



UEPB

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
CAMPUS I – CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INDUSTRIAL
CURSO DE GRADUAÇÃO EM BACHARELADO EM QUÍMICA INDUSTRIAL**

DANIEL VÍCTOR GOMES DA SILVA

**ESTUDO TEÓRICO DA BARREIRA ROTACIONAL DO GRUPO S–H DO ORTO
TIOFENÓIS SUBSTITUÍDOS**

**CAMPINA GRANDE
2024**

DANIEL VÍCTOR GOMES DA SILVA

**ESTUDO TEÓRICO DA BARREIRA ROTACIONAL DO GRUPO S-H DO ORTO
TIOFENÓIS SUBSTITUÍDOS**

Trabalho de Conclusão de Curso (Artigo) apresentado ao Departamento de Química Industrial da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química Industrial.

Orientador: Prof. Dr. Juracy Régis de Lucena Júnior.

**CAMPINA GRANDE
2024**

É expressamente proibido a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano do trabalho.

S586e Silva, Daniel Victor Gomes da.
Estudo teórico da barreira rotacional do grupo S–H do orto
tiofenóis substituídos [manuscrito] / Daniel Victor Gomes da
Silva. - 2024.
16 p.

Digitado.
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química
Industrial) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de
Ciências e Tecnologia, 2024.
"Orientação : Prof. Dr. Juracy Régis de Lucena Júnior,
Departamento de Química - CCT. "
1. Tiofenóis substituídos. 2. Reação proibida por spin. 3.
Análise conformacional. I. Título

21. ed. CDD 660

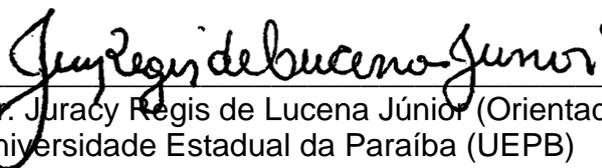
DANIEL VÍCTOR GOMES DA SILVA

ESTUDO TEÓRICO DA BARREIRA ROTACIONAL DO GRUPO S-H DO ORTO
TIOFENÓIS SUBSTITUÍDOS

Trabalho de Conclusão de Curso (Artigo)
apresentado ao Departamento de
Química Industrial da Universidade
Estadual da Paraíba, como requisito
parcial à obtenção do título de Bacharel
em Química Industrial.

Aprovada em: 28/06/2024

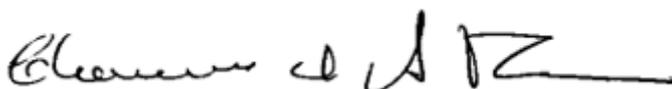
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Juracy Regis de Lucena Júnior (Orientador)
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



Prof. Me. Nataline Cândido da Silva Barbosa
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



Prof. Esp. Claudionor de Albuquerque Farias
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)

Aos meus pais, pelo amor,
companheirismo e apoio, DEDICO.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	6
2	OBJETIVOS.....	7
2.1	Objetivo geral.....	7
2.2	Objetivos específicos.....	7
3	REFERENCIAL TEÓRICO.....	7
4	METODOLOGIA	9
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	9
6	CONCLUSÃO	14
	REFERÊNCIAS	14

Estudo teórico da barreira rotacional do grupo s–h do orto tiofenóis substituídos

THEORETICAL STUDY OF THE ROTATIONAL BARRIER OF THE S–H GROUP OF SUBSTITUTED ORTHOTHIOPHENOLS

Daniel Víctor Gomes da Silva*

RESUMO

A Química Quântica Computacional tem sido uma importante ferramenta para o estudo de reações químicas, sobretudo daquelas que são mais difíceis de acompanhá-las por técnicas experimentais. A fraca ligação S–H nos tiofenóis conferem a essa classe de moléculas importância em vários processos químicos por serem precursores de radicais centrados no enxofre. A teoria do funcional de densidade já demonstrou ser uma metodologia teórica com descrições satisfatórias da reação de dissociação do hidrogênio da ligação S–H, através de inúmeros trabalhos científicos publicados na literatura especializada. Assim, o objetivo da pesquisa foi estudar a influência da rotação livre do grupo S–H com relação ao anel aromático no caminho de reação da saída do hidrogênio do enxofre do orto metil tiofenol, orto metóxi tiofenol e orto amino tiofenol. Por esse tipo de reação ser caracterizada como proibida por spin, se faz necessário o acompanhamento do caminho de reação através das superfícies de energia potencial dos estados singleto e tripleto. Os resultados dessa pesquisa corroboram com a literatura especializada que indica que o caminho de reação da dissociação do hidrogênio do grupo sulfidril tem interdependência da rotação livre da ligação S–H. A distribuição de cargas calculadas com a teoria NBO demonstrou que os valores das cargas do átomo de hidrogênio e do enxofre do grupo sulfidril sofrem alterações importantes no caminho da análise conformacional, apresentando valores das cargas nas estruturas de mínimo de energia com forte influência dos orto substituintes estudados nessa pesquisa. Este trabalho foi resultado de dois anos de iniciação científica e foi premiado no XXIX ENIC - COTA 2021-2022, com segundo lugar na área de Ciências Exatas e da Terra, publicado na V edição do E-Book “Rede de Saberes”, onde procuramos estudar algumas propriedades dos tiofenóis substituídos através de cálculos computacionais.

Palavras-Chave: tiofenóis substituídos, reação proibida por spin; análise conformacional.

ABSTRACT

Computational Quantum Chemistry has been an important tool for studying chemical reactions, especially those that are more difficult to follow using experimental techniques. The defective S–H bond in thiophenols confers this class of molecular importance in several chemical processes as they are precursors of sulfur-centered radicals. Density functional theory has already been demonstrated as a theoretical methodology with guaranteed security of evidence of dissociation of hydrogen from the S–H bond, through numerous scientific works published in the specialized litera-

* Aluno do curso de Química Industrial, UEPB, Campina Grande-PB, daniel.silva@aluno.uepb.edu.br.

ture. Thus, the objective of the research was to study the influence of the free rotation of the S–H group in relation to the aromatic ring on the path of occurrence of the hydrogen exit from sulfur from ortho methyl thiophenol, ortho methoxy thiophenol and ortho amino thiophenol. For this type of occurrence to be detected as spin prohibited, it is necessary to follow the path of occurrence through the potential energy surfaces of the singlet and triplet states. The results of this research corroborate the specialized literature that indicates that the path in which hydrogen dissociation from the sulfhydryl group occurs is interdependent on the free rotation of the S–H bond. The charge distributions calculated with the NBO theory declared that the values of the charges of the hydrogen atom and the sulfur of the sulfhydryl group undergo important changes in the path of conformational analysis, presenting charge values in the minimum energy structures with strong influence of ortho substituents training in this research. This work was the result of two years of scientific initiation and was awarded at the XXIX ENIC - COTA 2021-2022, with second place in the area of Exact and Earth Sciences, published in the V edition of the E-Book “Rede de Saberes”, where We sought to study some properties of substituted thiophenols through computational calculations.

Keywords: substituted thiophenols; spin prohibited reaction; conformational analysis.

1 INTRODUÇÃO

A teoria do funcional de densidade se destacou na última década como a metodologia mais amplamente utilizada na química quântica computacional justificado pelos resultados precisos quando comparados aos resultados experimentais, sem ao menos exigir uma demanda computacional impraticável (NGUYEN e et al., 2022).

A reatividade dos tiofenóis substituídos tem despertado interesse na química da atmosfera, na bioquímica e na síntese orgânica (JÁN RIMARČÍK et al., 2011). A reação de dissociação do hidrogênio do grupo S–H tem como produto os tiofenóis radiculares que são agentes antioxidantes de interesse em inúmeros processos químicos (Jean Sun Lim e et al., 2019). O estudo do efeito do substituinte na reação citada tem sido investigada e o caráter doador ou aceitador de elétrons dos substituintes tem sido indicado como facilitadores ou não da saída do hidrogênio do grupo S–H (KENNETH e et al., 2016).

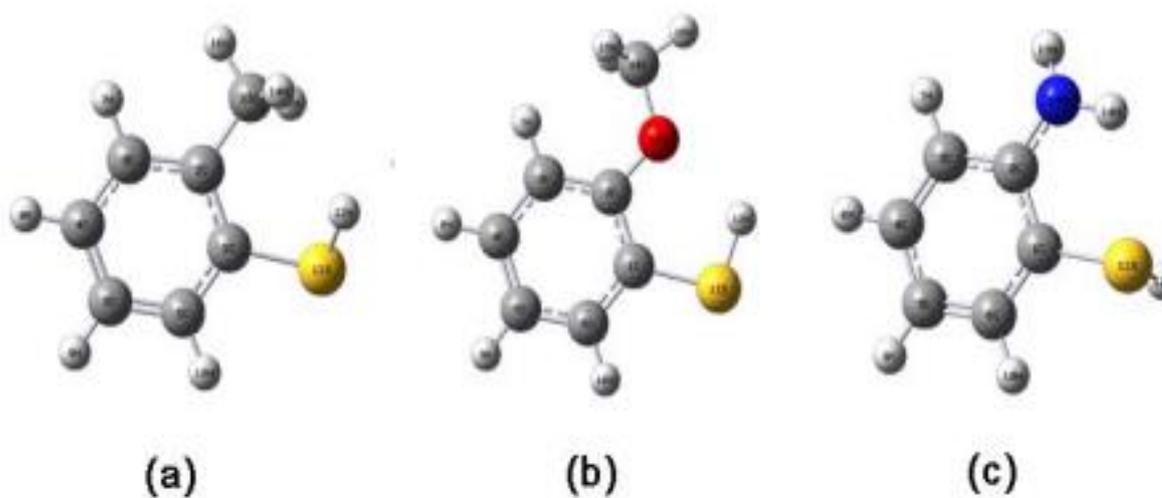
A reação de dissociação do hidrogênio da ligação S–H é do tipo cisão homolítica, produzindo então dois radicais dubletos, resultando um produto tripleto (complexo formado pelo tiofenol radicalar e pelo hidrogênio radicalar). Então tem-se uma reação proibida por spin, pois ocorre mudança de multiplicidade entre o reagente e os produtos. O cálculo das superfícies de energia potencial dos estados singleto e tripleto dos reagentes e dos produtos no caminho de reação poderá fornecer informações importantes para elucidar o mecanismo de reação com essa característica (Bordwelle et al., 1994).

Vários estudos da dinâmica da fotodissociação do hidrogênio da ligação S–H indicam que o estudo desse sistema deve orientar para estudos de estados excitados, caracterizando os estados fundamentais e excitados e as energias verticais de excitação. Neste trabalho, será realizado estudos apenas nos estados fundamentais e teremos interesse de no futuro realizar os estudos multi

configuracionais dos estados excitados desse sistema (Jean Sun Lim e et al., 2019 e Filipe Belarmino de Lima e et al., 2020).

Nesta pesquisa foi estudado o efeito da rotação do grupo S–H com relação ao anel aromático na reação de dissociação do hidrogênio do grupo S–H dos monômeros orto metil tiofenol (a), orto metóxi tiofenol (b) e orto amino tiofenol (c) (Figura 1).

Figura 1: Estrutura molecular dos monômeros do orto metil tiofenol (a), orto metóxi tiofenol (b) e orto amino tiofenol (c).



Fonte: Elaborada pelo autor, 2024

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Investigar detalhadamente a influência da rotação livre do grupo S–H e o efeito do substituinte na reação de dissociação do hidrogênio do grupo sulfidril nos orto tiofenóis substituídos.

2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar a geometria otimizada dos monômeros citados, no nível de cálculo ω b97X-D/6-311++g(2d,2p) e b3lyp/6-311++g(2d,2p);
- Mapear as superfícies de energia potencial da reação de dissociação do hidrogênio do grupo S–H em função da variação do ângulo de diedro que faz o grupo S–H (sulfidril) a partir da sua rotação livre;
- Construir o gráfico Energia x comprimento de ligação (S–H) x ângulo de diedro (S – H – C – C), com objetivo de visualizar as superfícies de energia potencial dos reagentes e produtos, do estado singlete e do estado tripleto.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

No século XIX, o espectro de radiação emitido por corpos incandescentes era

objeto de estudo, tanto no campo teórico quanto no campo experimental. Isso ocorreu devido a crescente utilização da energia elétrica e a gás na iluminação noturna em cidades europeias. Por esse motivo, um dos objetivos científicos da época era compreender o espectro de radiação emitido por corpos incandescentes, em busca de se encontrar um material mais efetivo para essa função. Com isso, algumas pesquisas da época buscavam compreender a proporção entre a potência de emissão e absorção de corpos aquecidos.

Em 1859, Kirchhoff propôs uma nova definição, o corpo negro, que era considerado um corpo ideal, ou seja, absorvia toda a radiação que incidia sobre ele (PEREZ, 2016). No ano de 1900, Lorde Rayleigh e James Jeans tentavam formular uma lei que relacionasse a quantidade de energia emitida por um corpo negro. Para isso, eles utilizavam as definições da Física Clássica. No entanto, a descrição da Lei de Rayleigh-Jeans só funcionava para pequenas frequências, o modelo possuía uma grande falha. Conforme a temperatura aumentava, a frequência aumentava tendendo ao infinito, o que divergia dos dados experimentais, resultando na chamada “Catastrófe Ultravioleta”.

Para tentar solucionar esse problema, em 1900, Max Planck Introduz o conceito de energia quantizada. Com isso, Planck apresentou seu modelo matemático, em que a irradiação de calor não ocorria de forma de fluxo constante, mas sim em pequenos pacotes o chamados “quanta”, e chegou-se na fórmula de $\epsilon = h\nu$, em que “h” é a constante de Planck e “ ν ” a frequência. Na prática, Planck propunha que os átomos que compunham o corpo negro só poderiam oscilar em determinados valores, isso porque a probabilidade dos átomos oscilarem em valores altos passou a ser muito baixa. Ou seja, os valores teóricos passaram a concordar com os experimentais.

Em 1925, Heisenberg contribuiu com a chamada nova mecânica quântica, introduzindo a teoria quântica matricial. No ano seguinte, Schrödinger trouxe a mecânica quântica ondulatória, utilizando-se das hipóteses de Luis de Broglie. No mesmo ano, Paul Dirac demonstrou que as hipóteses de Schrödinger e Heisenberg convergiam ao mesmo ponto, ou seja, explicavam fenômenos que a Física Clássica e o eletromagnetismo não conseguiam explicar. No entanto, quando se trata do átomo de hidrogênio ainda se apresentava como um problema a ser ultrapassado (ARAÚJO, 2018; LIMA, 2021).

A Teoria do Funcional de Densidade faz o cálculo de propriedades de sistemas moleculares utilizando-se da resolução da equação de Schrödinger baseada na densidade eletrônica que, por sua vez, é calculada em termos de três coordenadas (x, y, z) ao invés de se calcular as coordenadas para cada elétron (LIMA, 2021). Desse modo a DFT tornou-se muito difundida por ser mais rápida que outros métodos que baseavam-se na função de onda, possibilitando que sistemas maiores pudessem ser estudados e com resultados confiáveis quando comparados a resultados experimentais.

Os fenóis e os tiofenóis mono substituídos como consequência da livre rotação dos grupos O–H e S–H, respectivamente, possuem conformações moleculares cujo estudo poderá apontar como parâmetro importante na dissociação do hidrogênio do grupo O–H e do grupo S–H dessas espécies moleculares (Igor Reva, et al., 2015).

Os grupos substituintes metil, metóxi e amino são doadores de elétrons através da deslocalização de elétrons para o anel aromático (Borges, et al. 2002). Ainda de acordo com Borges, o substituinte doador de elétrons enfraquece a ligação S–H, quando comparado com as moléculas mãe do tiofenol.

4 METODOLOGIA

Os cálculos foram realizados em um cluster de computadores do Laboratório de Modelagem Computacional de Reações Químicas (LMMRQ) do DQ/CCEN/UFPB com o seguinte recurso computacional:

Dez computadores, com diferentes configurações, sendo eles: sete computadores com processadores Intel(R) Xeon(R) CPU E5420 com 2.50GHz, 8 cores, 8 GB de memória RAM e 750GB de HD; um computador com processador Intel(R) Core(TM) i7-5960X CPU com 3.00GHz, 16 cores, 16 GB de memória RAM e 750GB de HD; um computador com processador AMD Ryzen 7 1700 com 3.7GHz, 16 cores, 16 GB de memória RAM e 750GB de HD; e um computador com processador AMD Ryzen 7 2700X com 3.5GHz, 16 cores, 16 GB de memória RAM e 750GB de HD compartilhando um diretório de usuários de 2TB. Foi utilizado o software GaussView em sua versão 5.0 para a modelagem da estrutura orto metoxi tiofenol, orto amino tiofenol e orto metil tiofenol.

Os inputs dos cálculos foram realizados no Gausview utilizando coordenadas redundantes com o congelamento do ângulo de diedro S–H–C–C e o scan do comprimento de ligação, com variação de 0,2 angstrom para cada passo. O primeiro cálculo foi com a molécula otimizada de cada monômero e os próximos cálculos foram acrescidos 20° no ângulo de diedro S–H–C–C até uma variação de 180° de rotação do grupo S–H com relação ao anel aromático. O nível de cálculo utilizado foi o 6311++G(2d,2p)/b3lyp e 6311++G(2d,2p)/ ωb97xd e o programa utilizado foi o Gaussian09.

Nesse projeto se estudou três orto tiofenóis substituídos com a justificativa do efeito indutivo entre o substituinte e o grupo sulfidril a ser mais intenso quando comparado com os meta e para substituintes, isso pela questão da distância inter atômica entre os grupos citados.

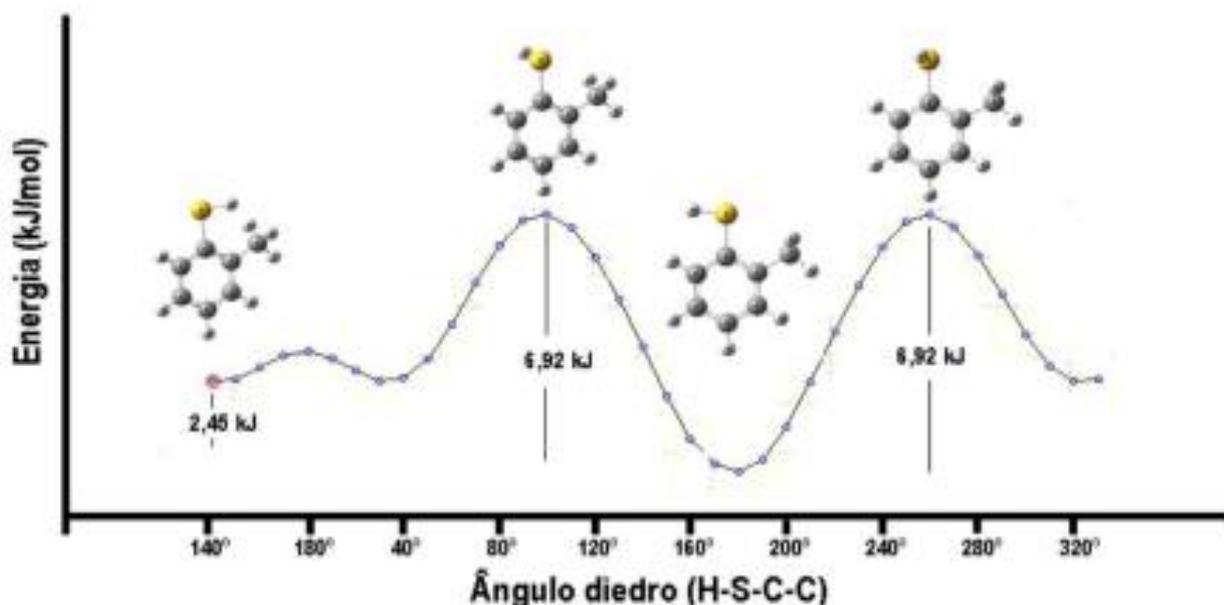
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A dissociação do hidrogênio do grupo sulfidril do tiofenol foi estudado por Filipe Belarmino e et al. (2020) e por Igor Reva e et al. (2015). A presença do substituinte doador de elétrons, como já citado, enfraquece a ligação S–H, inclusive de forma mais acentuada com o substituinte na posição orto. Para iniciar o estudo da influência da presença do substituinte e da livre rotação do grupo sulfidril no mecanismo de reação da retirada do hidrogênio e formação do tiofenol orto mono substituído radicalar se fez necessário o estudo da análise conformacional dos três monômeros objetos dessa pesquisa.

Na Figura 2 é apresentado a energia total relativa da análise conformacional do orto metil tiofenol. Percebe-se que o mínimo global é representado pela estrutura da molécula que apresenta a maior distância inter atômica entre os grupos metil e sulfidril, com uma diferença de 2,45 kJ/mol entre o mínimo global e as estruturas de mínimos encontrados.

Figura 2: Análise conformacional calculada para o orto metil tiofenol com a metodologia da teoria do funcional de densidade no nível B3LYP/ 6311++G(2d,2p).

Fonte: Elaborada pelo autor, 2024

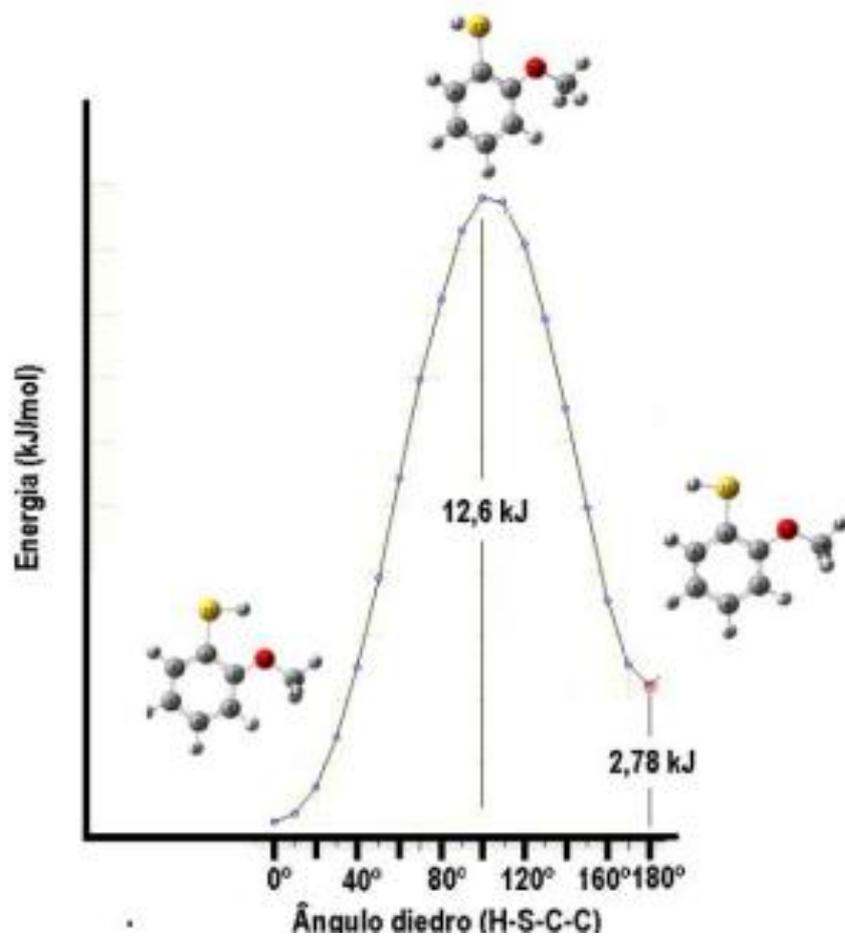


O estudo conformacional do orto metóxi tiofenol apresentou o mínimo global como sendo também a maior distância entre os grupos S-H e o O-CH₃, com um segundo mínimo com uma energia total relativa de 2,78 kJ/mol (Figura 3).

O grupo amino apresenta o maior caráter doador de elétrons entre os substituintes estudados. Esse resultado foi verificado com o cálculo termoquímico da variação da energia livre de Gibbs da reação de dissociação do hidrogênio do grupo sulfidril.

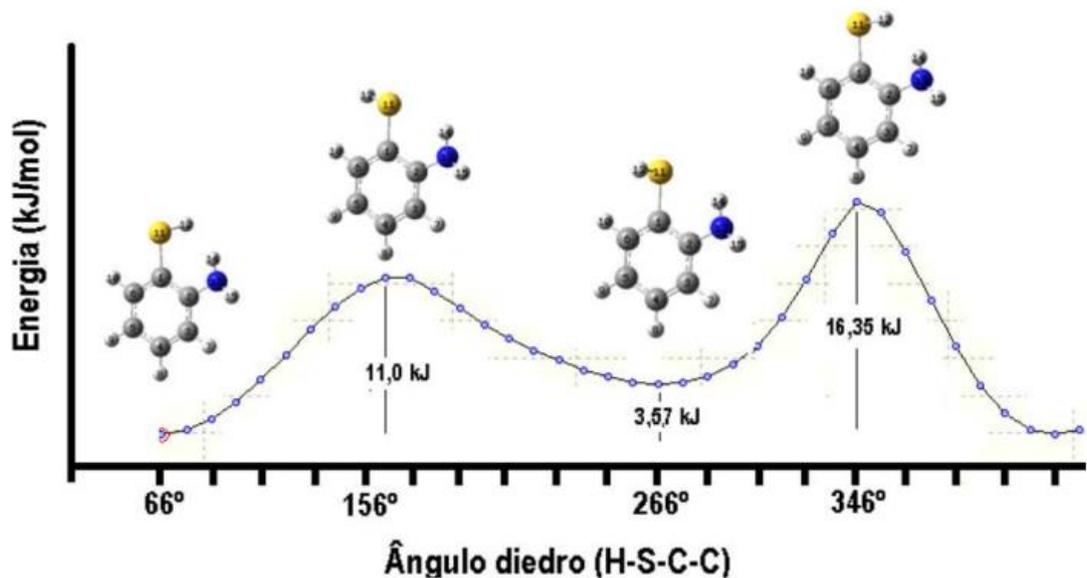
Os valores calculados da variação de energia livre de Gibbs no nível DFT/B3LYP/6-31G+(p,d) para o orto metil e o orto amino foram 283,51987 e 259,191 kJ/mol, respectivamente, cujos valores são coerentes com a não espontaneidade da reação de cisão da ligação S-H e indicando que a presença do grupo amino na posição orto, quando comparado com o grupo metil na mesma posição, torna a ligação em questão relativamente mais enfraquecida.

Figura 3: Análise conformacional calculada para o orto metóxi tiofenol com a metodologia da teoria do funcional de densidade no nível B3LYP/6-311++G(2d,2p)



A Figura 4 apresenta a curva de energia da análise conformacional do orto amino conformacional.

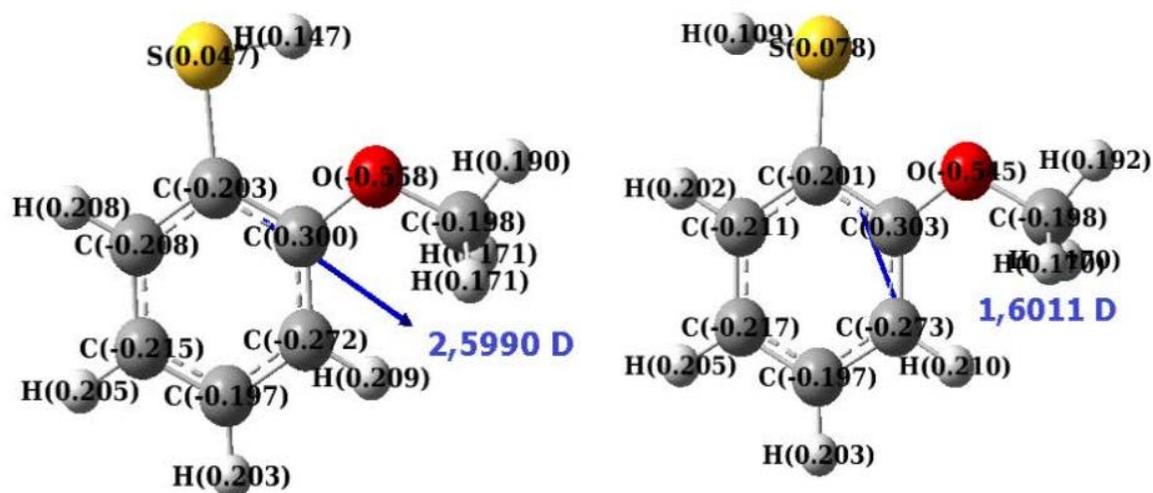
Figura 4: Análise conformacional calculada para o orto amino tiofenol com a metodologia da teoria do funcional de densidade no nível B3LYP/6311++G(2d,2p)



O mínimo global observado na Figura 4 apresenta o grupo sulfidril com o hidrogênio voltado para o grupo amino, que poderá estar associado ao maior enfraquecimento da ligação S–H quando comparado aos monômeros do orto metil tiofenol e do orto metóxi tiofenol. Resultados preliminares sinalizam pela maior dependência da rotação do grupo S–H com relação ao anel do amino tiofenol quando comparado ao metil tiofenol e metóxi tiofenol. Esse resultado poderá ser confirmado pelas superfícies de energia potencial que estão sendo construídas a partir dos resultados já calculados e com alguns cálculos que estão em andamento.

Os resultados dos cálculos de distribuição de cargas de dois conformêros do orto metóxi tiofenol são apresentados na Figura 5. Os ângulos de diedro (C-C-S-H-O) proposto no cálculo a partir dos resultados da análise conformacional foram 0° , 70° , 100° e 140° e o método usado foi o NBO (do inglês, Natural Bond Orbital). Na figura 5 foi apresentado os resultados dos monômeros de menor energia obtidos do estudo da análise conformacional. Os valores das cargas do grupo sulfidril calculados são sensíveis a rotação livre do grupo S–H, indicando a influência do ângulo de rotação na força de ligação S–H.

Figura 5: Valores das cargas calculadas pela teoria NBO do orto metoxi tiofenol e o valor calculado da intensidade do vetor momento dipolar resultante, ambos calculados no nível B3LYP/ 6311++G(2d,2p).



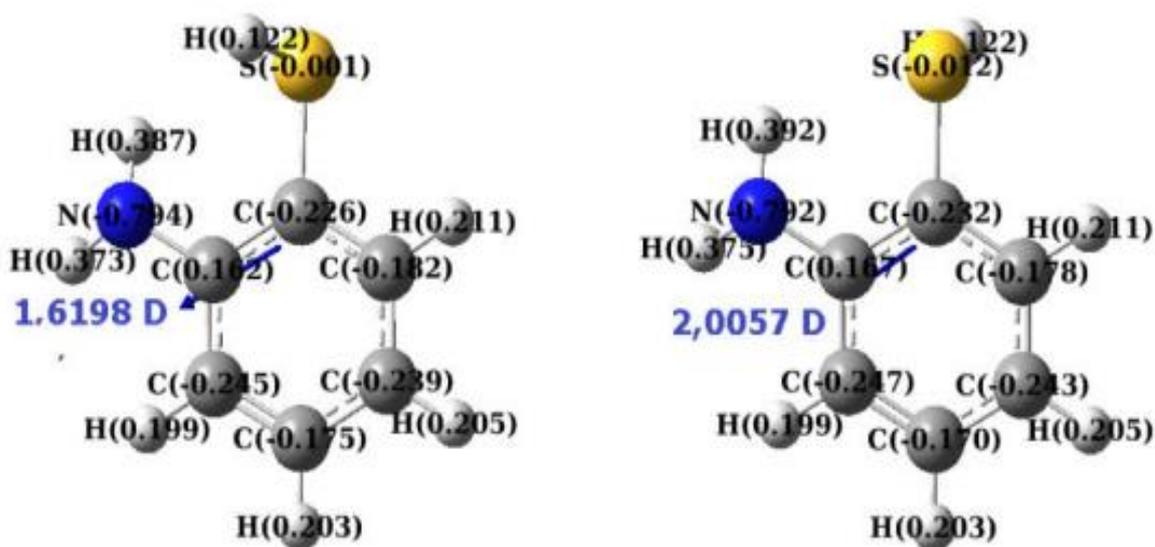
Fonte: Elaborada pelo autor, 2024

Observa-se ainda na Figura 5 o vetor momento dipolar resultante do monômero do orto metóxi tiofenol nas conformações de mínimo de energia, com o maior valor de 2,5990 D para a conformação com o grupo S–H com um ângulo de diedro (C-C-S-H) igual a 0° referente a estrutura molecular do mínimo de energia global do orto metóxi tiofenol. A segunda estrutura referente ao segundo de mínimo de energia teve o valor calculado para a intensidade do vetor momento dipolar resultante igual a 1,6011 D. O sentido e a direção dos vetores momento dipolar resultante estão representados na figura na cor azul.

A Figura 6 apresenta os resultados dos cálculos de distribuição de cargas NBO para dois conformêros do orto amino tiofenol, ambas estruturas referentes ao

mínimo de energia. Verifica-se uma sensível mudança na análise dos valores das cargas calculadas para os átomos de enxofre e hidrogênio com relação a rotação do grupo sulfidril com relação ao anel aromático. É verificado a variação do momento dipolar com o menor valor calculado de 1,6198 D (mínimo global de energia) e o maior valor de 2,0057 D (segundo mínimo de energia).

Figura 6: Valores das cargas calculadas pela teoria NBO do orto amino tiofenol e o valor calculado da intensidade do vetor momento dipolar resultante, ambos calculados no nível B3LYP/ 6311++G(2d,2p).



Fonte: Elaborada pelo autor, 2024

A análise de cargas NBO no monômero do orto tiofenol substituído com relação a livre rotação do grupo S–H indicou que ocorre mudança nos valores das cargas do enxofre e do hidrogênio, favorecendo a dissociação para determinados ângulo de diedro, isto é, enfraquecendo a ligação S–H. Esse resultado poderá ser confirmado pelas superfícies de energia potencial que estão sendo construídas a partir dos resultados já calculados e com alguns cálculos que estão em andamento. Os resultados preliminares dos cálculos de dissociação do hidrogênio realizados concomitantes com a rotação do grupo S–H foi coerente com os resultados da distribuição de cargas.

5 CONCLUSÃO

De acordo com os resultados teóricos obtidos nessa pesquisa verificou-se a interdependência da reação de dissociação do hidrogênio da ligação S–H com a variação do ângulo da rotação livre do grupo sulfidril com relação ao anel aromático dos orto tiofenóis substituídos investigados. Para o estudo das reações proibidas por spin, como é o caso da reação investigada nesse projeto, se faz necessário o uso de metodologia de cálculo de química quântica de estados excitados, como verificado na revisão da literatura realizada. Portanto, os estudos preliminares com uso de metodologia de cálculos de estrutura eletrônica no estado fundamental sinalizam que o grupo amino na posição orto no tiofenóis substituídos confere a diminuição da força de ligação do grupo sulfidril, quando comparados aos grupos metil e metóxi. Verificou-se que a metodologia NBO para obter a distribuição de cargas nos monômeros estudados nesse projeto poderá contribuir para análises da reatividade de moléculas da família dos tiofenóis substituídos.

REFERÊNCIAS

- ARAÚJO, José Roberto. **Estudo quântico computacional da reação de dissociação do hidrogênio na ligação S-H em tiofenóis clorados**. 2018. Dissertação (Mestrado em Química Teórica). Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2018.
- ARUDA, Kenneth O.; AMIN, Victor A.; THOMPSON, Christopher M.; LAU, Bryan; NEPOMNYASHCHII, Alexander B.; WEISS, Emily A. **Description of the Adsorption and Exciton Delocalizing Properties of p-Substituted Thiophenols on CdSe Quantum Dots**. **Langmuir**, p. 3354–3364, 2016.
- BORDWELL, F. G.; ZHANG, Xian-Man; SATISH, A. V.; CHENG, J. P. **Assessment of the importance of changes in ground-state energies on the bond dissociation enthalpies of the O-H bonds in phenols and the S-H bonds in thiophenols**. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 116, p. 6605-6610, 1994.
- FAUSTO, Rui; REVA, Igor; JESUS, António Jorge Lopes; LUCENA JÚNIOR, Juracy Regis de. **Infrared spectra and phototransformations of meta-fluorophenol isolated in argon and nitrogen matrices**. *Molecules*, v. 27, p. 8248, 2022.
- LIMA, Filipe Belarmino de; RODRIGUES, Gessenildo Pereira; LUCENA JÚNIOR, Juracy Regis de; VENTURA, Elizete; FAUSTO, Rui; REVA, Igor; MONTE, Silmar Andrade do. *Int J Quantum Chem.*, 2020, v. 120, p. 1-9.
- LIMA, Luana da Cunha. **Estudo teórico da energia de dissociação da ligação S-H de tiofenóis substituídos em fase gasosa**. 2021. Dissertação (Mestrado em Química Teórica). Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2021.

LIM, Jean Sun; YOU, Hyun Sik; HAN, Songhee; KIM, Sang Kyu. **Photodissociation Dynamics of Ortho-Substituted Thiophenols at 243 nm.** J. Phys. Chem. A, v. 123, p. 2634-2639, 2019.

LIM, Jean Sun; YOU, Hyun Sik; KIM, So-Yeon; KIM, Junggil; PARK, Young Choon; KIM, Sang Kyu. **Vibronic structure and predissociation dynamics of 2-methoxythiophenol (S1): The effect of intramolecular hydrogen bonding on nonadiabatic dynamics.** J. Chem. Phys., v. 151, p. 244305, 2019.

NGUYEN, Quang Trung; MECH, Adam; NGUYEN, Thi Hoa; VO, Quan V. **Calculating bond dissociation energies of X-H (X=C, N, O, S) bonds of aromatic systems via density functional theory: a detailed comparison of methods.** R. Soc. Open Sci., v. 9, p. 220177, 2022.

PEREZ, Sivana. **Mecânica Quântica: Um curso para professores da educação básica.** 1. ed. Livraria da Física, 2016.

REVA, Igor; NOWAK, Maciej J.; LAPINSKI, Leszek; FAUSTO, Rui. **Hydrogen atom transfer reactions in thiophenol: photogeneration of two new thione isomers.** Phys. Chem. Chem. Phys., 2015, v. 17, p. 4888.

RIMARČÍK, Ján; LUKEŠ, Vladimír; KLEIN, Erik; ROTTMANNOVÁ, Lenka. **On the enthalpies of homolytic and heterolytic S-H bond cleavage in para and meta substituted thiophenols.** Computational and Theoretical Chemistry, v. 967, p. 273-283, 2011.

SANTOS, Rui M. Borges dos; MURALHA, Vânia S. F.; CORREIA, Catarina F.; GUEDES, Rita C.; CABRAL, Benedito J. Costa; SIMÕES, José A. Martinho. **S-H Bond Dissociation Enthalpies in Thiophenols: A Time-Resolved Photoacoustic Calorimetry and Quantum Chemistry Study.** J. Phys. Chem. A, p. 9883-9898, 2002.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Juracy, que me orientou em 2 projetos de Iniciação Científica, por toda a paciência, apoio e dedicação.

Aos meus pais Rosilda e Abdias, por todo o carinho e amor, por sempre me apoiarem e por todo o esforço que fizeram para que eu tivesse a melhor educação.

Aos professores do curso da UEPB, que ao longo dos anos sempre estiveram dispostos a passar conhecimentos.

Aos meus tios Josefa, Leninha e Paulo, que sempre me apoiaram e me incentivaram a continuar acreditando em mim.

Ao meu primo Gabriel, que considero um irmão e que sempre me apoiou e incentivou a estudar.

Ao meu irmão Rafael, por todas as ajudas e por estar sempre ao meu lado.

Ao meu grande amigo Leonardo Araújo, que esteve comigo cursando as

disciplinas e compartilhando alegrias e angústias que todo universitário tem.

À minha namorada Camila, por todo o amor, carinho e por todo o incentivo e conselhos.

À minha amiga Ana, que considero uma irmã que a vida me deu, por todas as risadas e conselhos.

A todos, o meu muito obrigado.