



UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA- UEPB
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS- CCT
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA- DQ
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA - LQ

WILLIS GALVÍNIO BARBOSA

ESTUDO TEÓRICO DE PROPRIEDADES MOLECULARES
DO AMINO TIOFENOL EM FASE GASOSA

CAMPINA GRANDE, PB
2021

WILLIS GALVÍNIO BARBOSA

**ESTUDO TEÓRICO DE PROPRIEDADES MOLECULARES
DO AMINO TIOFENOL EM FASE GASOSA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado a Coordenação do Curso de Licenciatura em Química da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito para a conclusão do Curso de Licenciatura em Química.

Área de concentração: Físico –
Química (Química Quântica
Computacional)

Orientador: Prof. Dr. Juracy Regis de Lucena Junior

**CAMPINA GRANDE, PB
2021**

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.

B238e Barbosa, Willis Galvncio.

Estudo teórico de propriedades moleculares do amino tiofenol em fase gasosa [manuscrito] / Willis Galvncio Barbosa. - 2021.

60 p. : il. colorido.

Digitado.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2022.

"Orientação : Prof. Dr. Juracy Regis de Lucena Junior, Departamento de Química - CCT."

1. Química quântica computacional. 2. Amino tiofenol. 3. Mecânica quântica. 4. Espectroscopia. I. Título

21. ed. CDD 547

WILLIS GALVÍNIO BARBOSA

**ESTUDO TEÓRICO DE PROPRIEDADES MOLECULARES
DO AMINO TIOFENOL EM FASE GASOSA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado a Coordenação do Curso de Licenciatura em Química da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito para a conclusão do Curso de Licenciatura em Química.

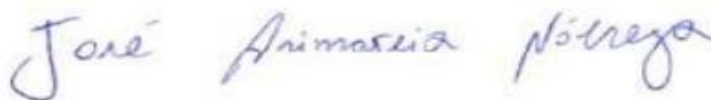
Área de concentração: Físico –
Química (Química Quântica
Computacional)

Aprovado em: 19 / 10 /2021.

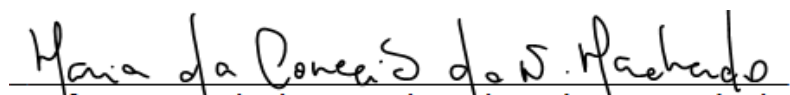
BANCA EXAMINADORA



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



Prof. Dr. José Arimateia Nobrega
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



Profª. Me. Maria da Conceição da Nóbrega Machado
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)

AGRADECIMENTOS

Agradecer grandemente a minha mãe Maria de Fátima Galvício (*in memoriam*), embora fisicamente ausente, sempre a tinha em meus pensamentos. Também a meu pai, Gilvan Barbosa da Silva e, minha irmã, Joyce Helena Galvício Barbosa, pelo conforto e compressão nos momentos complicados.

Ao professor Dr. Juracy Regis de Lucena Junior pela oportunidade concedida a mim de participar de projetos de vanguarda na história de Universidade Estadual da Paraíba e, pela orientação não só neste Trabalho de Conclusão de Curso, mas durante todo o curso. Tenho de agradecer também a sua disposição e compreensão em diversos momentos e, também ao incentivo de sempre para perseverar nessa jornada da Química Quântica Computacional.

Aos meus companheiros nessa jornada da Química Quântica Computacional, Hemilly Oliveira Souza, Luana da Cunha Lima e Daniel Víctor Gomes da Silva que sempre estiveram dispostos a ajudar e trocar informações.

Aos meus amigos que iniciaram o curso comigo pelos momentos de diversão e companheirismo.

Á todos os professores que pude ter a honra de conhecer na Universidade Estadual da Paraíba, que participaram e participam grandemente na minha formação.

À Universidade Federal da Paraíba, principalmente ao campus situado em Areia, por permitir a nós a utilização do cluster de computadores para realizar os cálculos contidos nessa pesquisa.

SUMÁRIO

RESUMO	6
1 INTRODUÇÃO	6
2 OBJETIVOS	8
2.1 OBJETIVO GERAL	8
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	8
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	8
3.1 TIOFENOL	8
3.2 MECÂNICA QUÂNTICA	10
3.3 MECÂNICA QUÂNTICA ONDULATÓRIA	16
3.3.1 A EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER INDEPENDENTE DO TEMPO ...	17
3.3.2 APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER	18
3.4 O PRINCÍPIO DA INCERTEZA	19
3.5 QUÍMICA QUÂNTICA	20
3.6 QUÍMICA QUÂNTICA COMPUTACIONAL	21
3.6.1 MÉTODOS DA QUÍMICA QUÂNTICA COMPUTACIONAL	21
3.6.1.1 MÉTODOS <i>AB INITIOS</i>	21
3.6.1.2 MÉTODO SEMIEMPÍRICO	22
3.6.1.3 TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE (DFT)	22
3.6.2 FUNÇÕES DE BASE	25
3.6.3 ESTUDO COMPUTACIONAL DE REAÇÕES QUÍMICAS	26
3.7 ESPECTROSCOPIA	27
3.7.1 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL	30
3.7.2 PROCESSO DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO	31
3.7.3 USO DOS ESPECTROS DE IV	31
3.7.4 MODOS VIBRACIONAIS	32
3.7.5 PROPRIEDADES DE LIGAÇÃO E SEU REFELEXO NA ABSORÇÃO	34
3.7.6 ESPECTRÔMETRO DE INFRAVERMELHO	34
3.7.7 BANDAS DE ABSORÇÃO (IMPORTANTES) EM ANEIS AROMÁTICOS	36

4 METODOLOGIA.....	37
4.1 CONSTRUÇÃO DA MOLÉCULA	38
4.2 DISSOCIAÇÃO DO HIDROGÊNIO DA LIGAÇÃO S–H.....	38
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
5.1 OTIMIZAÇÃO DA GEOMETRIA DO <i>ORTO</i> , <i>META</i> E <i>PARA</i> AMINO TIOFENOL.....	39
5.2 PARÂMETROS GEOMÉTRICOS.....	40
5.3 CURVAS DE ENERGIA POTENCIAL DA DISSOCIAÇÃO DA LIGAÇÃO S–H (CRUZAMENTO INTERSISTEMA)	42
5.4 PARÂMETROS TERMODINÂMICOS	44
5.5 ESPECTROS IV (TEÓRICOS) DO AMINO TIOFENOL.....	45
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	49
REFERÊNCIAS	50
APÊNDICE A – DIFERENÇA DE TEMPO COMPUTACIONAL ENTRE DIFERENTES TIPOS DE BASES (POPLE (E 6+311**G(2D,2P) E DUNNING (AUG-CC-PVTZ)).....	53
APÊNDICE B – PARÂMETROS GEOMÉTRICOS DO META AMINO TIOFENOL NOS FUNCIONAIS B3LYP, TPSSH, X3LYP, M11 E M06-2X PARA AS BASES DE POPLE (6-311++G(2D,2P)) E DUNNING (AUG-CC- PVTZ)	54
APÊNDICE C – PARÂMETROS GEOMÉTRICOS DO PARA AMINO TIOFENOL NOS FUNCIONAIS B3LYP, TPSSH, X3LYP, M11 E M06-2X PARA AS BASES DE POPLE (6-311++G(2D,2P)) E DUNNING (AUG-CC- PVTZ)	55
ANEXO A – ESPECTRO EXPERIMENTAL DO ORTO AMINO TIOFENOL (EM FASE LÍQUIDA)	56
ANEXO B – ESPECTRO EXPERIMENTAL DO META AMINO TIOFENOL (EM FASE LÍQUIDA)	57
ANEXO C – ESPECTRO EXPERIMENTAL DO PARA AMINO TIOFENOL (EM FASE LÍQUIDA)	58

RESUMO

Os tiofenóis pertencem a classe dos organossulfurados com o grupo S–H ligado ao anel aromático. O sistema pesquisado neste trabalho é o amino tiofenol, com o grupo amino localizado nas posições *orto*, *meta* ou *para*. A Química Quântica Computacional tem sido usada amplamente no cálculo de propriedades moleculares. Várias metodologias de estrutura eletrônica estão disponíveis em programas computacionais, como por exemplo, a Teoria do Funcional de Densidade (DFT). Nesta pesquisa foi usada a DFT com os funcionais híbridos B3LYP. B3LYP + D3 e ω B97XD e a função de bases 6-311++G(2d,2p). Os resultados das otimizações das geometrias molecular das três espécies químicas apresentaram o grupo S–H fora do plano para o *orto* e o *para* amino tiofenol e o monômero *meta* apresentou o grupo S–H tendendo ao plano do anel aromático em todos os níveis de cálculo. Os espectros teóricos vibracionais para as três espécies também foram analisados com relação as diferenças espectrais. O Cruzamento intersistema foi observado apenas nas espécies *meta* e *para* amino tiofenol, indicando que a reatividade do sistema estudado pode estar relacionada a localização do grupo amino no tiofenol.

Palavras-chave: Amino tiofenol; Teoria do Funcional de Densidade; Cruzamento Intersistema.

ABSTRACT

Thiophenols belong to organosulfur with the S–H group attached to the aromatic ring. The system researched in this project is formed by the thiophenol substituted with the amino group located in the *ortho*, *meta* or *para* positions. Computational Quantum Chemistry has been used widely in the calculation of molecular properties. Several electronic structure methodologies are available in computer programs such as, for example, the Density Functional Theory (DFT). In this project, DFT was used with the hybrid functional B3LYP. B3LYP + D3 e ω B97XD and the base function 6-311 ++ G (2d, 2p). The result of the optimization of the molecular geometry of the three chemical species presented the S – H group outside the plane for the *ortho* and the *para* amino thiophenol and the monomer *meta* presented the S–H group in the plane of the aromatic ring at all levels of calculation. The theoretical vibrational spectra for the three species were also analyzed. Intersystem Crossing was observed only in the *meta* and *para* amino thiophenol species, indicating that the reactivity of the studied system may be related to the location of the amino group in thiophenol.

Keywords: Amino thiophenol; Density Functional Theory; Intersystem crossing.

1 INTRODUÇÃO

A Química Quântica tem por objetivo a descrição compreensiva das propriedades dos átomos e das moléculas, bem como do modo como interagem entre si e se transformam, usando as regras da teoria quântica. Na medida em que a teoria

quântica for correta, as questões químicas são, em princípio, problemas de matemática aplicada (ALCÁCER, 2007).

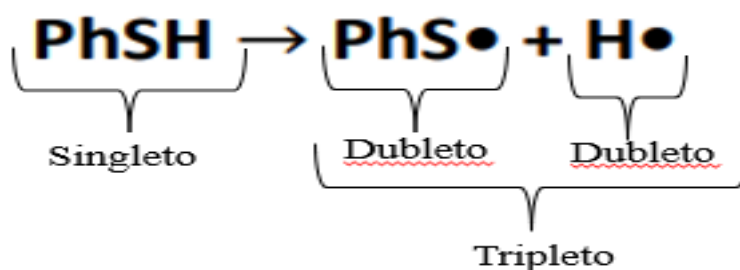
O conhecimento pormenorizado das energias moleculares e dos mapas de densidade eletrônica são normalmente os resultados dos cálculos da Química Quântica. Estes são, por sua vez, o ponto de partida para a modelação e o design de moléculas, os quais constituem os grandes objetivos do que hoje se designa por Química Quântica Computacional (ALCÁCER, 2007).

O tiofenol é um composto organossulfurado com a fórmula C_6H_5SH . As estruturas químicas do tiofenol e seus derivados são análogas aos fenóis, exceto que o átomo de oxigênio no grupo hidroxila ($-OH$) ligado ao anel aromático é substituído por um átomo de enxofre (S). O prefixo “tio-” implica um composto contendo enxofre.

A Teoria do Funcional de Densidade (Density Functional Theory, ou DFT), que usa a densidade eletrônica como variável fundamental (em vez da função de onda), é a base de uma nova classe de métodos de cálculo da estrutura eletrônica, em plena expansão e com grandes potencialidades (ALCÁCER, 2007).

Com o uso da DFT podemos fazer estudos computacionais de reações químicas. Um exemplo dessas reações que podem ser estudadas através de métodos computacionais é a reação de dissociação homolítica da ligação S-H do amino tiofenol. Esta reação é caracterizada por ser uma reação “proibida por spin”, pois, em seu percurso reacional tende a mudar de estado de spin. Como na Figura 1 abaixo para a reação de dissociação homolítica da ligação S - H do tiofenol (PhSH), onde temos a multiplicidade singleto ($M_s = 2S+1 = 2.0+1 = 1$) para os produtos e tripleto ($M_s = 2S+1 = 2.1+1 = 3$) para o complexo dos produtos.

Figura 1 – Reação de dissociação da ligação S-H



FONTE: PRÓPRIA, 2021

Através da DFT, dos funcionais híbridos (B3LYP, B3LYP + D3, ω B97XD) e de funções de base de Pople foram calculados propriedades moleculares de confômeros do amino tiofenol, como suas energias de mínimo (geometria molecular para os

substituintes nas posições *orto*, *meta* e *para*), espectros de infravermelho teóricos; modos vibracionais (de cada conformação); o comportamento da molécula quando há a dissociação homolítica da ligação S-H; e as energias intrínsecas ao aumento do comprimento de ligação no momento em que se pretende a fotodissociação da ligação S-H.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar, a partir da Teoria do Funcional de Densidade, a reatividade dos monômeros *orto*-amino tiofenol, *meta*-amino tiofenol e *para*-amino tiofenol com relação a dissociação do hidrogênio da ligação S-H.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Utilizando os programas de química quântica computacional Gaussview e Gaussian realizar cálculos teóricos para obtenção de propriedades moleculares dos monômeros *orto* amino tiofenol, *meta* amino tiofenol e *para* amino tiofenol nos seguintes níveis de cálculo ω B97X-D/6-311G(2d,2p), B3LYP/6-311++g(2d,2p) e B3LYP + D3/6-311++g(2d,2p).

Calcular as energias potenciais e obter as respectivas curvas de energia potencial da dissociação da ligação S-H dos monômeros citados nas multiplicidades singleto e tripleto e analisar o possível cruzamento intersistemas nessa reação de dissociação homolítica.

Estudar a reação de dissociação do hidrogênio do grupo S-H dos monômeros citados através do cálculo da entalpia de reação e da energia de Gibbs nos níveis de cálculos citados e relacionar os resultados com valores experimentais da literatura.

Calcular os espectros teóricos de infravermelho dos três monômeros em questão com e verificar diferenças espectrais entre eles.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 TIOFENOL

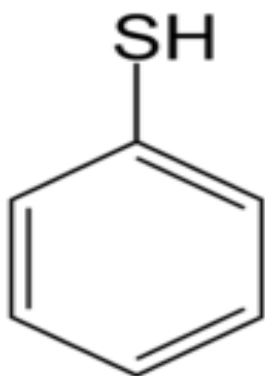
Pode ser definido como um composto organossulfurado uma molécula contendo uma ou mais ligações carbono-enxofre (CREMLYN, 1996). Os radicais centrados no

enxofre são muito importantes para a química por desempenharem papel fundamental em na química da atmosfera, bioquímica e síntese orgânica (CHANDRA, 2003).

Dentro deste grupo de moléculas que apresentam essas ligações carbono-enxofre, temos os tióis, que são compostos semelhantes a álcoois (R-OH), mas que diferentemente dos álcoois, apresentam um átomo de enxofre no lugar do oxigênio da hidroxila (R-SH), onde o grupo SH é denominado de sulfidril (BRUICE, 2006).

De modo similar aos álcoois, os tióis também mostram semelhança estrutural com os fenóis. Nos tiofenóis, temos o enxôfre do grupo sulfidril diretamente ligado ao carbono sp^2 do anel benzênico (BRUICE, 2006; ARAUJO, 2018).

Figura 2 – Molécula do tiofenol



FONTE: PRÓPRIA, 2021

O benzeno que está ligado ao grupo SH no tiofenol é uma substância aromática porque é cíclico e planar; cada carbono no anel tem um orbital p e a nuvem π contém três pares de elétrons π . Como consequência da presença de elétrons π acima e abaixo do plano do anel, o benzeno é um nucleófilo. A aromaticidade do benzeno faz com que ele sofra reações de substituição aromática eletrofílica (BRUICE, 2006).

Os tiofenóis, por apresentarem esse anel em sua composição, são uma classe que contém numerosos compostos de substituição, como, por exemplo, o amino tiofenol. Os amino tiofenóis, por sua vez, inclui três isômeros: 2-amino tiofenol, 3-amino tiofenol e 4-amino tiofenol. (SHENG et al, 2016). A posição do substituinte (2 ou *orto*, 3 ou *meta* e 4 ou *para*) implica numa reatividade diferente para a molécula.

O tiofenol também pode ser usado como “matéria prima” na síntese de pesticidas e fungicidas e também atuam como inibidores de corrosão no cobre. O tiofenol e seus derivados, assim como o amino tiofenol, estão cada vez mais entrando no dia a dia das pessoas pelos seus mais diversos usos (CHENG et al, 2011).

Neste trabalho foi realizado um estudo teórico do monômero amino tiofenol com os substituintes nas três orientações *orto*, *meta* e *para*, cujo objetivo principal é a análise da reatividade dessas moléculas com relação a posição do substituinte amino (-NH₂).

3.2 MECÂNICA QUÂNTICA

A física clássica é a física que foi desenvolvida antes de 1900. Ela consiste na mecânica clássica, teoria de Maxwell da eletricidade, magnetismo e radiação eletromagnética, termodinâmica e teoria cinética dos gases (LEVINE, 2012). Na quarta parte do século XIX, surgiram resultados experimentais que não podiam ser explicados pela física clássica. As tentativas de explicar os resultados experimentais, como por exemplo, o da radiação do corpo negro e o efeito fotoelétrico culminaram ao desenvolvimento da teoria quântica. O entendimento nos campos da estrutura atômica, das ligações químicas e espectroscopia molecular devem ter como base a teoria quântica (LEVINE, 2012, 2014; ATKINS, 2006).

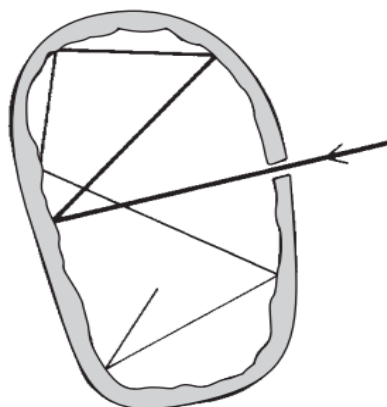
Portanto, o desenvolvimento da mecânica quântica começou em 1900 com o estudo de Planck da luz emitida por sólidos aquecidos (LEVINE, 2014). Quando um sólido é aquecido, ele emite luz. Na física clássica, a luz é considerada uma onda eletromagnética, que consiste em campos elétricos e magnéticos em oscilação, ortogonais entre si. A frequência ν (ni) e o comprimento de onda λ (lambda) de uma radiação eletromagnética que se desloca no vácuo são relacionados pela equação,

$$\lambda\nu = c \quad (\text{eq. 1})$$

onde $c = 2,998 \times 10^8 \text{ m/s}$ é a velocidade da luz no vácuo (LEVINE, 2012, 2014).

Corpos aquecidos emitem radiação com velocidades diferentes à mesma temperatura (LEVINE, 2012). Um corpo negro é um objeto que absorve toda a radiação eletromagnética que incide sobre ele e no equilíbrio térmico, torna-se um emissor ideal. O efeito do corpo negro pode ser observado pela aproximação experimental de uma cavidade num objeto com um orifício minúsculo (Figura 3). A radiação que entra pelo orifício é refletida repetidamente dentro da cavidade, resultando num equilíbrio térmico (LEVINE, 2012; ATKINS, 2006).

Figura 3 – Caverna agindo como um corpo negro



FONTE: LEVINE, 2012

Planck levou em consideração que as paredes do corpo negro contêm cargas elétricas que vibram (oscilam) em várias frequências. Para obter essas frequências, Planck teve que supor que a energia de cada carga oscilante poderia assumir apenas os valores $0, hv, 2hv, 3hv, \dots$, onde v é a frequência do oscilador e h é uma constante, conhecida, posteriormente, como constante de Planck ($h = 6,626 \times 10^{-34}$ J.s) (LEVINE 2012; ATKINS, 2006).

Na física clássica, a energia assume uma faixa contínua de valores e um sistema pode perder ou ganhar qualquer quantidade de energia (LEVINE, 2012). Com relação a isso, Planck vai em direção contrária, pois, restringiu a energia de cada carga que vibrava a um múltiplo inteiro de hv e, dessa forma, restringiu a quantidade de energia que cada oscilador poderia ganhar ou perder. A partir da explicação da radiação do corpo negro por Planck, a grandeza hv passou a ser entendida, tempos depois, como um *quantum* de energia (LEVINE, 2012, 2014; ATKINS, 2006). Na física quântica, a energia de um sistema é *quantizada*, significando que a energia pode assumir apenas certos valores. Planck, mesmo sem ter a intenção, introduziu a ideia de quantização da energia a emissão de radiação do corpo negro (LEVINE, 2012).

O conceito de quantização de energia está em contradição direta com todas as ideias anteriores da física clássica. De acordo com a mecânica newtoniana, a energia de um corpo material pode variar continuamente. No entanto, somente com a hipótese de energia quantizada se obtém as curvas corretas de radiação de corpo negro (LEVINE, 2014).

Einstein aplicou o conceito de Planck de quantização de energia à radiação eletromagnética e mostrou que isso explicava as observações experimentais do efeito fotoelétrico (LEVINE, 2012, 2014).

No efeito fotoelétrico, um feixe de radiação (luz) incide sobre uma superfície metálica e faz o metal emitir elétrons; os elétrons absorvem energia do feixe luminoso adquirindo, daí, energia suficiente para escapar do metal. Uma aplicação prática é a célula fotoelétrica, empregada para medir intensidades luminosas, para evitar que as portas do elevador esmaguem as pessoas e em detectores de fumaça (a luz dispersada por partículas de fumaça causa emissão de elétrons, que dispara um alarme) (LEVINE, 2012).

Em 1905, Einstein utilizando-se do conceito de quantização de energia de Planck, explicou o efeito fotoelétrico. Einstein então propôs que, além de ter propriedades semelhantes a uma onda, a luz também poderia ser considerada como consistindo em entidades semelhantes a partículas, tendo cada quantum de luz uma energia $h\nu$. Essas entidades semelhantes a partículas foram chamadas de *fótons*, onde a energia de um fóton é (LEVINE, 2012)

$$E_{\text{fóton}} = h\nu \quad (\text{eq. 2})$$

Os físicos da época relutaram em aceitar a hipótese de fótons de Einstein. A luz apresenta o fenômeno da difração e da interferência, e esses efeitos são exclusivos de comportamento ondulatório (LEVINE, 2012; ATKINS, 2006). Na primeira Conferência de Solvay, em 1911, em Bruxelas, na Bélgica, os físicos mais renomados do mundo se convenceram de que o efeito fotoelétrico poderia ser compreendido apenas pela visualização da luz como constituída de fótons, isto é, a partir de um comportamento corpuscular. (LEVINE, 2012, 2014; ATKINS, 2006).

Sendo assim, a luz tem uma natureza dual, comportando-se como ondas em algumas situações e como partículas em outras (LEVINE, 2012).

Em 1913, outra grande aplicação da quantização da energia foi na teoria do físico dinamarquês Niels Bohr quando do seu modelo para o átomo de hidrogênio (LEVINE, 2012). Quando átomos são aquecidos ou submetidos a uma descarga elétrica, eles absorvem energia, que em seguida é emitida como radiação (LEE, 1999). Por exemplo, quando uma descarga elétrica passa através do gás hidrogênio (H_2), sob baixa pressão, formam-se alguns átomos de hidrogênio (H), que emitem luz na região do visível. A luz emitida pelos átomos de hidrogênio ao passar por um prisma ou uma rede de difração, produz quatro linhas espectrais bem definidas que são observadas a olho nu. Portanto, o espectro de emissão do átomo de hidrogênio apresentam quatro frequências distintas na região do visível (LEVINE, 2012; LEE, 1999).

Em 1885, as quatro linhas do espectro de átomo de hidrogênio na região do visível já eram conhecidas e o professor de matemática do ensino médio Balmer encontrou uma equação matemática que representou as quatro frequências do espectro visível do átomo de hidrogênio. Anos depois, o físico Rydberg encontrou uma equação matemática mais geral do que a equação de Balmer que representava todas as frequências do átomo de hidrogênio em todas as regiões do espectro (Equação 3).

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_b^2} - \frac{1}{n_a^2} \right) \quad n_b = 1, 2, 3, \dots; \quad n_a = 2, 3, \dots; \quad n_a > n_b \quad (\text{eq. 3})$$

Onde R é a constante de Rydberg, que é igual a $1,096776 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$.

A equação de Rydberg é empírica e o dinamarquês Bohr explicou pela primeira vez, a partir de postulados, esta equação, obtendo o valor da constante de Rydberg (LEVINE, 2012, 2014; LEE, 1999).

Bohr partiu da premissa que a equação de Einstein, $E_{\text{fóton}} = h\nu$, poderia ser usado para explicar o espectro do átomo de hidrogênio, com a explicação de que apenas certas frequências de luz são emitidas por átomos de H e que, ao contrário às ideias clássicas, um átomo de hidrogênio consegue existir apenas em certos estados de energia. Com isso, Bohr postulou que a energia de um átomo de hidrogênio é quantizada, podendo assumir apenas certas energias discretas, E_1, E_2, E_3, \dots . Bohr nomeou esses estados permitidos de energia de *estados estacionários* do átomo. Outra suposição de Bohr foi que um átomo em um estado estacionário não emite radiação eletromagnética. Para explicar os espectros de linhas que são observados, Bohr partiu do pressuposto que um átomo faz uma transição de um estado estacionário com energia E_{superior} para um estado de energia E_{inferior} , emitindo um fóton de luz, com o valor da energia dado por $E_{\text{fóton}} = h\nu$ (equação 4).

$$E_{\text{superior}} - E_{\text{inferior}} = h\nu \quad (\text{eq. 4})$$

Da mesma forma, um átomo pode fazer uma transição de estado de energia mais baixa para um de energia mais alta absorvendo um fóton de frequência ν , cujo valor de energia é dado também por $E_{\text{fóton}} = h\nu$. Bohr ainda apresentou outros dois postulados para deduzir uma expressão teórica para a constante de Rydberg. Ele supôs que o elétron em um estado estacionário do átomo de H move-se em um círculo em torno do núcleo, obedecendo às leis da mecânica clássica. A energia do elétron é o somatório de

sua energia cinética e energia potencial de atração eletrostática elétron – núcleo. A mecânica clássica mostra que a energia depende do raio da órbita. Tendo em vista que a energia é quantizada, apenas certas órbitas são permitidas, logo, Bohr propôs um outro postulado, que dizia: as órbitas permitidas são aquelas para as quais o momento angular é quantizado, com m_evr do elétron se igualando a $nh/2\pi$, onde m_e e v são a massa e a velocidade do elétron, r é o raio da órbita e $n = 1, 2, 3, \dots$ (LEVINE, 2012).

Com esse postulado Bohr deduziu a seguinte expressão para os níveis de energia do átomo de H: $E = -m_e e^4 / 8\epsilon_0^2 h^2 n^2$, onde e é a carga do próton e a constante elétrica ϵ_0 ocorre da lei de Coulomb. Com isso, Bohr previu que $Rhc = -m_e e^4 / 8\epsilon_0^2 h^2 n^2$ e $R = m_e e^4 / 8\epsilon_0^2 h^3 c$. Substituindo os valores de m_e , e , h , ϵ_0 e c , Bohr observou que apresentava um resultado em bom acordo com os valores experimentais da constante de Rydberg, o que indicou que o modelo de Bohr fornecia os níveis de energia do H corretos (LEVINE, 2012; LEE, 1999).

Entre 1913 até 1925 várias tentativas foram feitas para aplicar a teoria de Bohr a átomos com mais de um elétron. Porém, todas essas tentativas para obter os espectros de tais sistemas com a utilização de extensões da teoria de Bohr fracassaram. Gradativamente ficou claro que existia um erro fundamental na teoria de Bohr. O modelo de Bohr explica satisfatoriamente o átomo de hidrogênio, contudo, pode-se dizer que é algo como um acidente científico, mas de suma importância para o desenvolvimento da mecânica quântica (LEVINE, 2012, 2014).

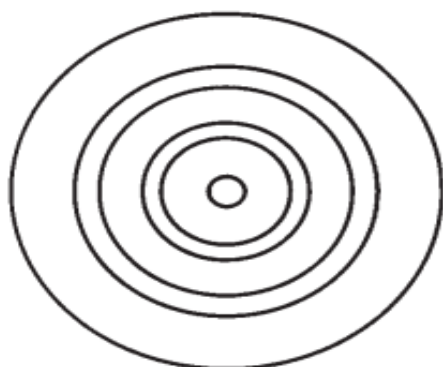
Apesar do modelo Bohr ser considerado historicamente importante para o desenvolvimento da teoria quântica, os dois últimos postulados de Bohr são falsos, e a teoria de Bohr foi suplantada em 1926 pela equação de Schrödinger (LEVINE, 2012).

Louis de Broglie, físico francês, propôs em 1924, na sua Tese de doutorado, uma ideia no sentido de resolver essas dificuldades encontradas para o uso da teoria de Bohr. O fato de um gás de átomos ou moléculas aquecido emitir radiação de apenas certas frequências mostra que as energias de átomos e moléculas são quantizadas, sendo permitidos apenas certos valores de energia. A quantização ocorre realmente no movimento ondulatório (LEVINE, 2012; LEE, 1999).

De Broglie, propôs então, que assim como a luz apresenta aspectos tanto de onda quanto de partícula, a matéria também tem uma natureza “dual”. Além de mostrar um comportamento similar ao de uma partícula, um elétron também poderia apresentar comportamento semelhante ao de uma onda (LEVINE, 2012).

Os elétrons apresentam comportamento corpuscular em alguns experimentos, como por exemplo nos experimentos de raios catódicos e, comportamento ondulatório em outros experimentos, como por exemplo quando os elétrons difratam. O comportamento ondulatório pode ser observado quando, por exemplo, foram fotografados anéis de difração, após a passagem de um feixe de elétrons através de uma fina lâmina metálica, como mostra a Figura 4 (LEE, 1999).

Figura 4 – Anéis de difração observados quando elétrons atravessam uma placa metálica fina policristalina (resultado do experimento de Davison-Garmer, 1927)



FONTE: LEVINE, 2012

Uma entidade não pode ser onda e partícula. Como podemos explicar o comportamento aparentemente contraditório dos elétrons? A fonte da dificuldade é a tentativa de descrever entidades microscópicas como elétrons utilizando conceitos desenvolvidos a partir de nossa experiência no mundo macroscópico. Os conceitos de onda e partícula foram desenvolvidos a partir das observações de objetos em larga escala, e não existe qualquer garantia de que sejam inteiramente aplicáveis em escala microscópica. Sob certas condições experimentais, um elétron se comporta como partícula. Sob outras condições, ele se comporta como uma onda. No entanto, um elétron não é uma partícula nem uma onda. É algo que não pode ser descrito adequadamente em termos de um modelo que podemos visualizar (LEVINE, 2012).

Mesmo que os elétrons e a luz exibam uma aparente “dualidade onda-partícula”, há diferenças significativas entre essas entidades. A luz viaja à velocidade c ($2,998 \times 10^8$ m/s) no vácuo, e os fótons não têm massa em repouso. Os elétrons viajam com velocidades menores que c e tem massa em repouso não nula (LEVINE, 2012, 2014).

Os cálculos baseados no modelo atômico de Bohr requerem informações precisas sobre a posição e a velocidade de um elétron, estando de acordo, neste ponto com a física clássica (LEE, 1999). Portanto, o modelo de Bohr é considerado uma teoria semi-clássica. No entanto, a partir da hipótese de De Broglie, com o comportamento dual do elétron, a posição e o momento do elétron não poderiam ser determinadas simultaneamente e com exatidão.

3.3 MECÂNICA QUÂNTICA ONDULATÓRIA

O fato de que elétrons e outras “partículas” microscópicas apresentam comportamento ondulatório bem como corpuscular indica que os elétrons não obedecem à mecânica clássica (LEVINE, 2012, 2014).

A mecânica que rege os sistemas microscópicos é denominada de mecânica quântica ondulatória, uma vez que o elemento-chave dessa área é a quantização da energia. As leis da mecânica quântica foram descobertas por Heisenberg, Born e Jordan em 1925 e por Schrödinger em 1926 (LEVINE, 2012).

Na mecânica quântica, o estado de um sistema é definido por uma função matemática Ψ (psi maiúscula) chamada função de estado ou função de onda dependente do tempo (LEVINE, 2012). Ψ é uma função das coordenadas das partículas do sistema e é também uma função do tempo. Num sistema onde apresenta-se duas partículas teremos $\Psi = \Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, t)$, onde $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2$ são coordenadas das partículas 1 e 2. A função de onda, em geral, é uma grandeza complexa e, é uma entidade abstrata (ATKINS, 2006; LEE, 1999; LEVINE, 2012, 2014).

A função de onda varia com o tempo. Em um sistema de n partículas, a mecânica quântica postula que a equação que governa como Ψ varia com o tempo é (LEVINE 2012, 2014)

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z_1^2} \right) - \dots - \frac{\hbar^2}{2m_n} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_n^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y_n^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z_n^2} \right) + V\Psi \quad (\text{eq. 5})$$

ou de maneira simplificada, utilizando-se do operador Hamiltoniano (ARAUJO, 2018)

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi \quad (\text{eq. 6})$$

O conceito de função de onda Ψ e a (eq. 6) foram desenvolvidos pelo físico austríaco Erwin Schrödinger em 1926. A (eq. 6) é a equação de Schrödinger dependente do tempo (LEVINE, 2012, 2014). Schrödinger foi inspirado pela hipótese de Louis de Broglie para buscar uma equação matemática que se assemelhasse às equações

diferenciais que regem o movimento ondulatório e, apresentasse soluções que dessem os níveis de energia permitidos de um sistema quântico (LEVINE, 2012, 2014).

A equação de Schrödinger é um postulado fundamental da mecânica quântica e não pode ser deduzida. A razão por que acreditamos que ela seja verdadeira é que suas previsões mostram excelente acordo com os resultados experimentais. “Poder-se-ia argumentar que a equação de Schrödinger tem tido mais a ver com a evolução da ciência e tecnologia do século XX do que qualquer outra descoberta física (LEVINE 2012).

Ψ é uma função de onda que descreve um sistema quantomecânico, que é uma função do tempo e das coordenadas espaciais das partículas do sistema. Essa função de estado Ψ nos oferece informações a respeito das probabilidades dos resultados de medições feitas no sistema (LEVINE, 2012; LEE, 1999).

3.3.1 A EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER INDEPENDENTE DO TEMPO

Para um átomo ou molécula isolada, as forças atuantes dependem somente das coordenadas das partículas carregadas do sistema e são independentes do tempo (LEVINE, 2012). Logo, a energia potencial é independente do tempo para um sistema isolado. Num sistema tridimensional de n partículas, teremos a seguinte equação (LEVINE, 2012).

$$-\frac{\hbar^2}{2m_1} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z_1^2} \right) - \dots - \frac{\hbar^2}{2m_n} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_n^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y_n^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z_n^2} \right) + V\psi = E\psi \quad (\text{eq.7})$$

ou escrita de maneira simplificada, com auxílio do operador hamiltoniano, teremos:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (\text{eq. 8})$$

A equação 8 é conhecida como equação de Schrödinger independente do tempo para um sistema tridimensional de n partículas. Em que \hat{H} é a parte eletrônica do operador hamiltoniano molecular, E corresponde a energia eletrônica e, ψ (psi minúsculo) a função de onda eletrônica.

O operador hamiltoniano \hat{H} presente na equação corresponde a um operador diferencial que permite obter informações sobre a energia do sistema (JUNIOR, 2008). Em um sistema molecular que apresenta um número N de átomos (aqui representando

núcleos), e n elétrons, a descrição do hamiltoniano, desprezando os efeitos relativísticos é (JUNIOR, 2008; PEREIRA, 2016):

$$\hat{H} = \hat{K}_N + \hat{K}_e + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (\text{eq. 9})$$

Onde K_N e K_e são operadores de energia cinética para os núcleos e os elétrons, respectivamente, V_{NN} é a energia potencial de repulsão entre os núcleos, V_{Ne} é a energia potencial de atração entre os elétrons e os núcleos e V_{ee} é a energia potencial de repulsão entre os elétrons.

As soluções de ψ (psi minúsculo) para a equação de Schrödinger independente do tempo são as funções de onda (independente do tempo). Quando um sistema está em estado estacionário é certo que uma medição de sua energia dará o valor da energia particular que é associado à função de onda ψ do sistema (ATKINS, 2006; LEVINE, 2012).

3.3.2 APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER

A equação de Schrödinger $H\psi = E\psi$ é extremamente complicada, e só resolvida analiticamente (com solução exata) para sistemas monoelétrônicos, seria quase impossível tentar uma solução exata, mesmo que para átomos polieletrônicos e moléculas pequenas (LEVINE, 2012).

A (eq. 8) não possui uma solução analítica (exata) para sistemas com mais de um elétron devido ao termo V_{ee} embutido no hamiltoniano. Pois, o termo V_{ee} agrega a ele a distância entre os elétrons dos átomos, quando sendo um átomo ou molécula grande (de muitos elétrons), existirá uma complicação enorme de resolução da equação de Schrödinger (JUNIOR, 2008).

A aproximação de Born-Oppenheimer é a primeira de várias aproximações usadas para simplificar a solução da equação de Schrödinger (PEREIRA, 2016). Em 1927, Max Born e J. Robert Oppenheimer propuseram uma aproximação que visava tratar os movimentos eletrônicos e nucleares separadamente. Tendo em vista que a massa dos núcleos é muito maior, os núcleos movem-se muito mais lentamente que os elétrons, e os elétrons executam muitos movimentos (ciclos) no intervalo de tempo que o núcleo leva para se mover em uma distância curta (LEVINE, 2012, 2014). Segundo Levine (2012) “Os elétrons veem os núcleos pesados, de movimento lento, como cargas

pontuais quase estacionárias, ao passo que os núcleos veem os elétrons de movimento rápido, como essencialmente uma distribuição tridimensional de cargas”.

Logo, o tratamento de Born-Oppenheimer para a equação de Schrödinger (independente do tempo) mostra que a função de onda molecular completa é, com boa aproximação, igual ao produto das funções de onda eletrônica e nuclear: $\psi = \psi_e \psi_N$ (LEVINE, 2012, 2014).

As principais consequências da aproximação de Born-Oppenheimer são o conceito de geometria molecular e o de superfície de energia potencial. O conceito de geometria deriva da consideração de núcleos fixos na descrição da função de onda eletrônica. O conceito de superfície de energia potencial surge da inclusão do termo de repulsão núcleo-núcleo no cálculo da energia total, na condição de núcleos fixos: $E_{\text{total}}(\mathbf{R}) = E_e(\mathbf{R})V_{\text{NN}}(\mathbf{R})$ (JUNIOR, 2008).

Esta aproximação, porém, não consegue resolver a parte eletrônica da equação de Schrödinger para sistemas polieletrônicos. Daí surge a necessidade de utilizar outras aproximações que ajudem a tentar resolver a parte eletrônica da equação (ARAÚJO, 2018).

Para solucionar essa parte eletrônica da equação de Schrödinger para sistemas polieletrônicos, surge então outra aproximação, o método de Hartree-Fock, que propõe que a energia eletrônica pode ser calculada através de uma série de equações que trabalha com cada elétron do átomo de maneira separada, sem levar em consideração as relações elétron-elétron, essas equações são chamadas equações de Hartree-Fock, onde se assume que cada elétron se move no campo médio produzido pelos demais elétrons e pelos núcleos (JUNIOR, 2008; SANT’ANNA, 2009).

3.4 O PRINCÍPIO DA INCERTEZA

Werner Heisenberg em 1927, formulou que quanto mais exatamente pudermos determinar a posição de um elétron, menor será a exatidão com que poderemos estimar sua velocidade, ou vice-versa. Se Δx for a incerteza com relação a direção e Δp_x a incerteza com relação a posição do elétron, podemos expressar o princípio da incerteza de Heisenberg como sendo (LEVINE, 2012; LEE, 1999):

$$\Delta x \Delta p_x \geq h \quad (\text{eq. 10})$$

O valor pequeno de h torna o princípio da incerteza sem qualquer consequência para partículas macroscópicas (LEVINE, 2012).

O conceito de um elétron movimentando-se numa órbita definida, na qual podem ser calculados com exatidão sua posição e velocidade, deve, portanto, ser substituída pela probabilidade de se encontrar um elétron numa

determinada posição ou num determinado volume do espaço. A equação de onda Schrödinger proporciona uma descrição satisfatória do átomo nesse sentido (LEE, 1999).

3.5 QUÍMICA QUÂNTICA

A Química Quântica aplica a mecânica quântica a problemas de química (LEVINE, 2012). A influência da química quântica é evidente em todos os ramos da química. Os físico-químicos usam a mecânica quântica para calcular (com o auxílio da mecânica estatística) propriedades termodinâmicas (por exemplo, entropia, capacidade térmica dos gases); interpretar espectros moleculares, permitindo assim a determinação experimental de propriedades moleculares (por exemplo, geometrias moleculares, momentos de dipolo, barreiras de rotação interna, diferenças de energia entre isômeros conformacionais); calcular propriedades moleculares teoricamente; para calcular propriedades de estados de transição em reações químicas, permitindo assim a estimativa de constantes de taxa; para entender as forças intermoleculares; e para lidar com a ligação em sólidos (LEVINE, 2014).

Químicos orgânicos usam a mecânica quântica para estimar as estabilidades relativas das moléculas, para calcular propriedades de intermediários de reação, para investigar os mecanismos de reações químicas e para analisar e prever espectros de ressonância magnética nuclear.

Químicos analíticos usam métodos espectroscópicos extensivamente. As frequências e intensidades das linhas em um espectro podem ser devidamente compreendidas e interpretadas apenas por meio do uso da mecânica quântica. Os químicos inorgânicos usam a teoria do campo do ligante, um método de mecânica quântica aproximado, para prever e explicar as propriedades de íons complexos de metais de transição.

Embora o grande tamanho das moléculas biologicamente importantes torne os cálculos da mecânica quântica extremamente difíceis, os bioquímicos estão começando a se beneficiar de estudos de mecânica quântica de conformações de moléculas biológicas, enzimas - ligação de substrato e solvatação de moléculas biológicas (LEVINE, 2014).

Hoje em dia, com o desenvolvimento de poderosos computadores (até mesmo os computadores pessoais), permite que cálculos de mecânica quântica forneçam previsões químicas precisas em muitos sistemas de real interesse da Química. À medida que os computadores se tornarem mais potentes e as aplicações da mecânica quântica em química crescerem, a necessidade de todos os químicos se familiarizarem com a mecânica quântica vai aumentar (LEVINE, 2012).

3.6 QUÍMICA QUÂNTICA COMPUTACIONAL

O rápido aumento da velocidade dos computadores e o desenvolvimento de novos métodos de química quântica colaboraram para que a química computacional seja considerada uma ferramenta poderosa em todas as áreas da química, auxiliando a interpretação de resultados experimentais e podendo ser usada na previsão de resultados antes mesmo da realização de experimentos em escala de laboratório (ALCÁCER, 2007; LEVINE, 2014).

A química computacional está focada na obtenção de resultados relevantes para problemas químicos, não diretamente no desenvolvimento de novos métodos teóricos. É claro que há uma forte interação entre a química teórica e a química computacional. O desenvolvimento de novos modelos teóricos pode permitir que novos problemas sejam estudados, e os resultados dos cálculos podem revelar limitações e sugerir melhorias na teoria subjacente. Dependendo da precisão desejada e da natureza do sistema em mãos, pode-se hoje obter informações úteis para sistemas contendo grande número de partículas. Um dos principais problemas da química computacional é selecionar um nível adequado de teoria para um determinado problema, e ser capaz de avaliar a qualidade dos resultados obtidos (JENSEN, 2007).

3.6.1 MÉTODOS DA QUÍMICA QUÂNTICA COMPUTACIONAL

Os métodos de estrutura eletrônica quantomecânicos usados nos cálculos de propriedades moleculares são divididos em três grandes grupos, que são os *ab initio*, semiempíricos e funcional de densidade (LEVINE, 2012, 2014).

3.6.1.1 MÉTODOS *Ab initios*

Os métodos *ab initios* (*Ab initio* significa "desde o início" em latim.) não utilizam dados empíricos nos cálculos, apenas leis fundamentais da mecânica quântica e algumas constantes físicas universais, como massa e carga do elétron, constante de Planck, entre outras. Esses métodos propõem-se a prever propriedades de sistemas atômicos e moleculares (LEVINE, 2012; PEREIRA, 2016).

Os métodos *ab initios* trazem uma limitação computacional grande, pois o aumento no sistema eletrônico (quantidade de átomos na molécula ou número atômico

dos átomos) produz um grande aumento no tempo computacional do cálculo, devido à grande quantidade de integrais que precisam ser resolvidas numericamente. Isto torna este poderoso método limitado para aplicação em sistemas moleculares maiores (LEAL, 2010). São exemplos de cálculos provenientes de métodos *ab initio*, o método Hartree-Fock, a Teoria da Perturbação de Møller-Plesset, método Coupled-Cluster, entre outros.

3.6.1.2 MÉTODO SEMIEMPÍRICO

Um método semiempírico não faz todos os cálculos como os métodos *ab initio*. Os métodos semiempíricos empregam dados empíricos para atribuir valores a algumas integrais que ocorrem no cálculo e ignora algumas das integrais. Ou seja, parâmetros ajustados de dados experimentais ou resultados de cálculo *ab initio* e mais algumas considerações simplificadoras de natureza teórica que poupam alguns cálculos. São exemplos de cálculos utilizando-se de métodos semiempíricos, os métodos: O método de Hückel (modelo de orbital molecular de Hückel), Teoria de Hückel estendida, Negligenciamento total dos elementos de sobreposição diferencial (CNDO (do inglês, *Complete Neglect of Diferencial Over-lap*)), Austin Model 1 (AM1), Recife Model 1 (RM1), entre outros (LEAL, 2010; LEVINE, 2012, 2014; PEREIRA, 2016).

3.6.1.3 TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE (DFT)

A teoria do funcional de densidade não é classificada como *ab initio* ou como semiempíricos e, geralmente são considerados uma terceira categoria de métodos de química quântica (LEVINE, 2012).

Na teoria do funcional de densidade, DFT (do inglês Density Functional Theory) não se tenta calcular a função de onda molecular, como em outros métodos. Em vez disso, trabalha-se com a densidade de probabilidade eletrônica $\rho(x, y, z)$, que é a probabilidade de se encontrar um elétron de uma molécula polieletrônica na região em forma de caixa localizada em x, y, z (LEVINE, 2012, 2014; PEREIRA, 2016).

A teoria do funcional de densidade é baseada em um teorema provado por Pierre Hohenberg e Walter Kohn em 1964, que afirma que “a energia e todas as outras propriedades de uma molécula no estado fundamental são determinadas unicamente pela densidade de probabilidade eletrônica no estado fundamental $\rho(x, y, z)$ ”. Logo, diz-

se que a energia eletrônica no estado fundamental E_{fund} é um funcional de ρ , e escreve-se na forma $E_{\text{fund}} = E_{\text{fund}}[\rho(x, y, z)]$ ou simplesmente (LEVINE, 2012)

$$E_{\text{fund}} = E_{\text{fund}}[\rho] \quad (\text{eq. 11})$$

Sendo a natureza de $E_{\text{fund}}[\rho]$ uma incógnita, devido ao teorema de Hohenberg-Kohn não explicar como calcular a energia eletrônica no estado fundamental E_{fund} a partir de ρ sem antes determinar a função de onda eletrônica no estado fundamental, foi preciso que em 1965, Kohn e Lu Jeu Sham desenvolvessem um método prático para determinar ρ e para calcular E_{fund} a partir de ρ (LEVINE, 2012, 2014).

As equações de Kohn-Sham não contêm um funcional desconhecido, mas empregando uma combinação de intuição física e suposição. Físicos e químicos desenvolveram aproximações desse funcional que permitem cálculos acurado de propriedades moleculares, tornando, daí a DFT um método fundamental em química quântica (LEVINE, 2012).

O método de Kohn-Sham emprega um sistema de referência fictício (representado pelo subscrito s), onde é empregado a este sistema o mesmo número de elétrons que a molécula com a qual estamos trabalhando, mas que difere da molécula em que (I) os elétrons do sistema de referência não exercem forças uns sobre os outros e, (II) cada elétron do sistema de referência experimenta uma energia potencial, onde essa energia potencial é a mesma para cada elétron, tornado assim a densidade de probabilidade eletrônica no sistema de referência exatamente igual à densidade de probabilidade eletrônica no estado fundamental na molécula real (LEVINE, 2012, 2014).

As (eq. 12) e (eq. 13) são respectivamente as equações de Kohn-Sham para densidade de probabilidade eletrônica e energia eletrônica no estado fundamental da molécula,

$$\rho = \rho_s = \sum_{i=1}^n |\theta_i^{\text{KS}}|^2 \quad (\text{eq. 12})$$

$$E_e = \langle K_{e,s} \rangle + \langle V_{Ne} \rangle + J + V_{NN} + E_{xc}[\rho] \quad (\text{eq. 13})$$

onde na (eq. 12) os termos θ_i^{KS} são conhecidos como orbitais de Kohn-Sham. Na (eq. 13) temos: $K_{e,s}$ sendo a energia cinética eletrônica média no sistema de referência; V_{Ne} é a energia potencial média das atrações entre os elétrons e os núcleos da molécula; V_{NN} é a energia potencial de repulsão internuclear, que é uma constante que depende das cargas nucleares e das distancias internucleares e, é calculada a partir da geometria

molecular no cálculo que está sendo feito; J é a energia clássica de repulsão elétrica que surge entre os elementos de carga infinitesimal de uma nuvem de carga eletrônica disseminada hipotética e; $E_{xc}[\rho]$ chamado de funcional de energia de troca-correlação (LEVINE, 2012, 2014; PEREIRA, 2016).

Para se resolver as equações de Kohn-Sham, é necessário conhecer o termo de troca e correlação $E_{xc}[\rho]$ (JUNIOR, 2008). A (eq. 13) é uma expressão exata da energia eletrônica molecular. Mas, não se sabe com exatidão a expressão matemática verdadeira que traduz o termo $E_{xc}[\rho]$ (LEVINE, 2012). Segundo Junior (2008) “diversas aproximações são utilizadas para se obter este termo. O nível de aproximação utilizado é o que diferencia os diversos métodos DFT”.

Para conveniência no desenvolvimento de aproximações E_{xc} , ela geralmente é dividida em uma parte de troca e uma parte de correlação:

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] \quad (\text{eq. 14})$$

Onde E_x é o termo de energia de troca e E_c é o termo de correlação (LEVINE, 2012).

Uma das aproximações utilizadas para obter o termo E_{xc} é a “aproximação do gradiente generalizado” (sigla em inglês GGA). Essa aproximação proposta por Axel Dieter Becke em 1980, diz que tomando-se E_{xc} como uma integral de uma certa função ρ e as derivadas $\partial\rho/\partial x$, $\partial\rho/\partial y$, $\partial\rho/\partial z$ (essas derivadas constituem o gradiente de ρ), obtém-se resultados satisfatórios de geometrias moleculares, momentos de dipolo e frequências vibracionais e, principalmente, energias de atomização molecular (LEVINE, 2012, 2014).

Becke em 1993, propôs outro melhoramento em ${}^{GGA}E_{xc}$, que foi a adição do termo “ $a {}^{HF}E_x$ ”, onde ${}^{HF}E_x$ tem a forma da expressão utilizada para a energia de troca em cálculos de Hartree-Fock, mas é empregada utilizando-se orbitais de Kohn-Sham; e a é um parâmetro empírico cujo valor foi escolhido para otimizar o desempenho de E_{xc} em cálculos em uma série de moléculas-teste. Esse tipo de funcional que inclui uma contribuição de um termo de energia de troca utilizado em cálculos de Hartree-Fock, recebe o nome de funcional GGA híbrido. (LEVINE, 2012).

Um dos funcionais mais utilizados em cálculos DFT é o funcional GGA híbrido chamado B3LYP, onde B indica que ele inclui um termo para ${}^{GGA}E_x$ desenvolvido por Becke, LYP indica um termo para ${}^{GGA}E_x$ desenvolvidos por Lee, Yang e Parr, e o 3

indica que ele contém três parâmetros empíricos, cujos valores foram escolhidos para otimização do seu desempenho (LEVINE, 2012, 2014).

Têm sido propostos mais de 100 funcionais. Muitos deles cotem números substanciais de parâmetros cujos valores foram escolhidos para fazer o funcional produzir bons valores para propriedades moleculares. (Por exemplo, o funcional M06-L meta-GGA contem 37 parâmetros; M06 significa Universidade de Minnesota 2006 e o L representa local, significando que esse não é um funcional híbrido.) Não há qualquer funcional que possa ser designado como o melhor em geral, uma vez que funcionais que são acurados para uma propriedade (tais como energias de dissociação) podem não ser bons para outra propriedade (tais como energias de ativação para reações químicas), e funcionais que funcionam bem para compostos orgânicos podem não funcionar tão bem para compostos inorgânicos (LEVINE, 2012).

O cálculo DFT se destaca com relação aos métodos *ab initio* altamente correlacionados pela demanda computacional requerida no seu uso. O tempo de cálculo do DFT é muito próximo aos valores demandados para efetuar um cálculo Hartree-Fock numa mesma molécula. (LEVINE, 2012, p.190). Um cálculo Hartree-Fock produz apenas uma função de onda molecular e energias aproximadas, não importando o tamanho da base empregada. Em contrapartida, um cálculo DFT é, em princípio capaz de produzir os valores acurados da energia e outras propriedades moleculares. Na prática, a natureza desconhecida do funcional $E_{xc}[\rho]$, que pode assumir diversas formas, faz os cálculos DFT produzirem resultados aproximados (LEVINE, 2012, 2014).

A qualidade dos resultados apresentados pelos cálculos DFT, dependem de quão bom é o termo de energia de troca-correlação E_{xc} utilizado no cálculo. Com os funcionais E_{xc} utilizados nos dias de hoje, os cálculos DFT produzem resultados substancialmente mais acurados que os Hartree-Fock (LEVINE, 2012, 2014).

A escolha de um funcional no cálculo DFT não pode ser previsto, tem-se que tentar o funcional em uma variedade de moléculas e no cálculo de inúmeras propriedades para avaliar seu desempenho e portanto, a escolha do mesmo (LEVINE, 2012, p.191).

3.6.2 Funções de Base

A maior parte dos cálculos quantomecânicos utilizam funções de base para representar os orbitais moleculares. O uso de um conjunto de funções de base adequado é um requisito essencial para o sucesso do cálculo. Muitas funções de bases de funções gaussianas têm sido desenvolvidas para aplicação em cálculos moleculares. As mais populares são as bases desenvolvidas por John Anthony Pople e colaboradores, como as

bases 6-31G* e 6-31G**, no quais os números e símbolos estão relacionados ao número de funções em cada átomo. A base 6-31G**, também chamada de 6-31G(d,p), não é particularmente grande e muitas bases maiores – como 6-311 + G(3df, 2p) e, 6-311 ++ G(2d, 2p) têm sido desenvolvidas pela adição de funções à base 6-31G**. Essas funções aumentam a precisão de representação da molécula, como por exemplo as funções que beneficiam a representação das ligações química – *d*, *p*, *f* que são conhecidas como funções de polarização – e as que representam os átomos – “+” e “++” são conhecidas como funções difusas. (JUNIOR, 2008; LEVINE, 2012, 2014; PEREIRA, 2016).

Em 1998, John Anthony Pople e Walter Kohn foram laureados com o Prêmio Nobel de Química pelas contribuições de ambos a Química Quântica Computacional descritas nesse trabalho. O primeiro pelas suas funções de base e o segundo pela teoria funcional de densidade (FREITAS, 1998).

3.6.3 ESTUDO COMPUTACIONAL DE REAÇÕES QUÍMICAS

Os átomos e as moléculas são mantidos juntos por ligações químicas. Quando há a ocorrência de alguma variação (durante a reação), como por exemplo, alongamento, encurtamento, quebra e formação de novas ligações; ocorre variação na sua energia total conforme a reação se processa e/ou a nova estrutura é formada (OLIVEIRA, 2019).

Hong, et al. (2014 apud Gabriel e Leitão, 2018), relata que do ponto de vista dos cálculos de estrutura eletrônica, existem reações químicas que ocorrem em uma única superfície de energia potencial que pode ser a de menor energia (estado fundamental) ou de energias maiores (estados excitados), assim como também, há aquelas em que as transformações químicas envolvem mais de uma superfície ao longo da mesma reação.

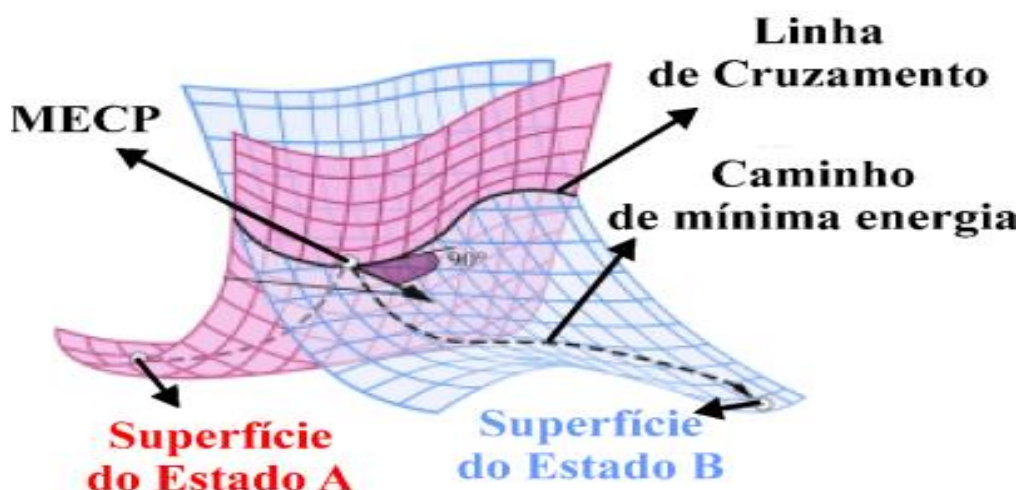
A superfície de energia potencial (do inglês, Potential Energy Surface - PES) é um conceito fundamental para estudos de caminhos de reações moleculares, pois, após a sua análise obtém-se informações importantes, como a formação de pontos estacionários, (GABRIEL, LEITÃO, 2018). Quando se sabe que determinada reação apresenta mais de uma PES, é esperado que alguma mudança ocorra nesse processo, como por exemplo, o estado de spin (OLIVEIRA, 2019; GABRIEL, LEITÃO, 2018).

A grande parte das reações ocorrem em caminhos cuja energia dos pontos estacionários obedecem a conservação de spin (reação permitida por spin). Mas existem exceções, pois, existem reações que a partir de um determinado ponto seguem um caminho reacional cujo estado de *spin* difere do caminho inicial. Essas reações são

conhecidas como “reações proibidas por *spin*”. Em reações proibidas por *spin* uma única PES associado a um único estado de *spin* pode não ser suficiente para explicar aspectos importantes da reação, como por exemplo, o sentido reacional e a formação de produtos com estados de *spin* diferentes (OLIVEIRA, 2019; SANTOS, 2009).

Em uma reação proibida por *spin* ocorre uma mudança do estado de *spin* dos reagentes para os produtos. Tendo em vista que a reação não ocorre em um única PES, é preciso caracterizar um ponto de cruzamento (intersistema) entre as PES, denominado de cruzamento de energia mínima (do inglês, “minimum energy crossing point” - MECP), que é o ponto de menor energia no cruzamento das superfícies de energia potencial e que configura a mudança do estado de *spin*, como mostra a Figura 5 (OLIVEIRA, 2019; SANTOS, 2009).

Figura 5 – Representação do MECP no cruzamento de duas superfícies em estado de *spin* diferentes



FONTE: LEITÃO, 2017

As reações que apresentam mudança de *spin*, frequentemente envolvem espécies radicalares (LEITÃO, 2018). Um exemplo disto é a reação de dissociação homolítica da ligação S-H do tiofenol, que gera espécies radicalares, onde ocorre no caminho da reação uma mudança de multiplicidade (*spin*) do singlete para o tripleto (RIMARČÍK, 2011).

3.7 ESPECTROSCOPIA

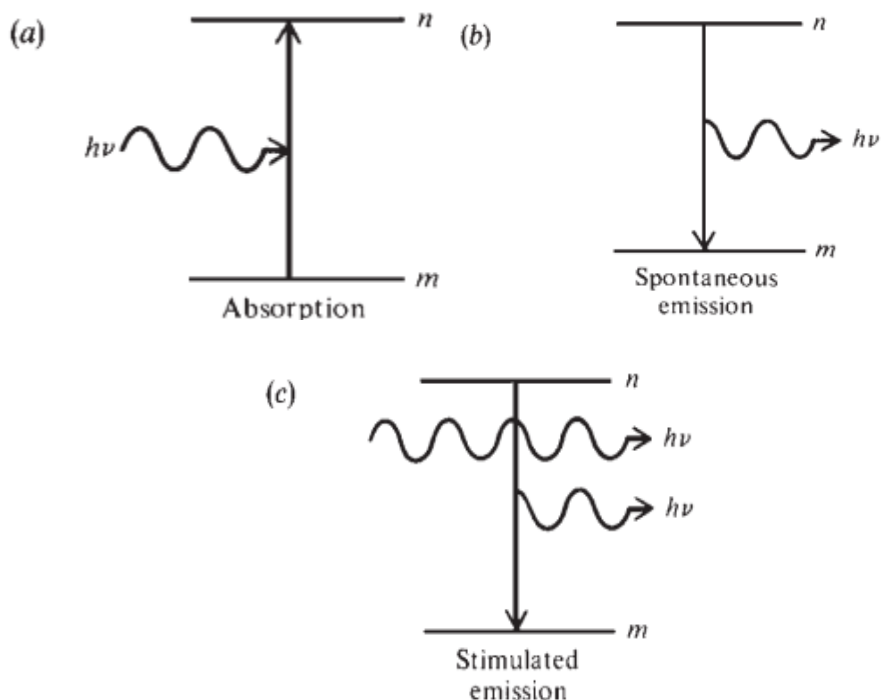
Tem-se a espectroscopia como a principal ferramenta experimental para investigações a nível molecular. A espectroscopia é empregada para determinar estruturas moleculares e frequências de vibração molecular (LEVINE, 2012).

Os químicos orgânicos empregam a espectroscopia de ressonância magnética nuclear em investigações estruturais. Os químicos analíticos consideram a espectroscopia para determinar a composição de uma amostra. Em cinética, a espectroscopia é usada para acompanhar as concentrações das espécies envolvidas na reação em função do tempo e para detectar intermediários de reação. Os bioquímicos utilizam a espectroscopia extensivamente para estudar a estrutura dinâmica das moléculas biológicas. Os astrônomos empregam a espectroscopia para investigar a composição de estrelas, planetas e poeira interestelar (LEVINE, 2012).

Na espectroscopia, estuda-se a absorção e a emissão de radiação eletromagnética (luz) pela matéria. Mais precisamente, a espectroscopia trata de todas as interações entre a radiação eletromagnética e a matéria, logo, inclui-se também a dispersão de luz e a rotação do plano de polarização da luz polarizada por substâncias opticamente ativas (LEVINE, 2012).

O conjunto de frequências absorvidas por uma amostra é seu espectro de absorção; as frequências emitidas constituem o espectro de emissão. O tratamento quantomecânico revela que, quando uma molécula no estado estacionário m é exposta à radiação eletromagnética, ela pode *absorver* um fóton de frequência ν e fazer uma transição para um estado de energia superior n , se a frequência satisfaz a $E_n - E_m = h\nu$ (Figura 6a). Uma molécula pode também estar em um estado estacionário n na ausência de radiação e ir espontaneamente para um estado estacionário inferior m , emitindo um fóton, cuja frequência satisfaz a $E_n - E_m = h\nu$, caracterizando uma *emissão espontânea* (Figura 6b) de radiação. Quando se expõe uma molécula no estado n à radiação eletromagnética cuja frequência satisfaça $E_n - E_m = h\nu$ aumentará a possibilidade de que a molécula entre em transição de um estado m mais baixo pela emissão de um fóton de frequência ν , caracterizando uma *emissão estimulada* (Figura 6c). (ATKINS, 2012; LEVINE, 2012).

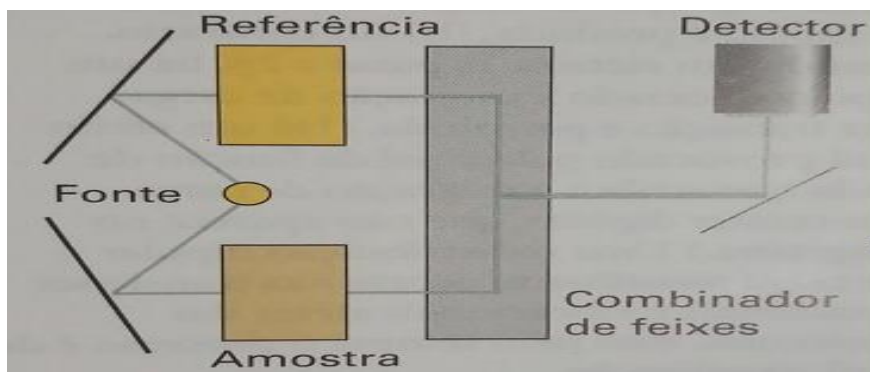
Figura 6 – Absorção, emissão espontânea e emissão estimulada de radiação entre os estados m e n



FONTE: LEVINE, 2012

As transições entre estados eletrônicos moleculares, correspondem à absorção nas regiões do ultravioleta (UV) e ultravioleta visível. As transições vibracionais correspondem à absorção na região do infravermelho (IV). As transições rotacionais correspondem à absorção na região de micro-ondas (ATKINS, 2012; LEVINE, 2012).

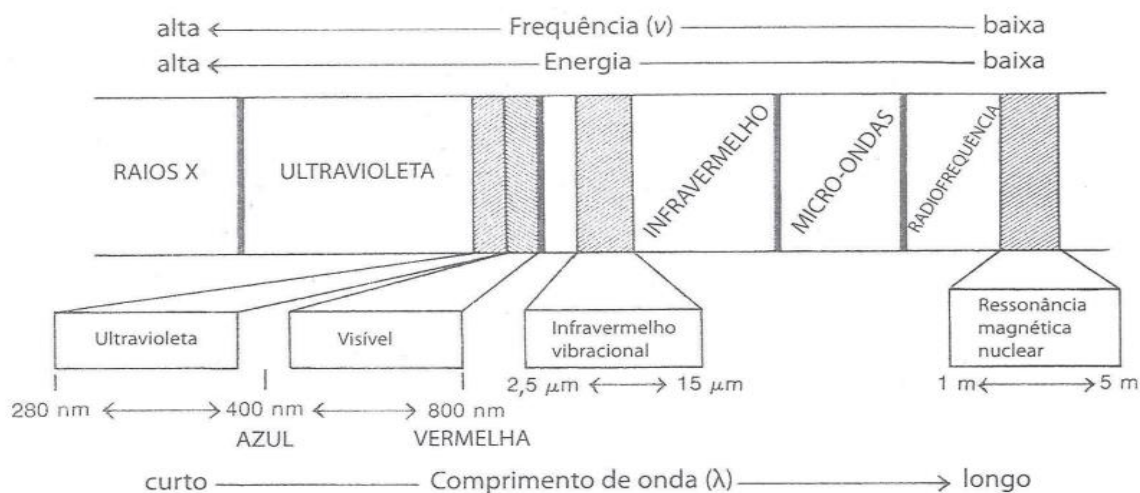
Em todas as técnicas espectroscópicas faz-se presente o instrumento espectrômetro. Através do espectrômetro é possível detectar a composição da frequência da radiação eletromagnética espalhada, emitida ou absorvida por átomos e moléculas. (ATKINS, 2012). A preparação de um espectrômetro de absorção é demonstrada na Figura 7.

Figura 7 – Montagem de um espectrômetro de absorção típico

FONTE: ATKINS, 2006

3.7.1 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL

A maioria dos compostos que contêm ligações covalentes, seja um composto orgânico ou um composto inorgânico, absorvem várias frequências de radiação eletromagnética na região do infravermelho (IV) do espectro eletromagnético (Figura 8) (PAVIA et. al., 2010).

Figura 8 – O espectro eletromagnético

FONTE: PAVIA, 2010

O principal interesse da química na região do infravermelho, é que na região com comprimento de ondas (λ) entre $2,5 \mu\text{m}$ e $15 \mu\text{m}$ é a região vibracional do IV, que são relacionados aos processos vibracionais fundamentais das moléculas (PAVIA et. al., 2010).

3.7.2 PROCESSO DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO

As moléculas quando absorvem radiação no infravermelho são excitadas para atingir um estado de maior energia. A absorção de radiação no infravermelho é um processo quantizado. Uma molécula absorve apenas frequências (energias) selecionadas de radiação do infravermelho. A absorção de radiação no infravermelho corresponde a alterações de energia da ordem de 8 a 40 kJ/mol. A radiação nessa faixa de energia corresponde à faixa que engloba frequências vibracionais de *estiramento* e *deformação angular* das ligações na maioria das moléculas mais covalentes. No processo de absorção são absorvidas as frequências de radiação no infravermelho que equivalem às frequências vibracionais naturais da molécula em questão, e a energia absorvida serve para aumentar a amplitude dos movimentos vibracionais das ligações na molécula. É importante salientar que apenas moléculas que apresentam um momento de dipolo que muda como uma função do tempo são capazes de absorver radiação no infravermelho. Logo, ligações simétricas, como as do H₂, ou Cl₂, não absorvem radiação no infravermelho. Para que haja transferência de energia, uma ligação deve apresentar um dipolo elétrico que mude na mesma frequência da radiação que está sendo introduzida (PAVIA et. al., 2010).

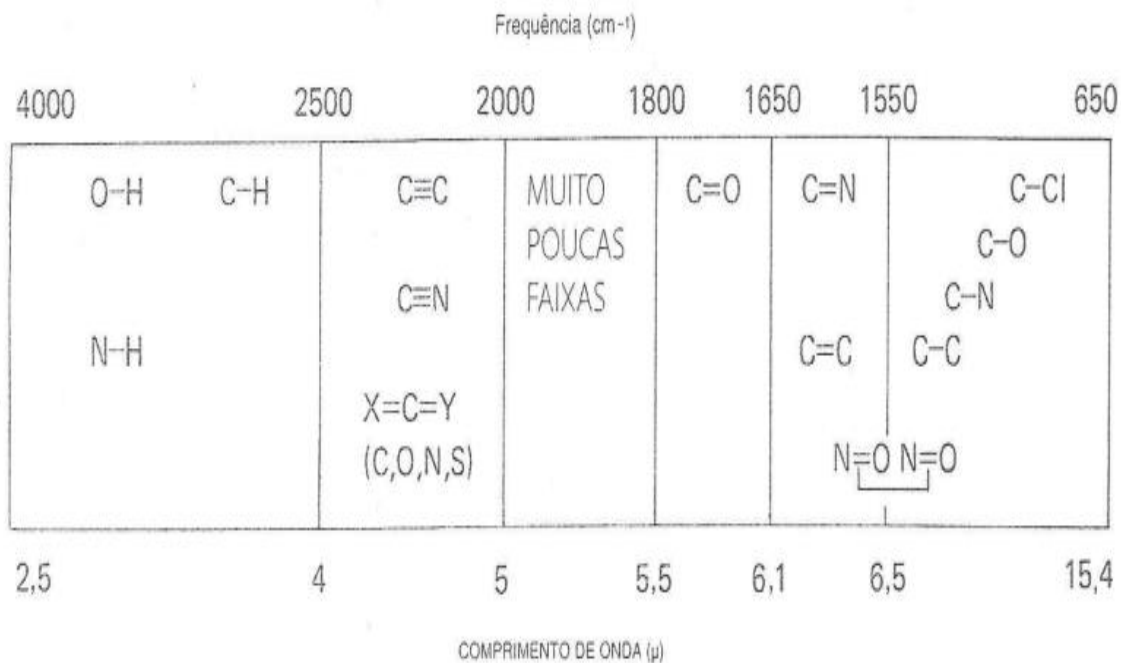
3.7.3 USO DOS ESPECTROS DE IV

Cada ligação química tem atrelada a si sua própria frequência natural de vibração, e como dois tipos idênticos de ligações em dois diferentes compostos estão em dois ambientes levemente diferentes, os padrões de absorção no infravermelho, ou espectro infravermelho, em duas moléculas de estruturas diferentes nunca são exatamente iguais. Apesar das frequências absorvidas serem bastante parecidas (praticamente iguais), nunca os espectros infravermelhos (os padrões de absorção) de duas moléculas diferentes serão idênticos. O espectro infravermelho é geralmente comparado as impressões digitais dos seres humanos, pois, apresentam características únicas para cada molécula (PAVIA et. al., 2010).

Um segundo uso, ainda mais importante, do espectro infravermelho é fornecer a informação estrutural de uma molécula. As absorções de cada tipo de ligação (N—H, C—H, O—H, C—X, C=O, C—O, C—C, C=C, C≡C, C≡N, entre outros) são, em geral, encontradas apenas em certas pequenas regiões do infravermelho vibracional. Uma pequena faixa de absorção pode ser definida para cada tipo de ligação. Fora dessa faixa, as absorções normalmente se devem a algum outro tipo de ligação. Por exemplo, qualquer

absorção na faixa $3000 \pm 150 \text{ cm}^{-1}$ quase sempre se deve à presença da ligação C—H na molécula (PAVIA et. al., 2010).

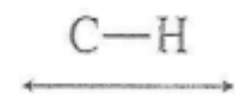
Figura 9 – Regiões aproximadas em que vários tipos comuns de ligação absorvem (apenas para vibrações de estiramento).



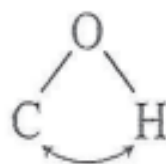
FONTE: PAVIA, 2010

3.7.4 MODOS VIBRACIONAIS

Entre os tipos mais simples de movimentos (modos) vibracionais em uma molécula são os modos de estiramento (ou deformação axial) e dobramento (ou deformação angular)

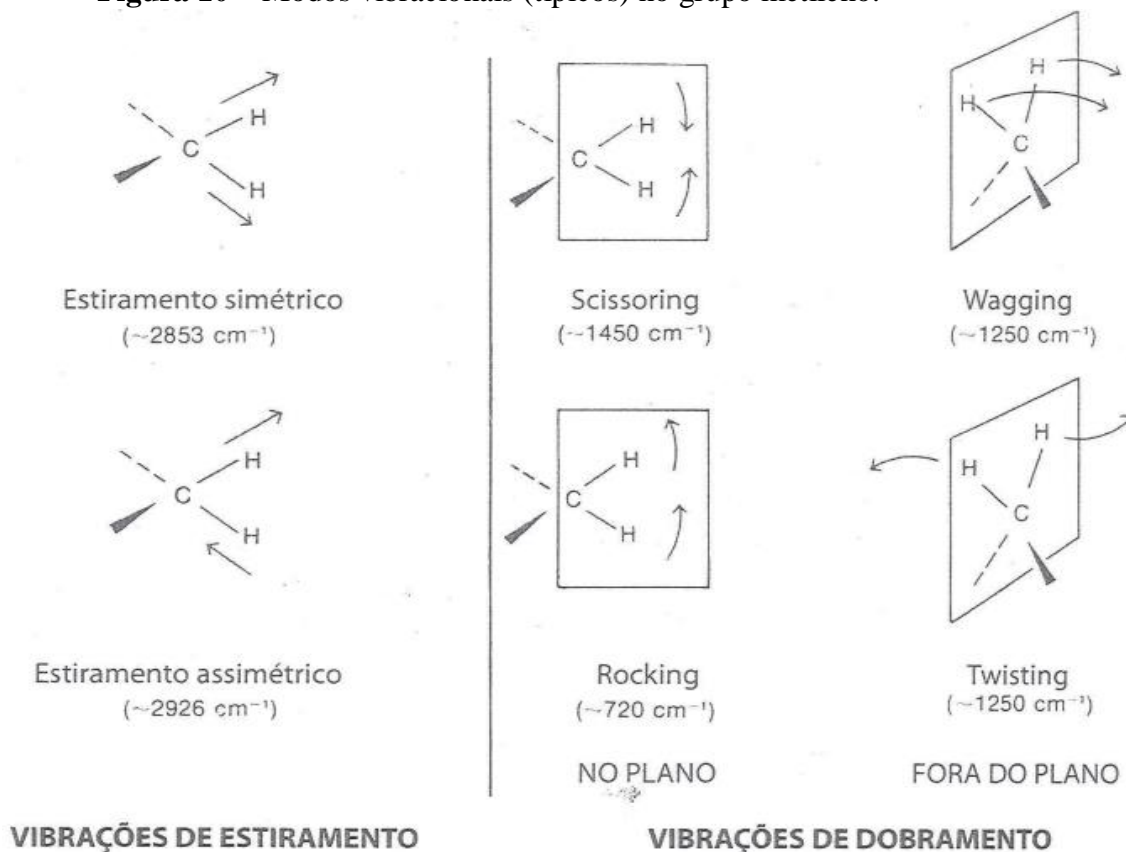


Estiramento



Dobramento

Figura 10 – Modos vibracionais (típicos) no grupo metileno.



FONTE: PAVIA, 2010

Comumente, vibrações de estiramento assimétrico ocorrem em frequências mais altas do que vibrações de estiramento simétrico; além disso, vibrações de estiramento ocorrem em frequências mais altas do que as vibrações de dobramento (PAVIA et. al., 2010). Pavia et. al. (2010), diz que: “Os termos *scissoring*, *wagging* e *twisting* são comumente usados na literatura científica para descrever faixas do infravermelho nos quais ocorrem certos tipos de deformações vibracionais”, como demonstrados na Figura 10.

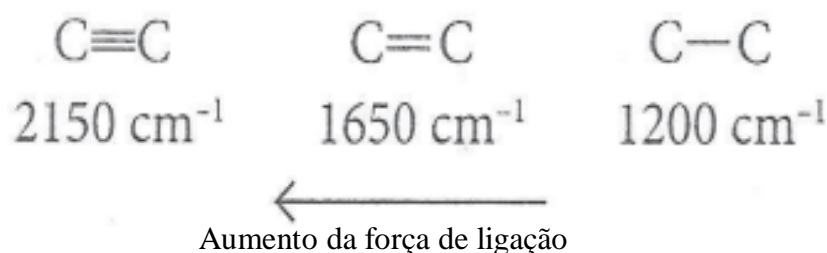
Moléculas no estado fundamental ao sofrerem excitação passam para um estado excitado, de energia mais baixa, ou seja, são vibrações fundamentais (PAVIA et. al., 2010).

O espectro infravermelho apresenta demasiada complicação em sua leitura devido a presença de “bandas fracas”, conhecidas como bandas de harmônicas, de combinação e de diferença. Essas bandas podem ser calculadas manipulando diretamente as frequências em números de onda, por meio de multiplicação, adição e ou subtração (PAVIA et. al., 2010).

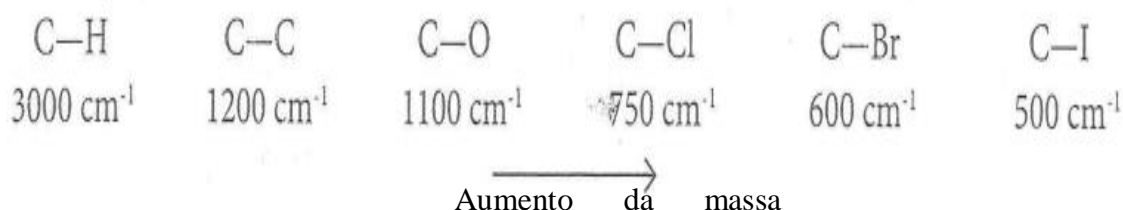
3.7.5 PROPRIEDADES DE LIGAÇÃO E SEU REFLEXO NA ABSORÇÃO

Alguns fatores podem influenciar na absorção do infravermelho por moléculas, como a força da ligação (entre átomos iguais, ou seja, massas iguais) e a ligação entre átomos de massas diferentes, efeito da massa reduzida (μ) (PAVIA et. al., 2010).

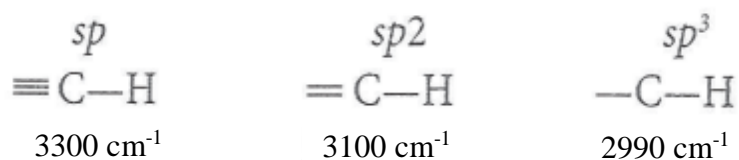
Em geral, ligações triplas são mais fortes do que duplas ou simples entre os mesmos dois átomos e tem frequências de vibração mais altas (números de onda maiores):



O estiramento C—H ocorre em aproximadamente 3000 cm^{-1} . Com o aumento da massa do átomo ligado ao carbono, a massa reduzida (μ) aumenta e a frequência da vibração diminui (números de onda ficam menores):



O fenômeno da hibridização também influencia na absorção no IV (PAVIA et. al., 2010). Uma tendência geral para o aumento da força da ligação de acordo com o tipo de hibridização envolvida é (PAVIA et. al., 2010)

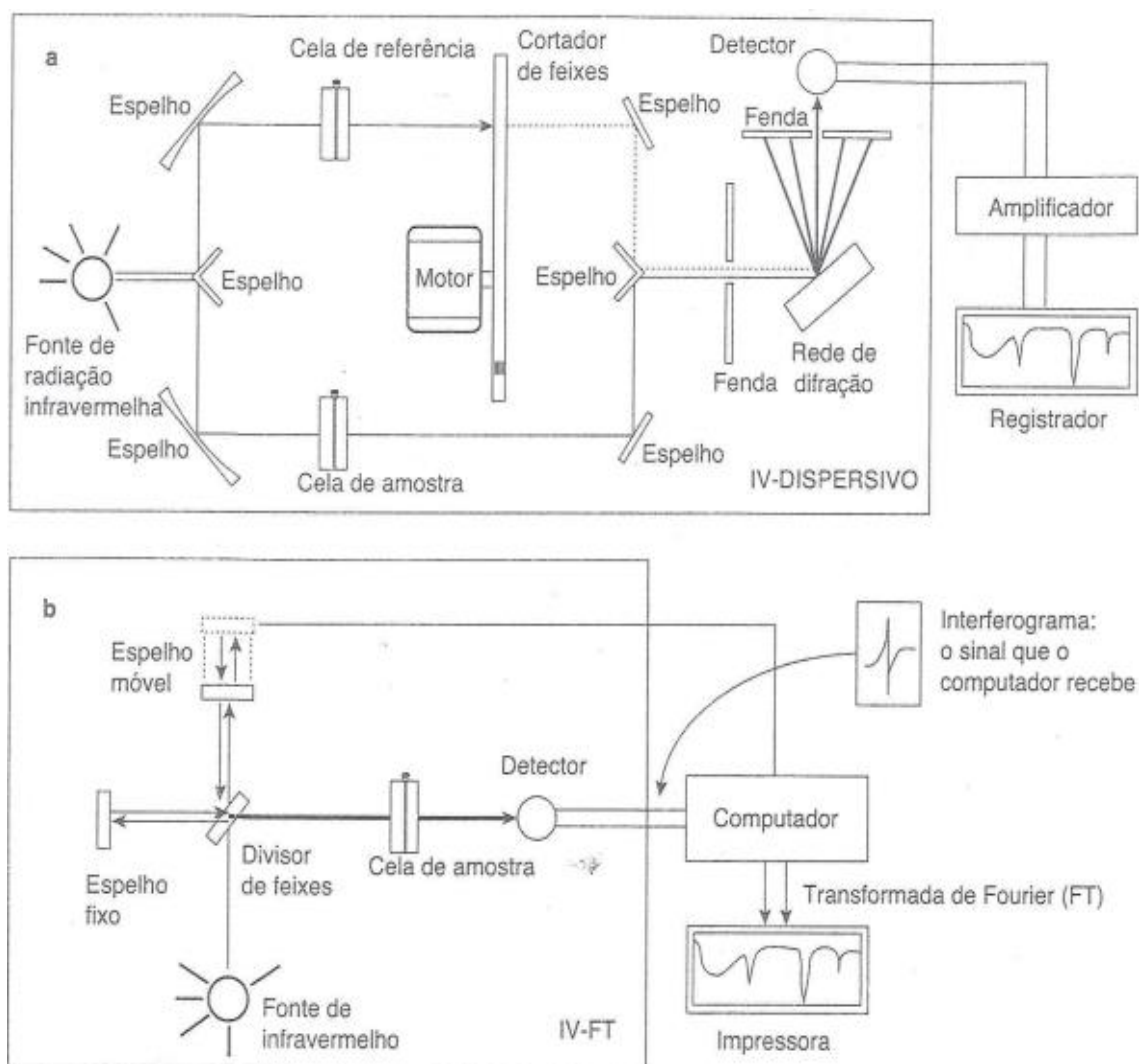


3.7.6 ESPECTRÔMETRO DE INFRAVERMELHO

O espectrômetro de infravermelho, ou mais precisamente *espectrofotômetro* é o instrumento no qual obtém-se os espectros de absorção de um determinado composto. Dois tipos de espectrômetros de infravermelho são bastante usados em laboratórios químicos: instrumentos dispersivos (Figura 11a) e de transformada de Fourier (FT) (Figura 11b). Ambos oferecem espectros de compostos em uma faixa comum de 4.000 a

400 cm^{-1} . Apesar de os dois produzirem espectros praticamente idênticos para um composto qualquer, espectrômetros de infravermelho FT produzem o espectro muito mais rapidamente do que os instrumentos dispersivos (PAVIA et. al., 2010).

Figura 11 – Diagramas esquemáticos de espectrofotômetros dispersivos (a) e de transformada de Fourier (b)



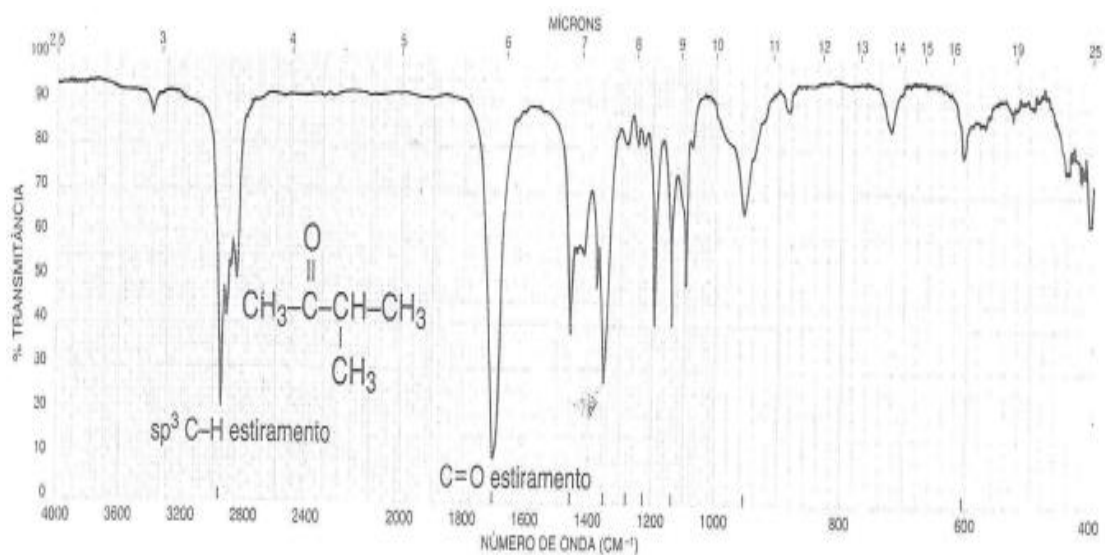
FONTE: PAVIA, 2010

Um espectrômetro de infravermelho determina as posições e intensidades relativas de todas as absorções, ou picos, na região do infravermelho e os registra graficamente em uma folha de papel. Esse gráfico de intensidade de absorção versus número de onda (ou, às vezes, comprimento de onda) é chamado *espectro de infravermelho* do composto (PAVIA et. al., 2010).

Num espectro de infravermelho típico, como o espectro da Figura 12, é importante observar com atenção as formas e a intensidade das bandas (picos) do

gráfico, pois, esse olhar mais aguçado permite a interpretação mais rápida de um espectro (PAVIA et. al., 2010).

Figura 12 – Espectro de infravermelho (3-metil-2-butanona)



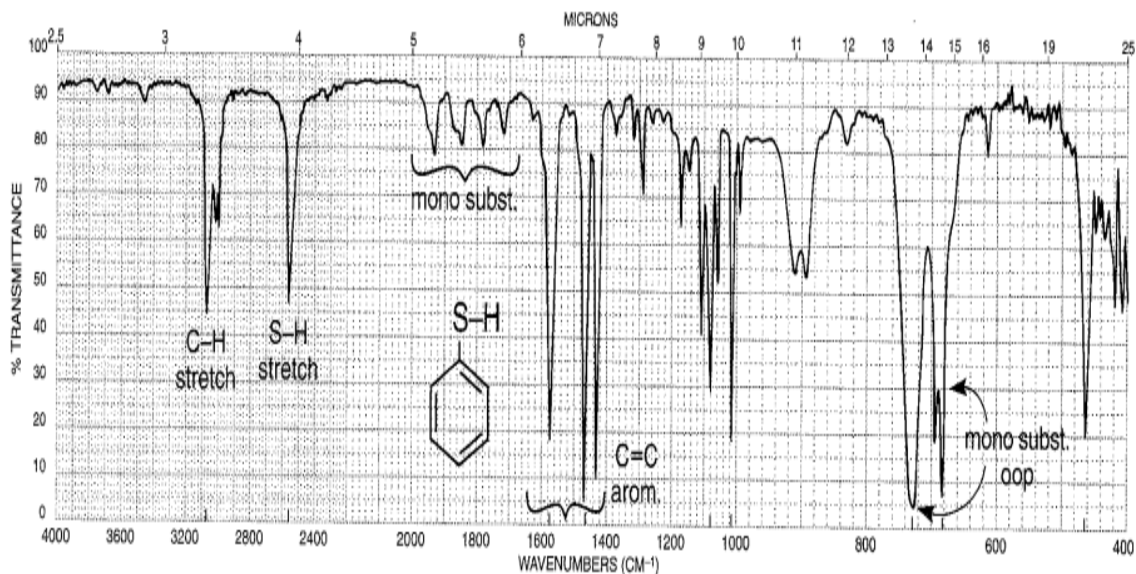
FONTE: PAVIA, 2010

3.7.7 BANDAS DE ABSORÇÃO (IMPORTANTES) EM ANEIS AROMÁTICOS

Os compostos aromáticos apresentam várias bandas de absorção no espectro infravermelho, mas algumas mostram-se sem valor para a investigação. Um exemplo disso, são os picos de estiramento C–H no carbono sp^2 , que absorvem na mesma frequência dos C–H do carbono sp^2 dos alcenos, que é no intervalo de 3000 a 3100 cm^{-1} . No entanto, os estiramentos C=C em anéis aromáticos normalmente aparecem entre 1600 e 1450 cm^{-1} , que já o diferencia da frequência vibracional de estiramento da ligação C=C em alcenos, que acontece em 1650 cm^{-1} . Também são importantes os picos de dobramento fora do plano da ligação C–H que aparecem entre 900 e 690 cm^{-1} , que, com bandas de harmônicas fracas em 2000-1667 cm^{-1} , podem ser usados para definir o padrão de substituição no anel (PAVIA et. al., 2010).

No tiofenol (espectro da Figura 13), o estiramento da ligação S–H, gera uma banda fraca, e ocorre próximo de 2550 cm^{-1} , e virtualmente confirma a presença desse grupo, já que poucas outras absorções aparecem nessa região (PAVIA et. al., 2010).

Figura 13 – Espectro de infravermelho do tiofenol (líquido puro, placas de KBr).



FONTE: PAVIA, 2010

4 METODOLOGIA

Os dados de entrada dos monômeros *orto*, *meta* e *para* amino tiofenol foram obtidos com o programa de visualização Gaussview versão 5.0. Em seguida, foram realizados cálculos de otimização de todas as moléculas no estado singlete e no estado tripleto no programa Gaussian 09, versão D.01 (FRISCH, et. al., 2009), utilizando os funcionais da DFT B3LYP, B3LYP + D3 e, ω B97XD e a função de base 6-311++G(2d,2p). Em seguida foi realizado o cálculo das curvas de energia potencial de dissociação da ligação S-H nos estados singlete e tripleto.

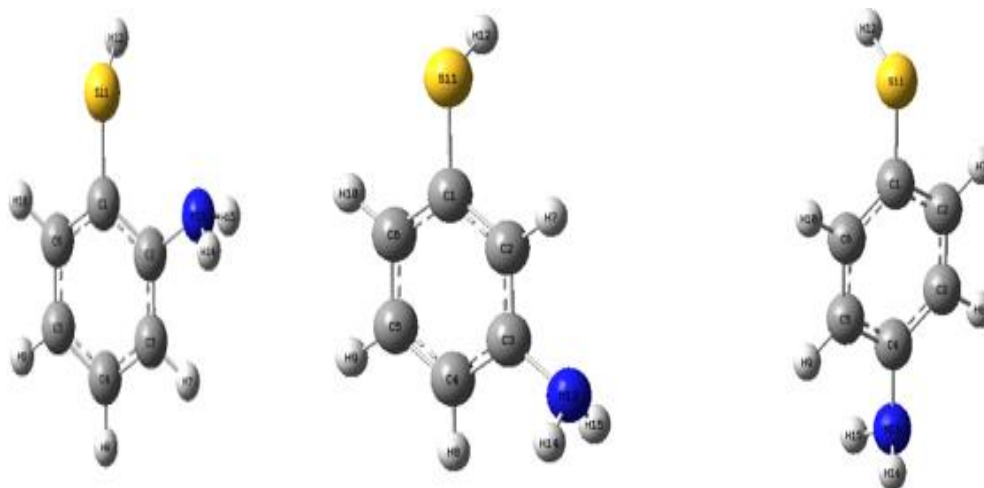
Os cálculos foram realizados em um cluster de computadores com as seguintes configurações: sete computadores com processadores Intel(R) Xeon(R) CPU E5420 com 2.50GHz, 8 cores, 8 GB de memória RAM e 750GB de HD; um computador com processador Intel(R) Core(TM) i7-5960X CPU com 3.00GHz, 16 cores, 16 GB 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.

Para acessar remotamente o cluster de computadores e, poder submeter os cálculos, foi utilizado o software “Bitwise SSH Client”.

4.1 CONSTRUÇÃO DA MOLÉCULA

Primeiramente utilizamos o software GaussView versão 5.0 para a construção/visualização inicial da molécula do *orto*, *meta* e do *para* amino tiofenol, como na Figura 14 abaixo:

Figura 14 – Amino tiofenol com o substituinte nas posições *orto*, *meta* e *para*, respectivamente



FONTE: PRÓPRIA, 2021

4.2 DISSOCIAÇÃO DO HIDROGÊNIO DA LIGAÇÃO S–H

O estudo da reação da dissociação da ligação SH foi realizado com a aplicação de um incremento no comprimento da ligação em 12 passos de 0,2 angstrom (Å) partindo do comprimento de ligação S–H da molécula otimizada com valor aproximado a 1,34 Å. A execução da metodologia citada é realizada com a aplicação da função “scan”, que significa varrer os 12 passos de aumento do comprimento de ligação que são monitorados, relacionando esse aumento do comprimento com cada energia.

Esses cálculos de “scan” foram desenvolvidos para todas as conformações (*orto*, *meta* e *para*) do amino tiofenol e, multiplicidades singleto e tripleto, nos funcionais B3LYP, B3LYP + D3, ω B97XD associados a base de Pople, cálculos esses desenvolvidos no Gaussian 03W.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

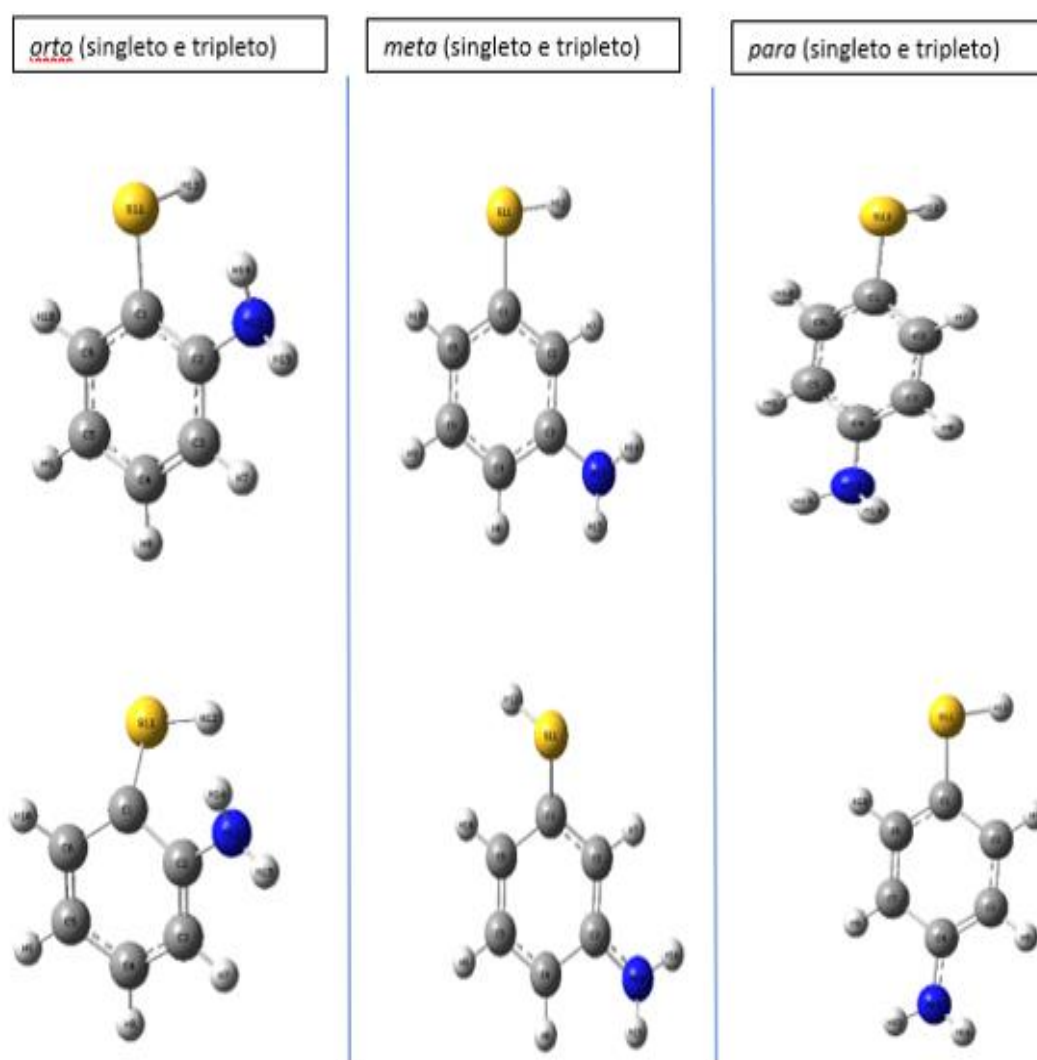
O estudo da reação de dissociação do hidrogênio do S–H pode ser usado como modelo para o entendimento da reação de dissociação do hidrogênio da ligação O–H do

fenol (CHANDRA, 2003). No decorrer dessa seção são apresentados resultados do estudo do efeito do substituinte nos isômeros do amino tiofenol.

5.1 OTIMIZAÇÃO DA GEOMETRIA DO *ORTO*, *META* E *PARA* AMINO TIOFENOL

As geometrias moleculares otimizadas são apresentadas na Figura 15. Para a garantia da obtenção da geometria molecular de menor energia, cálculos de frequências vibracionais foram realizados.

Figura 15 – *orto*, *meta* e *para* amino tiofenol no funcional B3LYP nas multiplicidades singlete e tripleto, apenas para base de Pople (6-311++G(2d,2p)).



FONTE: PRÓPRIA, 2020

A priori, qualitativamente, podemos perceber que quando se otimiza a molécula, no estado excitado tripleto, perde-se o caráter aromático da molécula, a partir da não mais planaridade da molécula. A confirmação da conformação de menor energia foi

garantida pelos cálculos de frequências vibracionais e por não apresentarem valores negativos (imaginários), que foi o caso em todos os funcionais híbridos.

5.2 PARÂMETROS GEOMÉTRICOS

Os parâmetros geométricos dos monômeros do amino tiofenol estão apresentados nos Quadros 1, 2 e 3.

As geometrias moleculares do *orto* amino tiofenol apresentam o grupo S–H formando um ângulo que varia de 62° a 66° fora do plano do anel aromático. Foi observado que no funcional B3LYP + D3 - onde um fator de correção de dispersão é associado – os cálculos apresentaram um menor ângulo de diedro entre os três funcionais (três níveis de cálculo).

Os outros parâmetros geométricos, calculados em vários níveis DFT como o comprimento de ligação carbono – enxofre, comprimento de ligação enxofre – hidrogênio e, ângulo interno do anel aromático, apresentaram resultados bastante próximos.

Quadro 1 – Parâmetros geométricos do *orto* amino tiofenol nos funcionais B3LYP, B3LYP + D3 e, ω B97XD na base de Pople (6-311++G(2d,2p))

	C-S (Å)	S-H (Å)	Ângulo (°) C ₍₁₎ -C ₍₂₎ -C ₍₃₎	Dihedral (°) C ₍₂₎ -C ₍₁₎ -S-H
B3LYP	1,79476	1,34625	118,25065	66,15628
B3LYP+D3	1,79514	1,34610	118,22781	62,67110
ω B97XD	1,78443	1,34185	118,34718	65,61642

FONTE: PRÓPRIA, 2021

A geometria molecular do *meta* amino tiofenol calculada em vários níveis é apresentada no Quadro 2, onde pode-se observar o grupo S–H praticamente no plano do anel aromático, isto é, esse ângulo que o grupo sulfidríla faz com o plano do anel benzênico é próximo a 0°. Foram obtidos valores que variaram de 3,37307° a 6,81635°. Os valores de comprimentos de ligação e ângulo de ligação não apresentaram diferenças consideráveis.

Quadro 2 – Parâmetros geométricos do *meta* amino tiofenol nos funcionais B3LYP, B3LYP + D3 e, ω B97XD na base de Pople (6-311++G(2d,2p))

	C-S (Å)	S-H (Å)	Ângulo (°) C ₍₁₎ -C ₍₂₎ -C ₍₃₎	Dihedral (°) C ₍₂₎ -C ₍₁₎ -S-H
B3LYP	1,78427	1,34062	120,55836	3,37307
B3LYP+D3	1,78524	1,34075	120,56607	4,25452
ω B97XD	1,77552	1,33702	120,51458	6,81635

FONTE: PRÓPRIA, 2021

As geometrias moleculares do *para* amino tiofenol apresentam o grupo S–H formando um ângulo de aproximadamente 91°. Variando muito pouco dentro deste parâmetro (Dihedral). Os outros parâmetros geométricos como: comprimento de ligação carbono–enxofre, comprimento de ligação enxofre–hidrogênio e, ângulo interno do anel aromático, apresentaram resultados bastante próximos.

Quadro 3 – Parâmetros geométricos do *para* amino tiofenol nos funcionais B3LYP, B3LYP + D3 e, ω B97XD na base de Pople (6-311++G(2d,2p))

	C-S (Å)	S-H (Å)	Ângulo (°) C ₍₁₎ -C ₍₂₎ -C ₍₃₎	Dihedral (°) C ₍₂₎ -C ₍₁₎ -S-H
B3LYP	1,79792	1,34489	120,55836	91,32695
B3LYP+D3	1,79855	1,34480	120,81538	91,20655
ω B97XD	1,78781	1,34018	120,82837	91,12926

FONTE: PRÓPRIA, 2021

Os resultados descritos nos Quadros 1, 2 e 3 mostraram-se bastante satisfatórios quando comparados com valores experimentais da literatura. Os comprimentos de ligações (C–S, S–H) apresentaram valores já esperados da literatura, como os resultados apresentados por Schaefer e Parr (1979), para tiofenóis substituídos que trazem os valores de aproximadamente 1,80 Å para a ligação C–S e 1,34 Å para a ligação S–H. Os valores dos ângulos internos do anel benzênico, também já são bastante conhecidos pela comunidade científica, onde apresentam valores de aproximadamente 120°.

5.3 CURVAS DE ENERGIA POTENCIAL DA DISSOCIAÇÃO DA LIGAÇÃO S–H (CRUZAMENTO INTERSISTEMA)

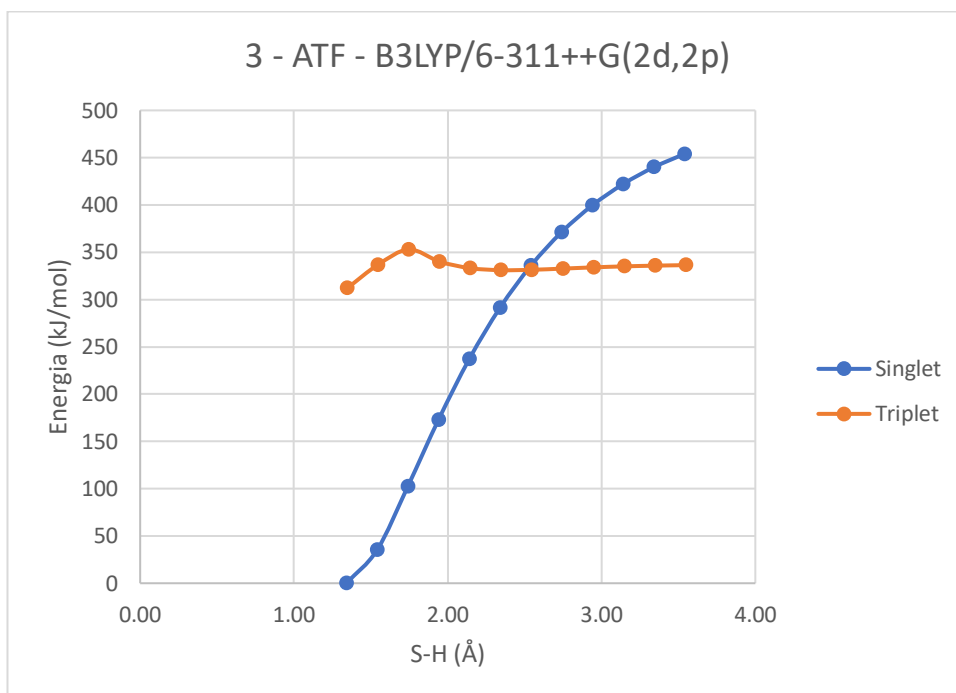
A reação de dissociação do hidrogênio do grupo sulfidríla ocorre a partir de uma cisão homolítica, produzindo duas espécies radicalares, amino tiofenol radicalar e o hidrogênio radicalar. O reagente dessa reação é o amino tiofenol com multiplicidade de spin igual 1 (singlete). O produto é formado por duas espécies radicalares citadas, com multiplicidade de spin igual a 2 (dubleto) para cada uma delas. O complexo formado pelos radicais dubletos citados resulta na multiplicidade de spin de valor igual a 3, isto é triplete. Assim, a reação de dissociação da ligação S–H ocorre a partir de uma mudança de multiplicidade, do singlete (reagente) para triplete (produto). Esse tipo de reação com mudança de estado de spin é chamada de “reação proibida por *spin*”.

Para o estudo teórico da dissociação da ligação S–H foi realizado o cálculo das energias potenciais com relação ao comprimento de ligação, desde o primeiro valor da geometria otimizada e 12 outros valores com incremento de 0,2 angstrom a cada ponto subsequente, formando assim curvas de energia potencial. Foram realizados esse estudo para as três espécies, *orto*, *meta* e *para* nos estados singlete e triplete.

A superposição das curvas de energia potencial dos estados singlete e triplete com relação a dissociação da ligação S–H do *meta* e do *para* (amino tiofenol) são apresentados nos Gráfico 1 e 2. Observa-se o cruzamento intersistema no caminho de reação da dissociação da ligação S–H, cujo resultado é satisfatório com a previsão que esse tipo de reação é proibido por spin, isto é, ocorre com a mudança de multiplicidade de spin, sendo necessário o cruzamento intersistema para compor está observação.

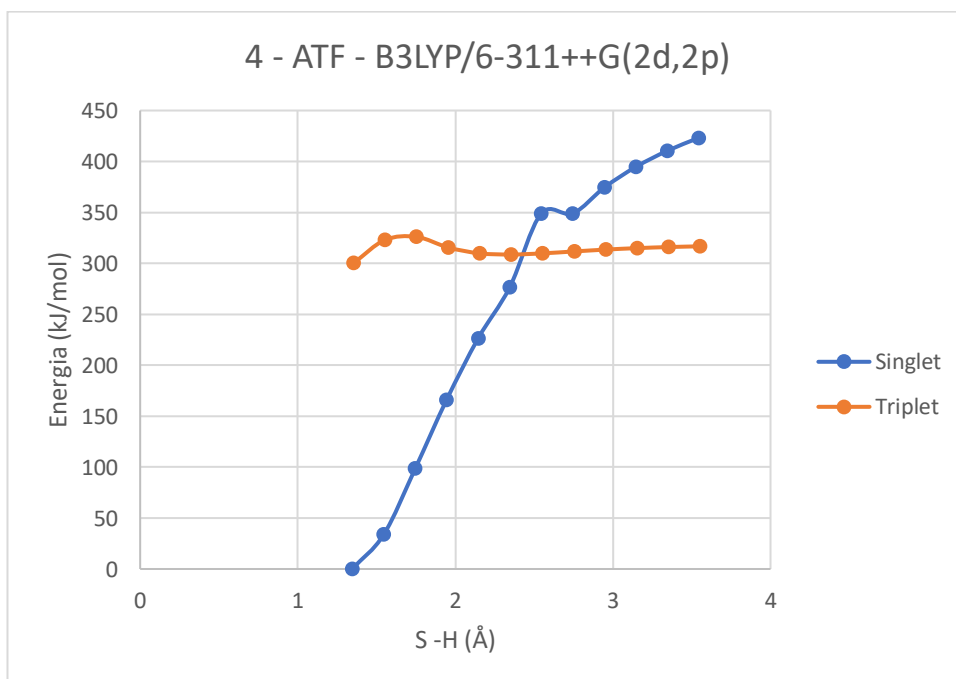
Os resultados obtidos para o *orto* amino tiofenol não apresentaram o cruzamento intersistema entre as curvas de energia potencial associadas a distância entre o átomo de enxofre e o átomo de hidrogênio. Esses resultados podem indicar o efeito da posição do substituinte amino como fator de impedimento da reação de dissociação da ligação S–H quando o grupo amino encontra-se na posição *orto*.

Gráfico 1 – Cruzamento intersistema das curvas de energia potencial do *meta* amino tiofenol



FONTE: PRÓPRIA, 2020

Gráfico 2 – Cruzamento intersistema das curvas de energia potencial do *para* amino tiofenol



FONTE: PRÓPRIA, 2020

5.4 PARÂMETROS TERMODINÂMICOS

Parâmetros termodinâmicos são importantes no estudo de reações químicas. A entalpia e a energia livre da reação de dissociação do hidrogênio da ligação S–H foram calculados pela teoria do funcional de densidade. Por se tratar de uma reação química com formação de espécies radicalares no produto, o estudo termoquímico experimental apresenta dificuldades técnicas de ser realizada. Algumas metodologias experimentais foram propostas na literatura com o intuito de determinar a variação de entalpia da reação de dissociação do hidrogênio da ligação S–H do tiofenol e de tiofenóis substituídos.

Quadro 4 – Valores calculados da variação de entalpia, valores da variação de energia livre de Gibbs e intensidade do vetor momento dipolar resultante das espécies químicas, *orto*, *meta* e *para* amino tiofenol. Todos os valores foram calculados no nível B3LYP/6-311++G(2d,2p))

	ΔH_r° (kJ.mol ⁻¹)	ΔG_r° (kJ.mol ⁻¹)	μ (Debye)
tiofenol	358,1	326,2	1,088
<i>o</i> -amino tiofenol	297,46	261,60	1,620
<i>m</i> -amino tiofenol	318,72	287,63	2,539
<i>p</i> -amino tiofenol	299,95	268,27	3,057

FONTE: PRÓPRIA, 2021

A variação de entalpia da reação química para o tiofenol obtida experimentalmente por Santos e colaboradores (2002) foi de 349,5 kJ/mol. O Quadro 4 apresenta o valor da variação de entalpia calculada para o tiofenol no nível B3LYP/6-311++G(2d,2p) igual a 358,1 kJ/mol. A diferença de 8,6 kJ/mol entre o valor teórico e o experimental é considerado um resultado muito satisfatório, devendo ser observado que os resultados experimentais podem apresentar erros de medidas. Esse resultado também demonstra que o nível de cálculo usado neste trabalho é confiável.

No Quadro 4 encontram-se também os valores da variação de entalpia calculados no mesmo nível de cálculo supracitado para o *orto*, *meta* e *para* amino tiofenol. Ao comparar esses valores de variação de entalpia do amino tiofenol com o tiofenol, percebe-se que a presença do grupo substituinte amino provoca uma mudança

termoquímica no sistema. Como essa reação química é endotérmica, se a variação de entalpia é diminuída, sugere-se então um enfraquecimento da ligação S–H.

O momento dipolar resultante do *meta* e *para* amino tiofenol são respectivamente 2,539 e 3,057 debye. O momento dipolar resultante do tiofenol é de 1,088 debye. A presença do grupo amino nas posições *meta* e *para* provocou um aumento da polaridade da molécula, bem maior do que ocorre quando o amino está na posição *orto*. Os pares de elétrons isolados do nitrogênio favorecem essa mudança abrupta na polaridade do amino tiofenol quando comparado com o tiofenol.

5.5 ESPECTROS IV (TEÓRICOS) DO AMINO TIOFENOL

O cálculo de frequência do amino tiofenol em fase gasosa foi realizado inicialmente com objetivo de certificar que a geometria otimizada era de fato a de menor energia. Caso uma frequência negativa seja um dos resultados dos modos vibracionais, indica que a geometria otimizada não é a de menor energia.

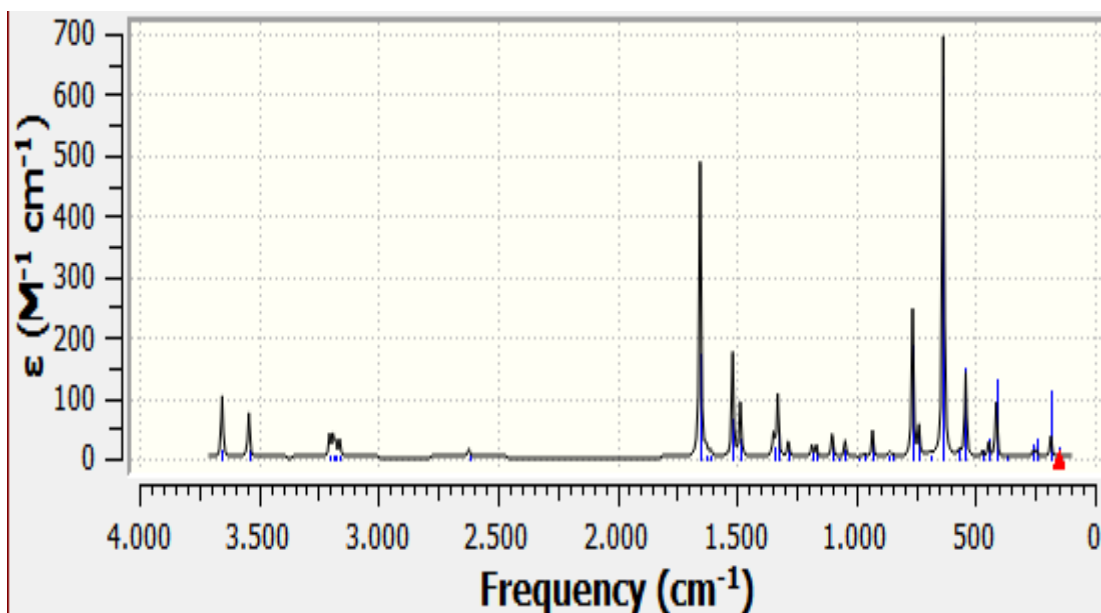
Considerando a importância da espectroscopia na região do infravermelho, serão apresentados os espectros vibracionais calculados dos isômeros do amino tiofenol em fase gasosa.

O amino tiofenol obedece a regra “ $3N - 6$ ”, para modos vibracionais de moléculas não lineares, onde “ N ” é o número de átomos da molécula. Logo, aplicando-se essa regra para o amino tiofenol que contém 15 átomos, teremos: $3 \times 15 - 6 = 39$, ou seja, 39 modos vibracionais.

Os trinta e nove modos vibracionais foram calculados no nível B3LYP/6-311++G(2d,2p) e são apresentados em forma de espectros vibracionais na Figura 16 para o *o*-amino tiofenol, Figura 17 para o *m*-amino tiofenol e Figura 18 para o *p*-amino tiofenol.

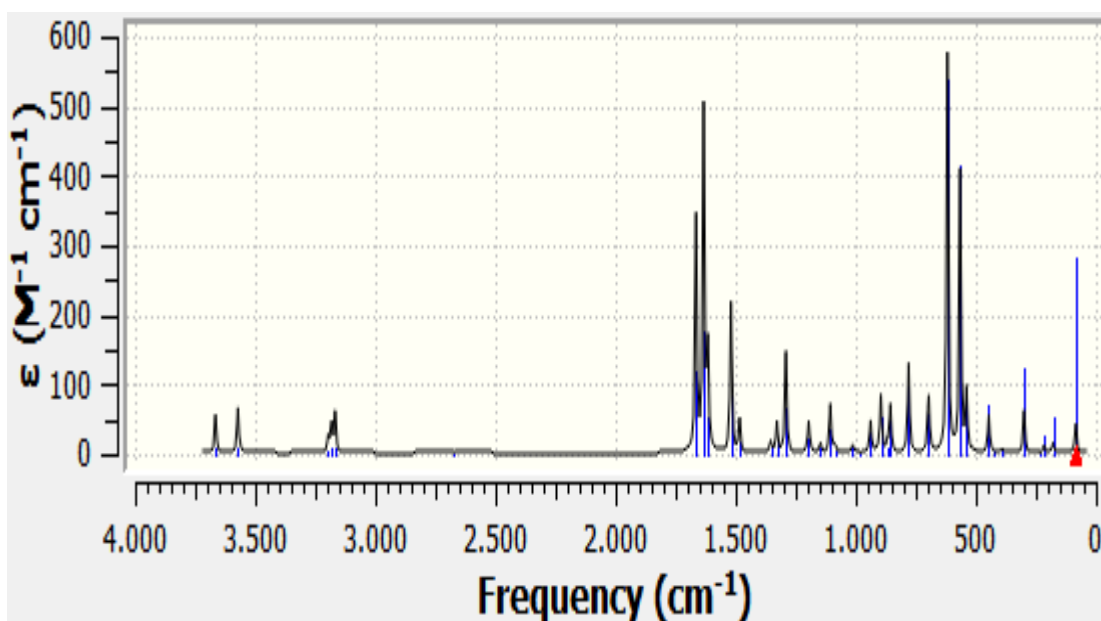
Observa-se que a diferença espectral entre os espectros vibracionais do *o*-amino tiofenol, *m*-amino tiofenol e *p*-amino tiofenol é evidente e poderá ser usado para monitorar, por exemplo, a reação de dissociação do hidrogênio da ligação S–H.

Figura 16 – Espectro IV teórico do *orto* amino tiofenol (em fase gasosa).
Calculado em B3LYP/6-311++G(2d,2p)



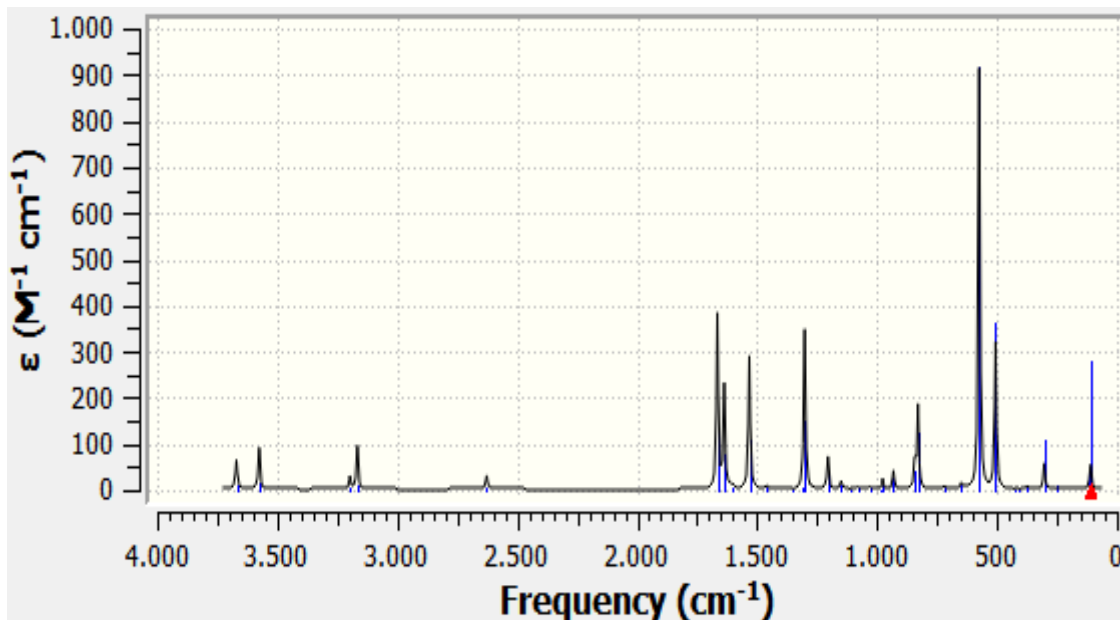
FONTE: PRÓPRIA, 2021

Figura 17 – Espectro IV teórico do *meta* amino tiofenol (em fase gasosa).
Calculado em B3LYP/6-311++G(2d,2p)



FONTE: PRÓPRIA, 2021

Figura 18 – Espectro IV teórico do *para* amino tiofenol (em fase gasosa).
Calculado em B3LYP/6-311++G(2d,2p)



FONTE: PRÓPRIA, 2021

Os Quadros 5, 6 e 7 apresentam algumas frequências do *o*-amino tiofenol, do *m*-amino tiofenol e do *p*-amino tiofenol, respectivamente.

O *meta* amino tiofenol apresenta um valor maior da frequência de estiramento S–H ($2673,3 \text{ cm}^{-1}$), quando comparados ao *orto* e *para* amino tiofenol. A frequência de estiramento está associada a constante de força e ao comprimento de ligação. Como não foi observado mudança no comprimento de ligação S–H entre os isômeros do amino tiofenol, portanto, a constante de força da ligação S–H deve apresentar um valor maior para o *m*-amino tiofenol, indicando que esta ligação é mais forte nesse isômero, quando comparado com os outros dois. Esse resultado foi verificado também na discussão da entalpia de ligação.

Os valores calculados do estiramento N–H para o *o*-amino tiofenol, *m*-amino tiofenol e *p*-amino tiofenol são apresentados nos Quadros 5, 6 e 7. No isômero *orto*, a frequência vibracional calculada apresentou o menor valor quando comparado com os isômeros *meta* e *para*. Menor valor na frequência vibracional, menor energia de ligação, mas fácil o hidrogênio se desprender do grupo amino no caminho de reação. Esse pode ser o motivo de não ter sido observado o cruzamento intersistema no *o*-amino tiofenol. O efeito estérico entre o grupo amino e o grupo sulfidril no *o*-amino tiofenol também

pode contribuir para que a dissociação do hidrogênio do grupo S–H não aconteça através da cisão homolítica com formação dos radicais amino tiofenol radicalar e hidrogênio radicalar.

Quadro 5 – Principais vibrações do *orto* amino tiofenol

<i>Vibração</i>	<i>Frequências (cm⁻¹)</i>	<i>Intensidade</i>	<i>Modos vibracionais</i>
Estiramento S – H	2620	Fraca	Simétrico
Estiramento N – H	3541	Fraca	Simétrico
Dobramento NH ₂	634	Forte	Fora do plano (wagging)

FONTE: PRÓPRIA, 2021

Quadro 6 – Principais vibrações do *meta* amino tiofenol.

<i>Vibração</i>	<i>Frequências (cm⁻¹)</i>	<i>Intensidade</i>	<i>Modos vibracionais</i>
Estiramento S – H	2673	Fraca	Simétrico
Estiramento N – H	3571	Fraca	Simétrico
Dobramento NH ₂	618	Forte	Fora do plano (wagging)

FONTE: PRÓPRIA, 2021

Quadro 7 – Principais vibrações do *para* amino tiofenol

<i>Vibração</i>	<i>Frequências (cm⁻¹)</i>	<i>Intensidade</i>	<i>Modos vibracionais</i>
Estiramento S – H	2626	Fraca	Simétrico
Estiramento N – H	3573	Fraca	Simétrico
Dobramento NH ₂	574	Forte	Fora do plano (wagging)

FONTE: PRÓPRIA, 2021

Os espectros experimentais (ver ANEXOS A, B e C) das espécies *o*-amino tiofenol, *m*-amino tiofenol e *p*-amino tiofenol, em fase líquida, presentes no Banco de Dados Espectral para Compostos Orgânicos (do inglês, Spectral Database for Organic Compounds (SDBS)) apresentam bandas com frequências nas regiões (próximas) observadas nos espectros teóricos para os modos vibracionais analisados. Como por

exemplo as bandas (experimentais) de intensidade fraca, com valores de frequências de: 2525 cm^{-1} , 2557 cm^{-1} , 2555 cm^{-1} ; para *orto*, *meta* e *para* amino tiofenol respectivamente.

Os valores de frequência apresentados nos Quadros 5, 6 e 7 são, 2620 cm^{-1} ; 2673 cm^{-1} e 2626 cm^{-1} para *orto*, *meta* e *para* amino tiofenol respectivamente. Desses valores podemos perceber que o *meta* amino tiofenol apresenta a maior frequência de estiramento S – H, logo, isso aponta a uma maior frequência (energia) de ligação que dá mais estabilidade a molécula.

Vale salientar que essa maior frequência de estiramento S – H pode estar associada a tendência da ligação S – H no *meta* amino tiofenol de ser no plano.

Outro ponto a se observar são as bandas fortes de dobramento NH_2 fora do plano, onde podemos inferir que sejam bandas que estão associadas ao tipo de substituição do anel aromático.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A Teoria do Funcional de Densidade demonstrou ser uma teoria adequada para descrever propriedades moleculares do amino tiofenol. O nível de cálculo DFT com a função de base 6-311++G(2d,2p) apresentou tempo computacional relativamente curto nos cálculos de otimização da geometria molecular e na descrição do cruzamento intersistema na reação proibida por *spin* da dissociação da ligação S–H.

Os resultados dos cálculos indicaram que o grupo S–H está fora do plano do anel aromático para as espécies *orto* e *para* amino tiofenol e tendendo a estar no mesmo plano do anel aromático para a espécie *meta* amino tiofenol.

O cruzamento intersistemas das curvas de energia potencial no caminho de reação de dissociação do grupo S–H foi observado apenas no *meta* e *para* amino tiofenol. Esse resultado pode indicar que a posição do grupo amino influencia a reação de dissociação objeto dessa pesquisa.

Os resultados calculados da variação de entalpia da reação de dissociação do hidrogênio foram bastante satisfatórios quando comparados com os valores experimentais, demonstrando que o nível de cálculo utilizado nesse trabalho descreve bem as propriedades do amino tiofenol. Esses valores mostraram-se relevantes, pois, pudemos perceber a relação entre a entalpia e a estabilidade molecular.

Os espectros teóricos calculados dos monômeros do amino tiofenol em fase gasosa obtidos pelos cálculos na DFT apresentaram resultados satisfatórios em comparação a espectros experimentais, mesmo em fase líquida, sendo possível discutir a força de ligação S–H entre os três monômeros estudados, indicando que o monômero *meta* apresenta a maior dessa ligação quando comparado com os monômeros *orto* e *para*.

REFERÊNCIAS

- ALCÁCER, Luís. **Introdução à Química Quântica Computacional**. 1 ed. Lisboa: IST Press, 2007.
- ATKINS, P. W. PAULA, J. de. **Físico-Química**, volume 2. 9 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.
- ARAUJO. R.J. **ESTUDO QUÂNTICO COMPUTANCIONAL DA REAÇÃO DE DISSOCIAÇÃO DO HIDROGÊNIO NA LIGAÇÃO S-H EM TIOFENÓIS CLORADOS**. Dissertação de mestrado (em Química) – Universidade Estadual da Paraíba. Paraíba, 2018.
- BRUICE, P.Y. **Química orgânica**. 4.ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006. v.2.
- BORDWELL, F. G., Zhang, X. M., Satish, A. V., & Cheng, J. P. “**Assessment of the importance of changes in ground-state energies on the bond dissociation enthalpies of the OH bonds in phenols and the SH bonds in thiophenols.**”*J. Am. Chem. Soc.* 1994.
- CREMLYN. R.J. **An Introduction to Organosulfur Chemistry**. England. 1996.
- CHANDRA. A. K; NGUYEN. M. T; NAM. P-C. The S-H Bond Dissociation Enthalpies and Acidities of Para and Meta Substituted Thiophenols: A Quantum Chemical Study. **J. Phys. Chem.**, Washington. Vol. 107, No. 43, 2003.
- CHENG. J; WANG. F.-Y; SHI. J.-Q. Acute toxicity and n-octanol/water partition coefficients of substituted thiophenols: Determination and QSAR analysis. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. 78, 2012.
- FREITAS, L.C.G. PRÊMIO NOBEL DE QUÍMICA EM 1998: WALTER KOHN E JOHN A. POPLÉ. **Química Nova**. V. 22, n. 2, p. 293-298, 1999.
- HONG, Y. J.; Tantillo, D. J. **Nature Chem.**6, 2014, p. 104–111.
- JUNIOR. J.R.L. **Estudo Teórico e Experimental de CFC's e HCFC's Isolados em Matrizes Criogênicas**. 2008. Tese de Doutorado (em Química). Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, Paraíba, 2008.

JENSEN, F. **Introduction to Computational Chemistry**. 2 ed. England: John Wiley & Sons Ltd, 2007.

LEITÃO, Ezequiel Fragoso Vieira. **Estudo computacional da não conservação do spin: reação do ferro porfirina com diferentes ligantes axiais e reação de haberweiss em fase gasosa**. 2017. 129 f. Tese. (Doutorado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2017.

LEAL, R.. C. et al. A Química Quântica na compreensão de teorias de Química Orgânica. **Química Nova**, [s.l.], v. 33, n. 5, p.1211-1215, 2010.

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. Tradução da 5ª ed. inglesa. Editora Edgard Blücher Ltda. pp. 24, 217, 360-370. 1999.

LEVINE, I. N. **Físico-Química**. 6ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. Vol. 2.

LEVINE, I. N. **Quantum chemistry**. Brooklyn College, City University of New York, 2014.

OLIVEIRA, J. J. de. **Estudo computacional da reação da cisteína desprotonada com o ozônio em fase gás**. 2019. 64f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Química - PPGQ) - Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2019.

PAVIA, D. L. et al. **Introdução à espectroscopia** 4. 2010.

PEREIRA.A.M. **LIGAÇÃO DE HIDROGENIO INTERMOLECULAR ENTRE C13CH E F3CH E AS ESPÉCIES RECEPTORAS DE PRÓTON: C2H2, C2H4, C3H4, C3H6 e C4H4**. Tese de Doutorado (em Química). UFPB. Paraíba, 2016.

RIMARČÍK, J. 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.

SCHWARZ, H. **International Journal of Mass Spectrometry**, 237, 2004, p. 75–105.

SANT'Anna, CARLOS M. R. Rev. **Virtual Quim.**, 2009, 1 (1), 49-57.

SANTOS, P. S. **ESTUDO DOS MECANISMOS DE FORMAÇÃO DAS ESPÉCIES PN E NS NO MEIO INTERESTELAR, EM COMETAS E ATMOSFERAS PLANETÁRIAS**. Dissertação de mestrado (em Química) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - PUC-RIO, 2009.

SCHAEFER, Ted. PARR, William J. E. **In-plane and out-of-plane conformational preferences of the sulfhydryl group in some halothiophenol derivatives**. Can. J. CHEM. Winnipeg, Canada. v. 57, 1421, 1421-1425, 1979.

SHENG, X. et al. Cyanine IR-780 for distinguishing 2-amino thiophenols from position isomers, **Dyes and Pigments**. V. 131, p. 84-90, 2016.

FRISCH, M. J., G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, **Gaussian, Inc.**, Wallingford CT, 2009.

APÊNDICE A – DIFERENÇA DE TEMPO COMPUTACIONAL ENTRE DIFERENTES TIPOS DE BASES (POPLE (E 6+311g(2d,2p) e DUNNING (aug-CC-pVTZ))**

Title Card Required			Title Card Required		
C:/Users/willi/Desktop/OPT+FREQ [meta, Pople]/...			C:/Users/willi/Desktop/OPT+FREQ [meta, Dunn...		
File Type	.log		File Type	.log	
Calculation Type	FREQ		Calculation Type	FREQ	
Calculation Method	RB3LYP		Calculation Method	RB3LYP	
Basis Set	6-311++G(2d,2p)		Basis Set	Aug-CC-pVTZ	
Charge	0		Charge	0	
Spin	Singlet		Spin	Singlet	
Solvation	None		Solvation	None	
E(RB3LYP)	-685.916878	Hartree	E(RB3LYP)	-685.941121	Hartree
RMS Gradient Norm	0.000007	Hartree/Bohr	RMS Gradient Norm	0.000012	Hartree/Bohr
Imaginary Freq	0		Imaginary Freq	0	
Dipole Moment	2.532832	Debye	Dipole Moment	2.569058	Debye
Polarizability (α)	103.338667	a.u.	Polarizability (α)	106.340667	a.u.
Point Group	C1		Point Group	C1	
Job cpu time:	0 days 1 hours 29 minutes 46.0 s...		Job cpu time:	0 days 8 hours 35 minutes 24....	

FONTE: PRÓPRIA, 2021

**APÊNDICE B – PARÂMETROS GEOMÉTRICOS DO META AMINO
TIOFENOL NOS FUNCIONAIS B3LYP, TPSSh, X3LYP, M11 E M06-2X PARA AS
BASES DE POPLÉ (6-311++G(2D,2P)) E DUNNING (AUG-CC-PVTZ)**

	FUNÇÕES DE BASE	C-S (Å)	S-H (Å)	Ângulo C(1)-C(2)-C(3) (°)	Dihedral C(2)-C(1)-S-H (°)
B3LYP	6-311++g(2d,2p)	1,78427	1,34062	120,55836	3,37307
	aug-cc-pvTZ	1,78109	1,34374	120,54827	1,7667
TPSSh	6-311++g(2d,2p)	1,77911	1,34082	120,44129	0,90305
	aug-cc-pvTZ	1,77598	1,34359	120,44394	0,71589
X3LYP	6-311++g(2d,2p)	1,7828	1,34017	120,55478	3,73539
	aug-cc-pvTZ	1,77957	1,34331	120,54398	1,77947
M11	6-311++g(2d,2p)	1,77656	1,33667	120,33719	5,4907
	aug-cc-pvTZ	1,77384	1,34119	120,40677	179,73255
M06-2X	6-311++g(2d,2p)	1,77295	1,33489	120,40173	3,6177
	aug-cc-pvTZ	1,79168	1,34085	120,43209	90,53412

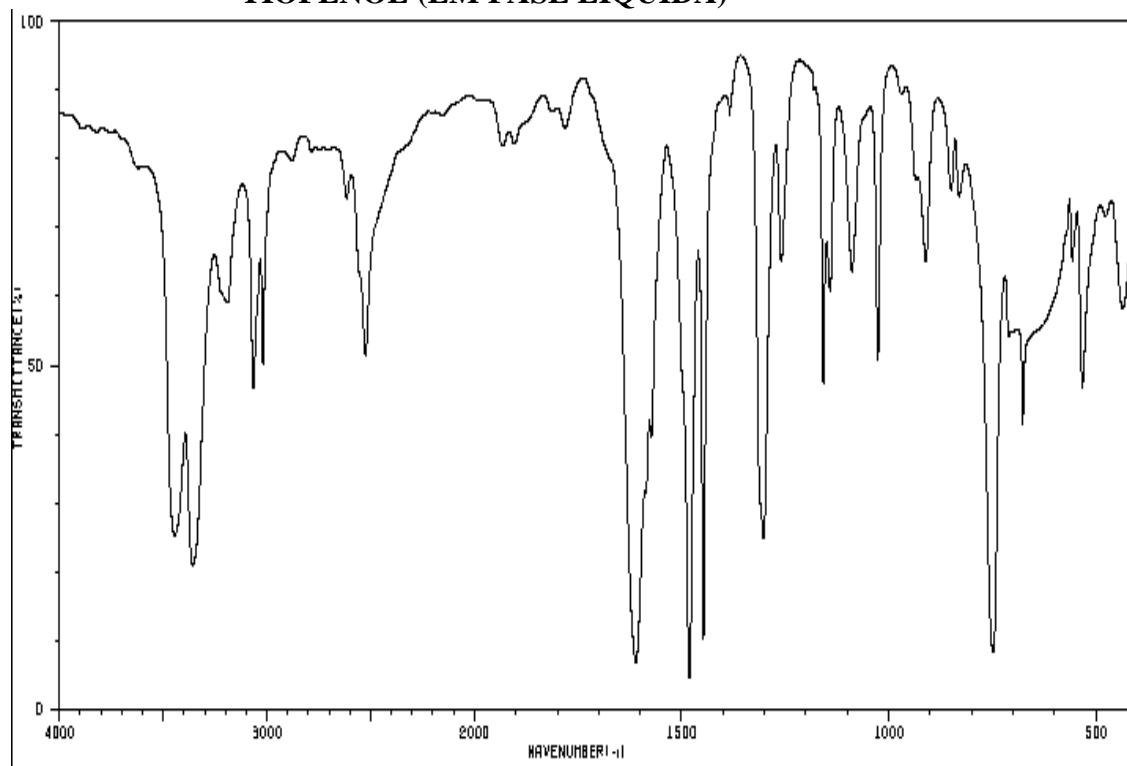
FONTE: PRÓPRIA, 2021

**APÊNDICE C – PARÂMETROS GEOMÉTRICOS DO PARA AMINO
TIOFENOL NOS FUNCIONAIS B3LYP, TPSSh, X3LYP, M11 E M06-2X PARA
AS BASES DE POPL (6-311++G(2D,2P)) E DUNNING (AUG-CC-PVTZ)**

	FUNÇÕES DE BASE	C-S (Å)	S-H (Å)	Ângulo C(1)-C(2)-C(3) (°)	Dihedral C(2)-C(1)-S- H (°)
B3LYP	6-311++g(2d,2p)	1,79792	1,34489	120,82672	91,32695
	aug-cc-pvTZ	1,79533	1,34815	120,83195	91,44215
TPSSh	6-311++g(2d,2p)	1,79309	1,34486	120,75058	91,40873
	aug-cc-pvTZ	1,79061	1,34785	120,76270	91,5512
X3LYP	6-311++g(2d,2p)	1,79684	1,34432	120,81920	91,3591
	aug-cc-pvTZ	1,79381	1,34765	120,83274	91,43792
M11	6-311++g(2d,2p)	1,78998	1,3404	120,71604	85,99889
	aug-cc-pvTZ	1,7870	1,3442	120,70915	75,98934
M06-2X	6-311++g(2d,2p)	1,78743	1,33823	120,72736	88,01981
	aug-cc-pvTZ	1,78429	1,34078	120,74116	75,21036

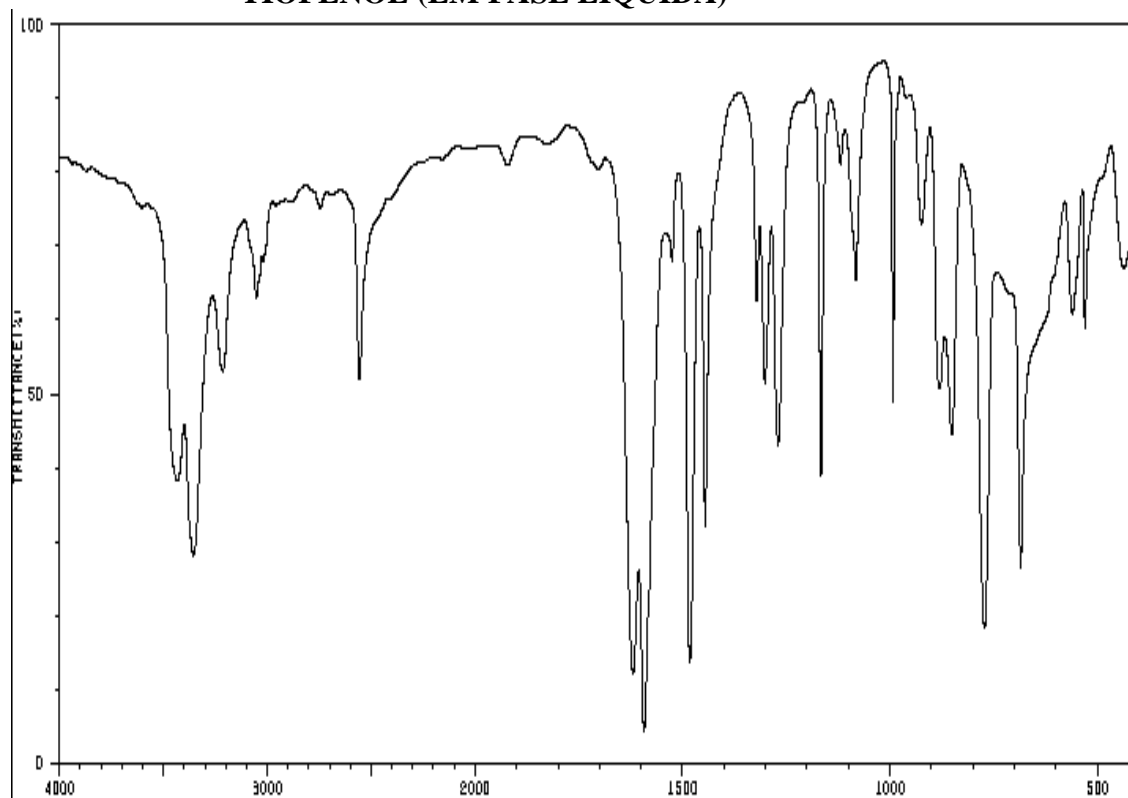
FONTE: PRÓPRIA, 2021

**ANEXO A – ESPECTRO EXPERIMENTAL DO ORTO AMINO
TIOFENOL (EM FASE LÍQUIDA)**



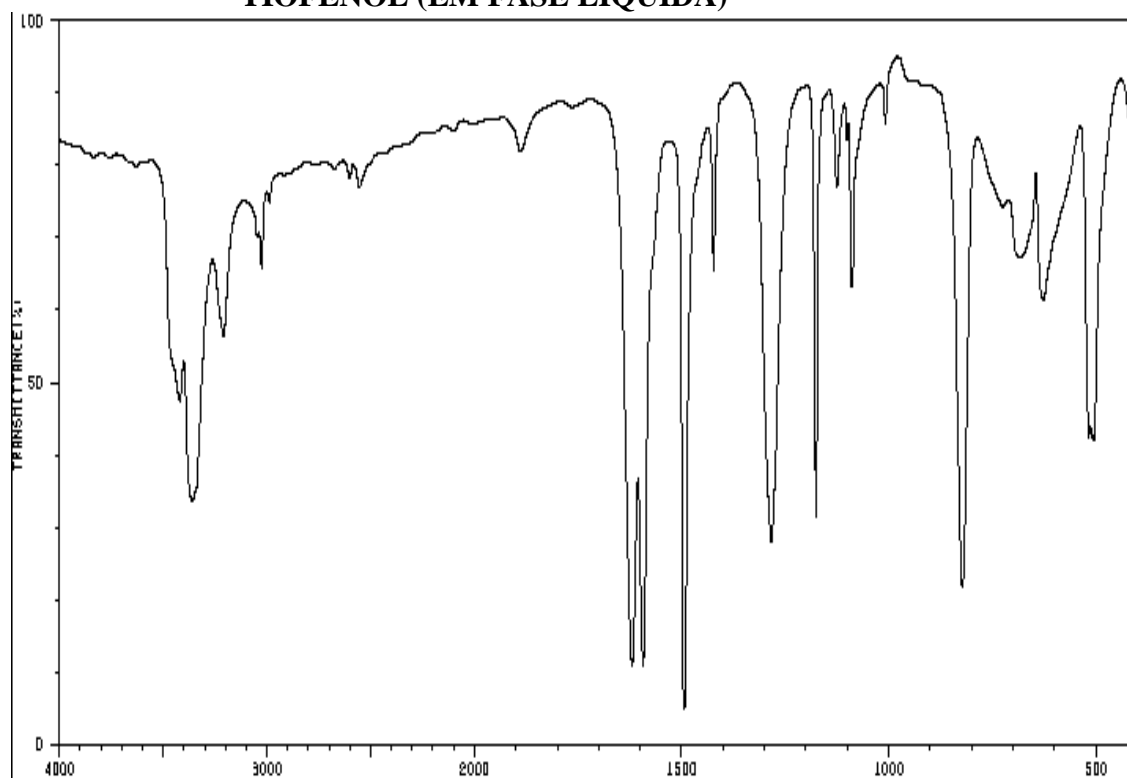
FONTE: SDBS - Spectral Database for Organic Compounds. Disponível em:
[https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-
bin/cre_frame_disp.cgi?spectrum_type=ir&sdbno=2159](https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/cre_frame_disp.cgi?spectrum_type=ir&sdbno=2159). Acesso em 08 de nov.
2021

**ANEXO B – ESPECTRO EXPERIMENTAL DO META AMINO
TIOFENOL (EM FASE LÍQUIDA)**



FONTE: SDBS - Spectral Database for Organic Compounds. Disponível em:
[https://sdb.db.aist.go.jp/sdb/cgi-
bin/cre_frame_disp.cgi?spectrum_type=ir&sdbno=12241](https://sdb.db.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/cre_frame_disp.cgi?spectrum_type=ir&sdbno=12241). Acesso em 08 de nov.
2021

**ANEXO C – ESPECTRO EXPERIMENTAL DO PARA AMINO
TIOFENOL (EM FASE LÍQUIDA)**



FONTE: SDBS - Spectral Database for Organic Compounds. Disponível em:
[https://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-
bin/cre_frame_disp.cgi?spectrum_type=ir&sdfsno=12242](https://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/cre_frame_disp.cgi?spectrum_type=ir&sdfsno=12242). Acesso em 08 de nov.
2021

