedades biológicas e farmacológicas das acetofenonas.

Não tendo encontrado um estudo espectroscópico vibracional na literatura, relatamos aqui uma análise no infravermelho e um estudo por espalhamento Raman na região espectral entre 40 a 4000 cm<sup>-1</sup> de um cristal de xantoxilina obtido a partir do caule do *Croton nepetaefolius*. Comparamos os resultados dos cálculos usando o funcional de densidade, com o espectro obtido experimentalmente, além de classificarmos os modos normais de vibração dos picos que aparecem no espectro.

A figura 4.28 mostra a estrutura molecular da xantoxilina. À temperatura ambiente, o cristal da xantoxilina tem estrutura triclínica com grupo espacial P1 com Z=4 e parâmetros de rede a=8,0551 Å, b=11,6505 Å, c=11,7068 Å,  $\alpha = 70,590^\circ$ ,  $\beta = 77.218^\circ$ ,  $\gamma = 75.733^\circ$  [Lima *et al.* 1994]. A figura 4.29 mostra a distribuição das quatro moléculas da xantoxilina na célula unitária a 300 K. O espectro FT-Raman e o espectro FT-IR aparecem nas figuras 4.30a e 4.30b, respectivamente. As linhas verticais nas figuras 4.30a, b correspondem à banda Raman  $\omega_{FT-Raman} = 965 \text{ cm}^{-1}$  e à banda no infravermelho  $\omega_{FT-IR} = 965 \text{ cm}^{-1}$ , associadas com o deslocamento atômico na figura 4.31.

A estrutura molecular da xantoxilina nos cálculos DFT corresponde a uma molécula simples na célula unitária, descrita em [Lima *et al.* 1994]. Esta estrutura é compatível com os dados NMR que foram apresentados na Ref. [Abdon 2002].

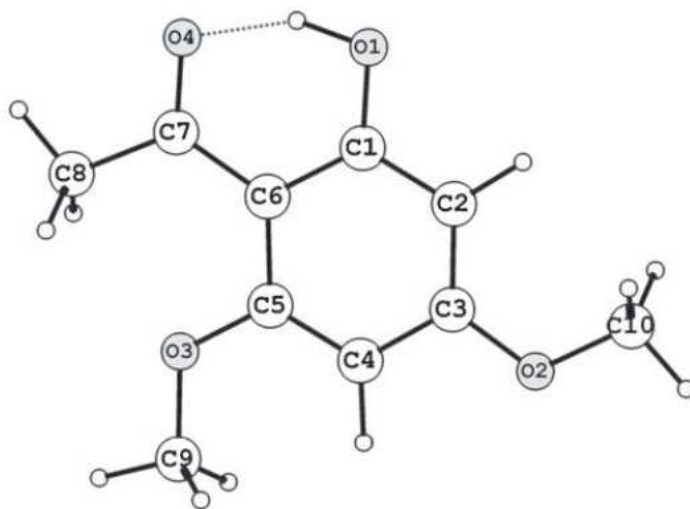


Figura 4.28: Estrutura molecular da xantoxilina:  $C_{10}H_{12}O_4$

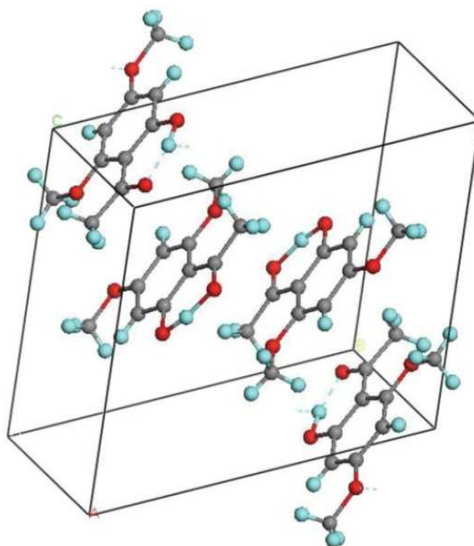


Figura 4.29: Representação das moléculas na estrutura cristalina da xantoxilina à temperatura ambiente

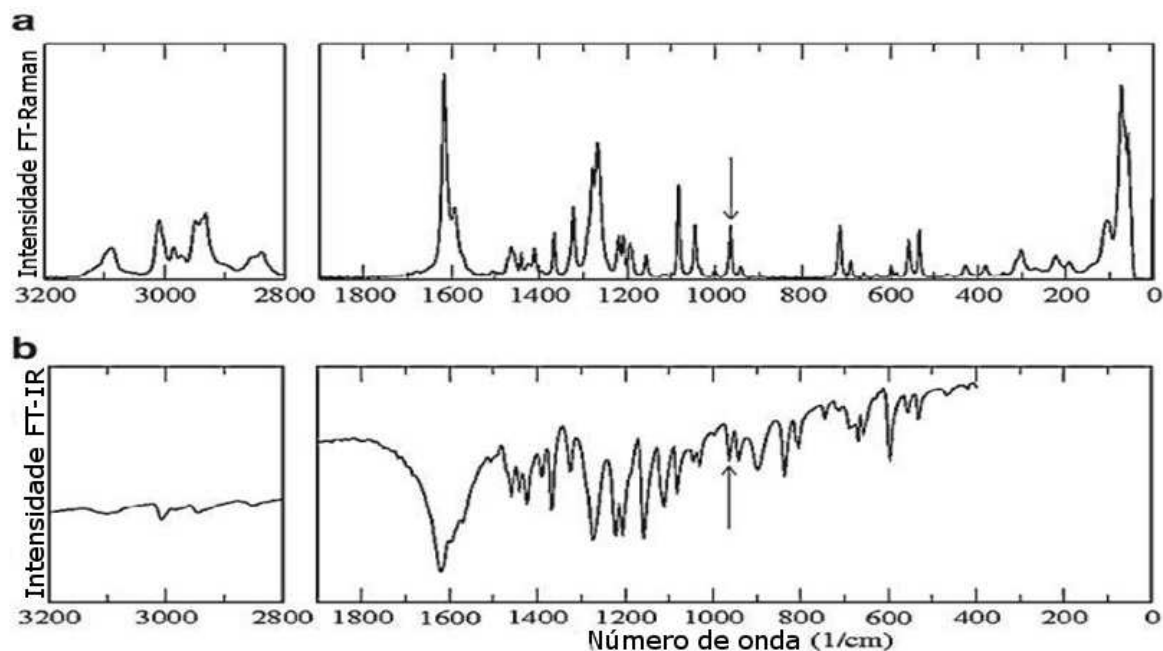


Figura 4.30: Espectro da xantoxilina à temperatura ambiente: a FT-Raman e b FT-IR. As linhas verticais em a e b correspondem respectivamente a banda Raman  $\omega_{FT-Raman} = 965 \text{ cm}^{-1}$  e a banda no infravermelho  $\omega_{FT-IR} = 965 \text{ cm}^{-1}$ .

A molécula da xantoxilina possui 26 átomos e, portanto, 72 modos normais de vibração. A tabela 4.6 lista em detalhes a classificação para as vibrações moleculares do cristal da xantoxilina. A primeira, segunda e terceira colunas apresentam os números de onda calculado ( $\omega_{calc}$ ), os números de onda obtidos experimentalmente por espectroscopia FT-Raman e os números de onda experimental FT-IR, respectivamente. A última coluna lista a classificação dos modos normais de vibração.

A classificação para o cristal mostra que a maioria das bandas na espectroscopia FT-Raman e FT-IR correspondem a modos vibracionais mistos. Tais misturas de modos são comuns em moléculas de simetria local  $C_1$ . A superposição de modos dificulta a identificação das bandas. Entretanto os cálculos DFT, permite-nos classificar os modos vibracionais em detalhes.

Na região de 200 a  $1000 \text{ cm}^{-1}$ , as bandas Raman têm menor intensidade, enquanto as mais intensas surgem na região entre 1250 e  $1700 \text{ cm}^{-1}$ . Vibrações associadas a deformações no anel aromático são observadas numa ampla região espectral, abrangendo desde 50 a  $1690 \text{ cm}^{-1}$ . As deformações fora do plano ( $\gamma_{oop}$ ) encontram-se nas regiões  $50 \leq \omega_{calc} \leq 309$  e  $585 \leq$

Tabela 4.6: Número de onda calculado, posições da bandas Raman e IR em unidades por centímetro e classificação para os modos vibracionais da Xantoxilina C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>

$\omega_{calc}$	$\omega_{FT-Raman}$	$\omega_{IR}$	Classificação
50	59		$\gamma_{oop}[R][\tau(O2C10;C7C8)]$
84	74		$\gamma_{oop}[R][\tau(O2C10;O3C9)]$
105	106		$\gamma_{oop}[R][\tau(C2C3C4)]$
118			$\gamma_{oop}[R][\tau(C1C2C3)]$
137	145		$sc(C3O2C10;C5O3C9)$
203	191		$\gamma_{oop}[R][\tau(C1C2O1)]$
214	222		$\gamma_{oop}[R][\tau(C2C3C4)]$
216			$sc(C3O2C10;C5O3C9;C6C7C8)$
228			$\gamma_{oop}[R][\tau(C2C3C4)]$
254	267		$\gamma_{oop}[R][\tau(C5C6C7)]$
286			$\gamma_{oop}[R][\tau(C2C3C4)]$
299	302		$\gamma_{ip}[R][sc(C6C7C8;C9O3C5)] + \delta(O1H)$
309	312	320	$\gamma_{oop}[R][\tau(C1C6C7)]$
349	341	367	$\delta_{ip}[R][sc(C6C7C8;C9O3C5)] + \delta(O1H)$
388	383		$\delta_{ip}[R][sc(C6C7C8;C9O3C5)] + \delta(O1H)$
433	429	420	$\delta_{ip}[R][sc(C6C7C8;C9O3C5)] + \delta(O1H)$
466	469	467	$\delta_{ip}[R][sc(C5O3C9;C10O2C3)]$
543	535	531	$\delta_{ip}[R][sc(C1C2C3)]$
562	558	556	$\delta_{ip}[R][sc(C1C5C6)]$
585	586	595	$\gamma_{oop}[R][\tau(C6C7C8)] + \delta_{oop}(C7O4)$
606			$\gamma_{ip}[R][sc(C10O2C3)] + \delta(C7O4)$
632	631	630	$\gamma_{oop}[R][\tau(C1C5C6)] + \delta(C2H;C4H)$
660	660	657	$\gamma_{oop}[R][\tau(C2C3C4)] + \delta_{oop}[R][\delta(C2H;C4H)] + r(C8H_3;C9H_3)$
703	691	703	$\gamma_{ip}[R][r(C10H_3;C9H_3)]$
719	714	713	$\gamma_{ip}[R][v_s(C1C5C6);sc(C2C3C4)] + r(C8H_3;C9H_3)$
726		719	$\gamma_{oop}[R][\tau(C1C5C6;C2C3C4)] + \delta_{oop}(C2H;C4H;O1H)$
801			$\gamma_{oop}[R][\tau(C3C4C5)] + \delta_{oop}[R](\delta(C4H))$
820	845	836	$\gamma_{oop}[R][wag(C1C2C3)] + \delta_{oop}[R](\delta(C2H))$
956	940	940	$\gamma_{oop}[R][\delta(O1H)]$
969	965	963	$\gamma_{ip}[R][sc(C1C2C3)] + r(C8H_3) + v(C9O3,C10O2)$
978			$\gamma_{ip}[R][v(C1C6)] + r(C8H_3) + \delta(C2H,O1H)$
1031			$\gamma_{ip}[R][sc(C3C4C5)] + r(C8H_3) + \delta(C2H) + v_s(C9O3,C10O2) + v(C1O1)$
1050	1045	1045	$\tau(C8H_3)$
1068	1083	1081	$\gamma_{ip}[R][v_s(C2C3C4);v(C6C7)] + r(C8H_3) + \delta(C2H;C4H) + v(C10O2)$
1107	1108	1111	$\gamma_{ip}[R][v_s(C2C3C4)] + r(C8H_3;C9H_3) + \delta(C2H;C4H)$
1162	1157	1157	$\gamma_{ip}[R][v(C5C6)] + r(C8H_3;C10H_3) + v(O3C9)$

1176			$r(C9H_3; C10H_3)$
1177			$r(C9H_3; C10H_3)$
1196	1196		$r(C9H_3; C10H_3) + \delta(C2H; C4H; O1H)$
1216	1219	1205	$r(C9H_3; C10H_3) + \delta(C2H; C4H; O1H)$
1244			$r(C9H_3; C10H_3) + \delta(C2H; C4H) + \delta(C1O1)$
1259	1267	1272	$\gamma_{ip}[R][v(C1C2)] + wag(C9H_3) + r(C10H_3) + \delta(O1H; C4H)$
1309	1323	1324	$\gamma_{ip}[R][v(C1C2; C3C4; C5C6)] + wag(C8H_3; C9H_3; C10H_3)$
1352	1365	1367	$\gamma_{ip}[R][v_{as}(C1C2C6); v(C1O1)] + wag(C8H_3; C9H_3; C10H_3) + \delta(C4H; O1H)$
1371	1393	1389	$\gamma_{ip}[R][v(C5C6); v_{as}(C2C3C4)] + wag(C8H_3; C9H_3; C10H_3) + \delta(O1H)$
1410	1411		$\gamma_{ip}[R][v(C5C6)] + wag(C8H_3; C10H_3)$
1455	1441	1441	$\gamma_{ip}[R][v(C1C3; C4C5)] + wag(C9H_3; C10H_3) + sc(C8H_3) + \delta(C2H; O1H)$
1464	1461	1569	$\gamma_{ip}[R][v(C1C3; C4C5)] + wag(C10H_3) + sc(C8H_3; C9H_3) + \delta(C2H; O1H)$
1473			$\gamma_{ip}[R][v(C4C5; C1O1)] + wag(C9H_3; C10H_3) + sc(C8H_3)$
1487			$\tau(C8H_3)$
1497		1493	$\gamma_{ip}[R][v(C1C2O1)] + wag(C9H_3; C10H_3) + sc(C8H_3) + \delta(C2H; O1H)$
1504			$\tau(C9H_3; C10H_3)$
1505	1506	1507	$\tau(C9H_3; C10H_3)$
1511			$wag(C9H_3; C10H_3) + sc(C8H_3) + \delta(O1H)$
1518			$\gamma_{ip}[R][v(C5O3; C3O2)] + sc(C8H_3; C9H_3; C10H_3) + \delta(O1H)$
1521			$sc(C9H_3; C10H_3) + \delta(C2H; O1H)$
1551	1592	1597	$\gamma_{ip}[R][v(C5C6; C3C4)] + sc(C8H_3; C9H_3; C10H_3) + \delta(C4H; O1H)$
1635	1616	1619	$\gamma_{ip}[R][v_{as}(C1C5C6); v(C2C3)] + \delta(C2H; O1H)$
1664			$\gamma_{ip}[R][\delta(C4H; C2H)] + wag(C9H_3; C10H_3) + v(C7O4)$
1691			$\gamma_{ip}[R][v(C7O4)] + v_{ip}(C4H)$
3012	3009	3005	$v(C11H)$
3028			$v(C11H)$
3029			$v(C9H_3; C10H_3)$
3067			$v(C8H_3)$
3096	3090	3089	$v_{as}(C9H_3; C10H_3)$
3097			$v_{as}(C9H_3; C10H_3)$
3139		3116	$v_{as}(C8H_3)$
3154			$v_{as}(C9H_3)$
3168			$v_{as}(C8H_3)$
3255			$v(C4H)$
3297			$v(C2H)$

$\omega_{calc} \leq 956 \text{ cm}^{-1}$ , enquanto deformações no plano no anel ( $\gamma_{ip}[R]$ ) ocorrem frequentemente nas regiões  $349 \leq \omega_{calc} \leq 562$ ,  $969 \leq \omega_{calc} \leq 1162$ , e  $1309 \leq \omega_{calc} \leq 1691 \text{ cm}^{-1}$ .

Modos de torções no anel aromático são mais comumente encontrados na região  $50 \leq \omega_{calc} \leq 309 \text{ cm}^{-1}$ . Mais vibrações desse tipo são encontradas na região  $299 \leq \omega_{calc} \leq 606 \text{ cm}^{-1}$ . Na região  $1259 \leq \omega_{calc} \leq 1497 \text{ cm}^{-1}$ , surgem vibrações do tipo *wagging* do  $\text{CH}_3$ .

A região  $2800 \leq \omega_{calc} \leq 3200 \text{ cm}^{-1}$  do espectro Raman contém bandas associadas a estiramento dos grupos funcionais CH e  $\text{CH}_3$ . Uma vez que não foram observadas bandas acima de  $3050 \text{ cm}^{-1}$ , e uma vez que vibrações do tipo estiramento de moléculas de água ressoa em  $3400 \text{ cm}^{-1}$ , concluímos que o cristal não contém água.

A figura 4.31 apresenta os deslocamentos atômicos correspondentes para dois modos normais selecionados da estrutura molecular isolada da xantoxilina. A figura 4.31a mostra os deslocamentos atômicos associados às deformações ( $\gamma_{ip}[R][sc(C1C2C3)]$ ),  $r(\text{C8H}_3)$ ,  $\nu(\text{C9O3}; \text{C10O2})$ , que originam bandas fortes em  $965 \text{ cm}^{-1}$  ( $\omega_{calc} = 969 \text{ cm}^{-1}$ ). A figura 4.31b retrata os deslocamentos atômicos devido à mistura de modos vibracionais ( $wag(\text{C9H}_3; \text{C10H}_3)$ ,  $sc(\text{C8H}_3)$ ,  $\delta(\text{O1H})$ ), que correspondem ao número de onda calculado  $\omega_{calc} = 1511 \text{ cm}^{-1}$ .

Finalmente comentamos sobre as bandas ( $\omega_{calc} \leq 200$ ), uma região de nosso espectro que, em nossos cálculos, foi pontuado por vibrações no anel R. Vale dizer que o cálculo DFT, perde as vibrações de ondas longas da rede e, por isso, é apenas parcialmente confiável neste intervalo.



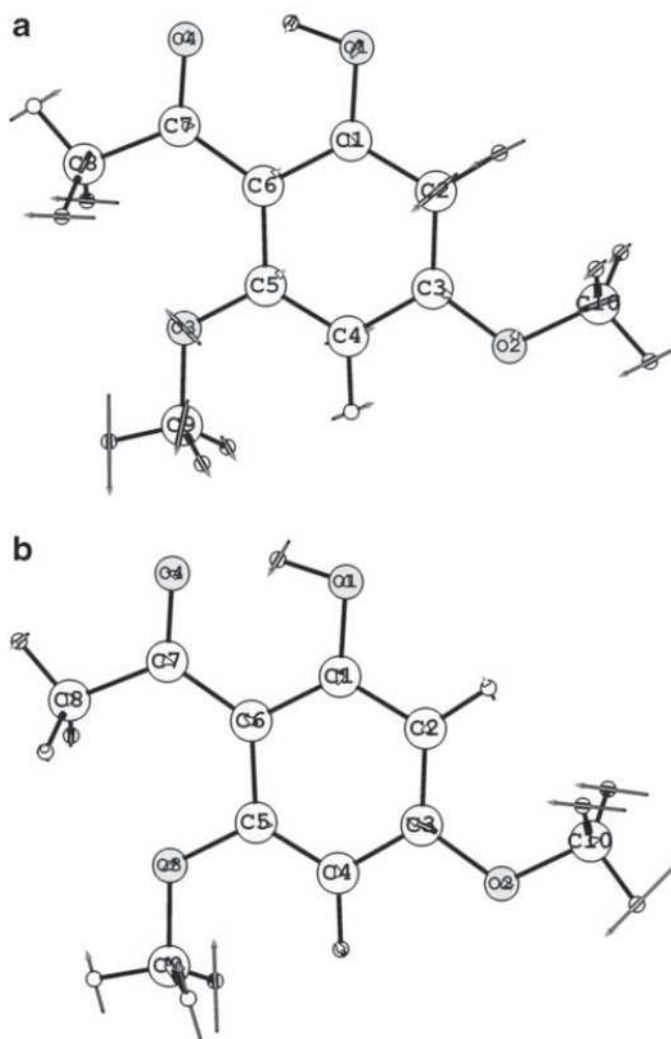


Figura 4.31: Representações selecionadas das vibrações atômicas correspondendo aos número de onda calculado da molecula xantoxilina: a  $\omega_{calc} = 969 \text{ cm}^{-1}$  e b  $\omega_{calc} = 1511 \text{ cm}^{-1}$ .

## CONCLUSÃO

A estrutura química de uma substância e suas propriedades podem fornecer indícios sobre a sua atividade no organismo. De um modo geral, algumas substâncias químicas diferentes, com estruturas semelhantes possuem atividade biológica também semelhante. Devido a esse importante fator, os químicos passaram não somente a obter análogos sintéticos e derivados, muitas vezes mais potentes do que a substância original, mas também a “sintetizar” substâncias totalmente inéditas. Desta forma, quanto mais informações podermos obter de uma substância, mais base teremos para trabalhar com a mesma.

Neste trabalho foram investigadas as propriedades vibracionais de duas substâncias orgânicas isoladas de plantas endêmicas do Nordeste brasileiro: o diterpeno ( $C_{20}H_{28}O_4$ ), extraído do *Croton Argyrophyllódes* e a xantoxilina ( $C_{10}H_{12}O_4$ ), extraída do *Croton neptaeifolius*.

Os espectros FT-Raman e FT-IR foram medidos à temperatura ambiente. Posteriormente, foram computados os modos vibracionais e os números de onda da molécula do diterpeno ( $C_{20}H_{28}O_4$ ) e da xantoxilina ( $C_{10}H_{12}O_4$ ) através de cálculos DFT, implementando o funcional de troca e correlação B3LYP e a série de base 6-31 G(d,p) com o auxílio do programa gaussian 98.

Os cálculos computacionais reproduziram as características do material em boa concordância com o espectro experimental. Com base neste acordo, foi possível associar os números de onda observados aos deslocamentos atômicos nas moléculas. Ainda para o diterpeno foram realizados cálculos de distribuição de energia potencial PED, o que possibilitou classificar os modos normais de vibração com maior precisão. Também submetemos essa substância às condições de baixas temperaturas, e os resultados mostraram que o material possui grande estabilidade nessas condições termodinâmicas.

Nossos estudos acerca das propriedades vibracionais para estas substâncias renderam informações quantitativas que poderão contribuir para explicar futuros resultados relacionados

ao comportamento do material em diferentes condições termodinâmicas.

Dessa forma podemos enumerar algumas possibilidades de trabalhos futuros tais como: estudo das propriedades vibracionais das amostras em sobre condições de altas temperaturas; estudo das propriedades vibracionais das amostras sobre variação de pressão; realização de cálculos DFT na célula unitária do cristal, ao invés de apenas numa molécula isolada (para isso poderão ser desenvolvidos e utilizados outros *softwares*); poderão ser realizadas medidas por difração de raios-X no diterpeno, para ter conhecimento dos seus parâmetros de rede, volume da célula unitária, comprimentos e ângulos entre seus átomos, além de outros dados.

Diante do que foi apresentado como resultados desta pesquisa podemos perceber a importância do método computacional em conjunto com a investigação experimental, como fonte complementares de informação. Outras pesquisas poderão ser desenvolvidas aplicando os mesmos procedimentos com outras plantas ou mesmo métodos mais sofisticados, contribuindo, dessa forma, para o desenvolvimento de tais estudos no nosso Estado, possuidor que é de uma biodiversidade privilegiada.

## BIBLIOGRAFIA

- [Abdon *et al.* 2002]. A. P. V. ABDON, J. H. L. CARDOSO, A. N. C. SOUSA, S. M. MORAIS E C. F. SANTOS. *Braz J Med Bio Res*, **35**, 1215–1219 (2002)
- [Almeida 2007]. L. C. A. ALMEIDA. *Espectroscopia no Infravermelho na caracterização de compostos orgânicos*. Ed. UFV (2007)
- [Andrade 2010]. N. F. ANDRADE. *Os efeitos da temperatura sobre a oxidação de nanotubos de carbono*. Dissertação de Mestrado, Universidade federal do Ceará (2010)
- [Araujo-Junior *et al.* 2004]. V.T. ARAUJO-JUNIOR, M.S. DA SILVA, E.V. DA CUNHA, M.D. AGRA, R.N. DA SILVA, J.M. BARBOSA E R. BRAZ-FILHO. *Pharm Biol*, **42**, 62–67 (2004)
- [Araújo 2010]. EDUARDO BARBOSA ARAÚJO. *Hidrogeno Tartarato de Potássio Sobre Condições Extremas*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará (2010)
- [Becke 1988]. A. D. BECKE. *Physical Review A*, **38**, 3098 (1988)
- [Bruneton 1995]. J. BRUNETON. Pharmacognosy Phytochemistry. *Medicinal Plants*, **Part. 3**, 387–511 (1995)
- [Castrillo 2001]. A. CASTRILLO. Inhibition of the nuclear factor kB (NF-kB) pathway by tetracyclic kaurene diterpenes in macrophages. Specific effects on NF-kB-inducing kinase activity and on the coordinate activation of ERK. *J Biol Chem*, **276**, 15854–15860 (2001)
- [Coelho 2010]. M. N. COELHO. *Espectroscopia Raman de policristais de Clorohidrato de L-cisteína sob altas pressões*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará (2010)
- [de las Heras e S. Hortelano 2007]. B. DE LAS HERAS E N. GIRÓN. BERMEJO B. RODRÍGUEZ L. BOSCA. S. HORTELANO. Kaurane Diterpenes protect against apoptosis

- and inhibition of phagocytosis in activated macrophages. *macrophages. Br J Pharmacol*, **152**, 249–255 (2007)
- [Dewick 1999]. P. M. DEWICK. The biosynthesis of C<sub>5</sub>-C<sub>25</sub> terpenoid compounds. *Nat. Prod. Rep.*, **16**, 97–130 (1999)
- [Dewick 2002]. P. M. DEWICK. *Medicinal Natural Products: A Biosynthetic Approach*. Copyright (2002)
- [Fennell *et al.* 2004]. C. W. FENNELL, K. L. LINDSEY, L. MCGRAW, S. G. SPARG, G. I. STAFFORD, E. E. ELGORASHI, O. M. GRACE E J. STADEN. *J. Ethnopharmacol*, 94–205 (2004)
- [Filho *et al.* 1995]. V.C. FILHO, O.G.MIGUEL, R.J. NUNES, J.B. CALIXTO E R.A. YUNES. *J Pharmaceut*, **84**, 473–475 (1995)
- [Foresman e Frish 1996]. J. B. FORESMAN E A. FRISH. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods* (1996)
- [Garcia *et al.* 2007]. P. A. GARCIA, A. B. OLIVEIRA E R. BATISTA. Occurrence, biological activities and synthesis of kaurane diterpenes and their glycosides. *Molecules*, **12**, 455–483 (2007)
- [Godoy *et al.* 1991]. G.F. GODOY, O.G. MIGUEL E E.A. MOREIRA. *Fitoterapia*. **62**, 269–270 (1991)
- [Graikou *et al.* 2004]. K. GRAIKOU, N. ALIGIANNIS, A.L. SKALTSOUNIS, I. CHINOU, F. TILLEQUIN S. MICHEL E 685–688 (2004). M. LITAUDON 67. *J Nat Prod*, **67**, 685–688 (2004)
- [Guadarrama e Rios 2004]. A.B.A. GUADARRAMA E M.Y. RIOS. *J Nat Prod*, **67**, 914–917 (2004)
- HAMCHATFORUM (2010). *Raman Spectroscopy Disponível em: <http://hamchatforum.lefora.com/2010/05/09/raman-spectroscopy/>. Acesso em: 24 de maio de 2012*

- [Hwang 2001]. HWANG. Kaurane diterpenes from *Isodon japonicus* inhibit nitric oxide and prostaglandin E2 production and NF- $\kappa$ B activation in LPS-stimulated macrophage RAW264.7 cells. **67**, 406–410 (2001)
- [Junior 2008]. D. M.S. JUNIOR. *Propriedades Vibracionais e Térmicas do Topiramato Cristalino*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Ceará (2008)
- KATIA LEAL. *Espectroscopia Vibracional* Disponível em: [www.uff.br/fisicoquimica/docentes/katialeal/capitulo4.pdf](http://www.uff.br/fisicoquimica/docentes/katialeal/capitulo4.pdf). Acesso em: 22 de Abril de 2012
- [Lee *et al.* 1993]. C. LEE, W. YANG E R. G. PARR. *Physical Review B*, **98**, 5648 (1993)
- [Lima *et al.* 1994]. E.O. LIMA, V.M.F. MORAIS, S.T.A. GOMES, V. CECHINEL-FILHO, O.G. MIGUEL E R.A. YUNES. *Anais do XIII Simpósio de Plantas Mediciniais do Brasil*, pp. **122** (1994)
- [Lima 2010]. I. P. LIMA. *Estudo de monocamadas e bicamadas de grafeno dopadas com metais alcalinos e halogênios via DFT*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará (2010)
- [Lima 2009]. W. G. LIMA. *Parâmetros Físicos do cristal de  $\alpha$ -Glicina por Método Ab-initio*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Mato Grosso (2009)
- [Long 2002]. D. A. LONG. *The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules*. John Wiley & Sons Ltd (2002)
- [Marques e Botti 2006]. M. A. L. MARQUES E S. BOTTI. O que é e para que serve a Teoria dos Funcionais da Densidade. *Gazeta de Física*, **29**, 10–15 (2006)
- [Martin e Alsenoy 1995]. J.M.L. MARTIN E C. VAN ALSENOY. GAR2PED. *University of Antwerp* (1995)
- [McChesney e Silveira 1990]. J.D. MCCHESENEY E E.R. SILVEIRA. *Fitoterapia*. **61**, 172–175 (1990)

- [MCMURRY 2005]. J. E. MCMURRY. *Organic Chemistry. [McMurry 2005]. J. E. MCMURRY. Organic Chemistry. ISBN 85-221-0415-8 (2005) (2005)*
- [Murillo *et al.* 2001]. R.M. MURILLO, J. JAKUPOVIC, J. RIVERA E V.H. CASTRO. *Rev Biol Trop*, **49**, 259–264 (2001)
- [Paschoal 2007]. A. R. PASCHOAL. *Polimorfismo conformacional no modafinil investigado através de cálculos DFT e espectroscopia vibracional*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará (2007)
- [Perdew 1986]. J. P. PERDEW. *Physical Review B*, **33**, 8822 (1986)
- [Perdew e Wang 1986]. J. P. PERDEW E WANG. *Physical Review B*, **33**, 8800 (1986)
- [Peres *et al.* 1997]. M.T.L.P. PERES, F.D. MONACHE, A.B. CRUZ, M.G. PIZZOLATTI E R.A. YUNES. *J Ethnopharmacol*, **56**, 223–226 (1997)
- [Peres *et al.* 1998]. M.T.L.P. PERES, F.D. MONACHE, M.G. PIZZOLATTI, A.R.S. SANTOS, A. BEIRITH, J.B. CALIXTO E R. YUNES. *A Phytother Res*, **12**, 209–211 (1998)
- [Salatino *et al.* 2007]. A. SALATINO, M. L. F. SALATINO E G. J. NEGRI. *Braz. Chem. Soc.*, **18**, 11–33 (2007)
- [Santos *et al.* 2009]. H. S. SANTOS, F. W. A. BARROS, M. R. J. R. ALBUQUERQUE, P.N. BANDEIRA, C. PESSOA, R. B. FILHO, F. J.Q. MONTE, J. H. L. CARDOSO E T. L. G. LEMOS. Cytotoxic Diterpenoids from *Croton argyrophylloides*. *J. Nat. Prod.*, **72**, 1884–1887 (2009)
- [Schrader *et al.* 1995]. B. SCHRADER, D. BOUGEARD, M. BUBACK, A. CAO, K. GERWERT, H. M. HEISE, G. G. HOFFMANN, B. JORDANOV, W. KIEFER, E. H. KORTE, A. LEIPERTZ, E. LENTZ, J. LIQUIER, A. RÖCKEL, H. W. SCHRÖTTER, M. SPIEKERMANN, E. TAILLANDIER E H. WILLNER. *Infrared and Raman Spectroscopy: methods and applications*. VCH (1995)

- [Silva 2008]. J. J. A. SILVA. *Adsorção de átomos alcalinos e halogênios em uma superfície de grafeno: um estudo de primeiros princípios*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará (2008)
- [Silverstein *et al.* 2006]. R. M. SILVERSTEIN, F. X. WEBSTER E D. J. KIEMLE. *Identificação Espectrométrica de compostos orgânicos*. LTC (2006)
- [Sousa 2010]. F. F. SOUSA. *Estudo de espalhamento Raman nos ácidos palmítico e esteárico: forma C*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Ceará (2010)
- [Stepp 2004]. J. R. STEPP. *J. Ethnopharmacol*, 92–163 (2004)
- [Suksamrarn *et al.* 1997]. A. SUKSAMRARN, S. EIAMONG, P. PIYACHATURAWAT E L.T. BYRNES. *Phytochemistry*, **45**, 103–105 (1997)
- [Teixeira *et al.* 2012]. A. M. R. TEIXEIRA, M. R. J. R. ALBUQUERQUE, P. N. BANDEIRA, A. S. RODRIGUES, C. B. SILVA, G. O. M GUSMÃO, P. T. C. FREIRE E R. R. F. BENTO. Vibrational Spectroscopy of Xanthoxylene Crystals and DFT Calculations. *Braz. J. Phys* (2012)
- [Vesseccti *et al.* 2008]. R. VESSECCTI, S. E. GALEMBECK, N. P. LOPES, P. G. B. D. NASCIMENTO E A. E. M. CROTTI. Aplicação da química quântica computacional no estudo de processos químicos envolvidos em espectroscopia de massa. *Quim. Nova*, **31**, 840–853 (2008)
- WIKIPEDIA. *Oscilações acopladas Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki/oscilacaoacoplada>*. Acesso em: 20 de Abril de 2012
- [Wilson *et al.* 1955]. E. B. WILSON, J. C. DECTUS E PAUL C. CROSS. *Molecular Vibrations: The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*. Dover Publications, INC (1955)
- [Wong 1996]. M. W. WONG. Vibrational frequency prediction using density functional theory. *Chemical Physics Letters*, **256**, 391–399 (1996)