



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
CAMPUS I – CAMPINA GRANDE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
MESTRADO EM QUÍMICA**



LUANA DA CUNHA LIMA

**ESTUDO TEÓRICO DA ENERGIA DE DISSOCIAÇÃO DA LIGAÇÃO S-H DE
TIOFENÓIS SUBSTITUÍDOS EM FASE GASOSA**

**CAMPINA GRANDE
2021**

LUANA DA CUNHA LIMA

**ESTUDO TEÓRICO DA ENERGIA DE DISSOCIAÇÃO DA LIGAÇÃO S-H DE
TIOFENÓIS SUBSTITUÍDOS EM FASE GASOSA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual da Paraíba, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Físico-química.

Orientador: Prof. Dr. Juracy Régis de Lucena Júnior

**CAMPINA GRANDE
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.

L732e Lima, Luana da Cunha.
Estudo teórico da energia de dissociação da ligação S–H de tiofenóis substituídos em fase gasosa [manuscrito] / Luana da Cunha Lima. - 2021.
74 p. : il. colorido.

Digitado.
Dissertação (Mestrado em Química - Mestrado) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2021.
"Orientação : Prof. Dr. Juracy Régis de Lucena Júnior, Departamento de Química - CCT."

1. Tiofenóis. 2. Estados de spin. 3. Teoria do funcional da densidade. 4. Entalpia de dissociação. I. Título

21. ed. CDD 541.28

LUANA DA CUNHA LIMA

**Estudo Teórico da energia de Dissociação da Ligação S–H de Tiofenóis
substituídos em fase gasosa**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Estadual da Paraíba, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química.
Área de Concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Juracy R. L. Júnior

Aprovado em: 26/10/2021

BANCA EXAMINADORA

Juracy Régis de Lucena Júnior

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

Ezequiel Fragoso Vieira Leitão

Prof. Dr. Ezequiel Fragoso Vieira Leitão
UFCG/CFP/UACEN

Railton Barbosa de Andrade

Prof. Dr. Railton Barbosa de Andrade
UFPB

Ao Senhor Deus. A minha família, pela
dedicação, pelo incentivo, paciência e
companheirismo. Em memória, o meu avô José
Simão e minha tia Maria Gorette. Sei que
estariam felizes em ver o meu crescimento
profissional.

DEDICO.

AGRADECIMENTOS

Agradecer primeiramente a Deus por me dar forças para conseguir concluir essa etapa importante em minha vida em meio a tantos obstáculos.

A minha família e em especial, aos meus pais Wellington Bronzeado e Viviane Lima, que sempre estiveram dispostos a me ajudar e me incentivar durante a vida acadêmica e me apoiando nos momentos difíceis.

Ao meu namorado Ewerton Pontes que sempre me apoiou e não me deixa desistir, sempre me incentivando a buscar o melhor.

Aos amigos que conquistei ao longo da minha vida acadêmica, que sempre estão dispostos a me ajudar e que compartilharam comigo momentos difíceis e felizes.

Ao professor Dr. Juracy Régis de Lucena Júnior que me orientou e contribuiu para a minha formação durante o mestrado.

Aos professores Dr. Ezequiel Fragoso Vieira Leitão e Dr. Railton Barbosa de Andrade, por aceitar fazer parte da banca e pelas contribuições neste trabalho de Dissertação de Mestrado.

A coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) e ao Programa de Pós-Graduação em Química da UEPB pelo apoio financeiro de 6 meses de bolsa.

“Aqueles que semeiam com lágrimas,
com cantos de alegria colherão”.

Salmos 126:5

RESUMO

A estrutura do benzeno é suscetível a ataques eletrofílicos, essencialmente, por causa dos seus elétrons π expostos. Logo, comumente são encontrados substituintes em sua estrutura, nas posições, *orto*, *meta* e *para*. Este trabalho teve o objetivo de investigar através da Teoria do Funcional de Densidade com o funcional B3LYP a reação de dissociação do átomo de H na ligação S–H do bromotiofenol, metiltiofenol, metoxitiofenol e aminotiofenol, em fase gasosa, com os substituintes nas posições *orto*, *meta* e *para*. A reação de dissociação da ligação S–H leva a formação do radical tiol, que é reconhecido por sua atividade antioxidante e a magnitude dessa atividade pode ser estimada pela variação da entalpia de dissociação homolítica da ligação S–H. A reação supracitada é proibida por spin e o estudo das curvas de energia potencial do caminho de reação foram calculadas pela Teoria do Funcional de Densidade no estado fundamental com o objetivo de estudar a reação de dissociação da ligação S–H e descrever o cruzamento intersistema entre os estados de spin singleto e tripleto relacionados com o efeito do substituinte. A Teoria do Funcional de Densidade com o nível de cálculo utilizado neste trabalho apresentou resultados satisfatórios quando comparados com os valores experimentais encontrados na literatura. Verificou-se que, qualquer um dos substituintes na posição *para* apresenta o maior efeito do substituinte quando comparado com as demais posições, no qual ocorre uma diminuição da energia de dissociação, o que favorece na quebra da ligação S–H. Enquanto que, na posição *meta* é observada a estabilidade dos tiofenóis.

Palavras-Chave: Tiofenóis. Estados de spin. Teoria do Funcional da Densidade. Entalpia de dissociação.

ABSTRACT

Benzene's structure is susceptible to electrophilic attack, essentially, because of its exposed π electrons. Therefore, substituents are commonly found in its structure, in the ortho, meta and para positions. This work aimed to investigate through the Density Functional Theory with the B3LYP functional the dissociation reaction of the H atom in the S–H bond of bromothiophenol, methylthiophenol, methoxythiophenol and aminothiophenol, in gas phase, with the substituents in the ortho positions, goal and stop. The S–H bond dissociation reaction leads to the formation of the thiol radical, which is recognized by its antioxidant activity and the magnitude of this activity can be estimated by the variation of the homolytic dissociation enthalpy of the S–H bond. The aforementioned reaction is spin prohibited and the study of the potential energy curves of the reaction path were calculated by the ground state Density Functional Theory in order to study the dissociation reaction of the S–H bond and describe the intersystem crossing between singlet and triplet spin states related to the effect of the substituent. The Density Functional Theory with the calculation level used in this work presented satisfactory results when compared with the experimental values found in the literature. It was found that any of the substituents in the para position has the greatest effect of the substituent when compared to the other positions, in which there is a decrease in dissociation energy, which favors the breaking of the S–H bond. While in meta position the stability of thiophenols is observed.

Keywords: Thiophenols. Spin states. Density Functional Theory. Dissociation enthalpy.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Estruturas moleculares dos tiofenóis substituídos, nas posições <i>orto</i> (a), <i>meta</i> (b) e <i>para</i> (c).....	13
Figura 2: Estrutura molecular do bromotiofenol com o bromo nas posições <i>orto</i> (a), <i>meta</i> (b) e <i>para</i> (c).....	49
Tabela 1: Parâmetros geométricos do bromotiofenol.....	50
Tabela 2: Valores calculados da entalpia, da energia livre de Gibbs da reação de dissociação da ligação S–H e intensidade do vetor momento dipolar resultante das espécies químicas <i>orto</i> , <i>meta</i> e <i>para</i> bromotiofenol. Todos os valores foram calculados no nível B3LYP/6-311++g(d,3p).....	52
Figura 3: Curvas de energia potencial calculadas para as espécies químicas <i>orto</i> , <i>meta</i> e <i>para</i> bromotiofenol no nível de cálculo B3LYP/6-311++g(d,3p).....	54
Figura 4: Estrutura molecular do metiltiofenol com o metil nas posições <i>orto</i> (a), <i>meta</i> (b) e <i>para</i> (c).....	56
Tabela 3: Parâmetros geométricos do metiltiofenol.....	56
Tabela 4: Valores calculados da entalpia, da energia livre de Gibbs da reação de dissociação da ligação S–H e intensidade do vetor momento dipolar resultante das espécies química <i>orto</i> , <i>meta</i> e <i>para</i> metiltiofenol. Todos os valores foram calculados no nível B3LYP/6-311++g(2d,2p).....	57
Figura 5: Curvas de energia potencial calculadas para as espécies químicas <i>orto</i> , <i>meta</i> e <i>para</i> metiltiofenol no nível de cálculo B3LYP/6-311++g(2d,2p).....	59
Figura 6: Estrutura molecular da reação de dissociação da ligação S–H do metiltiofenol na posição <i>orto</i>	60
Figura 7: Estrutura molecular do metoxitiofenol com o metóxi nas posições <i>orto</i> (a), <i>meta</i> (b) e <i>para</i> (c).....	60
Tabela 5: Parâmetros geométricos do metoxitiofenol.....	61
Tabela 6: Valores calculados da entalpia, da energia livre de Gibbs da reação de dissociação da ligação S–H e intensidade do vetor momento	

dipolar resultante das espécies químicas <i>orto</i> , <i>meta</i> e <i>para</i> metoxitiofenol. Todos os valores foram calculados no nível B3LYP/6-311++g(d,3p).....	62
Figura 8: Curvas de energia potencial calculadas para as espécies químicas <i>orto</i> , <i>meta</i> e <i>para</i> metoxitiofenol no nível de cálculo B3LYP/6-311++g(d,3p).....	63
Figura 9: Estrutura molecular do aminotiofenol com o amino nas posições <i>orto</i> (a), <i>meta</i> (b) e <i>para</i> (c).....	64
Tabela 7: Parâmetros geométricos do aminotiofenol.....	64
Tabela 8: Valores calculados da entalpia, da energia livre de Gibbs da reação de dissociação da ligação S–H e intensidade do vetor momento dipolar resultante das espécies químicas <i>orto</i> , <i>meta</i> e <i>para</i> aminotiofenol. Todos os valores foram calculados no nível B3LYP/6-311++g(2d,2p).....	65
Figura 10: Curvas de energia potencial calculadas para as espécies químicas <i>orto</i> , <i>meta</i> e <i>para</i> aminotiofenol no nível de cálculo B3LYP/6-311++g(2d,2p).....	66
Tabela 9: Valores calculados da variação de entalpia, variação de energia livre de Gibbs e intensidade do vetor momento dipolar resultante da reação de dissociação da ligação S–H das espécies químicas tiofenol, bromotiofenol, metiltiofenol, metoxitiofenol e aminotiofenol na posição <i>orto</i>	67
Tabela 10: Valores calculados da variação de entalpia, variação de energia livre de Gibbs e intensidade do vetor momento dipolar resultante da reação de dissociação da ligação S–H das espécies químicas tiofenol, bromotiofenol, metiltiofenol, metoxitiofenol e aminotiofenol na posição <i>meta</i> ..	68
Tabela 11: Valores calculados da variação de entalpia, variação de energia livre de Gibbs e intensidade do vetor momento dipolar resultante da reação de dissociação da ligação S–H das espécies químicas tiofenol, bromotiofenol, metiltiofenol, metoxitiofenol e aminotiofenol na posição <i>para</i> ...	69

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVOS	14
2.1	OBJETIVO GERAL	14
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
3.1	MECÂNICA QUÂNTICA	15
3.2	TEORIAS DE LIGAÇÃO QUÍMICA	19
3.3	MÉTODOS DE ESTRUTURA ELETRÔNICA	22
3.3.1	Equação de Schrödinger	22
3.3.2	Aproximação de Born-Oppenheimer	25
3.3.3	Método de Hartree-Fock-Roothaan	27
3.3.3.1	Produtos de Hartree	27
3.3.3.2	Determinantes de Slater	29
3.3.3.3	Combinação Linear de Orbitais Atômicos	30
3.4	TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE	33
3.4.1	Teoremas de Hohenberg-Kohn	37
3.4.2	Equações de kohn e Sham	38
3.4.3	Aproximação da Densidade Local	40
3.4.4	Aproximação do Gradiente Generalizado	41
3.4.5	Funcionais Híbridos	42
3.5	FUNÇÕES DE BASE	44
3.5.1	Bases de Pople	46
3.5.2	Bases de Dunning	46
4	METODOLOGIA	48
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1	Bromotiofenol.....	49
5.2	Metiltiofenol.....	55
5.3	Metoxitiofenol.....	60
5.4	Aminotiofenol.....	63
5.5	Efeito do substituinte nos tiofenóis em fase gasosa.....	66
6	CONCLUSÃO	71
	REFERÊNCIAS	72

1 INTRODUÇÃO

O interesse em estudar compostos contendo enxofre e seus radicais são de fundamental importância nos estudos biológicos e em muitos campos da química como na indústria química, na bioquímica, na síntese orgânica, no carvão e nas indústrias de petróleo e gás. Um dos radicais contendo enxofre é o tiol, conhecido pelas suas propriedades antioxidantes. Além disso, os tióis possuem uma característica importante, como a sua forte nucleofilicidade. A partir desse radical originam-se algumas estruturas moleculares derivadas como, por exemplo, os tiofenóis (PhSH) que são moléculas similares aos fenóis, sendo diferenciado apenas pela substituição do átomo de oxigênio presente no fenol, pelo átomo de enxofre, o que permite destacar o aspecto de toxicidade nos tiofenóis (CHANDRA, 2003).

O tiofenol, por sua vez, faz parte de um grupo de tióis aromáticos que possuem como atributo toxicidade e reatividade elevadas, tendo utilidades na área farmacêutica, na indústria química como na fabricação de pesticidas e polímeros. Devido à reatividade dos tiofenóis, forma-se o radical tiol mediante reação de dissociação homolítica do hidrogênio ligado ao enxofre (S-H) (RAPPOPORT, 2003).

A reação de dissociação do hidrogênio do grupo tiol (S-H) é objeto de estudo há vários anos pela importância dos radicais gerados no produto dessa reação (FU, Y. *et al.*, 2002; SANTOS, 2002; LIM, J. S. *et al.*, 2019). O tiofenol que tem o grupo tiol (S-H) ligado ao anel aromático tem sido estudado, a nível experimental e teórico, em que um dos interesses é a dissociação do hidrogênio do grupo S-H (NAM, P. *et al.*, 2003).

Com o avanço das pesquisas do tiofenol com inúmeras publicações de grupos de pesquisas brasileiros e de outros países, com resultados de propriedades moleculares desse monômero, incluindo o estudo da reação de dissociação do hidrogênio da ligação S-H, motivou o estudo dos tiofenóis substituídos (LIM, J. S. *et al.*, 2019).

Na dissociação homolítica, são calculadas as BDE (do inglês, *Bond-dissociation energy*), que é definida com a variação de entalpia que ocorre na fase gasosa, quando há a dissociação do átomo de H da ligação S-H e, conseqüentemente, a formação dos radicais. A realização dos cálculos da BDE deve levar em consideração a energia do ponto zero, que é definida como a energia

excedente de uma determinada substância para a temperatura de zero absoluto (FU *et al.*, 2002).

Em seu trabalho, Chandra (2003) afirma que os valores de BDE para a posição *p*-tiofenol diminuem devido à presença de grupos doadores de elétron, enquanto que não influenciam consideravelmente na posição *m*-tiofenol. Já os grupos receptores de elétron permitiram que a ligação S-H do tiofenol ficasse mais forte e na posição *para*, ainda mais forte. Daí se tem a importância de estudar esses compostos e o efeito do substituinte, como também o efeito da posição dos substituintes.

Para entender o que acontece com os valores da energia de dissociação da ligação S-H quando os substituintes são alterados, foi feita uma avaliação com relação à mudança dos valores de entalpia das reações ao passar de *p*-substituído para *m*-substituído em tiofenóis e no radical tiofenoxi. Os tiofenóis com substituintes doadores de elétrons, como o metil, por exemplo, na posição *meta* apresentam maior estabilidade do que na posição *para*. (CHANDRA, 2003).

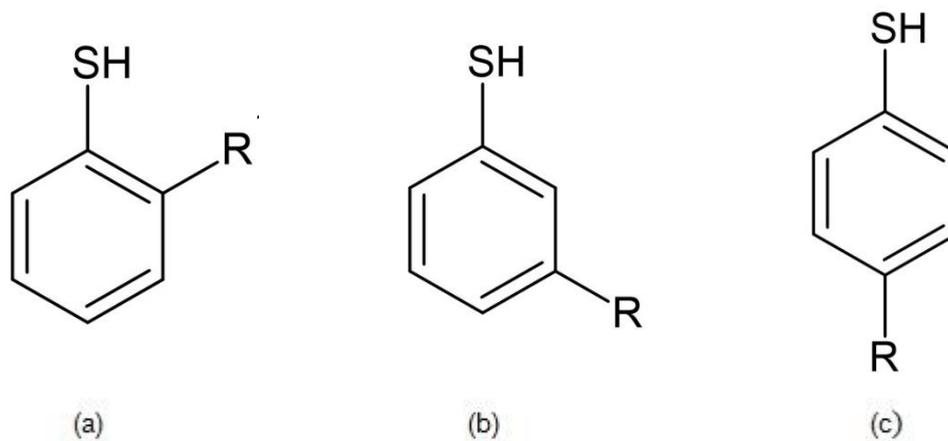
Conforme apresentado por Chandra (2003), o cloro e flúor não podem ser exatamente classificados como doadores ou receptores de elétrons, visto que, em alguns casos se comportam como grupo doador de elétrons e em outros como grupo receptor de elétrons. O comportamento deles depende do local de substituição. Logo, como o bromo pertence ao mesmo grupo do cloro e do flúor na tabela periódica, espera-se que tenha o mesmo comportamento.

A reação de dissociação da ligação S-H acontece através de uma cisão homolítica. A partir da dissociação do tiofenol substituído no seu estado de multiplicidade singleto, serão formadas as espécies radicalares do hidrogênio e do tiofenol substituído. Essas espécies tem a multiplicidade dubleto e o complexo formado pelos dois radicais tem multiplicidade tripleto. Portanto, a reação de dissociação citada é proibida por spin, isto é, no caminho deste tipo de reação ocorre o cruzamento intersistema (do inglês, "*intersystem crossing - ISC*"), no qual acontece a transição entre os estados de diferentes multiplicidades. É um processo em que o spin do elétron excitado é invertido, possibilitando a migração deste para um estado tripleto (HARVEY, 2000).

O presente trabalho tem a proposta de realizar o estudo teórico do efeito do substituinte em tiofenóis substituídos em fase gasosa na reação de dissociação da ligação S-H a partir da Teoria do Funcional de Densidade com o funcional B3LYP.

Serão estudados quatro monômeros da família dos tiofenóis substituídos: bromotiofenol, metoxitiofenol, aminotiofenol e metiltiofenol cujas estruturas moleculares são apresentadas na Figura 1.

Figura 1: Estruturas moleculares dos tiofenóis substituídos, nas posições *orto* (a), *meta* (b) e *para* (c).



2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar a reação de dissociação da ligação S–H de tiofenóis substituídos em fase gasosa.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Calcular a otimização das geometrias moleculares a partir da teoria do funcional de densidade do bromo, metil, metóxi e do amino nas posições *orto*, *meta* e *para* no tiofenol;
- Investigar o efeito do substituinte e da posição do substituinte na reação de dissociação da ligação S-H usando a teoria do funcional de densidade, calculando a entalpia e a energia livre da reação;
- Obter as curvas de energia potencial dos estados de spin singleto e tripleto no caminho de reação da dissociação da ligação S-H do bromotiofenol, metiltiofenol, metoxitiofenol e do aminotiofenol;
- Estudar a descrição do cruzamento intersistema no estado fundamental da reação de dissociação do hidrogênio da ligação S-H do bromotiofenol, metiltiofenol, metoxitiofenol e do aminotiofenol;

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 MECÂNICA QUÂNTICA

A mecânica quântica estuda sistemas de escala atômica ou subatômica, sendo fundamental em diversas áreas da física e da química, como no eletromagnetismo, na teoria de ligações químicas, na nanotecnologia, na química computacional, entre outros. O início e o desenvolvimento da Mecânica Quântica foram baseados em pesquisas realizadas por grandes cientistas da época como Max Planck, Albert Einstein, Niels Bohr, Louis de Broglie, Werner Heisenberg, Erwin Schrödinger, Max Born, Paul Dirac, Wolfgang Pauli, Richard Feynman e outros.

Desde o início do século XIX, vários físicos vivenciaram o desafio de pesquisar e entender o espectro de radiação de corpos incandescentes, já que, existia um grande questionamento com relação à radiação de determinados corpos. Foram realizados muitos estudos experimentais para averiguar a correlação existente entre a potência de emissão e absorção da radiação de corpos aquecidos. Estudo esse que conduziu a um problema que resultou na possibilidade da energia ser quantizada.

Em 1859, Kirchhoff concebeu a ideia de corpo negro como um corpo ideal, no qual o espectro da radiação depende apenas da sua temperatura e que todos os corpos, independentemente do material que é feito, emite a mesma quantidade de radiação numa mesma temperatura e que os espectros de radiação térmica emitido pelos corpos são iguais, independente de propriedades intrínsecas.

Josef Stefan em 1879, após a proposta de Kirchhoff, propôs uma lei empírica no qual faz relação entre a potência e a temperatura irradiada de um corpo sem fazer associação com outras particularidades, ele afirmou que a potência total emitida por um corpo negro por unidade de área é diretamente proporcional à quarta potência de sua temperatura.

Cinco anos depois, em 1884, Ludwig Boltzmann com a finalidade de esclarecer a lei de Stefan, deduziu esta relação quando sugeriu juntar as convicções de Maxwell a respeito de fenômenos eletromagnéticos com a termodinâmica, demonstrando a lei experimental de Stefan e essa junção ficou conhecida como lei de Stefan-Boltzmann (PEREZ, 2016).

Em 1893, Wien relatou o que hoje é conhecido como a Lei de Deslocamento de Wien, em que aponta que o máximo do espectro sofre deslocamento para frequências maiores de maneira linear ou para comprimentos de onda menores com aumento de temperatura, ou seja, o comprimento de onda máximo irradiado por um corpo negro é inversamente proporcional a sua temperatura. No entanto, a lei de Wien não apresentava uma justificativa teórica adequada e foi quando o físico alemão Max Planck apresentou artigos com soluções mais concisas.

Max Planck, em 1900 utilizou dados experimentais realizados por dois físicos da época e mostrou que a lei de Wien tinha falha para frequências baixas (na região do infravermelho), ele deduziu uma fórmula que explicava o problema por meio de concepções da eletrodinâmica clássica, usando o conceito de entropia no qual seria função da energia média de um oscilador harmônico sob uma determinada temperatura. Mas, o conceito estatístico de entropia só teria um resultado finito, então acreditando que a energia fosse dividida continuamente por osciladores, o número de divisões seria infinito e com isso, idealizou o conceito de energia quantizada, que a mesma seria divididas em unidades, pequenas quantidades que eram denominadas "*quantum*".

Planck tinha o objetivo de apresentar o modelo matemático para descrever a curva da radiação do corpo negro e ele conseguiu ao imaginar que a energia era quantizada, relacionado aos osciladores que absorvem e emitem luz, chegando a esta fórmula: $\epsilon = h\nu$, sendo "*h*" a constante de Planck e "*ν*" a frequência. A constante de Planck seria uma constante natural.

Logo depois em 1905, Einstein desenvolve uma teoria capaz de reproduzir um resultado experimental muito importante, o efeito fotoelétrico. Ele alcançou justificativas teóricas para o efeito fotoelétrico, tendo como ponto de partida a equação de Planck, investigando a difusão de elétrons em objetos, em geral metálicos, ao refletir radiação eletromagnética sobre os mesmos, sugerindo que a radiação é quantizada em pacotes concentrados, posteriormente denominados fótons pelo químico estadunidense Mulliken. Este fenômeno já tinha sido observado experimentalmente pela primeira vez por Hertz, mas só 50 anos depois do ocorrido, Einstein consegue elucidar o fato (PEREZ, 2016).

Em 1913, Niels Bohr abrangendo a teoria quântica de Planck, afirmou que o elétron encontra-se em órbitas estacionárias, que em cada órbita há um nível de energia, em que os estados eletrônicos permitidos são aqueles no qual o momento

angular do elétron é quantizado e estabeleceu o modelo atômico de sistema planetário. Presumiu que apenas quando o elétron transita de um estado estacionário para outro, emite ou absorve energia com frequência definida. Bohr consegue explicar satisfatoriamente o espectro de absorção do átomo de hidrogênio e átomos hidrogenóides, obtendo valores de todas as energias de todas as órbitas estacionárias (PARENTE, 2013).

Entre 1913 e 1924, houve um marco para a história da mecânica quântica, visto que, Louis De Broglie propôs uma nova teoria para entender o comportamento do elétron. O conceito de comportamento dual da natureza da luz já era reconhecido na época e ele imaginou que, se a luz possui comportamento dual, seria possível que o elétron também tivesse a mesma representação. Se o elétron tem massa e, por sua vez é matéria, deve possuir comportamento corpuscular (PEREZ, 2016).

Então, De Broglie faz uma comparação entre as dimensões do elétron e do fóton, em que atribui ao elétron uma natureza dual semelhante ao fóton. Com base nos conhecimentos já estabelecidos por Planck, Einstein e Bohr, ele sugere que o elétron teria um momento linear (grandeza vetorial – produto da massa pela velocidade), mas, o elétron não tem massa e ele propõe associar o momento linear com o elétron. A associação ofertada por De Broglie nos trás uma forma de calcular o comprimento de onda ligado ao comportamento ondulatório da matéria (EISBERG; RESNICK, 1923).

De Broglie, conseguiu demonstrar que o momento angular do elétron do átomo de hidrogênio é quantizado, isso a partir do entendimento de que o elétron poderia ter comportamento ondulatório. O princípio de quantização era determinado apenas pelo simples fato de funcionar, mas não tinha uma explicação teórica, assim, De Broglie concedeu uma justificativa para um preceito relevante da física atômica, contribuindo para o início da Mecânica Ondulatória (PEREZ, 2016).

Em seguida, Heisenberg e Schrödinger desenvolveram o que seria a Mecânica Quântica Ondulatória considerando o elétron como onda, surgindo então à questão da função de onda pela primeira vez. Heisenberg por volta de 1925, em seu primeiro trabalho acerca da mecânica quântica, teve resultados consideráveis em que obteve números quânticos semi-inteiros para o oscilador harmônico, ele elaborou uma teoria probabilística e matricial para representar sistemas microscópicos.

A nova “mecânica matricial” proposta por Heisenberg foi uma forma de esclarecer fenômenos quânticos usando a álgebra linear aplicada. Heisenberg apresentou um modelo matemático de álgebra não comutativa, ofertando um cálculo matricial que não era de fácil compreensão e que desafiava qualquer explicação. Apesar da sua importância para o desenvolvimento da Mecânica Quântica Ondulatória, a teoria proposta por Heisenberg não deu continuidade, sobretudo nas aplicações. Isso ocorreu quando o físico teórico britânico Paul Dirac, expôs seus conceitos fundamentais acerca da mecânica quântica, tendo como base a teoria apresentada na mecânica ondulatória de Schrödinger juntamente com a mecânica matricial apresentada por Heisenberg. As aplicações foram desenvolvidas para a teoria de Schrödinger e apenas essa equação é utilizada para o tratamento de sistemas quânticos (SAKURAI; NAPOLITANO, 2011).

Heisenberg desenvolveu outra teoria muito importante para a ciência, que hoje é conhecida como princípio da incerteza. Essa teoria foi estabelecida em 1927 e apresenta um limite de observação para sistemas quânticos, o qual diz que é impossível observar o momento e a posição de uma partícula qualquer no espaço com exatidão. Estabelecendo a posição, não se pode definir o momento e vice-versa, não podendo obter valores exatos. Isso fez com que o determinismo gerado da física clássica ficasse desabilitado, uma vez que, previa a determinação dos estados físicos e a possibilidade de conhecimento dos estados físicos, acreditava-se conhecer a posição inicial e o momento, bem como a massa e velocidade de qualquer partícula de um determinado sistema, prevendo as interações e comportamento no sistema estudado. Com isso, o determinismo imposto pela física clássica tinha certo “limite” e era adequado apenas para sistemas envolvidos em questões clássicas e não para sistemas quânticos (SILVA, 2014).

Schrödinger em 1926 demonstrou a equação de função de onda em artigos que publicou após ter sido convidado a apresentar um seminário sobre a tese de De Broglie, em que o elétron é representado como uma função de onda e demonstrou os elétrons como ondas corpusculares de três dimensões. O físico alemão Max Born que tinha mais conhecimento com relação à mecânica matricial e um entendimento mais amplo na matemática, no mesmo ano sugere uma explicação para a função de onda, em que ψ^2 seria a densidade de probabilidade que uma partícula ocupa em determinada região do espaço, terceiro fundamento que apoia o princípio de

complementaridade de Niels Bohr relativo aos conceitos ondulatórios e corpusculares. (ATKINS; JONES, 2012).

A mecânica quântica obteve essa denominação por conseguir prever a quantização que afirma que a energia de um elétron deve ser quantizada, diferentemente do que prevê a teoria clássica.

3.2 TEORIAS DE LIGAÇÃO QUÍMICA

Alguns químicos no decorrer dos anos, desenvolveram teorias que contribuíram progressivamente para a história da ciência. Por volta de 1803, John Dalton apresentou o conceito de átomo pela primeira vez, sendo possível definir os pesos atômicos e determinou a lei das proporções múltiplas. Foi a partir dele que começaram a ser desenvolvidos estudos a respeito do átomo sendo capaz de fazer determinação de massas, além de mostrar relações estequiométricas, embora a existência do átomo não fosse demonstrada experimentalmente (FILGUEIRAS, 2016).

A teoria de ligação química fundamentada na ideia de valência foi proposta pelo inglês Edward Frankland, mas, foi aprimorada por Friedrich Kekulé em 1858 quando sugeriu que o átomo de carbono poderia se ligar com mais quatro átomos por meio de longas cadeias carbônicas, portanto, afirmou que o carbono era tetravalente. Mas, a sua colaboração mais objetiva foi a que ele apresentou a estrutura do benzeno, cujo modelo apresentado na época condiz com o arranjo de ressonância dentro do anel proposto pelas teorias atuais (ESPINOZA, 2004).

Já em 1897, John Thomson produziu uma experiência em que ficou designado como “tubo de raios catódicos”. Com esse experimento, Thomson comprovou que os raios catódicos são compostos por elétrons e observou a relação entre massa e carga. Thomson em 1901 sugere que as ligações químicas seriam formadas pelos átomos a partir da atração eletrostática de cargas de um átomo para outro. Rutherford logo depois, chegou à conclusão que o átomo possuía um núcleo com densidade de massa muito elevada com elétrons que orbitavam ao redor do mesmo. Porém, este modelo inserido por Rutherford é baseado na Física Clássica e não esclarecia a causa pelo qual os elétrons não se chocavam no núcleo. Posteriormente Niels Bohr utilizando os estudos da teoria quântica de Planck sobre o átomo, afirmou que os elétrons se transitam em órbitas fixas, sendo que cada

órbita possuía um nível de energia e que ao ocorrer essa transição de um orbital para outro, os elétrons absorvem ou emitem energia (FEITOSA, BARBOSA, FORTE, 2016).

Gilbert Lewis, em 1913 publica a primeira teoria de ligação química que classificava em um conceito mais abrangente, fazendo ligação entre estruturas iônicas, covalentes, metálicas e moleculares, ou até mesmo estruturas sem nenhum vínculo conceitual. Assim como a sua primeira teoria, Lewis publicou seu primeiro trabalho na revista *J. Amer. Chem. Soc.* Representando os termos de “número de valência” que seriam o número de regiões no átomo que acontece uma ligação com outros átomos e “número polar” seriam os elétrons negativos perdidos pelo átomo. No segundo trabalho ele argumenta a diferença entre estruturas polares e não polares, tratando sobre a necessidade de conceituar uma teoria de estrutura atômica que ele mesmo aplicava para compreender determinados fenômenos químicos (FILGUEIRAS, 2016).

Kossel e Lewis publicaram trabalhos que conduziram as teorias atuais a respeito das ligações químicas iônicas e covalentes. Kossel aborda a formação de compostos polares por perda ou ganho de elétrons e a composição de espécies carregadas eletricamente que se atraem, tendo os produtos estabilizados. Para Lewis, o átomo era composto por uma cadeia de cubos com elétrons em cada vértice, assim, a repulsão seria o menor possível entre os átomos e o número máximo seria oito, com exceção do hidrogênio e do hélio, pertencentes ao primeiro período da tabela periódica.

A teoria de Lewis sugere o compartilhamento entre dois elétrons para que aconteça uma ligação química, essa teoria é totalmente fundamentada na Física Clássica, de acordo com o mencionado pela lei de Coulomb. Lewis afirma que os elétrons não seriam totalmente transferidos de um átomo para o outro, aconteceria apenas uma transferência parcial dos elétrons, o que explica as ligações em compostos apolares, não ocorrendo à formação de cargas positivas ou negativas. O par de elétrons que se encontra mais perto do átomo tem maior força de atração ficando um átomo parcialmente negativo e o outro positivo.

Outro ponto destacado por Lewis é a estabilidade que o átomo alcança ao completar o octeto pelo compartilhamento de elétrons, a famosa regra do octeto, uma regra simples na qual o átomo ao se ligar com outro átomo fica com oito elétrons na sua camada de valência, atingindo assim, a mesma configuração

eletrônica de um gás nobre. O compartilhamento de um ou mais pares de elétrons formam a ligação hoje conhecida como ligação covalente (GILLESPIE; ROBINSON, 2007).

A teoria de Lewis apresentava ausência de uma base teórica no que diz respeito ao impasse do compartilhamento de elétrons. Tal problema foi solucionado por Wolfgang Pauli em 1925, o conhecido Princípio da Exclusão de Pauli que trata da concepção de spin eletrônico que afirma que dois elétrons em um átomo não podem ter os mesmo valores para os quatro números quânticos, comprovando a teoria de Lewis no qual a ligação covalente ocorre com o emparelhamento de dois elétrons que tenha mesmo nível de energia, mas com spin opostos ou emparelhados (FILGUEIRAS, 2016).

Em 1927, os físicos alemães Walter Heitler e Fritz London, com o intuito de calcular a energia de formação e pesquisar acerca das forças de atração e repulsão na molécula de hidrogênio, desenvolveram o que hoje conhecemos por Teoria de Ligação de Valência (TLV), que foi a primeira teoria a utilizar os conhecimentos da química quântica associada à Teoria de Lewis para explicar as ligações covalentes. A Teoria de Ligação de Valência apresenta como condição para a formação de uma ligação covalente, a necessidade que os átomos envolvidos na ligação apresentem elétrons desemparelhados, considera a superposição de orbitais atômicos, mas, sem perder as características individuais (PEREIRA *et al.*, 2017).

Heitler e London propuseram que a ligação é estabelecida pelo compartilhamento eletrônico de dois orbitais atômicos em um mesmo lugar do espaço. Os cálculos feitos levaram muitos estudos apoiados nos orbitais atômicos para a compreensão de ligações químicas, as quais são formadas quando ocorre a superposição de orbitais e para que aconteça é necessário que os dois elétrons apresentem spins opostos. A sobreposição dos orbitais acontece quando os núcleos estão mais próximos um do outro (HARRIS, 2008).

Por outro lado, a TLV não esclarece as ligações entre moléculas multicêntricas em que ocorre a hibridização de orbitais atômicos que é uma mistura de dois ou mais orbitais atômicos não equivalentes, que tem o intuito de formar novos orbitais característicos de uma determinada forma molecular. As ligações químicas segundo a Teoria de Ligação de Valência acontecem devido ao recobrimento dos orbitais atômicos das camadas de valência dos átomos presentes em determinada molécula. Como a TLV não explicava as ligações por meio de

moléculas multicêntricas, Linus Pauling por volta de 1931, pôs a representação de Heitler-London a moléculas maiores fazendo inserção da hibridização que mostra como as ligações moleculares ocorrem mediante orbitais híbridos (ATKINS; JONES, 2012).

Outro avanço que aconteceu logo após o desenvolvimento da Teoria de Ligação de Valência (TLV) foi o início da Teoria de Orbitais Moleculares (TOM), que foi baseada na mecânica quântica e desdobrada por dois grandes cientistas: o físico e químico alemão Friedrich Hund e o físico e químico estadunidense Robert Mulliken. Hund teve sua importância na Química e na Física, uma vez que, com seus trabalhos colaborou com o que hoje conhecemos como “Regra de Hund”, o Princípio da Máxima Multiplicidade. Mulliken, por sua vez, foi essencial para o desenvolvimento da TOM.

A Teoria de Orbitais Moleculares diferentemente da Teoria de Ligação de Valência, conceitua que os orbitais atômicos (AO) que constituem uma molécula se fixam produzindo orbitais moleculares (OM) que compõem determinada molécula e os elétrons dos átomos ocupam e estão distribuídos nos OM, cumprindo com o referido Princípio de Pauli. Essa teoria dispõe da Combinação Linear de Orbitais Atômicos (*Linear Combination of Atomic Orbitals - LCAO*), inserida por Lennard-Jones, a qual afirma que um número de orbitais atômicos é trocado por um grupo de orbitais moleculares, mediante uma combinação matemática das funções de onda que originam os Orbitais Moleculares Ligantes que são os orbitais de menor energia, portanto, que estabilizam o sistema ou Orbitais Moleculares Antiligantes que são os orbitais de maior energia, portanto, que desestabilizam o sistema (PEREIRA *et al.*, 2017).

3.3 MÉTODOS DE ESTRUTURA ELETRÔNICA

3.3.1 Equação de Schrodinger

Desde a origem da Física Quântica no século XX, em meio a muitos questionamentos físicos de escala atômica, muitas concepções surgiram para descrever a composição da matéria. Schrödinger presumiu a equação que expressou de forma adequada o sistema quântico, apresentando a dinâmica dos sistemas eletrônicos. Em 1926, o físico austríaco Erwin Schrödinger, direcionou

princípios matemáticos para desenvolver uma função matemática para descrever o comportamento do elétron. Baseado em funções de onda, desenvolveu a equação de onda da mecânica ondulatória, tendo em vista os princípios de quantização da energia de Bohr e o caráter ondulatório do elétron já estudado por De Broglie (SOBRAL; MACHADO, 2019).

A resolução da equação de Schrödinger consiste em estudar as propriedades eletrônicas de sistemas atômicos e moleculares, sendo realizado o estudo por meio da função de onda que reproduz o comportamento de determinado elétron em volta do núcleo do átomo. Bohr ao estabelecer o modelo atômico de sistema planetário, afirmou que o elétron encontra-se em órbitas estacionárias e que em cada órbita há um nível de energia, porém, esse modelo só explicava satisfatoriamente o espectro de absorção dos átomos de hidrogênio, hidrogenóides e hélio. Schrödinger fez um estudo mais completo, uma vez que, estima à probabilidade de um determinado estado, a possibilidade de que ocorra uma transição de um estado para o outro, assim como também é possível determinar os momentos angulares orbitais (ALCÁCER, 2007). Além disso, provou que o valor da energia quantizada estava igual ao obtido nos resultados experimentais.

Na forma independente do tempo, a Equação é escrita como:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

No qual, \hat{H} é o operador Hamiltoniano que atua sobre a função de onda (Ψ) e E é o valor da energia total do sistema. É uma equação de autovalores, em que Schrödinger aplicou o operador de energia, hamiltoniano (\hat{H}) na função de onda que representa o elétron e ao aplicar esse operador, encontra-se a energia do sistema.

A equação em sua versão simplificada, que aparenta ser muito básica engloba toda a base essencial para definir o estado do sistema, bem como tem informações sobre as propriedades eletrônicas da matéria. O Hamiltoniano tem forma não relativística e independente do tempo, para um composto molecular formado por N núcleos (apresentados por letras maiúsculas) e n elétron (apresentador por letras minúsculas) e sua descrição é dada por:

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (2)$$

onde:

\hat{T}_N é o operador de energia cinética dos núcleos;

\hat{T}_e é o operador de energia cinética dos elétrons;

\hat{V}_{NN} é o operador de energia potencial de repulsão entre os núcleos;

\hat{V}_{Ne} é o operador de energia potencial de atração entre núcleo e elétron;

\hat{V}_{ee} é o operador de energia potencial de repulsão entre os elétrons.

Diante desses termos, são dadas as seguintes equações:

$$\hat{T}_N = \sum_{A=1}^N \frac{\hat{p}_A^2}{2M_A} = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{\hat{\nabla}_A^2}{M_A} \quad (3)$$

$$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^n \frac{\hat{p}_i^2}{2m_e} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \frac{\hat{\nabla}_i^2}{m_e} \quad (4)$$

$$\hat{V}_{NN} = \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (5)$$

$$\hat{V}_{Ne} = - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{R_{Ai}} \quad (6)$$

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (7)$$

onde:

P_A e P_i são referentes aos operadores diferenciais de momento linear de núcleos e elétrons;

Z_A a carga do núcleo A;

R_{iA} corresponde à distância entre o elétron i e o núcleo A;

R_{AB} é a distância entre o núcleo A e o núcleo B;

r_{ij} é a distância entre os elétrons i e j;

M_A é a massa do núcleo A;

m_e é a massa do elétron.

A equação de Schrödinger apresentava bem os sistemas monoelétrônicos que contém um núcleo e um único elétron, como para o átomo de hidrogênio, mas, com relação a átomos como o hélio, por exemplo, havia um problema, pois a equação não apresentava uma solução analítica para sistemas multieletrônicos.

Com isso, surgiram vários métodos de aproximação necessários para resolver este obstáculo, a primeira delas foi a aproximação de Born-Oppenheimer.

3.3.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

Na tentativa de solucionar a equação de Schrödinger para sistemas multieletrônicos, surge a aproximação de Born-Oppenheimer. Essa aproximação é fundamental na mecânica quântica, pois, considera o movimento nuclear e o movimento eletrônico, ambos de formas isoladas em que está firmada na diferença entre a massa do núcleo e a massa do elétron. O núcleo por ter massa muito maior que a do elétron, é menos sensível à perturbação do meio externo e os elétrons se movem bem mais rápido que os núcleos, dessa forma, afirma-se que o núcleo é fixo, com energia cinética igual a zero e energia potencial de repulsão núcleo-núcleo é constante (RINKE, 2014). Com isso, temos a função escrita da seguinte forma:

$$\Psi_e(R, r) = \phi_e(R, r) X_N(R) \quad (8)$$

onde ϕ_e representa a função de onda eletrônica, R representa as coordenadas nucleares, r representa as coordenadas eletrônicas e X_N representa a função de onda relacionada com as posições nucleares.

Agora, considerando a equação de Schrödinger que inclui o hamiltoniano, observa-se uma função completa, transformando-se em um produto de duas funções: uma função eletrônica e outra nuclear. Para a parte eletrônica temos a seguinte expressão:

$$\hat{H}_e \phi_e = E_e \phi_e \quad (9)$$

Em que o hamiltoniano eletrônico é representado por:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} \quad (10)$$

visto que, a energia cinética do núcleo (\hat{T}_N) é desprezível e a energia potencial de repulsão entre os núcleos (\hat{V}_{NN}) é constante.

Para o fragmento nuclear, temos a seguinte equação:

$$\hat{H}_N \phi_N = E \phi_N \quad (11)$$

O hamiltoniano nuclear é representado por:

$$\hat{H}_N = \hat{T}_N + \hat{E}_{total}(R) \quad (12)$$

$$\hat{E}_{total}(R) = E_{elet.} + \hat{V}_{NN} \quad (13)$$

Em que essa equação representa a vibração, rotação e translação de uma dada molécula, de maneira que incorpora a energia eletrônica vibracional, rotacional e translacional. Com a fixação do núcleo, a aproximação de Born-Oppenheimer está ligada diretamente à possibilidade de um conceito de geometria molecular, em que a partir de seus pontos fixos, os átomos em interação uns com os outros formam determinada geometria molecular e por meio da inserção da repulsão nuclear, encontra-se o conceito de superfície de energia potencial, que surge a partir da Equação 11 (LEVINE, 2009).

A mecânica molecular considera que a densidade eletrônica é capaz de determinar qualquer modificação na geometria dos núcleos, supondo que as interações nucleares existentes sejam aditivas, o que possibilita analisar a energia do sistema como sendo um somatório de funções de energia potencial diferentes, denominado como *campo de força empírico*, em que mostra a energia potencial molecular em um estabelecido sistema de coordenadas. A superfície de energia potencial originou-se da aproximação de Born-Oppenheimer e vinculando a matemática e a energia potencial de uma determinada molécula. É multidimensional e expõe a energia da molécula situando suas posições nucleares, além de possuir um ponto mínimo, ou seja, a estabilidade da molécula no qual é possível determinar conformações, apresentando uma estrutura molecular equivalente ao mínimo global da superfície potencial (HERRERA *et al.*, 2006).

A aproximação de Born-Oppenheimer apesar de simplificar a equação de Schrödinger, não resolveu o problema do potencial de energia. A equação continua sendo resolvida apenas para sistemas monoelétrônicos. Com isso, na busca de

resolver a equação para sistemas multieletrônicos, são necessárias outras aproximações.

3.3.3 Método de Hartree-Fock-Roothaan

3.3.3.1 Produtos de Hartree

Após a aproximação de Born-Oppenheimer, ainda sem resolver o problema do termo de repulsão eletrônica (V_{ee}) da equação de Schrödinger, surge uma nova aproximação, o método de Hartree que separa uma função multieletrônica em um produto de funções monoelétrônicas. Em que, para determinar os níveis de energia, assim como as funções de onda de átomos multieletrônicos, Hartree produziu um mecanismo auto-consistente no qual mostra como o elétron interage com o núcleo e com o campo médio, devido aos outros elétrons. Portanto, para resolver o problema da equação de Schrödinger, um sistema envolvendo n elétrons é dado por:

$$(\hat{t}_i + \sum_{A=1}^N \hat{V}_{Ai} + \hat{V}_i) \hat{\phi}_i = \varepsilon_i \phi_i, i = 1, \dots, n \quad (14)$$

onde \hat{t}_i é o operador de energia cinética do i -ésimo elétron, \hat{V}_{Ai} é a atração de todos os N núcleos pelo i -ésimo elétron, \hat{V}_i é a repulsão eletrônica efetiva também do i -ésimo elétron e $\hat{\phi}_i$ são as funções monoelétrônicas, que também chamadas de *orbitais*, representam o i -ésimo elétron.

O método de aproximação proposto por Hartree tem a finalidade de estabelecer o estado de menor energia de um sistema, o qual se encontra em seu estado fundamental sendo realizado de maneira aproximada, ele calcula a energia total da função de onda para eliminar o problema do potencial elétron-elétron e sugere aplicar o método variacional para o Hamiltoniano de muitos elétrons, esse método é indispensável para o entendimento da equação de Schrödinger independente do tempo, alcançando energias e funções de onda aproximadas. Ele utiliza o método variacional para o hamiltoniano multieletrônico, apresentando que a função de onda eletrônica é dada pelo produto de todas as funções monoelétrônicas, que foi designada “produto de Hartree”:

$$\Phi_e(1,2, \dots, n) = \varphi_1(1)\varphi_2(2) \dots \varphi_{n-1}(n-1)\varphi_n(n) \quad (15)$$

↓

$$\begin{aligned} \varphi_1(1) &= \phi_1(x_1, y_1, z_1) \\ \varphi_2(2) &= \phi_2(x_2, y_2, z_2) \\ &\vdots \\ \varphi_n(n) &= \phi_n(x_n, y_n, z_n) \end{aligned}$$

Todo orbital é determinado por uma função de onda dependente das coordenadas do referente elétron, com isso:

$$\varphi_i(i) = \phi_i r_i \quad (16)$$

Hartree sugeriu que o primeiro elétron de um determinado sistema, contendo dois elétrons, sofre ação de um campo médio por consequência do segundo elétron:

$$\hat{V}_1 = \frac{\varphi_2^* \varphi_2}{r_{12}} d\tau_2 \quad (17)$$

e que para um sistema contendo N elétrons, a energia de repulsão do i-ésimo elétron em relação aos demais elétrons, será:

$$\hat{V}_i = \sum_{j \neq i}^n \frac{\varphi_j^* \varphi_j}{r_{ij}} d\tau_j \quad (18)$$

O modelo de Born-Oppenheimer e a aproximação de Hartree estão fundamentados na probabilidade de eventos independentes, o elétron não é independente do núcleo e o núcleo não é independente do elétron, a aproximação é feita considerando que são independentes, transformando em um produto. A função que representa um determinado elétron é independente de todos os outros elétrons, com isso, essa técnica chama-se “modelo de partículas independentes” (HARTREE, 1928).

3.3.3.2 Determinantes de Slater

A aproximação de Hartree não considerava características essenciais como a indistinguibilidade do elétron, a propriedade de antissimetria e o momento magnético de spin. Em 1925, Uhlenbeck e Goudsmit (UHLENBECK; GOUDSMIT, 1926) apresentaram o elétron com um momento angular, o qual é chamado de spin, logo depois, em 1928, Dirac (DIRAC, 1929), em seus estudos voltados para a mecânica quântica relativística, aponta que o spin do elétron contém dois estados possíveis ligados a números quânticos opostos (+1/2 e -1/2) e que, se o spin do elétron não é inteiro a função de onda eletrônica deve ser antissimétrica.

Em 1930, Fock propõe a inserção da coordenada de spin nas equações, visto que as mesmas expõem apenas coordenadas espaciais dos elétrons. Adicionando a coordenada de spin (ξ) na função de onda representada na equação Eq. 14, temos:

$$\Phi_e(1,2, \dots, n) = \phi_1(X_1)\phi_2(X_2) \dots \phi_n(X_n), \phi_i(X_i) = \phi_i(\vec{r}_i, \xi_i) \quad (19)$$

A função de onda toma forma de spin-orbital (ϕ). Visto que, as coordenadas espaciais e as coordenadas de spin são independentes, temos a seguinte representação:

$$\Phi(X_i) = \varphi_i(\vec{r}_i)\omega(\xi_i) \quad (20)$$

Com relação à antissimetria, temos:

$$\Phi_e(1,2, \dots, i, j, \dots n) = -\Phi_e(1,2, \dots, j, i, \dots n) \quad (21)$$

A função de onda eletrônica Φ_e muda de sinal por causa da troca de coordenadas de dois elétrons integrados no sistema.

Fock contribuiu com a aproximação possibilitando a introdução da antissimetria por meio do determinante de Slater. Com o determinante de Slater e a introdução do princípio variacional, o método de Hartree, ficou conhecido como o método de Hartree-Fock. Logo, para resolver o problema da antissimetria, a função de onda é escrita por determinante do tipo Slater:

$$\Phi_e(X_1, X_2, \dots, X_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(X_1) & \phi_2(X_1) & \dots & \phi_n(X_1) \\ \phi_1(X_2) & \phi_2(X_2) & \dots & \phi_n(X_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(X_n) & \phi_2(X_n) & \dots & \phi_n(X_n) \end{vmatrix} \quad (22)$$

onde $(1/\sqrt{n!})$ é a constante de normalização da função de onda e X_n é o número de todos elétrons que estão ocupando os spin-orbitais. A antissimetria é atendida por ter a função de onda sendo representada como um determinante, pois com a troca de duas coordenadas dos spin-orbitais que correspondente ao mesmo que trocar duas linhas do determinante, ocorre a mudança de sinal e este meio de apresentar as funções de onda foi projetada por Slater e ficou conhecida como “determinante de Slater” (SLATER, 1931).

As coordenadas espaciais são independentes das coordenadas de spin, com isso, fatorando os spin-orbitais, temos:

$$\varphi_i(X_i, Y_i, Z_i, \xi_i) = \phi_i(X_i, Y_i, Z_i)\varpi(\xi) \quad (23)$$

Fock por meio da aplicação de determinantes de Slater complementou o método de Hartree quando usou a função de onda eletrônica garantindo a condição de antissimetria, uma proposição indispensável que executa o Princípio de Exclusão de Pauli, em que dois elétrons não podem preencher o mesmo grupo de spin-orbitais ou não podem ter o mesmo número quântico.

3.3.3.3 Combinação Linear de Orbitais Atômicos

O método de Hartree-Fock apresentou um avanço muito importante na mecânica quântica. Embora apresentasse bons resultados nos estudos voltados para átomos isolados, não mostrava resolução para moléculas com muitos átomos. Roothaan em 1951 propôs algumas associações necessárias no método de Hartree-Fock, ele sugeriu fazer a combinação das funções aproximadas dos orbitais atômicos para que ocorresse a formação de orbitais moleculares. Essa associação é conhecida por combinação linear de orbitais atômicos ou “*Linear Combination of Atomic Orbitals*” (LCAO), assim, os orbitais atômicos ou moleculares podem ser alcançados de maneira autoconsistente como funções de base ou como

combinações lineares das funções matemáticas (ROOTHAAN, 1951). A expressão de um orbital atômico ou molecular φ_i é dado por:

$$\varphi_i = \sum_k^m C_{ki} \chi_k \quad (24)$$

em que C_{ki} é uma medida de combinação linear que corresponde aos coeficientes da expansão dos orbitais φ_i , encontrados por meio da combinação de m funções de bases χ_k anteriormente escolhidas. Toda molécula ou orbital atômico possui seu respectivo conjunto de coeficientes, demonstrando as propriedades individuais de um determinado orbital.

Facilitando a notação, a Eq. 13 é reescrita como sendo:

$$\hat{F} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (25)$$

no qual \hat{F} representa o operador de Fock. Com isso, podemos ver que, para cada orbital atômico ou molecular, tem-se uma equação de autovalor. Fazendo a substituição da Eq. 23 na Eq. 24, temos:

$$\hat{F} \sum_k C_{ki} \chi_k = \varepsilon_i \sum_k C_{ki} \chi_k \quad (26)$$

Podemos ver nessa expressão, a famosa função de base χ_k e o operador de Fock, no entanto, é necessário encontrar os valores dos coeficientes da combinação linear de todos os orbitais e de suas energias. Considerando que um conjunto de m funções do tipo χ , faz-se a multiplicação da Eq. 25 por cada uma das funções χ_l e integrando sobre todo o espaço de variáveis. Com isso, forma-se um conjunto de m equações do tipo:

$$\int \chi_l \hat{F} \sum_k^m C_{ki} \chi_k d\tau = \int \chi_l \varepsilon_i \sum_k^m C_{ki} \chi_k d\tau \quad (27)$$

Podendo ser escrita da seguinte forma:

$$\sum_k^m C_{ki} \left(\int \chi_l \hat{F} \chi_k d\tau \right) = \varepsilon_i \sum_k^m C_{ki} \left(\int \chi_l \chi_k d\tau \right) \quad (28)$$

Aplicando a esta expressão, uma notação matricial para as integrais, temos a seguinte equação:

$$\sum_k^m F_{lk} C_{ki} = \sum_k^m S_{lk} C_{ki} \varepsilon_i \quad (29)$$

onde:

$$F_{lk} = \int \chi_l \hat{F} \chi_k d\tau \quad (30)$$

e

$$S_{lk} = \int \chi_l \chi_k d\tau \quad (31)$$

Na Eq. 30 a integral de energia aplicada nas funções χ_l e χ_k é representada pelo elemento de matriz de Fock F_{lk} e o elemento S_{lk} representa a “integral de recobrimento”, equivalente a uma medida da sobreposição das funções χ_l e χ_k .

A Eq. 28 pode ser reescrita como:

$$\sum_k^m (F_{lk} - S_{lk} \varepsilon_i) C_{ki} = 0 \quad (32)$$

ou representada por meio de determinantes, que foi introduzido por Roothaan:

$$\begin{aligned} C_1 F_{11} + C_2 F_{12} + \dots + C_k F_{1k} &= \varepsilon (c_1 F_{11} + c_2 F_{12} + \dots + c_k F_{1k}) \\ C_1 F_{21} + C_2 F_{22} + \dots + C_k F_{2k} &= \varepsilon (c_1 F_{21} + c_2 F_{22} + \dots + c_k F_{2k}) \\ &\vdots \\ C_1 F_{k1} + C_2 F_{k2} + \dots + C_k F_{kk} &= \varepsilon (c_1 F_{k1} + c_2 F_{k2} + \dots + c_k F_{kk}) \end{aligned} \quad (33)$$

A Eq. 31 resulta no sistema de n equações, no qual para que a definição dos coeficientes C_{ki} alcance a solução, é estabelecida a seguinte condição:

$$|(F_{lk} - S_{lk} \varepsilon_i)| = 0 \quad (34)$$

A equação anterior é chamada “Equação Secular” ou “Determinante Secular”, nela são encontradas as raízes do determinante, que ao serem substituídos na Eq. 31, alcançamos os coeficientes da combinação linear de um determinado orbital molecular, visto que, o operador de Fock e os elementos da mesma necessitam da função de onda, ou seja, dos coeficientes. Assim, aplica-se um sistema autoconsistente para atingir um conjunto mais adequado de coeficientes para os orbitais.

A Eq. 28 que representa uma notação matricial para as integrais, também pode ser escrita computacionalmente de maneira mais apropriada como:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\varepsilon \quad (35)$$

no qual expressa as propriedades que tornam possíveis a utilização de métodos numéricos, como cálculos matriciais que são capazes de estipular os coeficientes da combinação linear e as energias de quaisquer orbitais moleculares a serem tratados. A partir da resolução dessa equação é possível alcançar m diferentes orbitais moleculares, no qual os mesmos se estabelecem em ordem crescente de energia e selecionam os orbitais de menor energia, definindo a energia eletrônica total do sistema e qualquer propriedade relevante em um determinado estudo.

3.4 TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE

Nos métodos utilizados na mecânica quântica, o estudo das propriedades físicas de um determinado sistema molecular acontece mediante cálculos realizados a partir de uma função de onda, sendo possível obter informações importantes relacionadas a cada sistema observado. O método Hartree-Fock-Roothaan fundamentado na Combinação Linear de Orbitais Atômicos, representa matematicamente uma ligação química como uma combinação linear de funções matemáticas de cada átomo existente em um sistema. Além de apresentar problemas quando se trata de sistemas muito grandes. Uma função de onda de N elétrons resulta de $3N$ coordenadas (x, y, z) , sendo cada coordenada de cada elétron presente em um sistema.

A Teoria do Funcional de Densidade ou DFT (do inglês *Density Functional Theory*) calcula as propriedades de sistemas moleculares sem usar a função de

onda como nos métodos anteriores, a teoria busca resolver a equação de Schrödinger com base em uma propriedade física, que é a densidade eletrônica. Agora sim, temos um método que trabalha com uma propriedade física, visto que, considerando que os átomos contêm elétrons de valência que formam as ligações químicas, possuem uma distribuição eletrônica e, conseqüentemente, uma densidade eletrônica. Na DFT a densidade eletrônica ρ é calculada em função de três variáveis, as coordenadas (x, y, z), no sistema como um todo, considerando a distribuição total de elétrons em um determinado lugar no espaço, diferentemente de quando se calculavam as coordenadas para cada elétron envolvido no sistema.

A energia do sistema eletrônico é apresentada em termos de densidade eletrônica total ou funcional de densidade, no qual $\rho(r)$ é a densidade eletrônica em um ponto r no espaço, como podemos ver na equação a seguir:

$$E_e^{(0)} = E [\rho(r)] \quad (36)$$

Três anos após a descoberta do elétron, ocorreu a primeira aplicação da densidade eletrônica com a finalidade de retratar as propriedades físicas de um determinado sistema eletrônico. Essa aplicação foi feita por Drude, a chamada “*Teoria de Drude*”, o qual fez relação à primeira relação da teoria cinética dos gases com um metal, ou seja, um sistema para a condução térmica e elétrica de metais. Este fundamento se baseou em uma comparação, representando o movimento eletrônico na superfície de um metal como sendo o de um gás homogêneo de elétrons, isto é, um modelo de partículas independentes sem influência intereletrônica, assim como, a interação entre elétron-elétron e elétron-íon não são consideradas na teoria cinética dos gases. Logo após, Sommerfeld fez aplicação da estatística de Maxwell-Boltzmann para alcançar a função de distribuição das velocidades dos elétrons na superfície de um metal a partir da Teoria de Drude, que ficou conhecida como o modelo de “*Drude-Sommerfeld*” (DUARTE, 2000).

A vantagem da Teoria do Funcional de Densidade está na correlação de troca funcional, ou seja, é feito o uso da densidade eletrônica para representar de maneira mais específica como ocorre a interação entre os elétrons e assim definir o que acontece em um determinado sistema molecular. O DFT é um método que possibilita o cálculo de funções de ondas que normalmente teriam certa privação para serem solucionadas além de apresentar baixa demanda computacional,

tornando-se um dos métodos computacionais mais recorrentes. Por volta de 1926, Fermi e Thomas apresentaram a interação de energia e densidade eletrônica. Era um procedimento que fazia o uso da densidade eletrônica do estado fundamental, para obter de maneira aproximada, a estrutura eletrônica de um átomo qualquer, contudo, não retratava de forma adequada as ligações moleculares.

Thomas e Fermi elaboraram o primeiro sistema DFT baseado na Mecânica Quântica, em que a densidade eletrônica é atingida levando em conta um gás homogêneo de elétrons. Então, um sistema contendo n elétrons ocupados em um volume V , um gás uniforme de elétrons é dado no limite quando $n \rightarrow \infty$ e $V \rightarrow \infty$, a densidade eletrônica $\rho = n / V$ continua constante. O modelo de Thomas-Fermi mostra a energia total do sistema sendo apresentada como um funcional de densidade, em que a energia cinética e potencial são separadas:

$$E_{TF}[\rho] = T_{TF}[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] \quad (37)$$

no qual $T_{TF}[\rho]$ é a energia cinética de Thomas-Fermi, $E_{ne}[\rho]$ é a energia potencial de atração núcleo-elétron e $J[\rho]$ é a energia potencial de repulsão elétron-elétron.

Cada termo presente na Eq. 36 é um funcional da densidade e os mesmos podem ser descritos no modelo de Thomas-Fermi assim:

$$T_{TF}[\rho] = C_F \int \rho^{5/3}(r) dr \quad (38)$$

$$E_{ne}[\rho] = \sum_a \int \frac{Z_a \rho(r)}{|R_a - r|} dr \quad (39)$$

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (40)$$

em que a constante C_F é representada por $C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3}$.

O modelo de Thomas-Fermi colaborou para a definição de energia de um átomo por meio do funcional de energia cinética, o qual se encaixa com modelos matemáticos para a atração entre elétron-núcleo e a repulsão entre elétron-elétron, os quais são funcionais de densidade eletrônica. O método foi de grande relevância

para o progresso da Teoria do Funcional de Densidade, mas apresenta problemas, uma vez que, interferem nos resultados como, por exemplo:

- I. A expressão para o funcional da energia cinética é bastante aproximada, dado que considera uma distribuição uniforme de elétrons;
- II. O modelo não considera o termo de troca no potencial de repulsão elétron-elétron.

Este problema foi solucionado por Dirac, em 1930 quando acreditou que o termo de troca seria desta maneira:

$$K_D[\rho] = -C_X \int \rho^{4/3}(r) dr \quad (41)$$

onde $C_X = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}$ é uma constante. Logo, o modelo DFT de Thomas-Fermi-Dirac (TDF):

$$E_{TFD}[\rho] = T_{TF}[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] + K_D[\rho] \quad (42)$$

Os resultados utilizando esse modelo para átomos apresentam-se de maneira incerta e a teoria não prevê ligações em moléculas. Portanto, o modelo TFD apresenta certa limitação nos cálculos, envolvendo sistemas de partículas independentes. Com isso, Slater propôs algumas mudanças no termo de troca, procurando aperfeiçoar a descrição do potencial de repulsão elétron-elétron, da seguinte forma:

$$K_S[\rho] = -\frac{9\alpha}{8} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(r) dr \quad (43)$$

sendo $\alpha=1$ (JENSEN, 2007). As concepções que foram estabelecidas por Slater e associadas ao método de Hartree-Fock, contribuíram para o começo do método Hartree-Fock-Slater, também denominado “método $X\alpha$ ”, que descreveu um dos primeiros sistemas apoiados na teoria do funcional de densidade, aplicados para caracterizar sistemas multieletrônicos. Mesmo assim, não era possível representar uma expressão analítica da função de densidade, conseqüentemente, se usam as equações de Hartree-Fock por meio do processo autoconsistente para estabelecer a

função ρ mais adequada, a qual minimiza a energia total do sistema. A Teoria do Funcional de Densidade e o método Hartree-Fock-Roothaan são similares, apresentando distinção na maneira em que são representados alguns componentes.

Em 1964, a publicação dos dois teoremas de Hohenberg-Kohn e Kohn-Sham, contribuíram efetivamente para o desenvolvimento da Teoria do Funcional de Densidade, no qual a aplicação da densidade eletrônica foi aceita. Estes teoremas apresentaram que os modelos apoiados no funcional de energia necessitam ser considerados como uma aproximação de uma teoria exata. O primeiro teorema de Hohenberg e Kohn, apontam ideias iniciais para estados não-degenerados com relação ao gás de elétrons não-homogêneos e o teorema de Kohn e Sham, para o avanço de equações auto-consistentes compreendendo os efeitos de troca e correlação para sistemas envolvendo estados degenerados (MORGON; CUSTÓDIO, 1995).

3.4.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

A Teoria do Funcional de Densidade ficou estabelecida quando Hohenberg e Kohn fizeram a publicação de seus teoremas, os quais afirmavam que:

1º Teorema da Existência: Existe uma relação unívoca entre a função de densidade eletrônica e as posições nucleares, ou seja, o potencial externo. Com isso, por meio da densidade eletrônica, são obtidas as propriedades moleculares de um determinado sistema. O potencial externo e o número de elétrons determinam o hamiltoniano do sistema. A função de onda depende de um potencial externo que, por sua vez, sendo determinado pela densidade conseguimos determinar propriedades moleculares do estado fundamental. Do mesmo modo que a função é relaciona um número a cada valor da variável independente, o funcional liga um número a uma função, portanto, cada função de densidade eletrônica contém um valor numérico para a energia no estado fundamental.

2º Teorema Variacional: Assim como ocorre com os orbitais moleculares para a função de onda, o funcional de densidade também pode ser determinado pelo método variacional, o qual afirma que pela densidade eletrônica aproximada, conseguimos definir o hamiltoniano equivalente ao primeiro teorema e, por

consequente, utilizar o mesmo para alcançar a energia por meio da Equação de Schrödinger. Os cálculos das funções de densidade eletrônica pelo método variacional tendem a valores exatos (experimentais), ou seja, os valores de menor energia são os que apresentam resultados mais corretos.

Os teoremas introduzidos por Hohenberg e Kohn apresentam a possibilidade de se estabelecer o estado fundamental de um sistema por meio do potencial externo, minimizando a energia utilizando a densidade eletrônica como uma variável básica ao invés de usar a função de onda que é mais complicada. Para um sistema com potencial externo $V_{ext}(r)$ e densidade eletrônica $\rho(r)$, a energia eletrônica funcional para o estado fundamental é:

$$E_e^{(0)} = E[\rho] = \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + F[\rho] \quad (44)$$

sendo F o “funcional universal de ρ ”. O modo do operador de energia cinética e o operador de repulsão eletrônica são os equivalentes para um sistema eletrônico contendo certo número de partículas e o potencial externo. Um funcional independente do potencial externo foi definido por Hohenberg-Kohn como:

$$F[\rho] = \langle \Phi_e | \hat{T} + \hat{V}_e | \Psi \rangle \quad (45)$$

no qual os termos T e \hat{V}_e são aplicados totalmente em sistemas eletrônicos.

3.4.2 Equações de Kohn e Sham

Conforme os teoremas de Hohenberg-Kohn, conhecendo a densidade eletrônica, são possíveis definir as propriedades características do sistema. Porém, não demonstram com clareza a estruturação que é capaz de alcançar a densidade eletrônica e a energia do estado fundamental. A Teoria do Funcional de Densidade ainda não apresentava vantagem sobre o método Hartree-Fock, uma vez que, ainda é necessário ter conhecimento da função de onda para poder alcançar os melhores valores para $\rho(r)$. Em 1965, com o intuito de solucionar esse problema, Kohn e Sham apresentaram uma proposta em que visa utilizar funcionais aproximados para

obter a energia eletrônica mediante algumas contribuições como na seguinte representação:

$$E[\rho] = T[\rho] + Vne[\rho] + Vee[\rho] + Exc[\rho] \quad (46)$$

sendo $T[\rho]$ a energia cinética dos elétrons não-interagentes, $Vne[\rho]$ o potencial externo, $Vee[\rho]$ o potencial de repulsão elétron-elétron e $Exc[\rho]$ a conhecida “energia de troca e correlação”. Kohn e Sham julgaram que o sistema não-interagente fornecia um potencial externo, que em uma forma específica, produziria uma densidade eletrônica simulada que seria igual à densidade eletrônica do sistema real. E usando os teoremas de Hohenberg-Kohn calcularia as propriedades do sistema. Como mostra na Eq. 45, o conceito proposto por Kohn e Sham, reproduz a energia do estado fundamental conforme a energia cinética não-interagente e o potencial de repulsão elétron-elétron $Vee[\rho]$ (SILVA, 2009).

Com o segundo teorema de Hohenberg-Kohn é possível obter um conjunto de orbitais φ^{KS} , que minimizem a energia $E[\rho]$ de acordo com a equação:

$$\hat{h}_i^{KS} \varphi_i^{KS} = \varepsilon_i \varphi_i^{KS} \quad (47)$$

no qual \hat{h}_i^{KS} representa o operador de um elétron de Kohn-Sham, descrito como:

$$\hat{h}_i^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_k^{\text{núcleos}} \frac{Z_k}{|r_i - r_k|} + \int \frac{\rho(r')}{|r_i - r'|} dr' + V^{XC} \quad (48)$$

sendo $V^{XC} = \frac{\delta E^{XC}}{\delta \rho}$. Uma vez conhecido E^{XC} , V^{XC} , pode facilmente ser obtido.

Pode-se observar que a Eq. 46 e a equação de Hartree-Fock (Eq. 24) são parecidas. Os orbitais φ_i^{KS} conhecidos como “orbitais de Kohn-Sham”, podem ser definidos por um mecanismo similar ao exercido no método de Hartree-Fock, por meio da inserção de um conjunto de m funções de base e da resolução da equação secular:

$$\sum_v^N (K_{\mu v} - S_{\mu v} \varepsilon_i) c_{vi} = 0 \quad \Rightarrow \quad |K_{\mu v} - S_{\mu v} \varepsilon_i| = 0 \quad (49)$$

no qual $K_{\mu\nu}$ refere-se aos elementos de matriz associados ao operador de Kohn-Sham, sendo m o tamanho da base.

Os orbitais de Kohn-Sham por meio do método auto-consistente, são de fundamental relevância para a Teoria do Funcional de Densidade, visto que, é capaz de realizar cálculos da densidade eletrônica (ρ). Esse método a princípio obtém o valor da densidade de carga ρ mediante a sobreposição das densidades eletrônicas dos átomos que compõem determinado sistema molecular. Desse modo, a densidade aproximada é utilizada para alcançar os valores de E^{XC} e V^{XC} , sendo possível realizar as equações de Kohn-Sham, que se torna um conjunto inicial de orbitais φ_i^{KS} , aplicado para calcular a densidade. Logo, o procedimento é feito novamente até que se encontrem dados satisfatórios com relação à densidade e energia de troca e correlação (LEWARS, 2004).

3.4.3 Aproximação da Densidade Local

Na representação feita por Kohn-Sham na Eq. 45, está presente o termo correspondente à troca e correlação. Uma das aproximações mais simples para este termo é a denominada “Aproximação da Densidade Local - LDA” (do inglês, *Local Density Approximation*), mostrando que em qualquer ponto da molécula, a densidade de energia tem o valor de um gás de elétrons homogêneo que tem a mesma densidade de elétron em um determinado ponto e que a energia de correlação e troca em uma determinada posição espacial pode ser conhecida a partir da densidade neste ponto. A energia de troca e correlação na Aproximação da Densidade Local (LDA) é escrita da seguinte forma:

$$E_{XC}[\rho] = \int \rho(r) e_{XC}[\rho(r)] dr \quad (50)$$

sendo $\rho(r)$ a densidade eletrônica no ponto r , e_{XC} a energia de troca e correlação para um gás uniforme de elétrons de densidade ρ . Com o termo de energia de troca e correlação subdividida, temos:

$$e_{XC} = e_X(\rho) + e_C(\rho) \quad (51)$$

Em 1951, Slater inseriu uma variável do sistema LDA. Com isso, temos a seguinte expressão:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int \rho^{\frac{4}{3}}(r) dr \quad (52)$$

Por mais que o método LDA tenha tido sucesso, existem algumas limitações quanto à sua utilização. A LDA tende a descrever bem o comportamento químico de sistemas em que a densidade eletrônica é uniforme, mas, apresenta problemas quando o método advém de uma densidade eletrônica não-uniforme em sistemas moleculares e uma maneira de resolver essa limitação é inserir a aproximação do gradiente generalizado.

3.4.4 Aproximação do Gradiente Generalizado

Para melhorar o método LDA, solucionando o problema da não homogeneidade na densidade eletrônica, deve-se aplicar uma aproximação que leve em conta um gás de elétrons não-uniforme, em que a energia de troca e correlação necessite não apenas da densidade eletrônica, mas também, da sua derivada, essa aproximação é conhecida como “Aproximação do Gradiente Generalizado – GGA” (do inglês, *Generalized Gradient Approximation*).

Nessa aproximação o termo de troca e correlação é escrito da seguinte forma:

$$E_{GGA}^X[\rho] = E_{LDA}^X - \sum_{\sigma} F(s_{\sigma}) \rho_{\sigma}^{4/3}(r) dr \quad (53)$$

em que σ representa a densidade de spin e $s_{\sigma} = |\nabla\rho|/\rho_{\sigma}^{4/3}$.

Encontram-se diversos tipos de funcionais GGA, que podem ser mostrado por dois funcionais comuns de troca de gradiente corrigidos: Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) e Becke (B88), representados nas seguintes expressões:

$$\text{Becke (1998)} \quad F^{B88} = \frac{\beta s_{\sigma}}{1 + 6\beta s_{\sigma} \text{sen } h^{-1}(s_{\sigma})}$$

$$\text{Perdew (1986)} \quad F^{P86} = (1 + 1,29X^2 + 14X^4 + 0,2X^6)^{1/15}, \quad X = \frac{s_\sigma}{(24\pi^2)^{1/3}}$$

3.4.5 Funcionais Híbridos

Entre os funcionais existentes, os funcionais híbridos são os mais usados em cálculos químicos. Quando foi acrescentada a correlação eletrônica nas equações de Kohn-Sham, apareceu um potencial desconhecido de troca e correlação. Com a aplicação dos orbitais de Kohn-Sham no determinante de Slater foi fornecida a função de onda exata para o operador hamiltoniano de um sistema que não considera a repulsão inter-eletrônica. Sendo assim, o método de Hartree-Fock que define o termo E^X e o termo de troca e correlação E^{XC} pode ser separado em partes: uma que inclui o DFT “puro” e outra parte que é retratada pelo método de Hartree-Fock, conforme apresenta na equação a seguir:

$$E_{\text{híbrido}}^{XC} = (1 - a)E_{DFT}^{XC} + aE_{HF}^X \quad (54)$$

O funcional híbrido é representado por um funcional de troca e correlação que é produzido da parte exata de troca proveniente do método de Hartree-Fock ligado aos termos de troca e correlação de outros funcionais como LDA e GGA, sendo possível prever uma representação simples para melhoras muitas propriedades moleculares, como energias de atomização, comprimentos de ligação e frequências vibracionais, que geralmente não são bem representadas com simples funcionais puros (RINKE, 2014).

Com a associação do método Hartree-Fock e a Teoria do Funcional de Densidade, Becke (BECKE, 1993) compreendeu que essa junção tinha vantagens quando produzia métodos híbridos. Um dos funcionais híbridos mais comum e utilizado é conhecido como B3LYP, que possui um termo de troca que foi elaborado por Becke (por isso a indicação com a letra B) e, juntamente com um termo de correlação desenvolvido por Lee, Yang e Parr (que são indicados pela sigla LYP) e três parâmetros empíricos que otimizam o desempenho (indicado pelo número 3).

A expressão correspondente ao funcional B3LYP é a seguinte:

$$E_{B3LYP}^{XC} = (1 - a)E_{LDA}^X + aE_{HF}^X + bE_{BB8}^X + (1 - c)E_{VWN3}^C + cE_{LYP}^C \quad (55)$$

no qual as letras a, b e c são os parâmetros empíricos apresentados por Becke para o método B3PW91, cujos valores são 0,20, 0,72 e 0,81, respectivamente.

Chandra (2003) afirma que o método B3LYP é conhecido por fornecer valores precisos de BDE (do inglês, *Bond dissociation energy*) para diversos tipos de ligações, inclusive a ligação S-H, objeto de estudo deste trabalho. Da mesma forma que, estudos anteriores indicam que o funcional híbrido B3LYP é suficiente para alcançar resultados confiáveis quanto à otimização da geometria e o cálculo da frequência. Apesar do desenvolvimento de novos e mais sofisticados funcionais, o B3LYP se destaca muito bem nos cálculos de estruturas e energias de compostos orgânicos e inorgânicos, assim como nas reações químicas, se tornando o funcional de densidade mais popular.

Funcional ω B97XD

A troca de correlação de energia estabelecida na Teoria do Funcional de Densidade mantém-se desconhecida e é necessária uma aproximação. Os funcionais que tem a densidade corrigida por gradiente semi-local, mostram bons resultados em várias aplicações, porém, apresentam falhas qualitativas em algumas situações em que a precisão da não localidade da troca de correlação é essencial, que acontecem especialmente em regiões assintóticas dos complexos moleculares como resultados da autointeração sobre a dissociação. Além de manifestar erros para transferência de carga de longo alcance, alguns funcionais híbridos como o B3LYP, por exemplo, não solucionam qualitativamente esses problemas (CHAI & HEAD-GORDON, 2008).

O funcional ω B97XD analisa a interação precisa das energias e fornece resultados confiáveis quanto às distâncias intermoleculares, uma vez que, o efeito da correlação de elétrons exercem um papel importante nas interações, tendo aporte das forças de dispersão. Com a adição do termo de dispersão, o funcional é desenvolvido com base no esquema corrigido de longo alcance que em parte leva em consideração as interações não covalentes. O efeito de dispersão é um aspecto importante considerando que em sistemas supramoleculares, as forças de dispersão fracas aumentam de acordo com o aumento no número de átomos e do peso molecular (ARAGÓ, 2011).

3.5 FUNÇÕES DE BASE

As funções de base são funções matemáticas aplicadas para representar os orbitais moleculares como proposto no método de Hartree-Fock-Roothaan, tal como os orbitais de Kohn-Sham. Além dos sistemas de cálculos para atingir soluções aproximadas da equação de Schrödinger, é necessário selecionar de maneira correta um conjunto de funções de base para que possa alcançar um resultado eficaz, tendo uma maior precisão dos cálculos. A medida que aumento o conjunto de base, maior é o custo computacional.

Os tipos de função de base utilizados frequentemente nos cálculos de estrutura eletrônica são as funções do tipo Slater (STO do inglês “*Slater Type Orbitals*”) e as funções do tipo Gaussiana (GTO do inglês “*Gaussian Type Orbitals*”).

Em 1930, a função STO foi sugerida por Slater e tem a seguinte forma:

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = N Y_{l,m}(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (56)$$

em que N representa uma constante de normalização, $Y_{\lambda,m}$ são as funções harmônicas esféricas, n o número quântico principal, λ o número quântico de momento angular e m o número quântico da componente do momento angular sobre o eixo z. O termo $\zeta = \frac{z-w}{n}$ é uma constante, em que “z – w” representa a carga nuclear efetiva, onde w é uma constante de blindagem. As características das funções são definidas mediante o expoente do termo ζ que apresentam números positivos, logo, com $\zeta > 1$, obtém-se uma aproximação dos orbitais em que a distribuição de densidade é mais próxima ao núcleo.

As funções do tipo Slater são adequadas para os sistemas atômicos, diatômicos e em métodos semi-empíricos em que as integrais de três ou quatro centros são desconsideradas. As funções de Slater apresentam uma abordagem matemática adequada para a solução de cálculos de sistemas multicêntricos, porém, apresentam um problema, visto que, exige uma demanda computacional muito elevada. Contudo, para resolver a equação proposta no método de Hartree-Fock, o sistema demanda de um cálculo de integrais com até quatro centros.

Dessa forma, em 1950, Boys propôs aplicar as funções do tipo Gaussianas no lugar das funções do tipo Slate, procurando facilitar os cálculos computacionais das integrais com muitos centros, sendo expressadas em coordenadas polares:

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{2n-2-l}e^{-\zeta r^2} \quad (57)$$

ou em coordenadas cartesianas:

$$\chi_{\zeta,l_x,l_y,l_z}(X, Y, Z) = NX^{l_x}Y^{l_y}Z^{l_z}e^{-\zeta r^2} \quad (58)$$

em que a soma dos termos l_x, l_y, l_z estabelecem a simetria do orbital.

As funções Gaussianas, precisam de r na forma $e^{-\zeta r^2}$ e essa necessidade faz com que as funções GTO decaiam mais rapidamente a medida em que se separa do núcleo do que as funções STO. Para se ter uma melhor precisão dos cálculos deve-se então, utilizar mais GTO do que STO. A dependência quadrática descomplica os cálculos de integrais em sistemas multicêntricos, visto que, o produto de duas ou mais funções gaussianas é outra gaussianas. As funções GTO, são computacionalmente mais acessíveis do que as funções STO (CRAMER, 2004).

O conjunto de base se refere ao termo que compõe as funções de base utilizadas no procedimento do sistema. Uma base que tem apenas uma função para cada orbital é conhecida por base mínima. Uma base com duas funções para cada orbital é conhecida por duplo-zeta (DZ, do inglês “double zeta”) e uma base com três funções é conhecida como triplo-zeta (TZ, do inglês “triple-zeta”) e assim, sucessivamente. As camadas internas dos átomos que não sofrem uma alteração considerável devido à mudança de ambiente molecular apresentam somente um conjunto contraído. As camadas de valência dispõem de dois, três ou mais conjuntos. Diante disso, as funções são chamadas de duplo-zeta de valência desdobrada (DZV, do inglês “double zeta valence” ou “split-valence”), triplo-zeta de valência (TZV, triple zeta valence).

Para que se tenha uma definição adequada de uma ligação química, é necessário levar em conta que a densidade eletrônica dos átomos sofre mudanças e assim, aplicam-se funções de base adicionais que são conhecidas como funções de polarização e difusas.

3.5.1 Bases de Pople

As bases de Pople são fundamentadas na aproximação CGTO “*Contracted Gaussian Type Orbitals*” que corresponde à junção de várias gaussianas (base GTO contraída). Pople representa os diferentes grupos de funções pelo número de primitivas. Como por exemplo, a base 6-311G do tipo triplo-zeta, que aplica seis funções gaussianas primitivas para os orbitais de caroço e três conjuntos de gaussianas para orbitais de valência. Com essa representação, Pople afirma que o hífen indica a separação entre a região mais interna e de valência do átomo, assim como, os grupos a esquerda do hífen representam aqueles pertencentes aos orbitais próximos dos núcleos, enquanto que os grupos a direita do hífen representam a região de valência e a letra G representa a contração de funções gaussianas.

Pople também propôs uma representação na qual fosse possível expandir as funções de base, incluindo funções de polarização e funções difusas. Ele sugeriu que as funções de base contendo funções de polarização seriam descritas por “*” ou “**” e as funções difusas por “+” ou “++”. A adição de uma função difusa descreve as simetrias do tipo s e p, enquanto que uma função polarizada corresponde as simetrias p, d, f e g. A representação de um único “*” ou “+” indica a inclusão das funções de polarização e difusas em todos os átomos diferentes do hidrogênio, enquanto que a representação dupla “**” ou “++” indica a inclusão das funções em todos os átomos. Desse modo, o conjunto de base 6-311++G indicaria a introdução de funções difusas em todos os átomos, que permitem melhor representar sistemas com densidades eletrônicas significativas a longas distâncias (FRISCH *et al.*, 1984).

3.5.2 Bases de Dunning

As bases de Dunning são classificadas como “consistente com a correlação” (cc, do inglês correlation consistent), pois tem a finalidade de recuperar a energia de correlação eletrônica. Estas bases são consideradas conforme o número de funções contraídas e são representadas como “cc-pVnZ”, em que n representa funções com valência polarizada com duplo, triplo, quádruplo e quártuplo zeta, relativamente. Por fim, a inserção do termo “aug” (do inglês augmented) expressa uma função de base difusa para cada átomo para cada momento angular de funções básicas já presentes naquele mesmo átomo (JENSEN, 2007).

Dunning e colegas de trabalho adicionaram o termo “aug” nos conjuntos de base, que significa “aumentado”. Esses conjuntos de base são conhecidos como “totalmente aumentado”, como por exemplo, a base cc-pVTZ para o metano tem as funções s, p, d e f para o carbono e s, p e d para o hidrogênio. Com isso, a base aug-ccpVTZ adiciona as subcamadas difusas s, p, d e f para o carbono e as subcamadas difusas s, p e d para o hidrogênio. Estas bases são constituídas de forma que fornecem quantidades semelhantes para a energia de correlação que são incluídas no mesmo estágio, independente do tipo de função, como por exemplo, a inserção de orbitais d favorece a diminuição de energia, porém, com o auxílio de uma segunda função d têm-se resultados semelhantes ao da inserção de uma primeira função f. A queda de energia de uma terceira função d é similar a da segunda função f e da primeira função g (PAPAJAK *et al.*, 2011).

4 METODOLOGIA

Neste trabalho de mestrado, os cálculos foram realizados em um cluster de computadores com o seguinte recurso computacional:

- 1 cluster com 02 processadores AMD Opteron 6344, cada processador possui 12 núcleos (24 núcleos total), 08 pentes de 8 GB de memória RAM (128 GB de memória RAM total) e 8 HDD's de 2 TB (6 HDDs de 2 TB em RAID 5 e 2 HDDs de 2 TB em RAID 0);

Inicialmente foram preparados os dados de entrada para o cálculo da otimização da geometria das moléculas do bromotiofenol, metiltiofenol, metoxitiofenol e aminotiofenol no programa de visualização Gaussview versão 5.0. Em seguida foram realizados cálculos de otimização de todas as moléculas no programa Gaussian 09, versão D.01, utilizando a Teoria do Funcional de Densidade com o funcional híbrido B3LYP e as funções de base 6-311++G(2d,2p), 6-311++G(d,3p) e aug-cc-pVTZ. Para confirmar que a estrutura otimizada corresponde à estrutura de mínimo, foi feito um cálculo de frequência para cada espécie e verificado se não há nenhuma frequência imaginária.

A partir das estruturas otimizadas, o cálculo das curvas de energia potencial nos estados de spin singleto e tripleto foram obtidos em vários níveis de cálculo. Para verificar se houve o cruzamento intersistema nos tiofenóis substituídos, foram realizados vários cálculos de scan, em que é feita a varredura ao longo da coordenada S–H, tanto na superfície de energia potencial do estado singleto como do estado tripleto, sendo utilizados 12 passos com a variação de 0,2 Å e em seguida, obtemos as curvas.

Os valores termodinâmicos foram realizados cálculos a partir da otimização da estrutura do tiofenol substituído, assim como os radicais formados no produto da reação. Para encontrar os valores da variação de entalpia e energia livre de Gibbs, foram utilizadas as seguintes fórmulas:

$$\Delta H^\circ = \Delta H_P - \Delta H_R \quad (59)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta G_p - \Delta G_R \quad (60)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

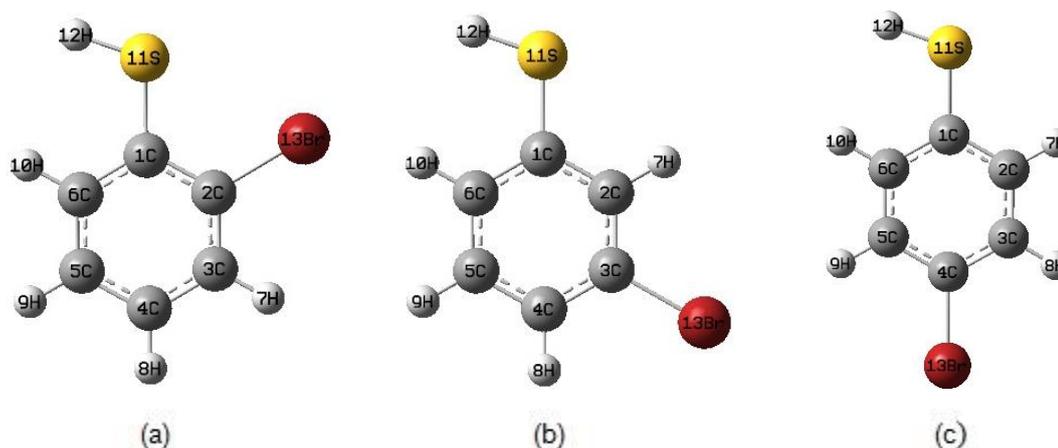
Os grupos bromo ($-\text{Br}$), metil ($-\text{CH}_3$), metóxi ($-\text{OCH}_3$) e amino ($-\text{NH}_2$) são substituintes considerados doadores de elétrons. A teoria do funcional de densidade apresentou resultados satisfatórios quando comparados com resultados experimentais em várias publicações em que o objeto de estudo era o tiofenol e os tiofenóis substituídos (SANTOS, 2002). Então, métodos baseados na teoria do funcional de densidade podem ser considerados confiáveis para alcançarmos os nossos objetivos.

Nos próximos tópicos desse capítulo serão apresentados resultados de parâmetros geométricos, parâmetros termodinâmicos e das curvas de energia potencial para o bromotiofenol, metiltiofenol, metoxitiofenol e aminotiofenol estudados a partir da teoria do funcional de densidade.

5.1 Bromotiofenol

O substituinte $-\text{Br}$ é caracterizado como um grupo doador de elétrons. Portanto o bromo poderá desestabilizar a ligação $\text{S}-\text{H}$ no caso da espécie química bromotiofenol. As estruturas moleculares otimizadas do *o*-bromotiofenol, *m*-bromotiofenol e *p*-bromotiofenol com a numeração como foi utilizada nos cálculos é apresentada na figura 2.

Figura 2 – Estrutura molecular do bromotiofenol com o bromo nas posições *orto* (a), *meta* (b) e *para* (c).



Fonte: Própria (2021).

A tabela 1 apresenta alguns parâmetros geométricos calculados para os monômeros, *o*-bromotiofenol, *m*-bromotiofenol e *p*-bromotiofenol em vários níveis de cálculo. Os funcionais híbridos utilizados foram o B3LYP e ω B97XD, com função de base 6-311++g(d,3p) (B₁) e cc-pV-*aug*-TZ (B₂). Verificou-se, a partir dos resultados calculados que não ocorreu variações consideráveis, como também a molécula do bromotiofenol foi calculada como planar nos dois níveis de cálculo, com o grupo S–H em posição oposta ao Br nas posições *orto* e *meta*. Na posição *para*, por conta da simetria da molécula, existe apenas uma possibilidade da posição do grupo S–H no plano.

Tabela 1 – Parâmetros geométricos do bromotiofenol

			C(1)-S (Å)	S-H (Å)	Ângulo (°) $\angle_{C(1)-C(2)-C(3)}$	Dihedral (°) $\angle_{H-S-C(1)-C(2)}$
Tiofenol	B3LYP		1,78718	1,34577	120,07335	179,987020
	WB97XD		1,77830	1,34203	120,05580	179,989680
<i>o</i>-bromotiofenol	B3LYP	B1	1,78237	1,34703	121,41012	179,995600
		B2	1,77226	1,34402	121,17646	179,971100
	WB97XD	B1	1,77495	1,34279	121,15968	179,997010
		B2	1,76946	1,34131	121,15996	180,014990
<i>m</i>-bromotiofenol	B3LYP	B1	1,78542	1,34573	119,20499	179,871730
		B2	1,77870	1,34377	119,23944	180,074060
	WB97XD	B1	1,77642	1,34176	119,24475	179,950890
		B2	1,77124	1,34008	119,23828	180,079210
<i>p</i>-bromotiofenol	B3LYP	B1	1,78513	1,34574	120,57741	179,989470
		B2	1,77917	1,34376	120,50028	180,000000
	WB97XD	B1	1,77631	1,34201	120,53033	179,990220
		B2	1,77116	1,34023	120,45196	180,004490

Fonte: Própria (2021).

É esperado que haja algum efeito do substituinte com relação a dissociação do hidrogênio da ligação S–H. De acordo com a tabela 1, com o substituinte bromo esse efeito não foi significativo, sobretudo por não provocar variações no comprimento da ligação S–H, como também o bromo não influenciou na planaridade da molécula, uma vez que a molécula do tiofenol, possui comprimento de ligação S–H igual a 1,34577 Å no nível de cálculo B3LYP/6-311++g(d,3p). O comprimento de ligação S–H é dependente da presença de substituintes no anel, sobretudo se o substituinte apresentar forte caráter doador de elétrons ou forte caráter receptor de elétrons. Porém, no caso do bromo, na posição *orto* o comprimento de ligação S–H apresentou uma diferença de 0,00126 Å, quando comparado com o tiofenol. Essa diferença poderá está indicando o enfraquecimento da ligação S–H por conta da

presença do Br na posição *orto*. Quando o Br está localizado nas posições *meta* e *para*, o comprimento de ligação S–H não apresentou diferença significativa.

O *orto*, *meta* e *para* bromotiofenóis apresentam uma geometria de menor energia quando o grupo S–H encontra-se na posição *cis* com relação ao substituinte (Br). Portanto, a posição do substituinte bromo não alterou a estrutura de menor energia dos três monômeros em questão. Quanto ao ângulo de ligação entre os carbonos do anel aromático, que no tiofenol foi calculado como 120° , para o mesmo nível de cálculo, o ângulo de ligação variou em 1° para mais no *orto* bromotiofenol, e em 1° para menos no *meta* bromotiofenol. Enquanto o *para* bromotiofenol, essa variação foi de mais $0,5^\circ$ em média.

Os resultados obtidos com o funcional híbrido B3LYP e as respectivas funções de base, 6-311++g(d,3p) e aug-cc-pVTZ não apresentaram valores dos parâmetros geométricos com diferenças significativas quando comparados esse dois níveis de cálculo. Portanto, para o cálculo de otimização da geometria não se faz necessário o uso da base aug-cc-pVTZ, que apresenta um demanda computacional relativamente maior quando comparado com a otimização da geometria calculada com a base 6-311++g(d,3p), visto que, o cálculo na base de Dunning durou 11 dias, 3 horas e 24 minutos, enquanto que, na base de Pople, durou apenas 12 horas e 29 minutos. Com isso, foi feito o descarte da base de Dunning e será utilizada a base com menor demanda computacional, a base de Pople. O funcional ω B97XD também foi descartado, uma vez que, apresentou problemas na otimização das estruturas moleculares para os monômeros com os substituintes metil, metóxi e amino e em alguns cálculos do bromo.

A reação de dissociação do hidrogênio ocorre a partir de uma cisão homolítica (RIMARCÍK, J. *et al.*, 2011), ocorrendo, portanto, no caminho da reação, uma mudança de multiplicidade, isto é, do singleto (reagente) para o tripleto (complexo do produto) no progresso do caminho dessa reação. Esse tipo de reação química é caracterizada como proibida por *spin*, isto é, o complexo formado pelos produtos bromotiofenol radicalar e o hidrogênio radicalar possuem multiplicidade 3, pois estão no estado tripleto, possuindo o valor total de spin igual a 1 ($M_s = 3$, com $M_s = 2S+1 = 2.1+1 = 3$). Enquanto o reagente tem multiplicidade 1, singleto, ($M_s = 1$, com $M_s = 2.S+1 = 2.0+1 = 1$), visto que no reagente todos os elétrons estão emparelhados, tendo valor do spin igual a 0.

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 dos tiofenóis substituídos. Apesar de não ser um procedimento com o uso de calorimetria diferencial, que é a técnica mais utilizada para a determinação desse parâmetro termodinâmico, os resultados obtidos com outras técnicas não convencionais produzem dados que poderão ser usados para validarem os resultados obtidos de forma teórica a partir de cálculos de estrutura eletrônica.

Tabela 2 – Valores calculados da entalpia, da energia livre de Gibbs da reação de dissociação da ligação S–H e intensidade do vetor momento dipolar resultante das espécies químicas *orto*, *meta* e *para* bromotiofenol. Todos os valores foram calculados no nível B3LYP/6-311++g (d,3p).

	ΔH_r° (kJ/mol)	ΔG_r° (kJ/mol)	μ (debye)
Tiofenol	358,1 (349,4) ^a	326,2	1,0885
<i>o</i>-bromotiofenol	351,2	317,7	2,4348
<i>m</i>-bromotiofenol	358,4	326,7	2,2895
<i>p</i>-bromotiofenol	316,8	285,2	1,3552

Fonte: Própria (2021).

^aBORDWELL, F. G.; Zhang, X.-M.; Satish, A. V.; Cheng, J.-P. *J. Am. Chem. Soc.* 116, 6605, 1994.

A variação de entalpia da reação química para o tiofenol obtida experimentalmente por Santos (2002) foi de 349,4 kJ/mol. A tabela 2 apresenta o valor da variação de entalpia calculada para o tiofenol no nível 6-311++g(d,3p) igual a 358,1 kJ/mol. A metodologia experimental usada por Santos e colaboradores foi a Calorimetria fotoacústica resolvida pelo tempo (TR-PAC, do inglês, *Time-resolved photoacoustic calorimetry*) e o resultado teórico obtido nesse trabalho é bastante satisfatório, apresentando uma diferença de 8,7 kJ/mol do valor experimental citado. Para o bromotiofenol, não foi encontrado na literatura valores termoquímicos para a reação de dissociação do hidrogênio do grupo S–H.

Na tabela 2 encontram-se também os valores da variação de entalpia calculados no mesmo nível de cálculo já citado para o *orto*, *meta* e *para* tiofenol. Ao comparar esses valores de variação de entalpia dos tiofenóis substituídos com o tiofenol, percebe-se que a presença do substituinte bromo provoca uma mudança termoquímica no sistema. Como essa reação química em discussão é endotérmica,

se a variação de entalpia é diminuída, sugere-se um enfraquecimento da ligação S–H. O bromo nas posições *orto* e *meta* apresentam uma diminuição de 6,9 e 0,3 kJ/mol, respectivamente, quando comparados com a variação de entalpia do tiofenol. A diferença encontrada para o *orto* e *meta* bromotiofenol é relativamente pequena, caracterizando estabilidade para o sistema quando o bromo encontra-se nas posições *orto* e *meta*. A intensidade do momento dipolar resultante do tiofenol é de 1,0885 debye. Esse valor apresenta variações consideradas relativamente altas para os tiofenóis substituídos. Os *orto* e *meta* bromotiofenóis são respectivamente 2,4348 e 2,2895 debye. A presença do bromo nas posições *orto* e *meta* provocou o aumento da polaridade da molécula em mais de duas vezes maior quando comparado com a polaridade do tiofenol, indicando que o tiofenol fica mais polar quando o bromo é encontrado nessas posições.

A variação de entalpia da reação de dissociação do hidrogênio da ligação S–H calculado para o bromo na posição *para* apresentou um valor de 41,2 kJ/mol menor que o calculado para o tiofenol. A intensidade do vetor momento dipolar resultante do *para* bromotiofenol foi de 1,3552 debye, valor relativamente muito próximo ao calculado para o tiofenol (1,0885 debye). Verifica-se que o bromo na posição *para* confere uma desestabilização na ligação S–H, enfraquecendo-a consideravelmente.

A variação de energia livre para a reação de dissociação da ligação S–H foi calculada para o tiofenol, como também para o *orto*, *meta* e *para* bromotiofenol (Tabela 2), com valores coerentes quanto a não espontaneidade da reação de dissociação do hidrogênio do grupo tiol. O fator entrópico e a temperatura que fazem parte da definição da energia livre de Gibbs, associados também a variação de entalpia não foi capaz de alterar a discussão do comportamento da estabilidade do sistema citado levando em consideração apenas a variação de entalpia. A variação de energia livre para o *p*-bromotiofenol calculada indica que o efeito do bromo na posição *para*, de fato, é o mais acentuado em comparação aos efeitos verificados para o *orto* e *meta* bromotiofenóis, como já discutido por conta do efeito na variação de entalpia.

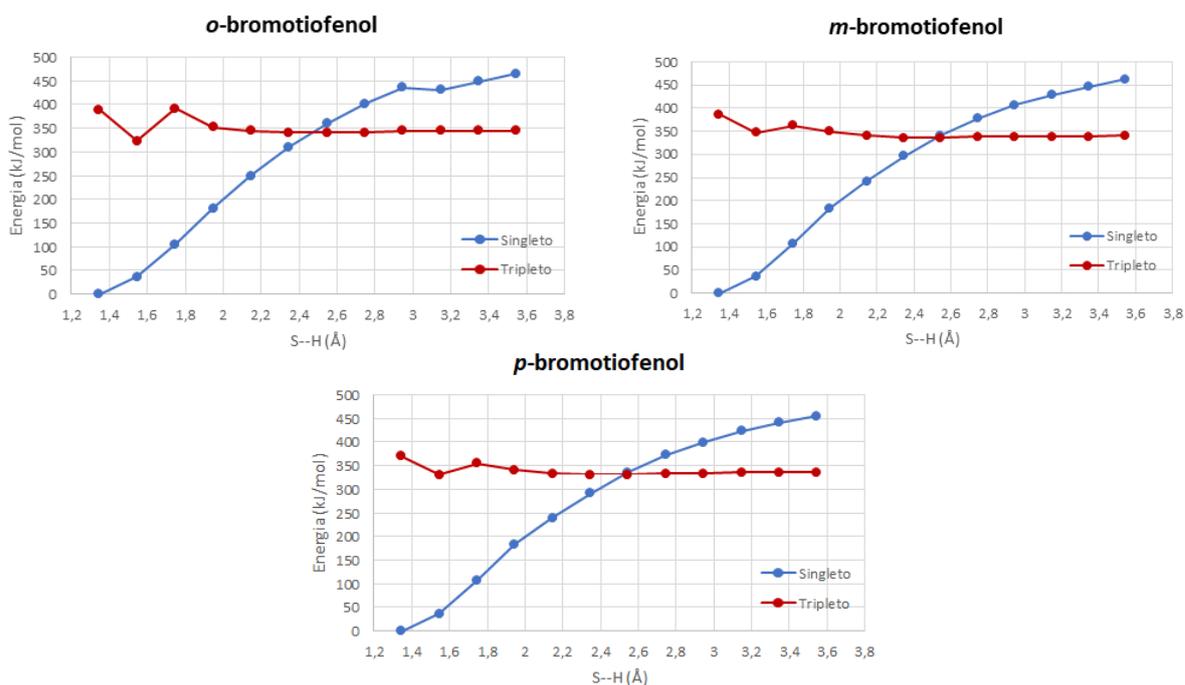
Outro aspecto a se considerar no estudo da reação de dissociação do hidrogênio na ligação S–H é o estudo das curvas de energia potencial dessa dissociação, a partir do bromotiofenol no estado fundamental singleto, sobrepondo

esse resultado com a curva de energia potencial dessa reação de dissociação calculada a partir do estado tripleto do bromotiofenol.

O cálculo das curvas de energia potencial é realizado a partir da estrutura otimizada dos monômeros nos estados singleto e tripleto. O cálculo foi realizado com a variação do comprimento de ligação S–H, iniciando com o comprimento de ligação de 1,34703, 1,34573 e 1,34574 Å para o *orto*, *meta* e *para* bromotiofenol, respectivamente, cuja variação proposta no sentido de afastamento do hidrogênio do átomo do enxofre foi de 0,2 Å a cada energia potencial calculada, até um valor próximo a 3,5 Å, nível de cálculo b3lyp/6-311++g(d,3p) (Figura 3).

O conjunto desses pontos produz curvas de energia potencial da dissociação do hidrogênio da ligação S–H no estado fundamental singleto. O mesmo procedimento foi realizado para o cálculo das curvas de energia potencial de dissociação do hidrogênio da molécula do bromotiofenol no estado tripleto. O objetivo da superposição das curvas de energia potencial, dos estados singleto e tripleto, apresentadas na figura 3 é verificar se o cruzamento entre os estados de multiplicidades diferentes ocorre no caminho da reação de dissociação da ligação S–H, isto é, do singleto para o tripleto, cujo termo usado para esse fenômeno é chamado de cruzamento intersistema.

Figura 3 – Curvas de energia potencial calculadas para as espécies químicas *orto*, *meta* e *para* bromotiofenol no nível de cálculo B3LYP/6-311++g(d,3p).



Fonte: Própria (2021).

A dinâmica da fotodissociação do tiofenol e dos tiofenóis substituídos vem sendo objeto de estudo de vários grupos de pesquisa no mundo. A cisão homolítica da ligação S–H é obtida a partir da energia de um fóton na região do ultravioleta, com valores menores que 250 nm (LIM, J. S. *et al.*, 2019). Na figura 3 a diferença entre as energias potenciais dos estados fundamentais singlete e tripleto são 388,574, 385,9485 e 370,1955 kJ/mol, respectivamente para o *orto*, *meta* e *para* bromotiofenol.

Os valores correspondentes às essas energias em comprimento de onda para o fóton capaz de provocar a cisão homolítica da ligação S–H são 307,964, 310,006 e 323,25 nm, valores na região do U.V. Esses valores calculados se aproximam dos valores usados experimentalmente para a fotodissociação de tiofenóis substituídos (LIM, J. S. *et al.*, 2019). O estudo teórico da fotodissociação é realizado com cálculos de estrutura eletrônica de estados excitados.

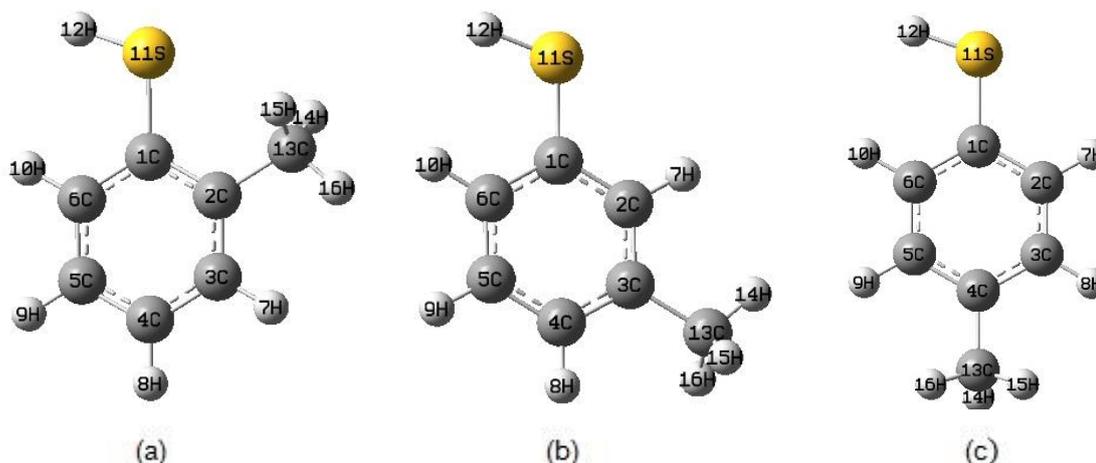
Nesse trabalho foram realizados cálculos no estado fundamental de tiofenóis substituídos, porém, o resultado das energias de excitação vertical, mesmo sendo realizado sem considerar as interações de configurações que são calculadas em metodologia de estados excitados, apresentou um valor na região do ultravioleta, sinalizando que a metodologia utilizada nesse trabalho no cálculo das curvas de energia potencial, pode ser considerado uma aproximação plausível.

A teoria do funcional de densidade no nível de cálculo B3LYP/6-311++g(d,3p) foi capaz de descrever o cruzamento intersistema no caminho de reação da dissociação da ligação S–H, justificando que a reação em estudo é proibida por spin, cujo rompimento da ligação química é a partir de uma cisão homolítica. O bromo na posição *para* apresentou a maior desestabilização da ligação S–H, quando comparado com o bromo nas posições *orto* e *meta*.

5.2 Metiltiofenol

O substituinte –CH₃ é caracterizado como um grupo doador de elétrons. Assim como o bromo, o metil poderá desestabilizar a ligação S–H do tiofenol. As estruturas moleculares otimizadas do *o*-metiltiofenol, *m*-metiltiofenol e *p*-metiltiofenol com a numeração como foi utilizada nos cálculos é apresentada na figura 4.

Figura 4 – Estrutura molecular do metiltiofenol com o metil nas posições *orto* (a), *meta* (b) e *para* (c).



Fonte: Própria (2021).

A tabela 3 apresenta alguns parâmetros geométricos calculados para os monômeros, *o*-metiltiofenol, *m*-metiltiofenol e *p*-metiltiofenol. O funcional híbrido utilizado foi o B3LYP, com função de base 6-311++g(2d,2p). Verificou-se a partir dos resultados calculados que não houve mudanças consideráveis, assim como a geometria da molécula do metiltiofenol nas posições *orto*, *meta* e *para* foram calculadas como planar. Acredita-se que tenha algum efeito do substituinte com relação à dissociação do hidrogênio da ligação S–H. O substituinte metil não teve influência na planaridade da molécula. Na posição *orto* apresentou uma diferença no comprimento de ligação S–H de 0,00510 Å em comparação com a molécula do tiofenol sem o substituinte. Na posição *meta* a diferença foi de 0,00516 Å e na posição *para* de 0,00517 Å. Essa diferença mostra que o substituinte metil nas posições *orto*, *meta* e *para*, pode sinalizar o enfraquecimento da ligação S–H.

Tabela 3 – Parâmetros geométricos do metiltiofenol.

	C(1)-S (Å)	S-H (Å)	Ângulo (°) $\angle_{C(1)-C(2)-C(3)}$	Dihedral (°) $\angle_{H-S-C(1)-C(2)}$
Tiofenol	1,78718	1,34577	120,07335	179,98702
<i>o</i>-metiltiofenol	1,78792	1,34067	118,01813	179,92815
<i>m</i>-metiltiofenol	1,78460	1,34061	121,14632	179,25646
<i>p</i>-metiltiofenol	1,78501	1,34060	120,18752	179,18659

Fonte: Própria (2021).

A posição do substituinte não apresentou variação na estrutura de menor energia dos três monômeros em questão. Quanto ao ângulo de ligação entre os carbonos do anel aromático, que no tiofenol foi calculado como 120°, para o mesmo nível de cálculo, o ângulo de ligação variou em 2° a menos no *orto* metiltiofenol, e em 1° a mais no *meta* metiltiofenol. Enquanto o *para* metiltiofenol, essa variação foi de mais 0,1° em média.

Na tabela 4, temos os valores termodinâmicos calculados para a reação de dissociação do hidrogênio da ligação S–H para o tiofenol e para o metiltiofenol nas posições *orto*, *meta* e *para*. Os valores calculados para a reação de dissociação da ligação S–H apontam que há mudança termoquímica no sistema. Na comparação do valor da variação de entalpia, o grupo metil nas posições *orto* e *meta* do tiofenol, apresentam uma diminuição de 0,9 e 0,7 kJ/mol, respectivamente, uma diferença muito pequena, o que determina a estabilidade do sistema quando o metil está nas posições *orto* e *meta*. Enquanto que, na posição *para*, apresenta uma diferença significativa de 43,1 kJ/mol menor que o valor calculado para o tiofenol.

Em comparação do valor do momento dipolar do metiltiofenol substituído com o tiofenol sem substituinte, não houve diferença significativa. O valor da intensidade do vetor momento dipolar resultante do tiofenol é 1,0885 debye. Para o metiltiofenol na posição *orto* o momento dipolar foi de 0,6587 debye, na posição *meta* foi de 1,1234 debye e na posição *para* foi de 1,4636 debye, valores próximos ao monômero sem o substituinte.

Tabela 4 – Valores calculados da entalpia, da energia livre de Gibbs da reação de dissociação da ligação S–H e intensidade do vetor momento dipolar resultante das espécies química *orto*, *meta* e *para* metiltiofenol. Todos os valores foram calculados no nível b3lyp/6-311++g(2d,2p).

	ΔH_r° (kJ/mol)	ΔG_r° (kJ/mol)	μ (debye)
Tiofenol	358,1 (349,4) ^a	326,2	1,0885
<i>o</i>-metiltiofenol	357,2	323,9	0,6587
<i>m</i>-metiltiofenol	358,8 (330,1) ^b	327,3	1,1234
<i>p</i>-metiltiofenol	315,0 (292,0) ^a	283,4	1,4636

Fonte: Própria (2021).

^aSANTOS, R. M. B. *et al.* S-H Bond Dissociation Enthalpies in Thiophenols: A Time-Resolved Photoacoustic Calorimetry and Quantum Chemistry Study. *J. Phys. Chem.* Portugal, p. 9883-9889, 2002.

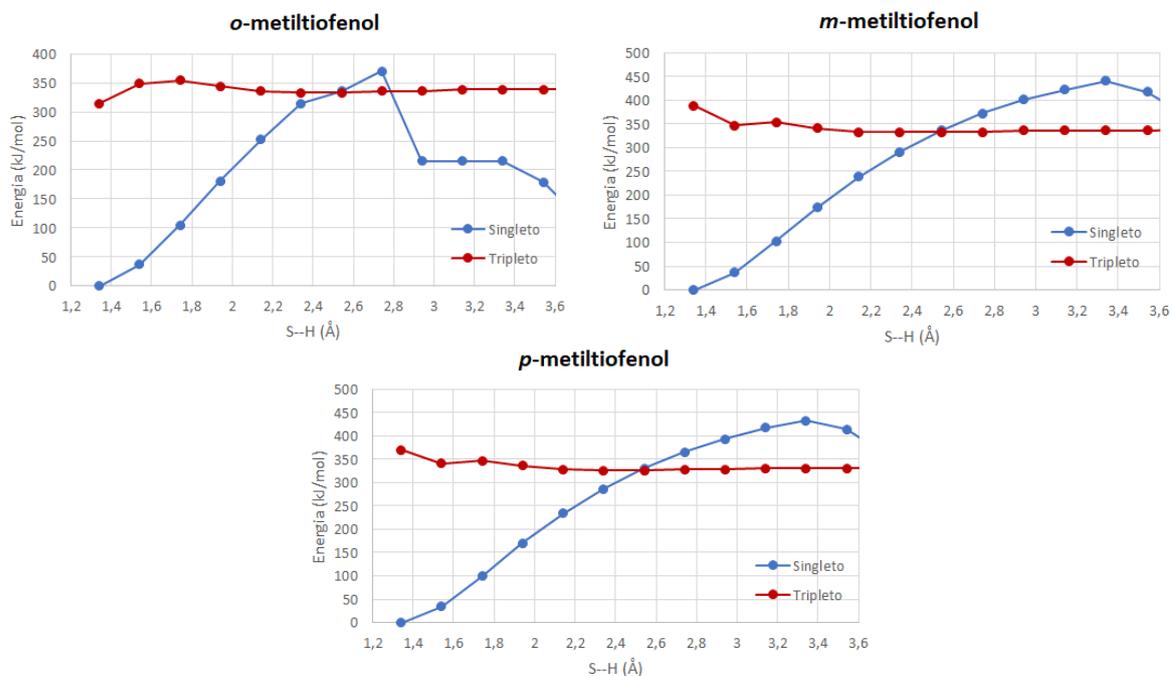
^bBORDWELL, F. G.; Zhang, X.-M.; Satish, A. V.; Cheng, J.-P. *J. Am. Chem. Soc.* 116, 6605, 1994.

Verifica-se que a variação de energia livre para o metiltiofenol na posição *meta*, assim como ocorreu com o bromotiofenol, não indicou nenhuma mudança quanto à discussão da estabilidade do sistema, usando como parâmetro, apenas a variação de entalpia. O valor calculado da variação de energia livre na reação de dissociação para o metiltiofenol na posição *para*, apresenta uma diferença de 42,8 kJ/mol em comparação ao valor da reação de dissociação para o tiofenol, indicando que o metil na posição *para* provoca uma desestabilização no sistema, favorecendo a retirada do hidrogênio do grupo S–H.

A reação de dissociação do hidrogênio é a partir de uma cisão homolítica, portanto é proibida por spin. Um método importante para o estudo da reação de dissociação da ligação S–H é por meio das curvas de energia potencial que são apresentadas a partir das geometrias otimizadas no estado fundamental singlete e tripleto, em que é feita a sobreposição das curvas para o tiofenol substituído nas posições *orto*, *meta* e *para*. O objetivo da superposição das curvas de energia potencial dos estados singlete e tripleto apresentado na figura 5 é verificar se o cruzamento entre estados de multiplicidades diferentes ocorre no caminho da reação de dissociação da ligação S–H, isto é, do singlete para o tripleto, cujo termo usado para esse fenômeno é chamado de cruzamento intersistema.

O cálculo para o metiltiofenol foi realizado com a variação do comprimento de ligação S–H, nas posições *orto*, *meta* e *para*, iniciando com o comprimento de ligação de 1,34067, 1,34061 e 1,3406 Å, nesta ordem, em que a variação proposta no sentido de afastamento do hidrogênio do átomo do enxofre foi de 0,2 Å a cada energia potencial calculada, até um valor próximo a 3,7 Å (Figura 5).

Figura 5 – Curvas de energia potencial calculadas para as espécies químicas *orto*, *meta* e *para* metiltiofenol no nível de cálculo B3LYP/6-311++g(2d,2p).



Fonte: Própria (2021).

A figura 5 apresenta as curvas de energia potencial da dissociação do hidrogênio nos estados singlete e tripleto do *orto*, *meta* e *para* metiltiofenol no mesmo nível de cálculo. A cisão homolítica da ligação S–H é obtida com valores menores que 250 nm (LIM, J. S. *et al.*, 2019).

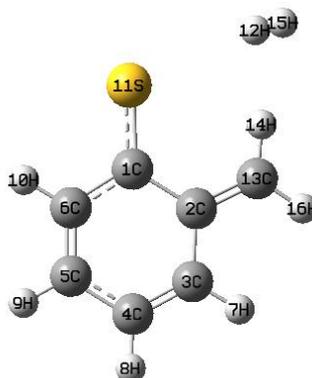
A diferença entre as energias potenciais dos estados fundamentais singlete e tripleto são 315,06, 388,574 e 370,195 kJ/mol, respectivamente para o *orto*, *meta* e *para* metiltiofenol. Os valores do comprimento de onda que seriam suficientes para promover a cisão homolítica da ligação S–H foram calculados em 380, 308 e 323 nm. Como nos resultados aqui apresentados foi verificado que houve cruzamento intersistema e um recruzamento no *orto* metiltiofenol, não será discutido o comprimento de onda de 380 nm.

Os valores de comprimento de onda calculados para o *meta* e *para* metiltiofenol aproximam-se dos valores que foram utilizados experimentalmente para a fotodissociação de tiofenóis substituídos (LIM, J. S. *et al.*, 2019), indicando que a metodologia usada neste trabalho é coerente com resultados publicados.

O cruzamento intersistema foi verificado no caminho da reação de dissociação da ligação S–H para o metiltiofenol nas posições *meta* e *para* utilizando o nível de cálculo B3LYP/6-311++g(2d,2p). Com isso, afirma que a reação é proibida

por spin, em que a ruptura da ligação ocorre a partir de uma cisão homolítica. No entanto, para o metiltiofenol na posição *orto*, houve cruzamento intersistema e um recruzamento. Com o grupo metil na posição *orto* do tiofenol, foi verificado que um átomo de hidrogênio do grupo $-CH_3$ também sai da molécula se ligando ao hidrogênio da dissociação da ligação S–H (Figura 6).

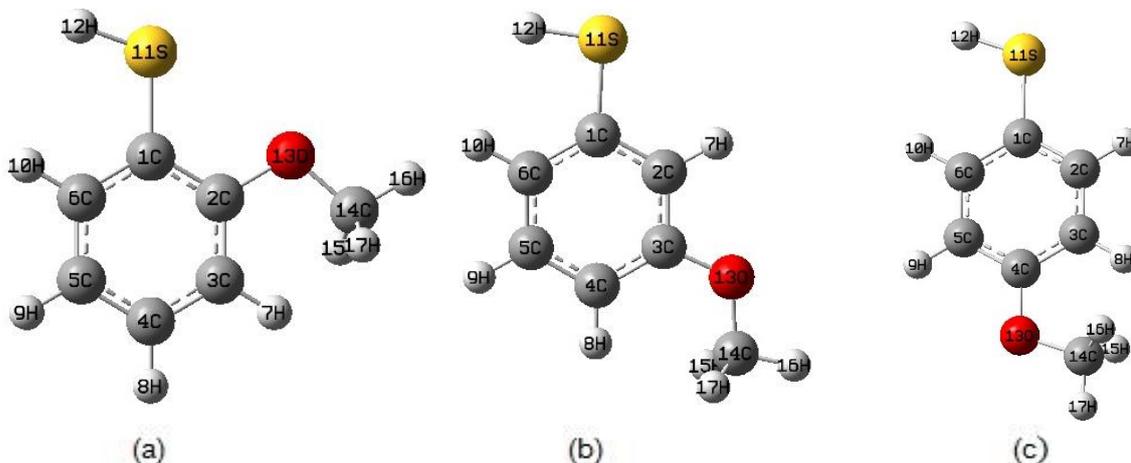
Figura 6 – Estrutura molecular da reação de dissociação da ligação S–H do metiltiofenol na posição *orto*.



5.3 Metoxitiofenol

O substituinte $-OCH_3$ também é caracterizado como um grupo doador de elétrons, podendo desestabilizar a ligação S–H do tiofenol. As estruturas moleculares otimizadas do *o*-metoxitiofenol, *m*-metoxitiofenol e *p*-metoxitiofenol com a numeração como foi utilizada nos cálculos é apresentada na figura 7.

Figura 7 – Estrutura molecular do metoxitiofenol com o metóxi nas posições *orto* (a), *meta* (b) e *para* (c).



Fonte: Própria (2021).

Assim como qualquer substituinte doador de elétrons é esperado que haja algum efeito do substituinte com relação a dissociação do hidrogênio da ligação S–H. A tabela 5 apresenta alguns parâmetros geométricos calculados para os monômeros, *o*-metoxitiofenol, *m*-metoxitiofenol e *p*-metoxitiofenol. Com o grupo metóxi, não houve efeito, pois não teve variação no comprimento de ligação S–H, cujo tem o mesmo valor do tiofenol sem o substituinte. Da mesma maneira que não teve influência significativa na planaridade da molécula. O funcional híbrido utilizado foi o B3LYP, com função de base 6-311++g(d,3p). O metoxitiofenol na posição *orto*, *meta* e *para* apresentaram uma pequena diferença no comprimento da ligação S–H, respectivamente de, 0,00101 Å, 0,00026 Å e 0,00011 Å, em comparação com a molécula de tiofenol sem substituinte, sem interferir significativamente na ligação S–H.

Tabela 5 – Parâmetros geométricos do metoxitiofenol.

	C(1)-S (Å)	S-H (Å)	Ângulo (°) ∠ _{C(1)-C(2)-C(3)}	Dihedral (°) ∠ _{H-S-C(1)-C(2)}
Tiofenol	1,78718	1,34577	120,07335	179,98702
<i>o</i>-metoxitiofenol	1,78564	1,34678	120,03361	179,99296
<i>m</i>-metoxitiofenol	1,78730	1,34551	120,18352	179,84247
<i>p</i>-metoxitiofenol	1,79088	1,34566	120,98192	179,99476

Fonte: Própria (2021).

O tiofenol com o substituinte –OCH₃ em *orto*, *meta* e *para* apresenta uma geometria de menor energia quando o grupo S–H encontra-se na posição oposta com relação ao substituinte. O grupo metóxi não interferiu na estrutura de menor energia dos três monômeros em questão, assim como não houve diferença quanto ao ângulo de ligação entre os carbonos do anel aromático, em que todos apresentam o mesmo valor de 120°, da mesma forma que o tiofenol sem substituinte.

Na tabela 6, temos os valores termodinâmicos calculados para a reação de dissociação do hidrogênio do grupo S–H para o tiofenol e para o metoxitiofenol nas posições *orto*, *meta* e *para*. Os resultados encontrados indicam mudança termoquímica no sistema. O metóxi nas posições *orto* e *para* do tiofenol substituído, apontam uma diferença significativa de 39,7 e 52 kJ/mol, respectivamente. Enquanto que, para a posição *meta* o valor de variação de entalpia foi o mesmo do tiofenol, caracterizando a estabilidade do sistema quando o metóxi está nessa posição.

Quanto ao momento dipolar, nas posições *orto* e *para* não houve mudança relevante, já na posição *meta* o valor calculado foi o dobro em comparação com o tiofenol, indicando que o monômero fica mais polar quando o substituinte encontra-se nessa posição.

Temos também na tabela 6, os valores da energia livre de cada monômero para a reação de dissociação do hidrogênio do grupo S–H. Os cálculos nas posições *orto* e *para* indicam efeito mais intenso, apresentando uma diferença de 41,1 e 55,5 kJ/mol, respectivamente. Enquanto que na posição *meta* a diferença é de apenas 0,9 kJ/mol, não tendo influência significativa.

Tabela 6 – Valores calculados da entalpia, da energia livre de Gibbs da reação de dissociação da ligação S–H e intensidade do vetor momento dipolar resultante das espécies químicas *orto*, *meta* e *para* metoxitiofenol. Todos os valores foram calculados no nível b3lyp/6-311++g(d,3p).

	ΔH_r° (kJ/mol)	ΔG_r° (kJ/mol)	μ (debye)
Tiofenol	358,1 (349,4) ^a	326,2	1,0885
<i>o</i>-metoxitiofenol	318,4	285,1	1,6385
<i>m</i>-metoxitiofenol	358,1	327,1	2,3653
<i>p</i>-metoxitiofenol	306,1 (321,7) ^b	270,7	1,5522

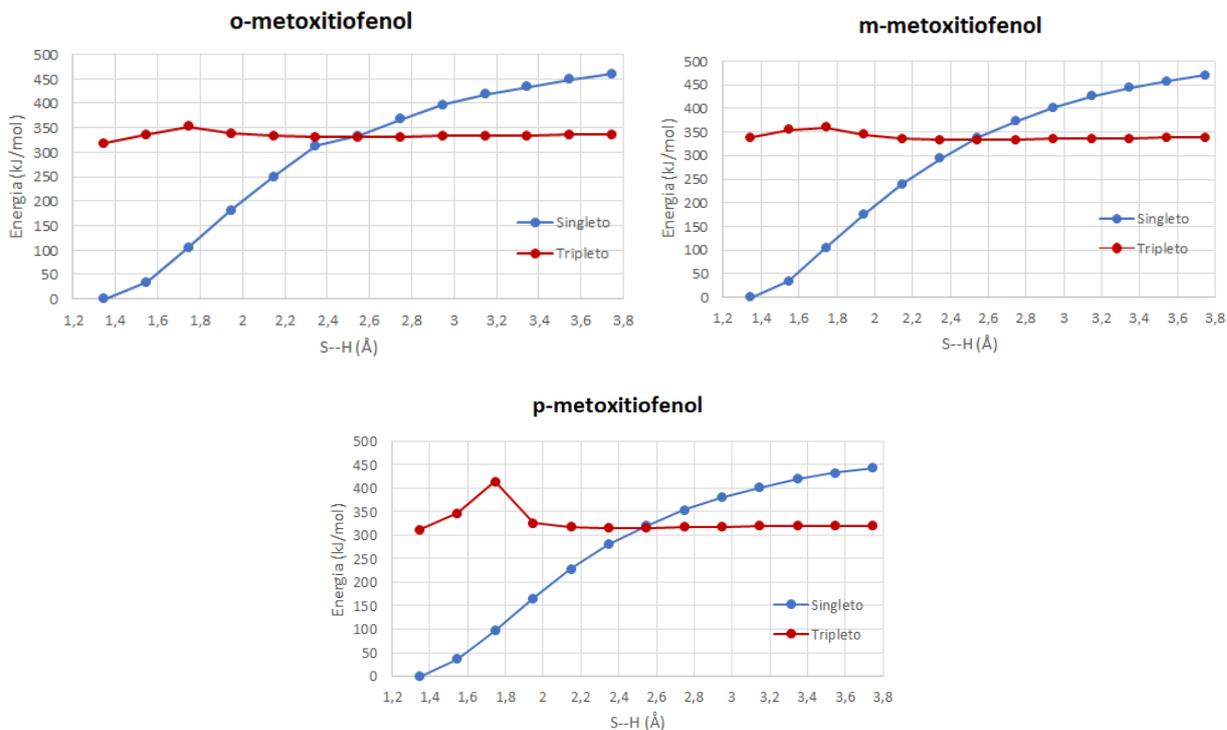
Fonte: Própria (2021).

^aSANTOS, R. M. B. *et al.* S-H Bond Dissociation Enthalpies in Thiophenols: A Time-Resolved Photoacoustic Calorimetry and Quantum Chemistry Study. *J. Phys. Chem.* Portugal, p. 9883-9889, 2002.

^bBORDWELL, F. G.; Zhang, X.-M.; Satish, A. V.; Cheng, J.-P. *J. Am. Chem. Soc.* 116, 6605, 1994.

Na figura 8 são apresentadas as curvas de energia potencial da dissociação da ligação S–H para o *orto*, *meta* e *para* metoxitiofenol calculadas no nível B3LYP/6-311++G(d,3p). Foram feitos cálculos para o metoxitiofenol com o funcional B3LYP, com as bases de Pople 6-311++G(d, 3p) e 6-311++G(2d,2p), para verificar se há alguma modificação com relação a função polarizada. Com isso, observou-se que não há diferença, os gráficos ficaram iguais, assim como a geometria da molécula.

Figura 8 – Curvas de energia potencial calculadas para as espécies químicas *orto*, *meta* e *para* metoxitiofenol no nível de cálculo B3LYP/6-311++g(d,3p).



Fonte: Própria (2021).

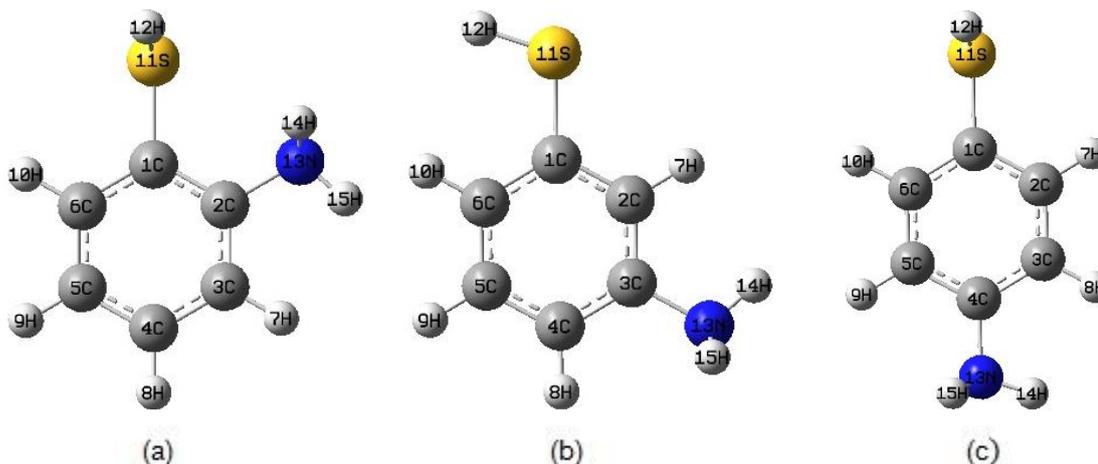
A cisão homolítica da ligação S–H é obtida com valores menores que 250 nm. A diferença entre as energia potenciais dos estados fundamentais singlete e tripleto são 317,685, 338,689 e 312,434 kJ/mol, respectivamente para o *orto*, *meta* e *para* metoxitiofenol. Os valores associados às energias em comprimento de onda que é suficiente para promover a cisão homolítica da ligação S–H para o metoxitiofenol são de 376, 353 e 383 nm.

O nível de cálculo utilizado foi capaz de descrever o cruzamento intersistema para o metoxitiofenol nas posições *orto*, *meta* e *para*. Comprovando que a reação em estudo é proibida por spin, em que a quebra da ligação química é a partir da cisão homolítica, tendo a formação dos radicais.

5.4 Aminotiofenol

O substituinte -NH_2 também é caracterizado como um grupo doador de elétrons, podendo desestabilizar a ligação S–H do tiofenol. As estruturas moleculares otimizadas do *o*-aminotiofenol, *m*-aminotiofenol e *p*-aminotiofenol com a numeração como foi utilizada nos cálculos é apresentada na figura 9.

Figura 9 – Estrutura molecular do aminotiofenol com o amino nas posições *orto* (a), *meta* (b) e *para* (c).



Fonte: Própria (2021).

A expectativa é de que haja algum efeito na reação de dissociação da ligação S–H do monômero com o substituinte amino, visto que, também é um doador de elétrons. Na tabela 7, temos alguns parâmetros geométricos calculados para os monômeros *o*-aminotiofenol, *m*-aminotiofenol e *p*-aminotiofenol. O funcional híbrido utilizado foi o B3LYP, com função de base 6-311++g(2d,2p). Observa-se que não houve variação significativa quanto ao comprimento de ligação S–H, já que tem o mesmo valor do tiofenol sem substituinte.

Em comparação com os valores calculados para o tiofenol, o aminotiofenol nas posições *orto* e *para* apresentaram uma pequena diferença no comprimento da ligação S–H, respectivamente de 0,00053 e 0,00087 Å. Na posição *meta* a diferença foi de 0,00542 Å, o que pode indicar o enfraquecimento da ligação S–H.

Tabela 7 – Parâmetros geométricos do aminotiofenol.

	C(1)-S (Å)	S-H (Å)	Ângulo (°) $\angle_{C(1)-C(2)-C(3)}$	Dihedral (°) $\angle_{H-S-C(1)-C(2)}$
Tiofenol	1,78718	1,34577	120,07335	179,98702
<i>o</i>-aminotiofenol	1,80090	1,34524	118,05669	99,84463
<i>m</i>-aminotiofenol	1,78464	1,34035	120,63282	179,36377
<i>p</i>-aminotiofenol	1,79787	1,34490	120,82922	91,36074

Fonte: Própria (2021).

O tiofenol com o substituinte –NH₂ em *orto* e *para* apresentam uma variação no ângulo dihedral, em que o grupo S–H fica fora do plano do anel aromático. Já na posição *meta* o grupo S–H encontra-se na posição *trans* com relação ao substituinte,

não apresentando efeito significativo na planaridade da molécula. Com relação ao ângulo de ligação entre os carbonos do anel aromático, apenas o *o*-aminotiofenol apresentou uma diminuição de 2°, quando comparado com o tiofenol. Enquanto que o *m*-aminotiofenol e *p*-aminotiofenol, apresentaram o mesmo valor de 120°.

Na tabela 8, temos os valores termodinâmicos calculados para o tiofenol e para o aminotiofenol nas posições *orto*, *meta* e *para*. O amino nas posições *orto* e *para* apontam uma diferença significativa de 50,1 e 48,3 kJ/mol, nesta ordem. Enquanto que, para a posição *meta* a diferença foi de apenas 1,9 kJ/mol, o que mostra uma estabilidade do sistema quando o amino está nessa posição.

Quanto ao momento dipolar, nas posições *orto* e *meta* não houve mudança relevante, já na posição *para* o valor calculado foi o triplo em comparação com o valor calculado para o tiofenol, o que indica que a molécula fica mais polar quando o amino se encontra nessa posição. Ainda na tabela 8, temos os valores correspondentes à energia livre de cada monômero. Os cálculos nas posições *orto* e *para* indicam efeito mais intenso, apresentando uma diferença de 49,7 e 47,3 kJ/mol, respectivamente. Enquanto que na posição *meta* a diferença é de apenas 1,9 kJ/mol, não tendo influência significativa.

Tabela 8 – Valores calculados da entalpia, da energia livre de Gibbs da reação de dissociação da ligação S–H e intensidade do vetor momento dipolar resultante das espécies químicas *orto*, *meta* e *para* aminotiofenol. Todos os valores foram calculados no nível B3LYP/6-311++g(2d,2p).

	ΔH_r° (kJ/mol)	ΔG_r° (kJ/mol)	μ (debye)
Tiofenol	358,1 (349,4) ^a	326,2	1,0885
<i>o</i>-aminotiofenol	308,0	276,5	1,9991
<i>m</i>-aminotiofenol	360,0	328,1	1,8075
<i>p</i>-aminotiofenol	309,8 (292,2) ^b	278,9	3,4840

Fonte: Própria (2021).

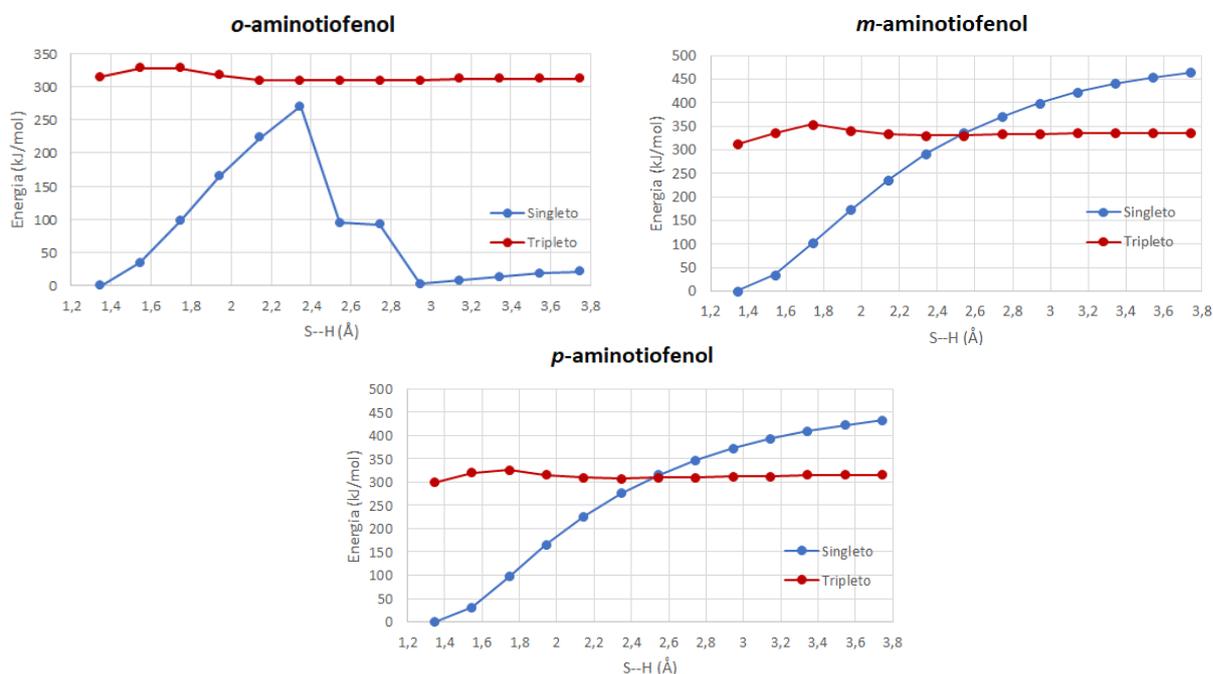
^aSANTOS, R. M. B. *et al.* S-H Bond Dissociation Enthalpies in Thiophenols: A Time-Resolved Photoacoustic Calorimetry and Quantum Chemistry Study. *J. Phys. Chem.* Portugal, p. 9883-9889, 2002.

^bBORDWELL, F. G.; Zhang, X.-M.; Satish, A. V.; Cheng, J.-P. *J. Am. Chem. Soc.* 116, 6605, 1994.

Na figura 9 dispomos das curvas de energia potencial da dissociação da ligação S–H para o aminotiofenol nas posições *orto*, *meta* e *para*, calculadas no mesmo nível. A cisão homolítica da ligação S–H é obtida com valores menores que 250 nm. A diferença entre as energia potenciais dos estados fundamentais singleto e tripleto são 315,06, 312,434 e 299,307 kJ/mol, respectivamente para o *orto*, *meta* e *para* aminotiofenol. Os valores associados às energias em comprimento de onda

que é suficiente para promover a cisão homolítica da ligação S–H são de 380,051, 383,244 e 400,056 nm.

Figura 10 – Curvas de energia potencial calculadas para as espécies químicas *orto*, *meta* e *para* aminotiofenol no nível de cálculo B3LYP/6-311++g(2d,2p).



Fonte: Própria (2021).

O cruzamento intersistema foi verificado no caminho da reação de dissociação da ligação S–H para o aminotiofenol nas posições *meta* e *para* utilizando o nível de cálculo B3LYP/6-311++g(2d,2p). Com isso, afirma que a reação é proibida por spin. No entanto, para o aminotiofenol na posição *orto*, não foi verificado cruzamento intersistema, uma vez que, não houve a dissociação da ligação S–H. Com o grupo amino na posição *orto* do tiofenol, foi verificado que o átomo de hidrogênio da ligação S–H, se liga ao grupo amino e posteriormente, volta para o enxofre.

5.5 Efeito do substituinte nos tiofenóis em fase gasosa

Os substituintes na posição *orto* nos tiofenóis substituídos podem apresentar efeito estérico com o grupo S–H por conta da aproximação do enxofre com o heteroátomo do substituinte. No caso dos substituintes bromo e metil esse efeito foi menos acentuado quando comparados com os efeitos dos substituintes metóxi e

amino. Na tabela 9 são apresentados os valores das entalpias de dissociação do hidrogênio do grupo S–H dos *orto* tiofenóis substituídos, como também do tiofenol. O *o*-bromotiofenol e o *o*-metiltiofenol apresentaram entalpias muito próximas ao valor calculado para o tiofenol. A diferença foi de -6.9 kJ.mol^{-1} para o bromotiofenol e $-0,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para o metiltiofenol com relação ao tiofenol. Esses resultados indicam que o efeito estérico nos dois casos citados não foi capaz de alterar o valor desse parâmetro termodinâmico. O *o*-metoxitiofenol e o *o*-aminotiofenol apresentaram um efeito estérico pela presença do oxigênio no metóxi e pelo nitrogênio no grupo amino, ambas espécies químicas que possuem par de elétrons isolados, favorecendo a ligação de hidrogênio entre esses átomos e o hidrogênio do grupo S–H. As diferenças entre as entalpias de dissociação do hidrogênio dos *o*-metoxitiofenol e *o*-metiltiofenol em comparação ao tiofenol foi de $-39,7$ e $-50,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$, respectivamente (Tabela 9).

Tabela 9 – Valores calculados da variação de entalpia, variação de energia livre de Gibbs e intensidade do vetor momento dipolar resultante da reação de dissociação da ligação S–H das espécies químicas tiofenol, bromotiofenol, metiltiofenol, metoxitiofenol e aminotiofenol na posição *orto*.

	ΔH_r° (kJ/mol)	ΔG_r° (kJ/mol)	μ (debye)
Tiofenol	358,1 (349,4) ^a	326,2	1,0885
<i>o</i>-bromotiofenol	351,2	317,7	2,4348
<i>o</i>-metiltiofenol	357,2	323,9	0,6587
<i>o</i>-metoxitiofenol	318,4	285,1	1,6385
<i>o</i>-aminotiofenol	308,0	276,5	1,9991

Fonte: Própria (2021).

^aSANTOS, R. M. B. *et al.* S-H Bond Dissociation Enthalpies in Thiophenols: A Time-Resolved Photoacoustic Calorimetry and Quantum Chemistry Study. *J. Phys. Chem.* Portugal, p. 9883-9889, 2002.

As variações de energia livre de Gibbs seguiram o mesmo comportamento das variações de entalpias, indicando que o componente entrópico com a temperatura ($T.\Delta S$) não influenciou no resultado desse parâmetro termodinâmico.

A tabela 10 apresenta os valores das variações de entalpia da dissociação do hidrogênio da ligação S–H do tiofenol e dos *meta* tiofenóis substituídos. Os substituintes na posição *meta* conferem uma estabilidade ao tiofenol verificado com os substituintes estudado nesse trabalho, em que todos são classificados como doadores de elétrons. Praticamente não houve alteração nos parâmetros

termodinâmicos calculados dos *meta* tiofenóis substituídos quando comparados com o tiofenol, confirmando estudos apresentados por Chandra e colaboradores (2003).

Tabela 10 – Valores calculados da variação de entalpia, variação de energia livre de Gibbs e intensidade do vetor momento dipolar resultante da reação de dissociação da ligação S–H das espécies químicas tiofenol, bromotiofenol, metiltiofenol, metoxitiofenol e aminotiofenol na posição *meta*.

	ΔH_r° (kJ/mol)	ΔG_r° (kJ/mol)	μ (debye)
Tiofenol	358,1 (349,4) ^a	326,2	1,0885
<i>m</i>-bromotiofenol	358,4	326,7	2,2895
<i>m</i>-metiltiofenol	358,8 (330,1) ^b	327,3	1,1234
<i>m</i>-metoxitiofenol	358,1	327,1	2,3653
<i>m</i>-aminotiofenol	360,0	328,1	1,8075

Fonte: Própria (2021).

^aSANTOS, R. M. B. *et al.* S-H Bond Dissociation Enthalpies in Thiophenols: A Time-Resolved Photoacoustic Calorimetry and Quantum Chemistry Study. *J. Phys. Chem.* Portugal, p. 9883-9889, 2002.

^bBORDWELL, F. G.; Zhang, X.-M.; Satish, A. V.; Cheng, J.-P. *J. Am. Chem. Soc.* 116, 6605, 1994.

Os substituintes localizados na posição *para* do tiofenol provoca uma diminuição na energia de dissociação da ligação S–H, favorecendo a retirada do hidrogênio do enxofre (Tabela 11). Essa diminuição de entalpia foi em média 46,2 kJ.mol⁻¹ menor que o valor calculado para o tiofenol. Chandra e colaboradores (2003) afirmaram que a ligação S–H é muito mais fraca quando se tem grupos doadores de elétrons como substituintes e que esse efeito é ainda maior quando localizados na posição *para*. Substituintes doadores de elétrons, como o Br, OCH₃, CH₃ e NH₂ estabilizam o sistema quando localizados na posição *meta*, resultado também verificado neste trabalho. Substituintes retiradores de elétrons, como o CN e NO₂ estabilizam o sistema quando estão na posição *para* (CHANDRA, 2003).

Os substituintes –OCH₃ e –NH₂ estão escritos em ordem crescente quanto ao poder doador de elétrons (CHANDRA, 2003), resultado este, confirmado também nesse trabalho. Os resultados apresentados neste trabalho estão coerentes com os resultados da literatura, indicando que o grupo amino causa o maior efeito do substituinte quando comparados aos demais. O grupo amino interfere na geometria da molécula, retirando o grupo S–H do plano, nos casos do *orto* e *para* tiofenol. O grupo amino na posição *para* causa a maior diminuição na variação da entalpia de dissociação do hidrogênio do grupo S–H quando comparado aos substituintes

bromo, metóxi e metil, isto é, a retirada do hidrogênio do grupo é facilitada com a presença do grupo amino na posição *para*.

Tabela 11 – Valores calculados da variação de entalpia, variação de energia livre de Gibbs e intensidade do vetor momento dipolar resultante da reação de dissociação da ligação S–H das espécies químicas tiofenol, bromotiofenol, metiltiofenol, metoxitiofenol e aminotiofenol na posição *para*.

	ΔH_r° (kJ/mol)	ΔG_r° (kJ/mol)	μ (debye)
Tiofenol	358,1 (349,4) ^a	326,2	1,0885
<i>p</i>-bromotiofenol	316,8	285,2	1,3552
<i>p</i>-metiltiofenol	315,0 (292,0) ^a	283,4	1,4636
<i>p</i>-metoxitiofenol	306,1 (321,7) ^b	270,7	1,5522
<i>p</i>-aminotiofenol	309,8 (292,2) ^b	278,9	3,4840

Fonte: Própria (2021).

^aSANTOS, R. M. B. *et al.* S-H Bond Dissociation Enthalpies in Thiophenols: A Time-Resolved Photoacoustic Calorimetry and Quantum Chemistry Study. *J. Phys. Chem.* Portugal, p. 9883-9889, 2002.

^bBORDWELL, F. G.; Zhang, X.-M.; Satish, A. V.; Cheng, J.-P. *J. Am. Chem. Soc.* 116, 6605, 1994.

A obtenção da entalpia de ligação da dissociação S–H é uma tarefa que apresenta dificuldades experimentais por conta da instabilidade do tiofenol radicalar, entre outros detalhes inerentes a esse tipo de reação (SANTOS 2002). A consolidação de um procedimento teórico para o cálculo dessa propriedade torna-se mais importante pelo motivo citado. É através da comparação dos resultados teóricos com os experimentais que confiabilidade da metodologia teórica é adquirida. A entalpia de ligação da dissociação S–H calculada do tiofenol e de tiofenóis substituídos neste trabalho quando comparados com valores experimentais, apresentaram resultados satisfatórios, como podem ser verificado nas tabelas 10 e 11 (valores experimentais em parênteses). As diferenças entre o calculado e o experimental foram 8,7 kJ/mol para o tiofenol, 23 kJ/mol para o *p*-metiltiofenol, - 15,6 kJ/mol para o *p*-metóxitiofenol, 17,6 kJ/mol para o *p*-aminotiofenol e 28,7 kJ/mol para o *m*-metiltiofenol. Considerando que os resultados experimentais contem erros inerentes a metodologia usada, as diferenças apresentadas entre os valores calculados e experimentais podem ser considerados confiáveis.

Ao comparar os resultados dos quatro substituintes estudados nesse trabalho, verificou-se que os substituintes bromo e metil apresentaram menor efeito quando comparados ao metóxi e amino na posição *orto*, na posição *meta* o efeito é desprezível e na posição *para* todos os substituintes apresentam efeito na energia

de dissociação da ligação S-H. O efeito doador de elétron do bromo é o menor quando comparado ao metil, metóxi e o grupo amino. O grupo amino foi o que apresentou o maior efeito do substituinte, em comparação aos demais substituintes estudados.

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi estudada a reação de dissociação da Ligação S–H em tiofenóis substituídos em fase gasosa, com relação ao efeito do substituinte, com o uso da Teoria do Funcional de Densidade.

A Teoria do Funcional de Densidade apresentou resultados satisfatórios quando comparados com os valores experimentais. Observou-se que para os substituintes bromo, metil e metóxi não houve variação na geometria da molécula, cujo o grupo S–H se manteve no plano do anel. No entanto, para o amino, na posição *orto* e *para*, o grupo S–H fica fora do plano do anel aromático, indicando uma variação no ângulo dihedral.

Foi verificado o cruzamento intersistema para o bromotiofenol e metoxitiofenol nas posições *orto*, *meta* e *para*, porém, no caso do metiltiofenol houve cruzamento e recruzamento, no aminotiofenol, na posição *orto* não foi verificado o cruzamento entre os estados singleto e tripleto.

Com relação ao estudo termodinâmico dos tiofenóis substituídos, foi possível observar que os grupos bromo e metil na posição *orto* apresentaram efeito estérico menos acentuado que os grupos metóxi e amino, que pode ser devido à presença de pares de elétrons isolados no átomo de oxigênio do metóxi e no átomo de nitrogênio do amino. Na posição *meta* é conferida a estabilidade dos tiofenóis e na posição *para* ocorre a diminuição da energia de dissociação, o que favorece a reação de dissociação da ligação S–H, demonstrada pelos valores de entalpia de ligação calculados para todos os monômeros *para* bem menores quando comparados ao tiofenol.

Dentre todos os substituintes, o efeito doador de elétrons do bromo é o menor comparado aos demais substituintes. Enquanto que o amino na posição *para* é o que provoca uma maior diminuição na variação de entalpia de dissociação do hidrogênio do grupo S–H quando comparado aos demais, facilitando na dissociação.

REFERÊNCIAS

- ALCÁCER, L. **Introdução à química quântica computacional**. Lisboa Portugal: IST Press, 01/2007. 301 p. ISBN 972-8469-55-1.
- ARAGÓ, J. *et al.* Ab Initio Modeling of Donor–Acceptor Interactions and Charge-Transfer Excitations in Molecular Complexes: The Case of Terthiophene–Tetracyanoquinodimethane. ***Journal of Chemical Theory and Computation***, 7, 2068–2077, 2011.
- ATKINS, P.W.; JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 5 ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.
- BECKE, A. D. **Density-functional thermochemistry**. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98(7), 1993.
- BORDWELL, F. G.; Zhang, X.-M.; Satish, A. V.; Cheng, J.-P. ***J. Am. Chem. Soc.*** 116, 6605, 1994.
- CHAI, J.; HEAD-GORDON, M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections. ***Physical Chemistry Chemical Physics***, [s. l.], p. 6615–6620, 29 set. 2008.
- CHANDRA, A. K.; NAM, P. C; NGUYEN, M. T. The S-H Bond Dissociation Enthalpies and Acidities of Para and Meta Substituted Thiophenols: A Quantum Chemical Study, ***J. Phys. Chem.***, 2003.
- CRAMER, C. J., **Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models**, 2 ed., John Wiley & Sons, New York, 2004.
- DIRAC, P. A. M. **Quantum Mechanics of Many-Electron Systems**. Proc. Roy. Soc. London A, v. 123, p. 714-733, 1929.
- DUARTE, H. A. **ÍNDICES DE REATIVIDADE QUÍMICA A PARTIR DA TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE: FORMALISMO E PERSPECTIVAS**. *Química Nova*, Belo Horizonte - MG, v. 24, n. 4, p. 501-508, 2000.
- EISBERG, R.; RESNICK, R. **Quantum physics of atoms, molecules, solids, nuclei, and particles**. 2 ed. Estados Unidos: John Wiley & Sons, 1923, p. 176-183.
- ESPINOZA, R. J. **Historia de la Química enfocada en el Átomo y el Enlace**. Mérida: Smart Service C. A., p.44, 2004.
- FEITOSA, E. M.; BARBOSA, F. G.; FORTE, C. M. **Química Geral I**. 3 ed. Fortaleza – Ceará: Editora da Universidade Estadual do Ceará – EdUECE, 2016.
- FILGUEIRAS, C. A. L. GILBERT LEWIS E O CENTENÁRIO DA TEORIA DE LIGAÇÃO POR PAR DE ELÉTRONS. ***Química Nova***, Belo Horizonte - MG, v. 39, p. 1262-1268, 29 set. 2016.

FRISCH, M. J. *et al.* Self-consistent molecular orbital methods 25. Supplementary functions for Gaussian basis sets. ***The Journal of Chemical Physics***, 80(7), 3265–3269 (1984).

FU, Y. *et al.* Substituent effects on the S–H bond dissociation energies of thiophenols. Electronic supplementary information (ESI) available: detailed results of the bond lengths, charge and spin distributions, and vibration frequencies. ***Journal of the Chemical Society***, Perkin Transactions 2, (7), 1223–1230, 2002.

GILLESPIE, R. J.; ROBINSON, E. A. Gilbert N. Lewis and the Chemical Bond: The Electron Pair and the Octet Rule from 1916 to the Present Day. ***Journal of Computational Chemistry***, Canadá, v. 28, n. 1, p. 87-97, 2007.

HARRIS, M. L. Chemical reductionism revisited: Lewis, Pauling and the physico-chemical nature of the chemical bond. ***Studies in History and Philosophy of Science***, Canadá, v. 39, p. 78-90, 2008.

HARTREE, D. R. ***Proc. Chambridge Philos. Soc.***, 24:89, 1928.

HARVEY, D. ***Modern analytical chemistry***. Boston, McGraw-Hill, 2000.

HERRERA, J. *et al.* CONSTRUÇÃO DE CAMPO DE FORÇA EMPÍRICO PARA ESTUDO DE COMPLEXOS DE Fe(III) COM INTERESSE BIOINORGÂNICO. ***Química Nova***, Rio de Janeiro, v. 29, n. 2, p. 269-276, 2006.

JENSEN, F. ***Introduction to Computational Chemistry***. John Wiley & Sons, 2007.

LEVINE, I. N. ***Physical chemistry***, 6 ed., 2009.

LEWARS, E. ***Computational Chemistry - Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics***. New York : Kluwer, 2004.

LEWARS, E. ***Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics***. 2 ed. Springer, New York, 2011.

LIM, J. S. *et al.* Photodissociation Dynamics of Ortho-Substituted Thiophenols at 243 nm. ***The Journal of Physical Chemistry***, p. 2634-2639, 2019.

MORGON, N.; CUSTÓDIO, R. TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE. ***Química Nova***, 18(1):44, 1995.

NAM, P. *et al.* Protonation and methylation of thiophenol, thioanisole and their halogenated derivatives: mass spectrometric and computational study. ***International Journal of Mass Spectrometry***, Belgium, p. 151-165, 2003.

PAPAJAK, E. *et al.* Perspectives on Basis Sets Beautiful: Seasonal Plantings of Diffuse Basis Functions. ***Journal of Chemical Theory and Computation***, 7(10), 3027–3034. 2011.

PARENTE, F.A.G.; SANTOS, A.C.F.; TORT, A.C. Os 100 anos do átomo de Bohr. **Rev. Bras. Ensino Fís.**, Rio de Janeiro, v. 35, ed. 4, 5 dez. 2013.

PEREIRA, C. F. C. *et al.* Contextualização Histórico-Filosófica de Orbitais Atômicos e Moleculares. **História da Ciência e Ensino: construindo interfaces**, Rio de Janeiro, v. 16, p. 18-35, 30 jul. 2017.

PEREZ, S. **Mecânica Quântica: Um curso para professores da Educação Básica**. 1. ed. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2016.

RAPPOPORT, Z., **The Chemistry of Phenols**, 2 ed.; PATAI'S Chemistry of Functional Groups; *John Wiley & Sons Ltd.: Chichester, U.K.*, 2003.

RIMARCĀK, J. *et al.* On the enthalpies of homolytic and heterolytic S–H bond cleavage in para and meta substituted thiophenols. **Computational and Theoretical Chemistry**, Slovakia, v. 967, p. 273-283, 2011.

RINKE, P. **Electronic Structure Theory**. Fritz Haber Institute – Max Planck Society. Berlin, 2014.

ROOTHAAN, C. C.; **Rev. Mod. Phys.**, 1951, 23, 69-89.

SAKURAI, J. J.; NAPOLITANO, J. **Modern quantum mechanics**. 2 ed. Addison-Wesley, p. 40-100, 2011.

SANTOS, R. M. B. *et al.* S-H Bond Dissociation Enthalpies in Thiophenols: A Time-Resolved Photoacoustic Calorimetry and Quantum Chemistry Study. **J. Phys. Chem.** Portugal, p. 9883-9889, 2002.

SILVA, Vinícius. **O princípio de incerteza de Werner Heisenberg e suas interpretações ontológica, epistemológica, tecnológica e estatística**. In: Scientiarum História VII – É este lado o outro lado, 2014, Rio de Janeiro: UFRJ-HCTE, 2014. v. 1. p. 485-502.

SILVA, Valter. *et al.* Aproximações da Mecânica Quântica no Estudo de Propriedades Moleculares. **Revista Processos Químicos**, 3(6), 9-16, 2009.

SLATER, J. C. Molecular Energy Levels and Valence Bonds. **Phys. Rev.**, v. 38, p. 1109-1144, 1931.

SOBRAL, J.; MACHADO, R. **Computação Quântica: Aspectos Físicos e Matemáticos - Uma Abordagem Algébrica**. 1 ed. Florianópolis, 2019.

UHLENBECK, G. E.; GOUDSMIT S. Spinning Electrons and the Structure of Spectra. **Nature**, v. 117, p. 264-265, 1926.