



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



JOSÉ RENATO GOMES LOPES

**ESTUDO COMPUTACIONAL DA REAÇÃO ENTRE O ÍON ALILO E ÉSTERES DE
ENXOFRE ANÁLOGOS EM FASE GASOSA: MECANISMOS E SELETIVIDADE**

CAMPINA GRANDE (PB)

2024

JOSÉ RENATO GOMES LOPES

**ESTUDO COMPUTACIONAL DA REAÇÃO ENTRE O ÍON ALILO E ÉSTERES DE
ENXOFRE ANÁLOGOS EM FASE GASOSA: MECANISMOS E SELETIVIDADE**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial a obtenção do título de mestre

Área de concentração: Química Computacional

Orientador: Prof. Dr. Ezequiel Fragoso Vieira Leitão

CAMPINA GRANDE – PB

2024

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

L864e Lopes, José Renato Gomes.
Estudo computacional da reação entre o íon alilo e ésteres de enxofre análogos em fase gasosa [manuscrito] : mecanismos e seletividade / José Renato Gomes Lopes. - 2024.
78 p. : il. colorido.

Digitado.
Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2024.
"Orientação : Prof. Dr. Ezequiel Fragoso Vieira Leitão, UFCG - Universidade Federal de Campina Grande."
1. Ésteres de enxofre. 2. Ânion alilo. 3. Reatividade. 4. Fase gás. I. Título

21. ed. CDD 540

JOSÉ RENATO GOMES LOPES

**ESTUDO COMPUTACIONAL DA REAÇÃO ENTRE O ÍON ALILO E ÉSTERES DE
ENXOFRE ANÁLOGOS EM FASE GASOSA: MECANISMOS E SELETIVIDADE**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial a obtenção do título de mestre

Aprovado em: 22 / Julho / 2024

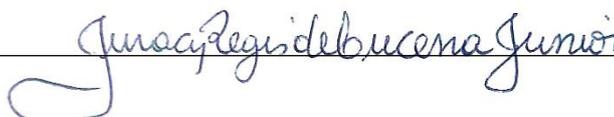
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Ezequiel Fragozo Vieira Leitão (Orientador)
Universidade Federal de Campina Grande (UFCG)



Prof. Dr. Gessenildo Pereira Rodrigues (Avaliador Externo)
Faculdade Reboças de Campina Grande (FRCG)



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

A Deus, ao meu pai e a minha noiva
Dedico.

AGRADECIMENTOS

De maneira toda especial, agradeço com sinceridade ao meu Deus e Senhor Jesus Cristo. Este trabalho e posterior conclusão deste mestrado é fruto da maravilhosa graça Dele. Eu poderia afirmar que lembro de todo o cuidado do Senhor desde o processo seletivo para o mestrado, mas estendo um pouco mais e lembro-me desde quando era apenas um sonho no coração de um jovem que se formava em química mesmo sem tantas oportunidades aparentes. O Senhor cuidou de tudo, com proteção quando saía de Sousa à Campina Grande de moto às 3h da madrugada, com provisão sem deixar faltar mantimento mesmo com poucas condições, com paz nas horas de insegurança e medo. Toda honra e glória sejam dadas a Ti, Senhor.

A minha família, em especial destaco o meu pai, Edson Júlio Lopes de Paula, ao qual sou muito feliz por me parecer contigo e tê-lo verdadeiramente como um exemplo de amor e paciência. Muito obrigado por todo cuidado e suporte emocional, financeiro e em todos os sentidos, jamais esquecerei quando dizia está comigo mesmo que não desse certo. Aos meus parentes que de alguma maneira contribuíram, agradeço de coração por se importarem comigo e pelos recursos ofertados.

A minha noiva Maria Isabelly Pereira da Silva, eu sempre me lembrarei quando disse que orava para eu começar esse mestrado e em oração eu iria terminar. Muito obrigado mesmo pela paciência comigo, por me ouvir com carinho mesmo quando não entendia o que eu estava contando, por me esperar mesmo em tanta distância entre as cidades, mas estávamos sempre próximos com amor. Ao seu lado quero conquistar nossos maiores sonhos.

Ao professor-orientador Dr. Ezequiel Fragoso Vieira Leitão, muito obrigado pela orientação, paciência, compreensão e ensinamentos no campo da Química Teórica e Computacional, o que sei dessa área aprendi com o senhor.

Ao professor Ms. Carlos Alberto da Silva Junior, que sempre acredita no meu potencial, indo bem além de orientador na graduação, um verdadeiro exemplo de professor para mim. Obrigado por toda cooperação, sei que está comemorando mais uma conquista.

Ao professor Dr. Juracy Regis de Lucena Junior, por todo apoio desde que o conheci nas aulas de físico-química avançada e como eu gostava das aulas com as histórias da ciência. Muito obrigado pela preocupação comigo enquanto eu estava sozinho em Campina Grande, pela compreensão, pelo aceite em participar da banca da minha defesa e me ajudado chegar ao final do mestrado. Ao professor Dr. Gessenildo Pereira Rodrigues, pelas contribuições na participação da banca de defesa de qualificação e agora desta dissertação. Muito obrigado!

Ao professor Dr. Higo de Lima Bezerra Cavalcanti, pelo apoio e parceria para realização do estágio-docência do mestrado. A todos os professores que compõem o corpo-docente do Programa de Pós-Graduação em Química, com certeza contribuíram de alguma maneira na minha formação acadêmica. Ao coordenador e secretário do PPGQ-UEPB David, que sempre foram muito atenciosos e organizados em resolver todas as demandas solicitadas, com certeza esta equipe está bem articulada para o avanço do Programa. Muito obrigado!

Aos meus irmãos em Cristo na igreja que congrego, Missão Evangélica Pentecostal do Brasil em Sousa e Igreja O Brasil Para Cristo em Lastro, muitíssimo obrigado pelas orações em meu favor, elas certamente foram ouvidas e atendidas pelo Mestre. Aos meus pastores, Francisco de Assis da Silva, com quem cresci e aprendi valiosos ensinamentos, e José Carlos Sabino da Silva que me ouve e aconselha com sabedoria. Eu sempre orarei por vocês e peço que nunca deixem de orar por mim.

A todos os colegas do mestrado, Sonally, Willis, Mateus, Michel, Paulo Brito, Paulo Gomes, Ana Paula, Lindomário, Thaís, Mykaele e José Carlos. As contribuições de vocês foram fundamentais neste mestrado. Desejo muito sucesso em vossas carreiras. Muito obrigado a todos.

A Universidade Estadual da Paraíba pela oportunidade de realização do mestrado. A Universidade Federal da Paraíba pela parceria para utilização do *cluster* de computadores do Laboratório de Modelagem Molecular de Reações Químicas. Ao Instituto Federal da Paraíba pela concessão do estágio-docência nas suas dependências. A Fundação de Apoio a Pesquisa da Paraíba pela concessão da bolsa de mestrado.

A todos os meus amigos e colegas, muito obrigado pela paciência e compreensão nos momentos mais difíceis. Os momentos de descontração juntos nesse período com certeza tornaram esse processo mais leve. Contem sempre comigo.

Nesta seção, eu tentei mesmo ser sucinto e queria ocupar apenas uma lauda, mas se fosse escrever em detalhes as contribuições de tantos neste processo, todas as páginas deste trabalho ainda seriam poucas para agradecer. Então, fica registrado aqui meus sinceros agradecimentos a todos que contribuíram, desde aqueles que me deram uma carona, que me acolheram em Campina Grande com alguma ajuda e que fizeram parte deste processo, serão sempre lembrados. Peço que Deus vos abençoe infinitamente mais. Muitíssimo obrigado!

O SENHOR é o meu Pastor; nada me
faltará.

(Salmos 23:1, Bíblia Sagrada – JFA)

RESUMO

Os ésteres de enxofre fazem parte do grupo de precursores de aerossóis de sulfatos, sendo importante o estudo das interações com alguns nucleófilos, sobretudo as espécies em fase gasosa, visto que nessa fase que se encontram na natureza. Nessa perspectiva, reações de ésteres de enxofre em fase gás compõe um sistema reacional químico de importante interesse, visto que pesquisas de cunho ambiental tem proposto a liberação controlada desses substratos como estratégia de enfrentamento as mudanças climáticas. Nesse contexto, este trabalho objetivou estudar mecanismos para sistemas de reações com ésteres de enxofre em fase gás através de métodos de estrutura eletrônica. Desse modo, essa pesquisa foi realizada a nível MP2/6-31+G(d,p) para os cálculos de otimização dos pontos estacionários dos sistemas reacionais. Através dos cálculos realizados, foram obtidos valores de energias eletrônicas e energias do ponto zero, posteriormente corrigidas com o conjunto de base aug-cc-pVNZ (n=D; T), que permitiu relacioná-las e determinar os valores de energia potencial para cada uma das vias reacionais apresentadas nos sistemas. Os mecanismos reacionais analisados foram substituição nucleofílica de segunda ordem com ataque no carbono e enxofre, eliminação de segunda ordem com dissociação no carbono e transferência de prótons. Desse modo, por meio dos parâmetros cinéticos aplicado a teoria estatística, observou uma seletividade de 100% predominante para o caminho da substituição de segunda ordem no carbono no sistema $(\text{MeO})_2\text{SO}_2$ e uma razão de 69:31 para as $\text{PT}:\text{S}_{\text{N}}2@C$ do sistema $(\text{MeO})\text{MeSO}_2$ controlados cineticamente e em concordância experimental. Contudo, o sistema $(\text{MeO})_2\text{SO}$ não apresentou concordância com os experimentos que sugere o enxofre como centro reativo, não havendo explicação pela Teoria do Estado de Transição. Assim, espera-se ter contribuído com o estudo da reatividade dos ésteres de enxofre de maneira quantitativa e determinando os centros reativos dessas espécies baseado nas energias das barreiras de reação e propondo análises de dinâmica molecular para alguns sistemas.

Palavras-Chave: ésteres de enxofre; ânion alilo; reatividade; fase gás; RRKM.

ABSTRACT

Sulfur esters are part of the group of sulfate aerosol precursors, and it is important to study their interactions with some nucleophiles, especially those in the gas phase, since this is the phase in which they are found in nature. From this perspective, sulfur ester reactions in the gas phase comprise a chemical reaction system of important interest, since environmental research has proposed the controlled release of these substrates as a strategy to cope with climate change. In this context, this work aimed to study mechanisms for reaction systems with sulfur esters in the gas phase through electronic structure methods. Thus, this research was carried out at the MP2/6-31+G(d,p) level for the optimization calculations of the stationary points of the reaction systems. Through the calculations performed, values of electronic energies and zero-point energies were obtained, later corrected with the aug-cc-pVNZ basis set (n=D; T), which allowed relating them and determining the potential energy values for each of the reaction pathways presented in the systems. The reaction mechanisms analyzed were second-order nucleophilic substitution with attack on carbon and sulfur, second-order elimination with dissociation on carbon and proton transfer. Thus, through the kinetic parameters applied to the statistical theory, a predominant selectivity of 100% was observed for the second-order substitution pathway on carbon in the (MeO)₂SO₂ system and a ratio of 69:31 for the PT:SN₂@C of the (MeO)MeSO₂ system, kinetically controlled and in experimental agreement. However, the (MeO)₂SO system did not show agreement with the experiments that suggest sulfur as the reactive center, with no explanation by the Transition State Theory. Thus, it is expected to have contributed to the study of the reactivity of sulfur esters in a quantitative manner and determining the reactive centers of these species based on the energies of the reaction barriers and proposing molecular dynamics analyses for some systems.

Keywords: sulfur esters; allyl anion; reactivity; gas phase; RRKM.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Perfil de energia potencial para a reação $\text{MeO}_2\text{SO}_2 + \text{OH}^-$.....	20
Figura 2 – Perfil de energia potencial para as reações $(\text{MeO})\text{MeSO}_2 + \text{OH}^-$ e $(\text{MeO})_2\text{SO} + \text{OH}^-$.....	21
Figura 3 – Perfil de energia potencial para as reações $(\text{MeO})_2\text{SO} + \text{OH}^-$.....	22
Figura 4 – Esquema de representação dos sistemas reacionais de enxofre.....	23
Figura 5 – Estruturas moleculares da reação $\text{CH}_2\text{CHCH}_2^- + (\text{MeO})_2\text{SO}_2$ otimizadas no nível MP2/6-31+G(d,p) e Perfil de Energia Potencial com extrapolação CBS.....	38
Figura 6 – Estruturas moleculares da reação $\text{CH}_2\text{CHCH}_2^- + \text{MeOMeSO}_2$ otimizadas no nível MP2/6-31+G(d,p) e Perfil de Energia Potencial com extrapolação CBS.....	42
Figura 7 – Estruturas moleculares da reação $\text{CH}_2\text{CHCH}_2^- + (\text{MeO})_2\text{SO}$ otimizadas no nível MP2/6-31+G(d,p) e Perfil de Energia Potencial com extrapolação CBS.....	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Reações Experimentais entre Ésteres de Enxofre e OH ⁻ e alguns nucleófilos aniônicos.....	19
Tabela 2 – Tabela 2 – Energias relativas e energia da barreira de ativação em paralelo para os canais reacionais.....	41
Tabela 3 – Comparativo dos valores de energia em kcal/mol do RC ao TS para os canais e sistemas.....	47
Tabela 4 – Frequências Harmônicas do Complexo Reagente e Estados de Transição do sistema (MeO) ₂ SO ₂	49
Tabela 5 – Energias dos reagentes e RC no sistema 1 à nível MP2/6-31+G(d,p) com correção CBS para <i>ka</i>	50
Tabela 6 – Frequências Harmônicas do RC e Estados de Transição do sistema (MeO)MeSO ₂	52
Tabela 7 – Energias dos reagentes e RC no sistema 2 à nível MP2/6-31+G(d,p) com correção CBS para <i>ka</i>	53

LISTAS DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CBS	<i>Complete Basis-Set</i>
DFT	Teoria do Funcional de Densidade
DQ	Departamento de Química
DZ	<i>Double Zeta</i>
DZP	Função de Base Polarizada Duplo Zeta
E _{CO2}	Eliminação de Segunda Ordem com Dissociação no Carbono
IPCC	Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas
IRC	Coordenada Intrínseca de Reação
LCAO	<i>Linear Combination of Atomic Orbitals</i>
LMMRQ	Laboratório de Modelagem Molecular de Reações Química
MBPT	<i>Many-Body Perturbation Theory</i>
MP	Møller-Plesset
MPI	Modelo de Partículas Independentes
ODS	Objetivos do Desenvolvimento Sustentável
ONU	Organização das Nações Unidas
PC	Produto Complexo
PT	Transferência de Prótons
RC	Complexo Reagente
RRKM	Rice–Ramsperger–Kassel–Marcus
S _N 2@C	Substituição Nucleofílica de Segunda Ordem com Ataque no Carbono
S _N 2@S	Substituição Nucleofílica de Segunda Ordem com Ataque no Enxofre
STO	Orbital do Tipo Slater
Tg ano ⁻¹	Teragrama por ano
TS	Estado de Transição
TST	Teoria do Estado de Transição
TZ	<i>Triple Zeta</i>
ZPE	Energia do Ponto Zero

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	16
2.1	OBJETIVO GERAL	16
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
3.1	REAÇÕES DE ÉSTERES DE ENXOFRE	17
3.2	QUÍMICA QUÂNTICA COMPUTACIONAL	24
3.2.1	<i>EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER PARA UMA PARTICULA INDEPENDENTE DO TEMPO</i>	24
3.2.2	<i>A APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER PARA EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER</i>	25
3.2.3	<i>O MÉTODO DE HARTREE-FOCK</i>	26
3.2.4	<i>MÉTODOS AB-INITIO</i>	28
3.2.4.1	Teoria De Perturbação De Møller-Plesset (Mp)	29
3.2.5	<i>FUNÇÕES DE BASE</i>	30
3.2.5.1	Função Gaussiana	30
3.2.5.2	Bases Do Tipo Slater	31
3.2.5.3	Funções De Base De Pople	32
3.2.5.4	Bases Consistentes Na Correlação	32
3.2.5.5	Extrapolação Ao Conjunto De Base Completo	33
3.2.6	<i>TEORIA RRKM</i>	33
4	PROCEDIMENTO COMPUTACIONAL	35
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1	REAÇÃO $\text{CH}_2\text{CHCH}_2^- + (\text{MeO})_2\text{SO}_2$	37
5.2	REAÇÃO $\text{CH}_2\text{CHCH}_2^- + (\text{MeO})\text{MeSO}_2$	41
5.3	REAÇÃO $\text{CH}_2\text{CHCH}_2^- + (\text{MeO})_2\text{SO}$	44
5.4	ESTUDO CINÉTICO BASEADO NA TEORIA RRKM	44
5.4.1	<i>CÁLCULOS RRKM PARA A REAÇÃO $\text{CH}_2\text{CHCH}_2^- + (\text{MeO})_2\text{SO}_2$</i>	48
5.4.2	<i>CÁLCULOS RRKM PARA A REAÇÃO $\text{CH}_2\text{CHCH}_2^- + (\text{MeO})\text{MeSO}_2$</i>	51
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	55
7	PERSPECTIVAS	56

REFERÊNCIAS	57
APÊNDICE A – INFORMAÇÕES ACERCA DOS <i>SCAN'S</i>, TS's E IRC's DA REAÇÃO $\text{CH}_2\text{CHCH}_2^- + (\text{MeO})_2\text{SO}_2$	60
APÊNDICE B – INFORMAÇÕES ACERCA DOS <i>SCAN'S</i>, TS's E IRC's DA REAÇÃO $\text{CH}_2\text{CHCH}_2^- + (\text{MeO})\text{MeSO}_2$	65
APÊNDICE C – INFORMAÇÕES ACERCA DOS <i>SCAN'S</i>, TS's E IRC'S DA REAÇÃO $\text{CH}_2\text{CHCH}_2^- + (\text{MeO})_2\text{SO}$	71

1 INTRODUÇÃO

O aquecimento global é uma realidade tão severa que o sexto relatório do Painel Intergovernamental sobre mudanças climáticas (do inglês: *Intergovernmental Panel on Climate Change* – IPCC) registrou o aumento de 1,1° C em relação as duas últimas décadas (IPCC, 2023). De acordo com a *Economist Intelligence Unit* (2019), a crise climática pode gerar um dano de até 7,9 trilhões de dólares a economia mundial. Em decorrência, cerca de 3,3 bilhões de pessoas estão expostas aos riscos da crise climática, em especial nos países de maior vulnerabilidade, que aumentaram em 15 vezes os índices de mortalidade por desastres naturais, como secas e inundações na última década, podendo ainda aumentar o gasto dos cofres públicos para retirada das pessoas desses lugares e diminuição da renda familiar (IPCC, 2023). Assim, em busca de controlar o aquecimento global, a Organização das Nações Unidas (ONU) propõe no 13° Objetivo de Desenvolvimento Sustentável (ODS) – Ações Contra a Mudança Global do Clima e o plano da geoengenharia de Crutzen (2006) propõe liberar 1Tg ano⁻¹ de precursores de aerossol de sulfato na atmosfera, a fim de impedir o aumento da propagação de CO₂ que aumenta o efeito estufa (ODS, 2022). Destarte, o estudo das reações de ésteres de enxofre que são utilizados como precursores de aerossol de sulfato, em especial na fase gás, é de grande valia para o entendimento de propostas que visam controlar o aquecimento global.

Nesta perspectiva, há uma relação no estudo da reatividade de sistemas com ésteres de enxofre, como o sulfato de dimetila ((MeO)₂SO₂), metanossulfonato de metila ((MeO)MeSO₂) e o sulfito de dimetila ((MeO)₂SO) frente ao ataque nucleofílico com diferentes bases aniônicas. Grabowski e Lun (1990) observaram experimentalmente os produtos formados para reação do (MeO)₂SO com os nucleófilos H₂N⁻, C₆H₅⁻, HO⁻, CH₂CHCH₂⁻, CH₃O⁻, PhCH₂⁻, HS⁻ nas vias reacionais de Substituição Nucleofílica de Segunda Ordem com Ataque no Carbono (S_N2@C), Substituição Nucleofílica de Segunda Ordem com Ataque no Enxofre (S_N2@S) e Eliminação de Segunda Ordem com Dissociação no Carbono (E_{CO}2). Posteriormente, Lun e Grabowski (1993) analisaram a seletividade de reações do (MeO)₂SO₂ e (MeO)MeSO₂ com os nucleófilos já citados, mas observando a formação de produtos por uma diferente via reacional, a Transferência de Prótons (PT). Assim, é curioso observar que as reações com os ésteres de enxofre em fase gás podem ter o enxofre como centro reativo, ou não, podendo essas informações serem melhores interpretadas através de modelagem molecular computacional.

Os estudos envolvendo modelagem molecular computacional a partir de um método de estrutura eletrônica tem cada vez ganhado mais força no campo da química teórica. Para Alcácer (2007), a química quântica permite compreender as interações entre espécies eletrônicas de maneira teórica, e por mais que seja uma ciência experimental, todo químico precisa ter conhecimento da teoria que sistematiza sua área de atuação. Nesse mesma linha de raciocínio, Corraera e Riveros (2013) realizaram estudos da interação de ésteres de enxofre com base em métodos de estrutura eletrônica e conseguiram determinar a reatividade desses sistemas, tendo assim uma aceitação pela concordância satisfatória com os estudos experimentais de Lum e Grabowski (1993). Dentro deste contexto, esta pesquisa se propôs estudar teoricamente sistemas de reação com ésteres de enxofre ainda não discutidos e fazer comparações com dados experimentais existentes na literatura.

Os sistemas reacionais envolvendo ésteres de enxofre como substrato já foram estudados anteriormente de modo experimental e teórico com alguns nucleófilos aniônicos. Desse modo, observou-se que o estudo em fase gasosa para esses sistemas permitem determinar a reatividade intrínseca dos reagentes (Corraera; Riveros, 2013). Contudo, foram estudadas reações apenas com alguns nucleófilos, que tem a escolha justificada por serem íons aniônicos de menor tamanho, tornando mais simples os cálculos para a interação desses. Assim, a abordagem teórica para as interações de ésteres de enxofre com ânions maiores, como o alilo, podem ser estudadas e comparadas com os valores de seletividade experimental.

Diante do exposto, este trabalho buscou construir perfis de energia potencial para sistemas reacionais com ésteres de enxofre em fase gasosa por meio da abordagem de modelagem molecular com base em métodos de estrutura eletrônica. Por meio dos cálculos das interações eletrônica determinou-se os valores de energia eletrônicas e energias do ponto zero, tornando possível construir a curva de energia potencial com base nos valores das energias relativas em kcal/mol. Desta maneira, por meio da observação dos parâmetros cinéticos foi possível calcular os valores percentuais da seletividade dos mecanismos das reações químicas, sendo que os valores dessas interações eletrônicas foram corrigidos com conjunto de bases para comparações com menor erro relativo entre os experimentos e o estudo teórico com métodos de estrutura eletrônica.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar os mecanismos das reações entre ésteres de enxofre e o nucleófilo aniônico alilo utilizando métodos de estrutura eletrônica para comparação com resultados experimentais disponível na literatura, bem como realizar o estudo cinético dos sistemas de reação.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Efetuar cálculos de otimização e frequência para cada ponto estacionário dos sistemas de reação à nível de teoria MP2/6-31+G(d,p);
- Construir perfis de energia potencial apresentando valores nas curvas de energia potencial das reações estudadas, bem como as energias de ativação dessas reações;
- Descrever o estudo cinético das reações envolvendo ésteres de enxofre como substrato e submetidas ao ataque de um sítio nucleofílico aniônico;
- Comparar resultados experimentais da literatura de reações entre ésteres de enxofre frente a ataques nucleofílicos com dados obtidos através de modelagem computacional e métodos de estrutura eletrônica;
- Desenvolver relações entre reações envolvendo ésteres de enxofre em contraposição a reatividade de outros ésteres e outros nucleófilos descritos na literatura;
- Prever a reatividade dos centros de carbono e enxofre em sistemas de reações íon-molécula de ésteres de enxofre com o ânion alilo;
- Determinar de maneira estatística o percentual de seletividade das reações de ésteres de enxofre com o nucleófilo alilo controladas cineticamente.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 REAÇÕES DE ÉSTERES DE ENXOFRE

O processo de misturar duas substâncias com características físicas diferentes e obter um composto com propriedades distintas do que foi misturado parece até um “passo de mágica”, mas essa é uma tarefa comum em um ambiente de reações químicas, sendo responsável pela síntese dos mais diversos produtos, desde os cosméticos, medicamentos e até em alimentos. Segundo Solomons e Fryhle (2011), observar um produto formado e buscar compreender os processos que o constituíram é nada mais que entender os mecanismos de uma reação química. Os caminhos que uma reação percorre desde os estados iniciais dos reagentes até a formação dos produtos costumam ser demonstrado em mais de uma etapa para diferentes caminhos. A Equação 1 mostra um mecanismo generalizado para uma reação de substituição (Solomons; Fryhle, 2011).



De maneira genérica, as reações químicas ocorrem entre um nucleófilo que é uma espécie com carga parcialmente negativa, que pode ser proveniente da ruptura de uma ligação que deixou seus elétrons ou de um orbital não preenchido. Os nucleófilos, como o próprio nome sugere, buscam aproximar-se de espécies que tenha uma carga parcial positiva, em que numa reação é chamado de substrato. Desse modo, Clayden e Warren (2012) sugerem que ocorra uma cisão heterolítica entre os átomos do substrato, isto é, a parte mais eletronegativa da molécula rompe a sua ligação levando os elétrons consigo na medida que o nucleófilo aproxima-se. Nessa parte do caminho reacional, a reação pode passar por duas etapas, a formação de um estado de transição ou de um intermediário estável, para formação dos produtos e saída do grupo abandonador, sendo essas características determinantes pela natureza do substrato e nucleófilo.

Solomons e Fryhle (2011) classificam as reações química de acordo com o caminho que as espécies podem percorrer no processo, em que define que quando o nucleófilo ataca um carbono com hibridização sp^3 formando um produto com átomos dessa mesma hibridização, esta reação pode ser caracterizada como uma substituição nucleofílica (S_N), que pode variar sua ordem de acordo com a natureza dos reagentes. Por outro lado, as reações que ocorrem quando uma espécie com átomos de hibridização sp^2 interagem com átomos

hibridizados em sp^3 formando produtos de ligações saturada, essas reações são caracterizadas como uma adição. Por fim, as reações que ocorrem de maneira inversa à adição, isto é, quando reagentes saturados formam produtos com insaturações nas ligações são caracterizadas como eliminação.

O entendimento dos mecanismos reacionais químicos é fundamental para prever os produtos formados em uma reação global. Entretanto, de acordo com Atkins e Paula (2017) as reações químicas podem sofrer alterações estáticas observando além dos mecanismos tradicionais, mas também ser modificada de acordo com seus parâmetros cinéticos e termodinâmicos. Todavia, a caracterização da seletividade de uma reação química envolve um estudo complexo e que devem buscar subsídios experimentais e teóricos de acordo com a especificidade da reação.

Para identificar a seletividade de uma reação química, a literatura dispõe de estudos experimentais e teóricos. Em geral, quando se dispõem à analisar a seletividade de uma reação química de maneira teórica por meio de métodos de estrutura eletrônica, a reação é observada em fase gasosa (Correra; Riveros, 2013). A reação em fase gasosa permite observar a reatividade intrínseca dos reagentes, visto que utiliza apenas a energia interna desses e permite comparar com a reatividade em fase condensada disposta na literatura.

No contexto dos sistemas envolvendo ésteres de enxofre, há na bibliografia estudos teóricos e experimentais de reações análogas que serão comparadas a fim de levantar subsídios para o estudo aqui realizado. Desta maneira, os estudos pioneiros dessas reações aconteceram experimental por Grabowski e Lum (1990), em que investigaram a seletividade da reação do $(MeO)_2SO$. Assim, esses experimentos foram promissores para Lun e Grabowski (1993) estudarem a seletividade das reações com outros ésteres de enxofre, como o $(MeO)_2SO_2$ e o $(MeO)MeSO_2$. Curiosamente, é observado que as reações experimentais com o $(MeO)_2SO$ podem ocorrer pelos mecanismos de substituição nucleofílica com ataque no carbono e no enxofre, sendo que este mesmo comportamento não é observado nas reações com o $(MeO)_2SO_2$ e o $(MeO)MeSO_2$, em que experimentalmente observou-se ataque nucleofílico apenas no carbono e transferência de prótons, respectivamente. Contudo, esses estudos experimentais anteriormente realizados permitiram Correra (2013) organizar em tabela a seletividade dessas reações com ésteres de enxofre, conforme apresentado na Tabela 1

Tabela 1 – Reações Experimentais entre Ésteres de Enxofre e alguns nucleófilos aniônicos

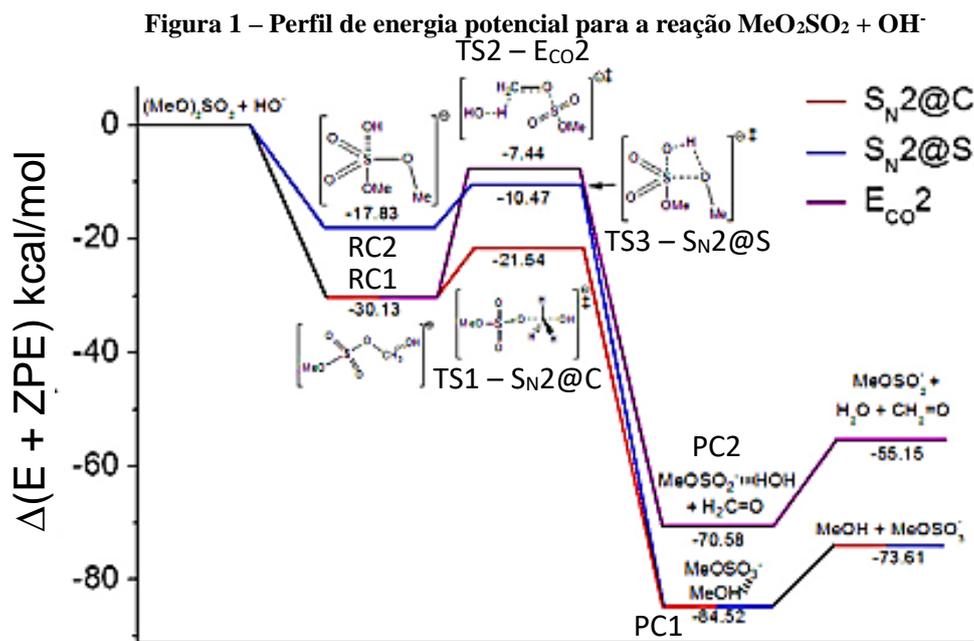
Nucleófilo	(MeO) ₂ SO ₂		(MeO)MeSO ₂		(MeO) ₂ SO		
	E _{CO2}	S _{N2} @C	S _{N2} @C	PT	E _{CO2}	S _{N2} @C	S _{N2} @S
HO ⁻	11	89	17	83	20	80	0
H₂C=CHCH₂⁻	0	100	30	70	0	44	56
H ₂ N ⁻	50	50	18	82	49	44	7
CH ₃ O ⁻	0	100	27	73	0	83	17
F ⁻	0	100	43	57	-	-	-
HS ⁻	0	100	100	0	0	98	2

Fonte: Adaptado de Grabowski e Lum, 1990, 1993

Os valores estão representados em rendimento percentual das reações experimentais. O nucleófilo em negrito foi o objeto desta pesquisa e os demais foram estudados por Correra (2013). - Indica experimento não realizado.

Através dos dados obtidos experimentalmente para as reações é possível perceber que utilizando o substrato (MeO)₂SO₂ o canal S_{N2}@C é favorável em todos os nucleófilos com exceção ao H₂N⁻ que estabelece uma proporcionalidade de 50% com a via de E_{CO2}. De outra parte, quando a reação ocorre com o (MeO)MeSO₂ é observado que essa reação acontece por meio da transferência de prótons, sendo essa a via majoritária em relação a S_{N2}@C que é predominante apenas para o HS⁻. O caminho de S_{N2}@S é constatado experimentalmente apenas para o (MeO)₂SO em todos os nucleófilos, exceto em OH⁻, ainda é uma via competitiva com os canais S_{N2}@C com todos os ânions e também com E_{CO2} no íon H₂N⁻, mas esse canal S_{N2}@S é majoritário experimentalmente apenas no ânion alilo. Entretanto, relacionando aos perfis energéticos de Correra (2013), para o (MeO)₂SO, o enxofre apresenta reatividade majoritária para o ânion OH⁻. Desse modo, é notório uma dificuldade para determinar a reatividade no centro de enxofre do sistema (MeO)₂SO baseada na metodologia estática, que indica uma reação com melhor explicação por meio de parâmetros dinâmicos.

Na perspectiva teórica, a literatura apresenta subsídios para o estudo das reações em fase gás observando a reatividade intrínseca dos reagentes. O estudo teórico das reações feito a partir da Teoria do Funcional de Densidade (DFT) no nível B3LYP/6,31+G(3df, 2pd) forneceu importante contribuição para o estudo das reações de ésteres de enxofre (Correra, 2013). Os valores de energias calculados para as interações entre substratos e nucleófilos análogos aos sistemas estudados nesta pesquisa contribuiu para o entendimento da seletividade das reações, podendo ser comparada experimentalmente por meio dos parâmetros cinéticos. Nesse contexto, Correra e Riveros (2013) apresentaram perfis de energia potencial para as interações de ésteres de enxofre com o íon OH⁻. A Figura 1 mostra o perfil de energia potencial para a reação (MeO)₂SO₂ + OH⁻ para a compreensão da interação entre as espécies com base nos valores de energia relativa em kcal/mol.

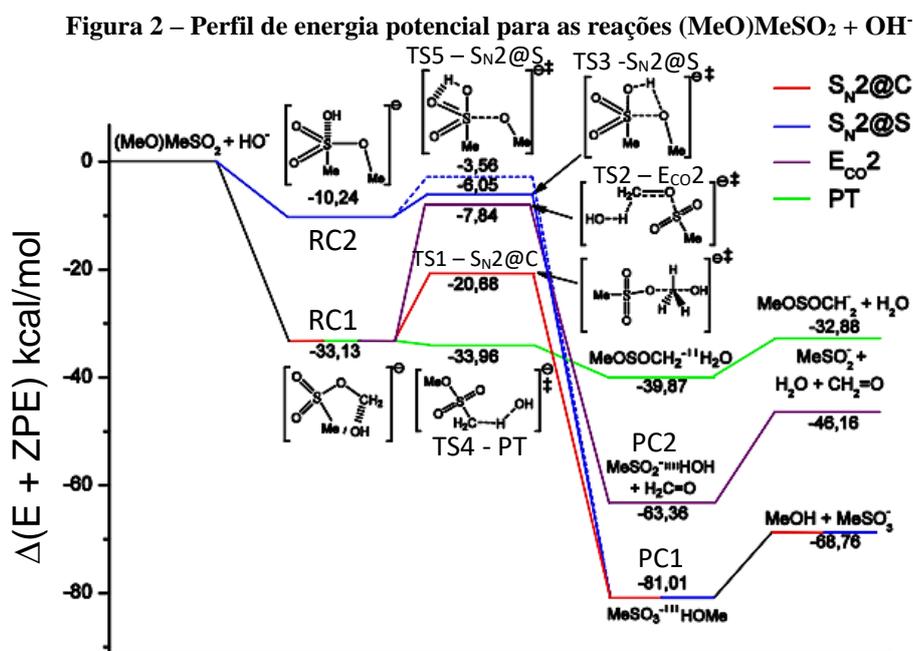


O perfil de energia potencial apresenta valores de energia relativa para cada ponto estacionário, sendo apresentado em três vias competitivas, as quais são $\text{S}_{\text{N}}2@C$, $\text{S}_{\text{N}}2@S$ e $\text{E}_{\text{CO}2}$. Os pontos estacionários apresentados são os complexos reagentes (RC) que são observados dois RCs, o estado de transição (TS) que são três onde apresentam maiores energias, os produtos complexos (PC) que são dois e os produtos fragmentados. As linhas representadas nas cores vermelha, azul e roxo descrevem os mecanismos $\text{S}_{\text{N}}2@C$, $\text{S}_{\text{N}}2@S$ e $\text{E}_{\text{CO}2}$, respectivamente. De acordo com Corra e Riveros (2013), a interação $(\text{MeO})_2\text{SO}_2 + \text{OH}^-$ pode inicialmente formar dois RC com diferentes energias, em que o RC2 com mais alta energia leva ao caminho de $\text{S}_{\text{N}}2@S$, enquanto o RC1 segue para $\text{S}_{\text{N}}2@C$ e $\text{E}_{\text{CO}2}$. Nessa perspectiva, sugere-se que a aproximação para o ataque no enxofre pode não acontecer, observando que essa via também ainda possui mais alta energia no TS3 com $-10,47$ kcal/mol em relação ao $\text{S}_{\text{N}}2@C$ com $-21,54$ kcal/mol, implicando numa maior energia da barreira de ativação, logo sendo um mecanismo menos favorecido. Por outro lado, o RC1 que segue a via $\text{S}_{\text{N}}2@C$ também conduz ao mecanismo $\text{E}_{\text{CO}2}$, mas com barreira de ativação no $\text{E}_{\text{CO}2}$ ainda maior que $\text{S}_{\text{N}}2@S$. Em relação as barreiras, na $\text{S}_{\text{N}}2@C$ é encontrado $8,59$ kcal/mol, em $\text{S}_{\text{N}}2@S$ $7,36$ kcal/mol e $\text{E}_{\text{CO}2}$ $22,69$ kcal/mol sugerindo teoricamente que a seletividade da reação poderá obedecer a seguinte ordem: $\text{S}_{\text{N}}2@C > \text{S}_{\text{N}}2@S > \text{E}_{\text{CO}2}$.

A interação $(\text{MeO})_2\text{SO}_2 + \text{OH}^-$ nas vias $\text{S}_{\text{N}}2@C$ e $\text{S}_{\text{N}}2@S$ fornecem os mesmos produtos, que é o metanol (MeOH) e o íon MeOSO_3^- , mas em virtude da maior barreira de ativação do $\text{S}_{\text{N}}2@S$ em relação a $\text{S}_{\text{N}}2@C$, a substituição no enxofre não ocorre. Enquanto os

produtos de E_{CO2} é o formaldeído (CH_2O), água (H_2O) e o íon $MeOSO_2^-$ são formados menos estáveis e em menor proporção em relação a $S_N2@C$ (Correra; Riveros, 2013). Os resultados teóricos desta reação estão em concordância com o estudo experimental, que apresenta uma razão proporcional na seletividade de 89:11 para $S_N2@C:E_{CO2}$ (Lum; Grabowski, 1993). Essa seletividade revela um controle reacional cinético deste sistema.

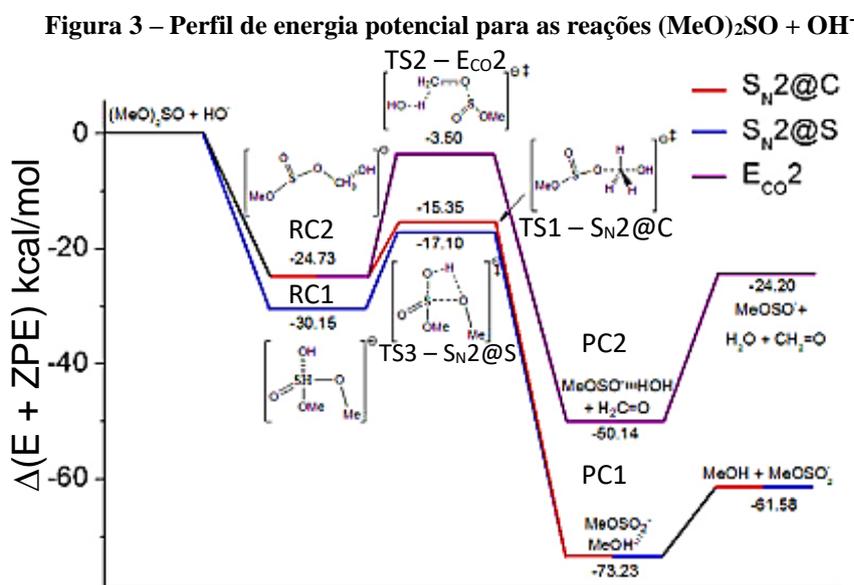
De maneira análoga ao sistema já apresentado, Correra (2013) apresentaram o perfil de energia potencial para a reação com o mesmo nucleófilo OH^- com o éster de enxofre $(MeO)MeSO_2$. É importante a observação desse outro sistema, pois segundo Lum e Grabowski (1993) o $(MeO)MeSO_2$ ocorre o mecanismo de transferência de prótons, que não ocorre nos outros sistemas estudados nesta pesquisa. Assim, a Figura 2 apresenta o perfil de energia potencial para este sistema reacional.



O perfil correspondente a reação $(MeO)MeSO_2 + OH^-$ ocorre a formação de dois RC semelhante ao da interação $(MeO)_2SO_2 + OH^-$, em que o RC2 de menor estabilidade leva a formação de um mecanismo $S_N2@S$ com os TS3 e TS5 pouco estável independentemente da estabilização do grupo de saída, indicando pouca reatividade no enxofre. Entretanto, o destaque para este sistema está na rota PT, que parte do RC1 para o TS4 com uma pequena barreira de ativação no perfil energético. Porém, o RC1 sugere a formação do TS1 para o canal $S_N2@C$ com uma relativa estabilidade em relação a via E_{CO2} que parte do mesmo complexo de entrada, mas com diferentes barreiras de ativação. Em relação as energias das

barreiras de ativação, a via E_{CO2} tem um caminho íngreme com 25,29kcal/mol, a $S_{N2}@C$ com 12,25kcal/mol, não estabelecendo uma competitividade entre si, mas uma relação competitiva é existente entre os canais PT: $S_{N2}@C$, concordante com os experimentos de Lum e Grabowski (1993) com uma proporção 17:83 neste sistema. Conclui-se, mais uma vez, uma reação controlada cineticamente, mas favorecendo evidentemente a via PT.

No tocante ao estudo da reatividade aos centros reativos, DePuy (2002) investigou experimentalmente a reatividade do centro de fósforo da espécie $(MeO)_2MePO$ com o íon CH_3O^- , mas obtendo maior rendimento via PT. Nesse contexto, centros de nitrogênio em ésteres dessa espécie já foram investigados seletivamente de maneira experimental e observando uma reatividade de acordo com o nucleófilo (Boschan; Merrow; Dolah, 1955). Desta maneira, abordagens teóricas tem buscado determinar a reatividade de diversos centros de ésteres, ocupando destaque nesta pesquisa o centro de enxofre já estudado por Correra (2013) para alguns sistemas. Assim, o sistema $(MeO)_2SO + OH^-$ apresenta uma discussão interessante acerca da reatividade do enxofre, conforme mostra o diagrama de energia potencial da Figura 3.



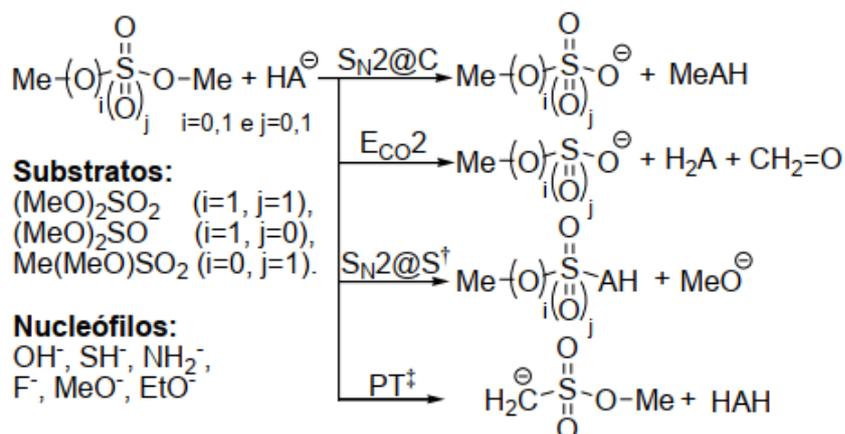
Fonte: Adaptado de Correra e Riveros, 2013

Um comportamento favorável para a via $S_{N2}@S$, até então menos favorecida em outros sistemas na fase gás, é observado com um maior rendimento para o sistema reacional $(MeO)_2SO + OH^-$. No perfil de energia potencial proposto por Correra e Riveros (2013) são apresentados três vias reacionais, partindo de dois RC, em que o RC2 com -24,73kcal/mol possui mais alta energia e dar segmento para as vias $S_{N2}@C$ e E_{CO2} com diferentes TS's, de

modo que o TS1 para $S_N2@C$ tem menor energia com $-15,35\text{kcal/mol}$, sendo superado pelo TS3 para $S_N2@S$ com $-17,10\text{kcal/mol}$. Entretanto, o estudo experimental do $(\text{MeO})_2\text{SO}$ com o íon OH^- revelou que não ocorre a formação de produtos na via de $S_N2@S$ (Grabowski; Lum, 1990). Assim, essa interação não é controlada cineticamente e não há subsídios na teoria do estado de transição (TST), mas um estudo de dinâmica de Born-Oppenheimer é recomendado para entender o controle reacional, conforme propõe Souza (2012).

Os sistemas reacionais envolvendo ésteres de enxofre estudados em maiores detalhes em fase gasosa foram os já discutidos nesta seção. Contudo, ainda é possível apresentar na Figura 4 um esquema em que é demonstrado os produtos esperados para cada via reacional com alguns nucleófilos já conhecidos.

Figura 4 – Esquema de representação dos sistemas reacionais de enxofre



Fonte: Correra, 2013

O esquema apresentado resume quais são os produtos esperados para cada via reacional independente do nucleófilo. Nessa perspectiva, é observado que o produto iônico formado no caminho $S_N2@C$ e $E_{\text{CO}2}$ é o mesmo, assim justifica a necessidade de utilizar métodos de estrutura eletrônica para revelar por qual caminho reacional esse íon está sendo formado majoritariamente. Diante do apanhado exposto, é perceptível ainda o interesse do estudo das reações de ésteres de enxofre em fase gasosa, sendo que alguns desses sistemas já foram projetados com nucleófilos de menor tamanho. Contudo, tendo em vista o avanço tecnológico na estrutura de *software*, o estudo dessas reações com nucleófilos um pouco maiores e com diferentes comportamentos pode ser benéfico para o desenvolvimento desses sistemas de reações de ésteres de enxofre.

Ao considerar a relevância das reações supramencionadas, percebe-se que nas reações com ésteres de enxofre o caminho $S_N2@S$ é mais favorecido com nucleófilos maiores. Assim,

busca-se nesse trabalho construir o perfil de energia potencial dos sistemas com o ânion alilo, de maneira a trazer informações sobre a seletividade dessas reações, bem como fundamentar os resultados outrora obtidos experimentalmente relatados na literatura (Grabowski; Lum, 1990, 1993). Desta maneira, este estudo com base em métodos de estrutura eletrônica pode confirmar os dados experimentais ou indicar a possibilidade de novas pesquisas para compreender a interação desses sistemas.

3.2 QUÍMICA QUÂNTICA COMPUTACIONAL

O fundamento para execução desta pesquisa foi a química quântica computacional e baseou-se em um método de estrutura eletrônica para modelagem molecular das reações químicas. Desse modo, buscou-se o entendimento da base responsável pelo desenvolvimento do método que tem suas raízes na mecânica quântica. Assim, nesta subseção será apresentado os principais conceitos dessa ciência e discutido sobre os métodos necessários na pesquisa.

3.2.1 *EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER PARA UMA PARTÍCULA INDEPENDENTE DO TEMPO*

Os estudos quânticos tiveram sua evolução com base nas análises de funções de ondas que pudessem descrever o comportamento dos elétrons, em que a equação proposta por Erwin Schrödinger em 1926 conseguiu descrever melhor esse comportamento para espécies monoelétrônicas. A Equação 2 apresenta a equação de Schrödinger de forma simplificada para sistemas que independem do tempo (Jensen, 2007).

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (\text{eq. 2})$$

A equação de Schrödinger é caracterizada pela aplicação de um operador matemático diferencial denominado Hamiltoniano (\hat{H}), formado de outros operadores matemáticos que permitem descrever todas as energias e interações dos elétrons em uma função de onda (Ψ) (Jensen, 2007). Para o início da mecânica quântica, a equação de Schrödinger explicou teoricamente o comportamento do átomo de hidrogênio a partir da sua resolução analítica. Contudo, era necessário o desenvolvimento de métodos de aproximação para explicar o comportamento de átomos com maior estrutura eletrônica, implicando assim em um avanço

da química quântica computacional, visto o modelo de Schrödinger não ser suficiente na explicação das interações polieletrônicas.

3.2.2 A APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER PARA EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER

Uma aproximação eficiente para simplificar o problema de sistemas poliatômicos foi proposta por Max Born e Robert Oppenheimer em 1927 por meio da equação de Schrödinger para uma partícula livre independente do tempo. Em virtude dessa aproximação ser feita com base na equação de Schrödinger, é necessário levar em consideração todos os operadores matemáticos de energia que estão inseridos no \hat{H} e esses podem ser observados na Equação 3 (Atkins; Friedman, 2008).

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (\text{eq. 3})$$

Descrevendo o operador \hat{H} , \hat{T}_N indica a energia cinética dos núcleos, \hat{T}_e representa a energia cinética dos elétrons, \hat{V}_{NN} é a representação da interação repulsiva entre os núcleos fornecendo a energia potencial, por outro lado \hat{V}_{Ne} é a demonstração da interação atrativa entre núcleo e elétrons e a energia potencial desses e \hat{V}_{ee} é a interação repulsiva entre os elétrons (Atkins; Friedman, 2008). Desse modo, a aproximação de Born-Oppenheimer buscando simplificar e resolver problemas para sistemas polieletrônicos, baseou-se no Modelo de Partículas Independentes (MPI), em que o núcleo experimenta os elétrons como se estes fossem uma nuvem de carga, enquanto que os elétrons sentem os núcleos como se estes estivessem estáticos (Atkins; De Paula, 2005). Assim, justificou-se o MPI pelos elétrons apresentarem menor massa que o núcleo, logo influencia mais na cinética. Portanto, essa aproximação permite dividir a equação de Schrödinger em uma parte eletrônica e outra parte nuclear, conforme apresentado na Equação 4 (Custodio; Morgon, 2000).

$$\hat{H}\Psi\Phi = E\Psi\Phi \quad (\text{eq. 4})$$

Nessa perspectiva, a parte do termo Ψ pode ser entendida como a função de onda da estrutura eletrônica da equação de Schrödinger com base na aproximação de Born-Oppenheimer, enquanto a parte do termo Φ representa a função de onda dos movimentos

nucleares. De outra parte, conhecendo já os operadores energéticos presentes no operador \hat{H} , pode ser substituído na equação de Schrödinger com a aproximação de Born-Oppenheimer, conforme mostra na Equação 5 (Custodio; Morgon, 2000).

$$(\hat{T}_N + \hat{V}_{NN} + \hat{E}_{el})\Psi\Phi = E\Psi\Phi \quad (\text{eq. 5})$$

Os termos apresentados relacionam os operadores matemáticos para os movimentos nucleares. De outra parte, pode ser relacionado os operadores para as interações da estrutura eletrônica dos átomos, conforme descrito na Equação 6 (Custodio; Morgon, 2000).

$$(\hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee})\Psi\Phi = E_{el} \Psi\Phi \quad (\text{eq. 6})$$

Essa definição a partir da aproximação de Born-Oppenheimer para a equação de Schrödinger permitiu um avanço significativo para mecânica quântica, contribuindo para a previsão da geometria molecular e entendimento da superfície de energia potencial. Entretanto, apenas essa aproximação não seria necessária para o estudos quânticos atuais e uma compreensão abrangente para sistemas polieletrônicos, visto que ainda havia problemas na correlação eletrônica, pois seria necessário calcular a equação eletrônica para diversos valores fixos dos núcleos (Bachrach, 2007). Assim, o avanço científico permitiu o desenvolvimento de métodos de estrutura eletrônica que podem ser classificados em três classes: i) métodos semiempíricos, que utilizam parâmetros experimentais ou pré-definidos para diminuir o número de integrais e agilizar os cálculos; ii) método *ab-initio* fazendo os cálculos dos sistemas de maneira auto-consistente, isto é, criam soluções que refinam os próprios resultados obtidos; iii) métodos baseados na Teoria do Funcional de Densidade.

3.2.3 O MÉTODO DE HARTREE-FOCK

Em 1928, buscando aplicação da equação de Schrödinger com a aproximação de Born-Oppenheimer para sistemas polieletrônicos e tendo dificuldades por conta do operador de repulsão entre elétrons (\hat{V}_{ee}), o físico inglês Douglas Rayner Hartree propõe o primeiro método de estrutura eletrônica. O método de Hartree utilizado ainda na atualidade e sendo um firme fundamento no desenvolvimento de outros métodos foi desenvolvido fazendo modificação no operador da interação repulsiva entre elétrons, passando esse a ser entendido

por componentes monoelétrônicas (Jensen, 2007). Assim, a equação de Schrödinger para sistemas polieletrônicos passou a ser entendida como uma série de equações, sendo uma equação para cada elétron, de modo que a interação repulsiva entre os elétrons é uma média, conforme apresentado na Equação 7 (Custodio; Morgon, 2000).

$$\left(\hat{t}_i + \sum_{A=1}^N \hat{v}_{Ai}(\text{Ne}) + \hat{v}_i(\text{ee}) \right) \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (\text{eq. 7})$$

Na equação proposta por Hartree, \hat{t}_i é o termo de energia cinética do i -ésimo elétron, $\hat{v}_{Ai}(\text{Ne})$ o operador responsável pela atração de todos os núcleos pelo i -ésimo elétron, o $\hat{v}_i(\text{ee})$ é um termo referente a interação repulsiva do i -ésimo elétron, por fim, o termo φ_i é utilizado para caracterizar as funções orbitais e indica um função monoelétrica do i -ésimo elétron.

O pioneiro método Hartree recebeu contribuições de melhoramento pelo físico soviético Vladimir A. Fock em 1930. Fock passou a observar e inserir na função de onda as características dos spins dos elétrons, bem como o princípio da exclusão de Pauli, passando a considerar a distribuição dos elétrons em todos os orbitais com spins de sinais opostos, obedecendo os princípios quânticos (Custodio; Morgon, 2000). Desse modo, se os elétrons trocarem suas coordenadas, a função de onda trocará de sinal e será anti-simétrica, caso isso não ocorra a função de onda não existe. A contribuição de Fock ao método é representada de maneira sintética na Equação 8 pela correção utilizando o determinante de Slater na função de onda (Custodio; Morgon, 2000).

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \begin{vmatrix} \phi'_1(1) & \phi'_1(2) & \dots & \phi'_1(2n) \\ \phi'_2(1) & \phi'_2(2) & \dots & \phi'_2(2n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi'_{2n}(1) & \phi'_{2n}(2) & \dots & \phi'_{2n}(2n) \end{vmatrix} \quad (\text{eq. 8})$$

O determinante de Slater acrescentado a função de onda por Fock permite relacionar a característica de spins contrários em cada orbital designada pelo princípio da exclusão de Pauli. Assim, toda vez que a função de onda trocar suas coordenadas ela deve também trocar de sinal para que seja antissimétrica e exista, caso contrário é simétrica e não existe, sendo essa representação capaz de atender ao que faltava das propriedades quânticas dos elétrons. Portanto, ao considerar as contribuições de Fock, esse método de estrutura eletrônica passou a ser chamado na literatura especializada de método de Hartree-Fock.

O método pioneiro ainda contou com a importante contribuição do físico e químico neerlandês Clemens Roothaan, em que trazia a novidade de expansão da equação para além de cálculos atômicos, mas também em sistemas moleculares. A contribuição de Roothaan recebeu o nome de método (LCAO do inglês, *Linear Combination of Atomic Orbitals*), em que consistia na combinação linear de orbitais atômicos obtidos de forma auto consistentes (Custodio; Morgon, 2000). Assim, Roothaan sugeriu que essa linearidade dos orbitais atômico fossem obtidos através das funções de base para estudo de qualquer sistema.

O método de Hartree-Fock-Roothaan tem servido de alicerce para a construção de métodos envolvendo dados experimentais, visto que esse consegue explicar as interações repulsivas dos elétrons resgatando apenas uma porção da energia entre esses. Desse modo, com o avanço das informações quânticas tornou-se possível a execução de outros métodos utilizando funções de ondas multideterminantes para correlações eletrônicas.

3.2.4 MÉTODOS AB-INITIO

Em contrapartida aos métodos semi-empíricos que utiliza dados experimentais na realização dos cálculos, o método *ab initio* não utiliza dados experimentais e baseia-se apenas em constantes físicas, como a massa do elétron, a constante de Planck e demais constantes universais importantes para química quântica. Os métodos *ab initio* tem suas bases no método de Hartree-Fock e articula-se com base na resolução de todas integrais de um sistema químico, sendo necessário calcular qualquer matriz presente nas matrizes de Fock (Levine, 2014). Desta maneira, analisar sistemas químicos a partir de métodos *ab initio* exige uma grande demanda computacional relativa para processar os cálculos.

A tradução do nome *ab initio* que significa “desde o início” revela algo importante acerca do método, em que esse termo diz respeito a utilizar o \hat{H} resolvendo a equação de Schrödinger por meio da aproximação de Born-Oppenheimer. Os cálculos que são resolvidos pelos métodos *ab initio* levam em conta a geometria molecular, sendo imprescindível descrever as coordenadas dos átomos de um sistema (Jensen, 2007). Dessarte, a geometria de equilíbrio molecular otimizada pode ser determinada pela minimização do funcional, de acordo com Equação 9.

(eq. 9)

Nesse $\varepsilon(\alpha_i) = \langle \psi(\alpha_i) | H | \psi(\alpha_i) \rangle$ caso, a geometria molecular pode ser

determinada com base nos parâmetros variacionais, sendo definido pelo termo R, indo além das coordenadas dos elétrons a partir desses métodos computacionais.

3.2.4.1 Teoria de Perturbação de Møller-Plesset (MP)

Na busca pelo entendimento de sistemas químicos com interação entre muitas partículas, diversos métodos de teoria de perturbação já foram desenvolvidos, dentre eles, destaca-se a teoria de perturbação de Møller e Plesset desenvolvida em 1934. Os métodos de perturbação baseiam-se no fato de que a solução de um sistema é pouco divergente de sistemas já solucionados (Levine, 2014). Portanto, esse método relaciona um sistema de referência com um sistema perturbado, em que isso é possível por meio da divisão do operador \hat{H} em duas partes, sendo H_0 a parte de referência e H' um sistema perturbado, podendo ser observado na Equação 10.

$$H = H_0 + \lambda H' \quad (\text{eq. 10})$$

$$H_0 \Phi_i = E_i \Phi_i \quad i = 0, 1, 2, \dots, \infty$$

Nessa perspectiva, o operador H' conta com um fator multiplicativo de correção descrito como λ . e podendo determinar a ordem de correção na função de onda, visto que estabelecida essa relação entre os operadores H_0 e H' , o H' pode ser pequeno em relação a H_0 . Assim, o sistema apresenta tendência para soluções mais próximas no sistema não perturbado, sendo que o operador \hat{H} para um sistema não perturbado de Møller-Plesset pode ser escrito como a soma dos operadores de Fock em cada elétron, mostrada na Equação 11.

$$\hat{H} \equiv \sum_{m=1}^n \hat{f}(m) \quad (\text{eq. 11})$$

Para o operador \hat{H} não perturbado de Møller-Plesset (MP) utilizando os operadores de Fock denominado hermitiano e expresso em $f(m)$ é importante detalhar que este utiliza determinante de Slater $|u_1 u_2 \dots u_n|$ (Levine, 2014). Nesse contexto, após a expansão desses produtos nos orbitais soma-se inúmeros termos, sendo cada um deles envolvidos em diferentes permutações dos elétrons nos orbitais, sendo que nessa expansão de Φ_0 é autofunção de MP \hat{H}^0 , surgindo a expressão descrita na Equação 12.

$$\hat{H}^0 \Phi_0 = \left(\sum_{m=1}^n \varepsilon_m \right) \Phi_0 = E^{(0)} \Phi_0 \quad (\text{eq. 12})$$

O \hat{H}_0 não perturbado são funções de onda de ordem zero, então a função de Hartree-Fock Φ_0 também é de ordem zero, enquanto a parte do operador $f(m)$ é composto de inúmeras autofunções para todos os orbitais do sistema. Desse modo, tendo a energia molecular como $E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} = E_{HF} + E_2$ é um sistema caracterizado com um método de perturbação em uma função de onda de segunda ordem, ou simplesmente MP2 (Levine, 2014). Assim, esta pesquisa utilizou-se o método MP2 para modelagem molecular de reações, visto ser um método *ab initio* amplamente utilizado aliando-se com funções de base.

3.2.5 FUNÇÕES DE BASE

Os métodos de estrutura eletrônica para estudo de sistemas quânticos químicos necessitam está articulado a alguma função de base. Desta maneira, são diversas as funções de bases existentes, entre elas encontra-se função gaussiana, função polinomial, função exponencial, entre outras (Alcácer, 2007). Então, o desafio é escolher uma função de base adequada, isto é, que seja eficiente na contribuição para o estudo de estrutura eletrônica planejado em ambiente computacional.

A escolha de uma função de base para estudo de um sistema computacional deve ser de maneira adequada. Nesse ponto, Jensen (2007) recomenda que a função de base esteja de acordo com a física do sistema para garantir uma solução célere e que a função escolhida possa facilitar o cálculo de todas integrais do sistema. Desta maneira, é importante conhecer não apenas o sistema, mas buscar com detalhes acerca de uma função de base ideal.

3.2.5.1 Função Gaussiana

No processo de definição de uma função de base a ser utilizada junto com um método computacional, a função de Gauss ou Gaussianas é uma clássica função muito utilizada em diversos sistemas. Por meio da função de base é possível realizar os cálculos de interação entre os orbitais atômicos para formarem orbitais moleculares, para tanto, isso ocorre por conta da facilidade da gaussiana em fazer cálculos integrais de dois elétrons (Alcácer, 2007). Desta parte, duas gaussianas com posições e expoentes diferentes são facilmente apresentadas

como um único operador gaussiano intermediário, de modo que as gaussianas de um átomo b são descritas conforme a Equação 13.

$$g_{ijk} = Nx_b^i y_b^j z_b^k e^{-\alpha r_b^2} \quad (\text{eq. 13})$$

Em uma gaussiana desse tipo, sabe-se que i, j e k são números inteiros positivos, o termo α indica a existência de um orbital expoente positivo, obviamente x_b, y_b, z_b as coordenadas dos átomos e por fim, N é uma constante de normalização gaussiana, que pode ser observada na Equação 14.

$$N = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} \left[\frac{(8\alpha)^{i+j+k} i! j! k!}{(2i!)(2j!)(2k!)}\right]^{1/2} \quad (\text{eq. 14})$$

A soma das propriedades $i + j + k$ fornece os dados de formação de cada diferente orbital, de modo que $i + j + k = 0$, é obtido uma gaussiana do tipo s, enquanto se $i + j + k = 1$, a gaussiana originou o orbital p, e se $i + j + k = 2$ a gaussiana estará formando um orbital do tipo d. Essas combinações também podem ser feitas para formação de orbital f ou de qualquer outro orbital.

3.2.5.2 Bases do tipo Slater

As bases do tipo Slater (STO, do inglês, *Slater type orbitals*) desempenham um importante papel no estudo quântico de reações químicas, pois essas são responsáveis por gerar as bases mínimas que representam os orbitais atômicos interno e de valência, de modo que essas bases devem ser idênticas aos orbitais verdadeiros para aplicar suas funções. Nesse sentido, o átomo de hidrogênio é referência para essas bases, pois orbital 1s possui o simples formato $Ne^{-\zeta r}$, de maneira que atende as necessidades dos demais, visto que as funções com um momento angular maior, por exemplo p e d podem ser moldadas a partir do s pela multiplicação com fatores de x, y e z (Alcácer, 2007). Exemplos de STO estão representados nas Equação 15 e 16.

$$\Phi^{\text{STO}} = Nr^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \Phi) \quad (\text{eq. 15})$$

$$\Phi^{\text{STO}} = Nx^a y^b z^c e^{-\zeta r} \quad (\text{eq. 16})$$

O STO tem as representações ζ é o termo no expoente que indica o orbital zeta, podendo relacionar com Z^*/n , em que Z^* o é número atômico efetivo, N é a constante de normalização, e os fatores em x, y e z representam os

orbitais p_x , p_y , p_z , d_{xy} (Alcácer, 2007). Assim, de acordo com o orbital, é possível identificar as bases pelo expoente ζ .

Quando as bases STO duplicam ocorre a formação das bases *Double Zeta (DZ)*. Por outro lado, quando três bases mínimas são trocadas por três STO têm as bases *Triple Zeta (TZ)*. As valências desdobradas se articulam com os STO para cada orbital combinando as bases (VDZ) e (VTZ) (Alcácer, 2007). Portanto, o uso de bases polarizadas é indicado para sistemas moleculares que tem seus orbitais atômicos distorcidos.

3.2.5.3 Funções de bases de Pople

John Antony Pople foi um químico inglês responsável pela criação de métodos quânticos computacionais, os quais lhe renderam também o prêmio Nobel em 1998, sendo este mesmo o criador das funções de base de Pople utilizada até os dias atuais.

As bases de Pople são conhecidas pelos símbolos 3-21+G e 6-31+G*, em que quatro funções difusas que são s , p_x , p_y e p_z são adicionadas nesses conjuntos em cada átomo do sistema, com exceção do hidrogênio. Outros conjuntos como 3-21++G e 6-31++G* possuem a função s altamente difusa em cada átomo de hidrogênio (Ditchfield; Hehre; Pople, 1971). Os símbolos * e + representam a utilização de função de polarização e a utilização de funções difusas que descrevem melhor densidades eletrônicas significativas.

Essas bases alinhadas a um método de estrutura eletrônica são úteis para cálculos de modelagem molecular de sistemas reacionais químicos. Desse modo, esta pesquisa utilizou a função de base 6-31+G(d,p) com o método MP2 de suporte para o estudo da seletividade de reação orgânica.

3.2.5.4 Bases Consistentes na Correlação

Buscando recuperar a energia de correlação eletrônica e alicerçado no fundamento de juntar em conjunto as funções de semelhante contribuição para essas energias, surge as bases (aug)-cc-PVnZ (n=D, T, Q...) ou bases consistentes na correlação (cc). Desse modo, (aug) e P representam o conjunto de bases difusas e polarizadas, respectivamente, e (n= D, T, Q...) indica a quantidade de conjunto dessas bases em dois, três e assim sucessivamente (Truhlar, 1998). Essas bases consistentes na correlação tem sido amplamente utilizadas para extrapolação do conjunto de bases limitante (Proenza, 2016). Esta pesquisa obteve essas

informações como subsídios para correção dos valores de energia com simulação ao conjunto de base completo.

3.2.5.5 Extrapolação ao Conjunto de Base Completo

O recurso de extrapolação ao conjunto de base completo (CBS, do inglês *complete basis-set*) consiste na utilização de energias calculadas com funções de bases menores como *aug-cc-pVDZ* e *aug-cc-pVTZ* para aplicação em equação que permite estimar valores de CBS. Esse recurso tem sido amplamente utilizado por tornar possível a redução de um elevado custo computacional que tornaria inviável a realização de cálculos com um conjunto de base completo para resultados satisfatórios. Assim, a Equação 17 apresenta os parâmetros para aplicação deste recurso (Huh; Lee, 2003).

$$E_{CBS}^{corr} = \frac{(3,5)^3 E_T^{corr} - (2,5)^3 E_D^{corr}}{(3,5)^3 - (2,5)^3} \quad (\text{eq. 17})$$

Os termos E_T e E_D se referem as energias calculadas com um conjunto de bases menores, isto é, *aug-cc-pVTZ* e *pVDZ*, respectivamente. Neste caso, esta pesquisa utilizou esse recurso, sendo possível encontrar valores aproximados a um conjunto de base completo para buscar conhecer o controle e seletividade dos sistemas estudados.

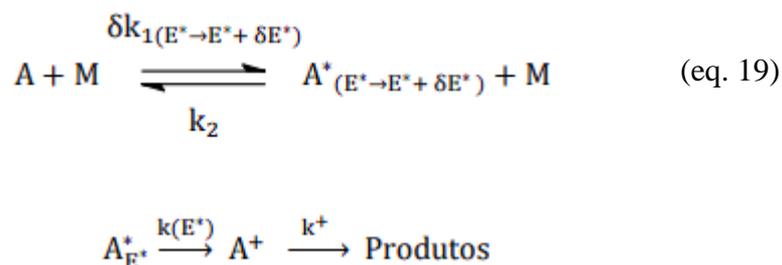
3.2.6 TEORIA RRKM

Os estudos de O. K. Rice, H. C. Ramsperger, L. S. Kassel e contribuições posteriores de R. A. Marcus foram capazes de desenvolver uma teoria que permite observar fatores cinéticos de uma reação química, fazendo a teoria RRKM levar as iniciais dos seus nomes, que pode ser chamada de Teoria Rice–Ramsperger–Kassel–Marcus. Essa teoria tem seus fundamentos em princípios estatísticos e pode ser utilizada para calcular a constante de velocidade microcanônica (ka), pois relaciona as energia relativas e frequências harmônicas dos pontos estacionários de uma reação (Pradie, 2011). O cálculo que permite determinar o ka é obtido a partir da Equação 18.

$$k(E^*) = \frac{q_1^+ LW_{ET}(E^+)}{q_1 h \rho(E^*)} \quad (\text{eq. 18})$$

A equação para o cálculo da constante microcanônica é compreendida como os termos q_1 e q_1^+ são funções de partição das moléculas para graus de liberdade existentes, o L é um termo estatístico que está relacionado ao fato de que a reação pode seguir diferentes mecanismos, $W_{ET}(E^+)$ é um fator da soma de estados que tem energia menor ou igual ao estado de transição, h é a constante de Planck, por fim $\rho(E^*)$ é a densidade do estado do reagente. (Pradie, 2011). A constante de velocidade microcanônica baseia-se nos valores de energia do RC e TS, podendo assim prever a seletividade da reação nos parâmetros cinéticos.

A teoria RRKM baseia-se em uma reação unimolecular, em que uma molécula A interage com uma molécula M e essa necessita de energia para que ocorra, sendo depois essa energia dissociada nos produtos. A Equação 19 ilustra esse conceito, em que a teoria RRKM está fundamentada.



Dessa maneira é possível a representação de que uma molécula A^* para ativação dos seus graus de liberdade depende de uma energia E^+ para que ocorra, em que E^+ é caracterizado como a energia do estado de transição que deve ser maior que a energia da barreira de ativação (E^0) para que a reação ocorra. É importante ressaltar que essa energia do estado de transição leva em consideração as energias roto-vibracionais das moléculas.

Diante do exposto, é possível perceber o nível de confiança que a teoria estatística produz para cálculos da constante de velocidade microcanônica permitindo determinar uma certa seletividade para sistemas reacionais com base nos fatores cinéticos, sendo assim utilizado nesta pesquisa com o suporte de *software* que facilita e traz precisão ao estudo.

4 PROCEDIMENTO COMPUTACIONAL

Na busca pelo alcance dos objetivos desta pesquisa, alguns recursos que constituem o procedimento computacional que foi empregado e as atividades executadas serão descritas a seguir nesta seção.

Este trabalho foi realizado fazendo uso da infraestrutura computacional (*cluster*) do Laboratório de Modelagem Molecular de Reações Químicas (LMMRQ) do Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas e da Natureza pertencente a Universidade Federal da Paraíba – Instituição parceira – (DQ/CCEN/UFPB). O *cluster* de computadores utilizado conta com as seguintes configurações: 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).

O principal *software* utilizado foi o *GaussView* versão 6.0.16 junto ao *Gaussian* 16 versão d0.1, que foram responsáveis pela visualização das estruturas moleculares e pelo cálculo das estruturas eletrônicas, respectivamente. Em primeira etapa, esta pesquisa utilizou o nível de teoria MP2/6-31+G(d,p). A escolha do método MP2 é justificado por ser um método que pertence a classe do tipo *ab initio*, enquanto que a escolha da função de base utilizada se deu levando em consideração o equilíbrio entre o tempo e o gasto computacional para obter as estruturas moleculares a fim de fazer uma análise exploratória inicial. Os parâmetros geométricos das estruturas moleculares foram otimizadas com o nível de teoria MP2/6-31+G(d,p) e em seguida foram melhorados com a função de base de aug-cc-pVDZ e aug-cc-pVTZ com o objetivo de refinar as energias dos pontos estacionários do perfil de energia potencial com a extrapolação de base CBS por meio do método MP2/aug-cc-pVnZ (n = D e T) para cada sistema.

Para a caracterização dos pontos estacionários foram preparados os arquivos de entradas para o estudo de cada sistema reacional, e submetidos para otimização dos reagentes, através do método de estrutura eletrônica MP2 na função de base 6-31+G(d,p). A partir das estruturas dos reagentes fragmentados otimizadas, foram realizados cálculos de otimização e frequência para o complexo reagente. Em seguida, conhecendo os valores de energia do complexo reagente e tendo todos os valores de frequências positivas em todos os sistemas estudados, foram realizados cálculos de *scan* que permitiu realizar uma varredura completa da aproximação dos reagentes no complexo de entrada e encontrar os pontos de máximos em que os estados de transição iniciam. Nesse mesmo segmento, foi calculado os valores de energias

para os estados de transição das reações, bem como calculada os valores para a coordenada intrínseca de reação (IRC), conforme propõe Fukui (1981) O IRC permitiu acompanhar uma coordenada de reação e definir as estruturas de mínimo global, isto é, as estruturas que são ligadas por meio do estado de transição. Os detalhes sobre *scan's* e IRC's empregados podem ser observados a partir do Apêndice A. Por fim, foram submetidos cálculos de otimização e frequência do produto complexo e dos produtos fragmentados, que permitiram assim construir o perfil dos sistemas para os caminhos reacionais e definir sua curva de energia potencial, permitindo fazer afirmações teóricas sobre as reações estudadas.

O ambiente computacional de modelagem molecular de reações químicas permitiu através de métodos de estrutura eletrônica disponível no programa *Gaussian*, calcular diversos valores de energia para diferentes reações. Desse modo, conhecendo as energias eletrônicas e as energias do ponto-zero (ZPE) para cada ponto estacionário, foi possível determinar o valor das energias relativas, que possibilitam determinar a curva de energia potencial da reação. As energias relativas foram determinadas pela diferença da energia eletrônica com correção CBS somado ao ZPE de cada ponto estacionário em relação as essas mesmas energias dos reagentes fragmentados. A correção CBS ocorreu por meio da razão entre a subtração dos valores de energia eletrônica com as funções de base aug-cc-pVDZ e aug-cc-pVTZ com fatores multiplicativos de $(2,5)^3$ e $(3,5)^3$, respectivamente, pela subtração apenas desses mesmo fatores multiplicativos, usado também por Proenza (2016) Os valores foram inicialmente obtidos em Hartree e feitos conversões para kcal/mol a partir do fator multiplicativo de 627,51, tal conversão é justificada pela tendência seguida na literatura.

O estudo foi completado por meio da análise cinética dos sistemas de reação, em que foi utilizada a teoria RRKM e o suporte do *software SuperRRKM* para determinação das constantes de velocidades microcanônicas com maior exatidão possível (Pliego; Riveros, 2001). Assim, foi possível prever de maneira estatística os percentuais de seletividade para formação dos produtos em cada via reacional dos sistemas.

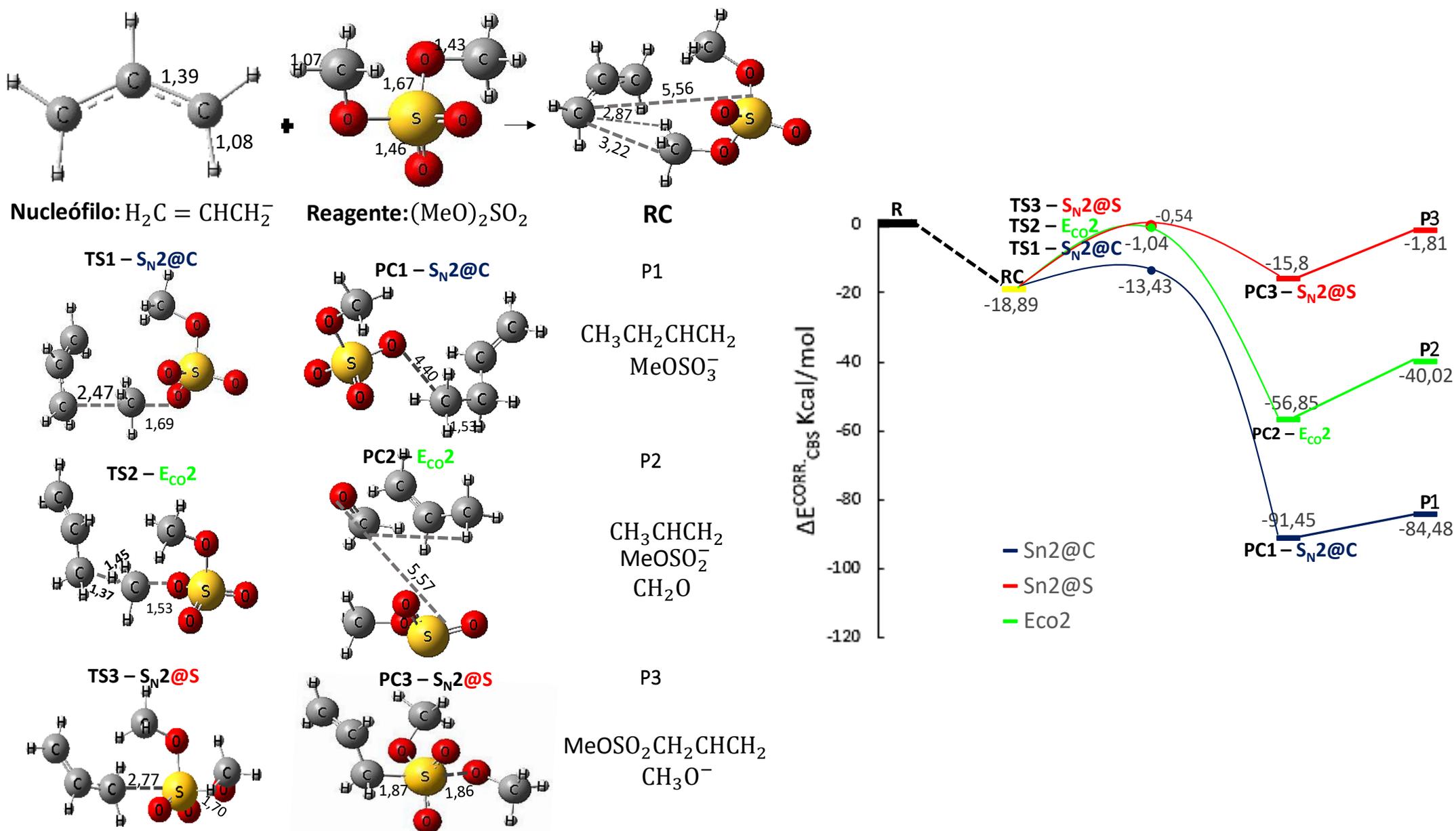
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados os resultados do estudo teórico de estrutura eletrônica e comparativo experimentalmente por meio de discussão baseada na literatura das reações dispostas aqui nas seguintes subseções: (i) Reação $\text{CH}_2\text{CHCH}_2^- + (\text{MeO})_2\text{SO}_2$; (ii) $\text{CH}_2\text{CHCH}_2^- + (\text{MeO})\text{MeSO}_2$; (iii) $\text{CH}_2\text{CHCH}_2^- + (\text{MeO})_2\text{SO}$ e por fim a subseção (iv) O estudo cinético baseado na Teoria RRKM.

5.1 REAÇÃO $\text{CH}_2\text{CHCH}_2^- + (\text{MeO})_2\text{SO}_2$

A reatividade desse sistema foi analisada com base na Teoria do Estado de Transição através de potencial de poço duplo representado em Perfil de Energia Potencial. A análise voltada para os canais de reação $\text{S}_{\text{N}}2@C$, $\text{E}_{\text{CO}2}$ e $\text{S}_{\text{N}}2@S$ é comparada com os experimentos já reportados na literatura (Lum; Grabowski, 1993). As reações experimentais apresentadas analisaram os caminhos $\text{S}_{\text{N}}2@C$ e $\text{E}_{\text{CO}2}$ constatando a seletividade unânime para a via $\text{S}_{\text{N}}2@C$, contudo há relatos para sistemas semelhantes de reatividade por $\text{S}_{\text{N}}2@S$, assim justifica-se a análise a essa via reacional neste sistema estudado. As estruturas otimizadas envolvidas no estudo deste sistema reacional, bem como o Perfil de Energia Potencial da reação estudada podem ser conferidos na Figura 5.

Figura 5 – Estruturas moleculares da reação $\text{CH}_2\text{CHCH}_2^- + (\text{MeO})_2\text{SO}_2$ otimizadas no nível MP2/6-31+G(d,p) e Perfil de Energia Potencial com extrapolação CBS



A figura 5 contém o nucleófilo aniônico alilo e o reagente sulfato de dimetila ((MeO)₂SO₂). O rótulo RC indica o complexo reagente, TS estado de transição e PC produto complexo em cada respectiva via reacional. Os átomos de carbono, enxofre, oxigênio e hidrogênio estão representados nas cores cinza, amarelo, vermelho e branco, respectivamente. As linhas tracejadas representam as quebras e formações de ligações com respectivas distâncias dos átomos expressas em Ångströms.

O diagrama de energia potencial da reação foi composto por potencial duplo para três mecanismos distintos S_N2@C, E_{CO2} e S_N2@S, em que são representados no perfil pelas curvas nas cores azul, verde e vermelha, respectivamente.

Em primeira análise, é observado que todos os canais compartilham do mesmo RC. Desse modo, em relação as vias S_N2@C e E_{CO2} é possível notar que devido a simetria dos reagentes, ambas as metoxilas do substrato podem interagir com qualquer uma das extremidades do nucleófilo, semelhante a interação do mesmo substrato com o íon OH⁻ apresentado por Corraera e Riveros (2013). Nesta mesma linha, observando a acidez e a nucleofilicidade das espécies desse sistema e relacionando com o sistema de OH⁻, a aproximação pode acontecer por qualquer uma das metoxilas, visto que o carbono de ambas possui a mesma acidez e estericidade decorrente da simetria das espécies. Em relação a nucleofilidade do ânion alilo é uma base estabilizada pela ressonância, enquanto o íon OH⁻ é uma base ainda mais forte com seus elétrons mais livres e podendo estabelecer uma ligação mais facilmente sem sofrer efeito estérico devido sua dimensão. Assim, em todas as vias há maior estabilidade no RC do sistema alilo na interligação de menor distância fornecendo -18,89 kcal/mol de energia relativa em relação aos reagentes, por meio do qual segue-se três estados de transição.

O Estado de Transição (TS1) com energia -13,43kcal/mol é referente a um ataque nucleofílico pelo ânion alilo ao carbono da metoxila do substrato, assim atendendo ao mecanismo de uma reação do tipo Substituição Nucleofílica de Segunda Ordem no Carbono (S_N2@C). Por outro caminho, o TS2 com energia -1,04kcal/mol segue a um mecanismo de Eliminação de Segunda Ordem com dissociação no carbono (E_{CO2}). As estruturas de TS's associados as vias S_N2@C e E_{CO2} assemelha-se ao RC, enquanto o TS3 do mecanismo S_N2@S projeta uma conformação ao substrato de modo que deixa o enxofre mais desimpedido estericamente para que ocorra o possível ataque do nucleófilo a partir do aumento da distância e conseqüente enfraquecimento da ligação S-O. Todavia, o TS3 que

representa $S_N2@S$ ainda apresenta o maior valor de energia com $-0,54\text{kcal/mol}$, podendo ser o canal de reatividade nula em relação aos demais segundo a Teoria do Estado de Transição.

A reatividade dos canais do sistema pode ser determinada através do diagrama pelos potenciais de poço duplo relacionando as energias do TS e RC, sendo essa a energia necessária para a formação do complexo ativado. Nesse sentido, a energia da barreira de ativação (E^0) é dada pela diferença da energia relativa do TS pela energia do RC, sendo igual a $5,46\text{kcal/mol}$ na via $S_N2@C$. Na relação entre RC e TS, que fornece o valor para E^0 , é possível observar através do estudo de Corra e Riveros (2013) um comportamento semelhante para a reação via $S_N2@C$ com outros nucleófilos, que pode ter influência da geometria molecular do substrato. Por outro lado, a formação do complexo ativado na via E_{CO2} requer uma E^0 de $17,85\text{kcal/mol}$, sendo o canal competitivo com $S_N2@S$ de $18,35\text{kcal/mol}$ para formação do complexo ativado.

No tocante aos PC's, na rota $S_N2@C$ é evidenciado um poço com $-91,45\text{kcal/mol}$ e posteriormente o produto (P1) com energia de $-90,25\text{kcal/mol}$, sendo um hidrocarboneto insaturado mais estável em relação aos demais produtos desse sistema. Ainda cumpre dizer que, na via E_{CO2} o complexo de saída pode ser caracterizado como um aduto não covalente, visto a formação de três produtos fragmentados (P2) que interagem e o constitui, tal comportamento sendo evidenciado em outros sistemas que envolvem nitratos e sulfatos com outros nucleófilos (Corra; Riveros, 2010, 2013). A rota E_{CO2} nas reações íon-moléculas de sulfatos e nitratos levam a formação de três produtos fragmentados de pouca estabilidade se comparado aos demais no sistema em estudado. De maneira análoga, os produtos (P3) da via $S_N2@S$ apresenta energia de $-1,81\text{kcal/mol}$, que poderá indicar falta de estabilidade, e relacionado com E^0 indica uma excelente concordância para um controle reacional cinético e termodinâmico

Em uma relação competitiva entre as vias reacionais apresentadas, é válido a comparação entre as energias relativas e E^0 dos diferentes canais, pois embora esses partem do mesmo substrato e RC, eles apresentam valores de energia que se distinguem nos seus pontos estacionários. A Tabela 2 cria um paralelo entre as energias de cada ponto estacionário da reação para os canais $S_N2@C$, E_{CO2} e $S_N2@S$ da reação $\text{CH}_2\text{CHCH}_2^- + (\text{MeO})_2\text{SO}_2$.

Tabela 2 – Energias relativas e energia da barreira de ativação em paralelo para os canais reacionais.

Pontos Estacionários	S _N 2@C	E _{CO2}	S _N 2@S
<u>Reagentes</u> (MeO) ₂ SO ₂ + CH ₂ CHCH ₂ ⁻	0,0	0,0	0,0
<u>Complexo Reagente (RC)</u> ((MeO) ₂ SO ₂ ··· CH ₂ CHCH ₂ ⁻)	-18,89	-18,89	-18,89
Estado de Transição (TS)	-13,43	-1,04	-0,54
Produto Complexo (PC)	-91,45	-56,85	-15,80
Produtos Fragmentados (PF)	-84,48	-40,02	-1,81
Energia da barreira de ativação (E ⁰) E ⁰ = E _{TS} – E _{RC}	5,46	17,85	18,35

Fonte: Elaborado pelo autor, 2024

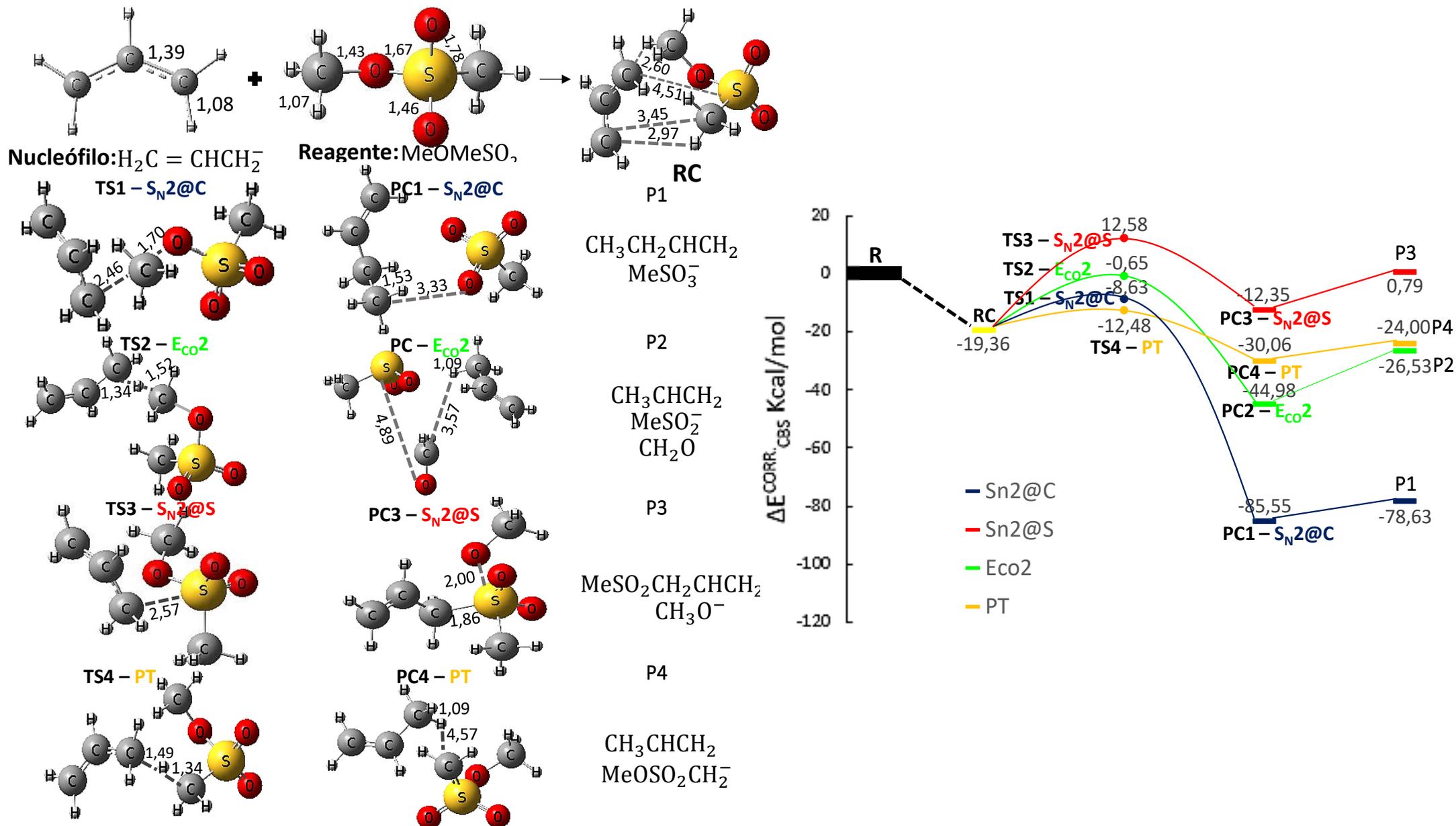
Todos os valores estão representados em kcal/mol.

No processo de seletividade da reação para os canais S_N2@C, E_{CO2} e S_N2@S, é possível perceber por meio da disparidade das energias relativas dos TS's que se espera um rendimento majoritário dos produtos através do canal S_N2@C. As reações do (MeO)₂SO₂ estudadas teoricamente por Corra e Riveros (2013) para o ataque com outros nucleófilos manifesta um TS e E⁰ com comportamento semelhante do perfil de energia potencial para os canais reacionais deste estudo. Assim, a seletividade está dependendo da análise das barreiras de ativação para cada canal de reação.

5.2 REAÇÃO CH₂CHCH₂⁻ + (MeO)MESO₂

O sistema reacional envolvendo o (MeO)MeSO₂ em termos qualitativos tem uma superfície de potencial com fortes traços simétricos em relação ao sistema anteriormente apresentado. Na linha de comparação aos sistemas com o nucleófilo OH⁻ apresentados por Corra e Riveros (2013), um comportamento semelhante é observado em relação aos diagramas do mesmo sistema. Todavia, a reação em estudo permite a análise da via de Transferência de Prótons (PT), apresentando de maneira análoga com as outras vias potenciais de poço duplo e sendo um canal possível de analisar nesta pesquisa apenas no sistema com este substrato específico. A Figura 6 apresenta as estruturas otimizadas, bem como o perfil de energia potencial deste sistema de reação.

Figura 6 – Estruturas moleculares da reação $\text{CH}_2\text{CHCH}_2 + \text{MeOMeSO}_2$ otimizadas no nível MP2/6-31+G(d,p) e Perfil de Energia Potencial com extrapolação CBS



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024

Em análise a coordenada de reação para os canais estudados, é observado primeiramente que o complexo de entrada oferece uma originalidade para todos as vias da reação neste ponto, apresentando um RC com $-19,36\text{kcal/mol}$ de energia potencial relativa. De modo geral, frente a interação com outros nucleófilos aniônicos, a superfície potencial para o RC tende a seguir o padrão de menor energia para as vias mais seletivas, conforme apresenta Correra (2013) para os ânions OH^- , NH_2^- , SH^- , F^- , MeO^- e EtO^- . Através das estruturas, é curioso observar que a interação para o mecanismo $\text{E}_{\text{CO}2}$ ocorre no carbono da metoxila, enquanto a interligação no carbono da metila leva a um estado de transição via PT.

A partir da análise estrutural dos TS's para cada rota, é observado uma estrutura que oferece maior estabilidade na via PT, que compõe o TS4 com $-12,48\text{ kcal/mol}$. O mecanismo PT apresenta um TS de menor energia nesse sistema, mas pode apresentar uma relação competitiva com o canal $\text{S}_{\text{N}2@\text{C}}$ que têm um acréscimo de apenas $3,85\text{kcal/mol}$ com energia relativa de $-8,63\text{kcal/mol}$. Nesse contexto, é curioso ainda observar que a abstração de prótons pela via $\text{E}_{\text{CO}2}$ não ocorre neste sistema por razão da energia do TS4 ser relativamente menor comparado ao TS2, sendo tal afirmação perfeitamente concordante com os dados experimentais de Lum e Grabowski (1993), em que não observou formação de produtos da via $\text{E}_{\text{CO}2}$. Esse fato pode ser explicado pela maior densidade eletrônica no carbono da metoxila em relação ao carbono da metila ligado ao enxofre, causada pela ausência do oxigênio que diminui a distância Me-S e influencia reduzindo a capacidade de abstração de prótons em $\text{E}_{\text{CO}2}$. De maneira análoga, o TS3 do canal $\text{S}_{\text{N}2@\text{S}}$ tem um valor positivo de energia indicando nenhuma reatividade nesta via.

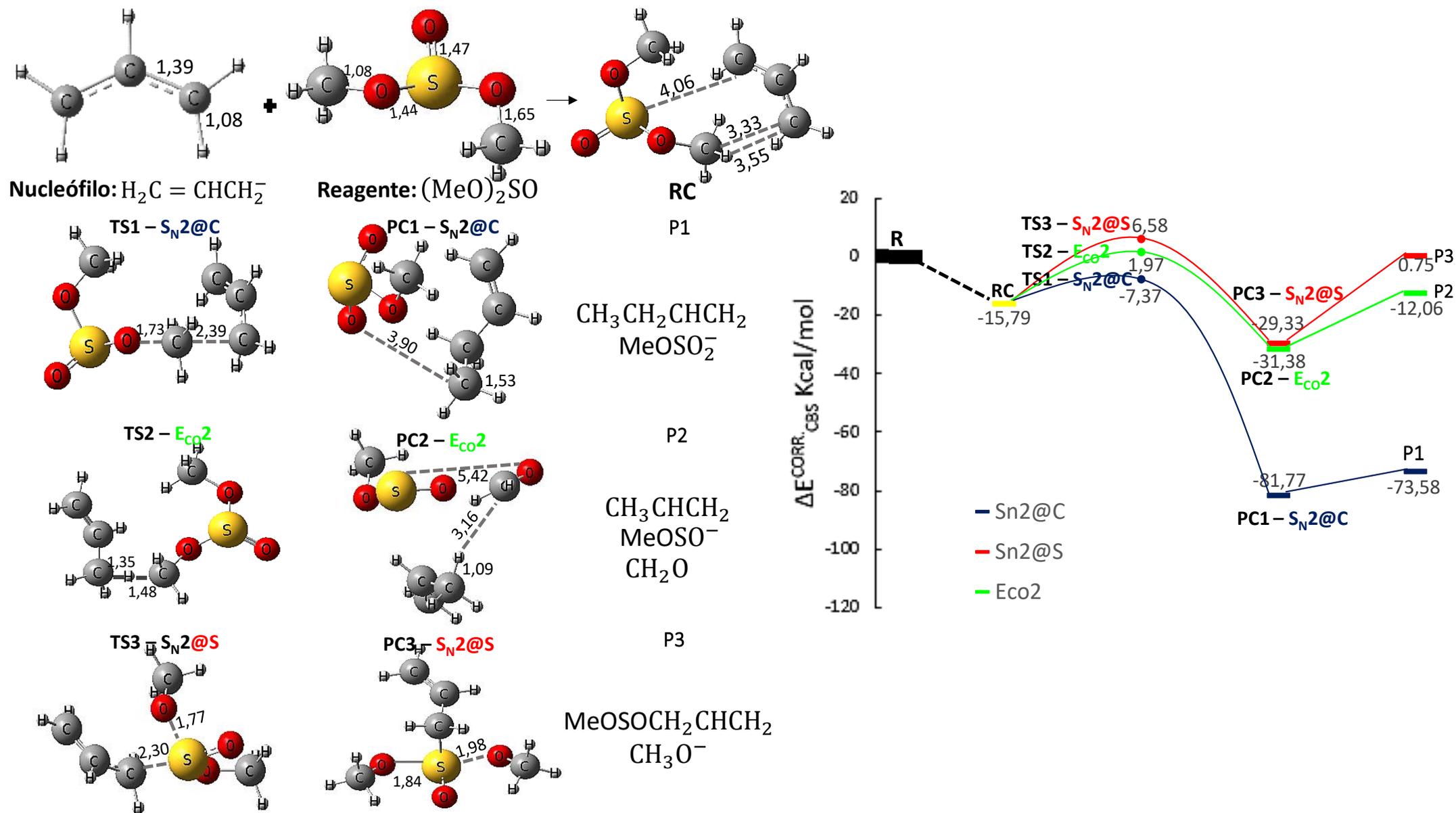
De maneira decorrente ao baixo TS4, a barreira para formação do complexo ativado na via PT torna-se quase que linear com energia de $6,88\text{kcal/mol}$ em comparação a curva mais acivada do canal $\text{S}_{\text{N}2@\text{C}}$ com diferença de $3,85\text{kcal/mol}$ acima, tendo E^0 com $10,73\text{kcal/mol}$. O comportamento de E^0 nessas vias reacionais representa uma competitividade seletiva para os canais PT e $\text{S}_{\text{N}2@\text{C}}$ já observada experimentalmente por Lum e Grabowski (1993) e concordante com os sistemas estudados por Correra (2013) com outros nucleófilos, em que essa seletividade pode está relacionada a nucleofilicidade dos ânions. As íngremes barreiras dos canais $\text{E}_{\text{CO}2}$ e $\text{S}_{\text{N}2@\text{S}}$ com energia de $18,71\text{kcal/mol}$ e $31,94\text{kcal/mol}$, respectivamente, explicam o não favorecimento dessas vias neste sistema reacional. Assim, em comparação ao sistema da subseção anterior, é observado que a metila ligada ao enxofre em vez da metoxila, direciona a seletividade para a rota PT não disponível para o $(\text{MeO})_2\text{SO}_2$, que pode ser explicada pelas diferenças de densidade eletrônica e efeitos repulsivos nos centros reativos dos substratos, levando a formação de diferentes produtos nestas vias.

Cabe ressaltar neste sistema, a energia do complexo de saída para a rota PT, que embora possui uma aparente seletividade, apresenta um PC com energia superior a via E_{CO2} com diferença de 14,92 kcal/mol de energia relativa. Nesse sentido, vale destacar que o canal E_{CO2} deveria formar três produtos fragmentados (P2) que são advindos de um complexo caracterizado como um aduto não-covalente. Todavia, os produtos mais estáveis deste sistema são apresentados por meio do mecanismo $S_N2@C$ (P1) que não é seletivamente favorecido. Assim, é evidenciado apenas o controle cinético deste sistema reacional, em oposição o sistema $(MeO)_2SO_2$ que tem os produtos mais estáveis nos caminhos mais seletivos pela menor E^0 e implica um controle termodinâmico e cinético.

5.3 REAÇÃO $CH_2CHCH_2^- + (MeO)_2SO$

Em termos estruturais, este sistema de $(MeO)_2SO$ assemelha-se ao sistema de $(MeO)_2SO_2$ pelas características do substrato, em que é alterado apenas pela exclusão de um átomo de oxigênio bivalente que estabelece uma dupla ligação com o enxofre. Nessa perspectiva, o estudo desse sistema se propôs analisar as possíveis rotas permitidas e já relatadas experimentalmente na literatura, que foram $S_N2@C$, E_{CO2} e $S_N2@S$, excluindo apenas PT existente no sistema anterior e não havendo registro de possibilidades para esta reação. Em comparação aos sistemas já apresentados, esse sistema merece destaque no canal $S_N2@S$ principalmente pela comparação dos dados experimental de Grabowski e Lum (1990), em que observa-se uma divergência nos resultados teóricos e experimentais. Os resultados teóricos obtidos para o sistema estão dispostos na Figura 7 de modo padrão.

Figura 7 – Estruturas moleculares da reação $\text{CH}_2\text{CHCH}_2^- + (\text{MeO})_2\text{SO}$ otimizadas no nível MP2/6-31+G(d,p) e Perfil de Energia Potencial com extrapolação CBS



Seguindo o modelo das estruturas e diagramas dos demais sistemas de reações estudados nesta pesquisa, o sistema apresentado nesta subseção atende aos mesmos critérios de organização e disposição dos resultados nas representações estruturais e gráficas. Em termos qualitativos, semelhantemente as reações anteriores, este sistema apresenta um complexo de entrada singular para todos os canais reacionais assumindo uma menor energia relativa à energia potencial dos reagentes livres em relação aos outros sistemas do estudo com $-15,79\text{kcal/mol}$. Quando comparado ao sistema de OH^- apresentado por Correra e Riveros (2013), observa-se uma divergência excepcional para o canal $\text{S}_{\text{N}}2@S$ que assume um RC singularmente mais estável com energia de $-30,15\text{kcal/mol}$ em relação as outras vias. Esse comportamento de RC exclusivo e mais estável para $\text{S}_{\text{N}}2@S$ é observado por Correra (2013) também para o nucleófilo NH_2^- , em que segundo Grabowski e Lum (1990) é uma rota seletiva experimentalmente. Todavia, faz-se necessário a análise aos TS's dessas vias para determinação da seletividade, inclusive a avaliação do enxofre como provável centro reativo.

O TS3 correspondente a $\text{S}_{\text{N}}2@S$ apresenta no diagrama um potencial de poço duplo característico das reações estudadas, mas com uma energia positiva de $6,58\text{kcal/mol}$ que representa no estudo teórico deste sistema uma alta instabilidade indicando falta de reatividade neste canal. Entretanto, esse resultado está totalmente em discordância com os dados experimentais de Grabowski e Lum (1990), em que apresenta uma seletividade majoritária no canal $\text{S}_{\text{N}}2@S$, não sendo teoricamente favorecido em virtude de um TS de maior energia. Concomitantemente, o estudo experimental sugere uma seletividade competitiva entre os canais $\text{S}_{\text{N}}2@C$ e $\text{S}_{\text{N}}2@S$ (44% e 56% para a $\text{S}_{\text{N}}2@C$ e $\text{S}_{\text{N}}2@S$, respectivamente), sendo primeira via teoricamente favorecida com um TS de menor energia de $-7,37\text{kcal/mol}$ e uma diferença de $13,95\text{kcal/mol}$ à via $\text{S}_{\text{N}}2@S$. Desta maneira, a energia da barreira da ativação não é suficiente para selecionar com exatidão a reatividade deste sistema reacional.

Em uma abordagem quantitativa aos valores apresentados no diagrama de energia potencial, é possível constatar a energia necessária para a formação do complexo ativado nas vias representadas. Nesse contexto, nota-se uma barreira energética mais íngreme no canal $\text{S}_{\text{N}}2@S$ com $22,37\text{kcal/mol}$, que indica um comportamento semelhante ao apresentado no sistema $(\text{MeO})_2\text{SO}_2$, mas confrontado aos dados experimentais de Grabowski e Lum (1990) representa uma contradição na seletividade reacional, que aponta o enxofre para o centro mais reativo em $(\text{MeO})_2\text{SO}$. Entretanto, um posicionamento inverso é observado para este sistema com o íon OH^- estudado teoricamente por Correra e Riveros (2013), em que é observado uma menor E^0 em $\text{S}_{\text{N}}2@S$ em relação aos canais $\text{S}_{\text{N}}2@C$ e $\text{E}_{\text{CO}2}$, mas segundo Grabowski e Lum

(1990), experimentalmente o enxofre não apresenta reatividade para este nucleófilo. Por outro lado, o sistema apresentado nesta subseção em termos teóricos indica uma seletividade majoritária para o $S_N2@C$ com E^0 de 8,42kcal/mol e uma expressiva diferença de 13,95 kcal/mol em relação a $S_N2@S$, até porque entre essas barreiras ainda é notório um caminho para E_{CO2} com uma inclinação em E^0 de 17,76kcal/mol. Deste modo, cumpre dizer claramente que, a Teoria do Estado de Transição é inapta de justificativa para este sistema, de maneira que se recomenda para melhor compreensão um estudo de dinâmica molecular.

O produto majoritário formado experimentalmente, conforme relata Grabowski e Lum (1990), está associado ao mecanismo $S_N2@S$ neste sistema, mas dado o perfil energético nesta via é observado a instabilidade deste canal que pode ser explicado pela natureza do nucleófilo, em que não estabiliza o complexo ativado. Entretanto, diante da seletividade experimental para o canal $S_N2@S$ neste sistema, é esperado que a ausência de um oxigênio do sulfato diminua a eletrofilicidade do centro de carbono, tornando o centro de enxofre mais reativo experimentalmente. Contudo, comparado a nucleófilos próticos e fortes, como o OH^- , que estabilizam o complexo de saída a partir da ligação de hidrogênio e teoricamente são seletivos em $S_N2@S$, mas não é favorecido experimentalmente, pode indicar que as superfícies de potencial para esta via estejam superestimadas (Correra, 2013). Assim, resultados preditos apenas pela estabilidade do estado de transição não conseguem explicar a seletividade dos produtos na via $S_N2@S$, sendo necessário cálculos de dinâmica molecular que relacionem a distância dos centros reativos ao nucleófilo, a termoquímica e a estabilidade dos canais neste sistema.

Entrementes, é válida a comparação entre a reatividade dos sistemas aqui estudados, de modo que possa relacionar os resultados obtidos para os ésteres de enxofre $(MeO)_2SO_2$, $(MeO)MeSO_2$ e $(MeO)_2SO$ com o nucleófilo aniônico alilo, dispostos na Tabela 3.

Tabela 3 – Comparativo dos valores de energia em kcal/mol do RC ao TS para os canais e sistemas

Sistemas	RC	TS1 – $S_N2@C$	TS2 – E_{CO2}	TS3 – $S_N2@S$	TS4 – PT
$(MeO)_2SO_2$	-18,89	-13,43	-1,04	-0,54	-
$(MeO)MeSO_2$	-19,36	-8,63	-0,65	12,58	-12,48
$(MeO)_2SO$	-15,79	-7,37	1,97	6,58	-
Sistemas	$E^0 \rightarrow$	$S_N2@C$	E_{CO2}	$S_N2@S$	PT
$(MeO)_2SO_2$		5,46	17,85	18,35	-
$(MeO)MeSO_2$		10,73	18,71	31,94	6,88
$(MeO)_2SO$		8,42	17,76	22,37	-

Fonte: Elaborado pelo autor, 2024

Através dos resultados das energias relativas todas expressas em kcal/mol para os RC's e TS's dos sistemas estudados, é possível comparar de maneira sintética a reatividade para os diferentes canais. Nesse contexto, nota-se que apenas o sistema (MeO)MeSO₂ apresenta o mecanismo PT que pode ser concorrente neste sistema com o canal S_N2@C. Por outro lado, a via S_N2@C é apresentada com o menor E⁰ para o sistema (MeO)₂SO₂, de maneira que pela diferença de E⁰ para os outros canais, pode representar a única via de reação neste sistema. Em relação a via S_N2@C, face aos dados energéticos apresentados, essa ainda poderia ser a rota de reatividade majoritária no sistema (MeO)₂SO, mas contrastado aos dados experimentais, observa-se que não há correlação na seletividade. Desta maneira, sugere-se um estudo de dinâmica molecular que possa explicar de maneira coerente a seletividade experimental na rota S_N2@S do sistema (MeO)₂SO. Por fim, em nenhum sistema observou-se formação majoritária de produtos via E_{CO2}. Assim, cabe dizer que os sistemas 1 e 2 na tabela tem sua reatividade controlada cineticamente e o último sistema não tem comportamento estatísticos.

5.4 ESTUDO CINÉTICO BASEADO NA TEORIA RRKM

A seletividade de uma reação química quando estudada experimentalmente é necessário técnicas e métodos analíticos para identificação de compostos. Entretanto, quando estudadas teoricamente, alguns cálculos estatísticos podem ser realizados para prever com uma determinada exatidão o percentual de seletividade da reação. Assim, esse estudo recorreu a teoria RRKM para conhecer os percentuais teóricos de seletividade da reação.

5.4.1 CÁLCULOS RRKM PARA A REAÇÃO CH₂CHCH₂⁻ + (MeO)₂SO₂

As reações químicas quando controladas pela sua cinética, isto é, a velocidade de interação dos íons e moléculas, tornam alguns pontos da coordenada de reação, como estado de transição com sua energia relativa e frequências harmônicas para cada grau de liberdade bem definidos. Desse modo, a teoria RRKM é um método estatístico que relaciona esses fatores, tornando possível conhecer as constantes de velocidades microcanônicas (k_a) para cada canal reacional e prever a seletividades desses. Assim, a Tabela 4 apresenta os valores das frequências harmônicas em cm⁻¹ para o RC e TS's nos canais S_N2@C, E_{CO2} e S_N2@S otimizados a nível de teoria MP2/6-31+G(d,p) para a reação CH₂CHCH₂⁻ + (MeO)₂SO₂.

Tabela 4 – Frequências Harmônicas do Complexo Reagente e Estados de Transição do sistema (MeO)₂SO₂

Complexo Reagente (RC)	Estado de Transição (Sn2@C)	Estado de Transição (Eco2)	Estado de Transição (Sn2@S)
30,43	-571,99	-1299,62	-244,01
47,15	34,03	23,57	39,21
68,26	41,32	40,49	75,63
90,49	81,23	63,12	98,11
107,70	101,29	81,96	120,66
130,38	106,18	98,12	138,95
151,75	155,22	133,34	169,39
186,81	194,18	175,09	177,00
200,35	217,72	202,43	213,59
254,52	235,52	261,31	241,59
270,89	255,75	264,10	290,62
286,29	301,51	322,43	295,89
374,12	318,88	370,12	322,22
399,30	377,46	383,97	381,77
417,02	423,25	413,62	420,88
432,92	432,43	437,99	431,15
485,74	517,14	493,87	464,20
513,08	542,22	510,22	526,19
515,36	556,06	571,31	561,71
529,50	594,96	594,57	601,37
587,98	602,08	650,60	609,49
658,76	655,92	705,78	673,32
728,30	725,14	713,30	702,14
802,20	729,10	799,07	770,38
940,52	871,46	871,92	953,49
965,85	948,96	962,63	1006,95
991,91	1000,55	984,76	1028,67
1028,80	1042,75	101,67	1050,64
1037,17	1048,56	1033,32	1081,92
1166,20	1105,21	1044,18	1116,58
1179,95	1123,64	1161,40	1148,15
1205,08	1152,42	1188,63	1193,16
1210,62	1190,32	1211,98	1202,87
1222,61	1213,10	1217,23	1207,23
1253,39	1256,46	1230,95	1250,82
1292,56	1282,05	1246,21	1303,04
1375,21	1304,66	1328,03	1364,05
1449,79	1340,93	1354,22	1445,27
1472,08	1452,94	1459,80	1459,18
1512,26	1466,40	1470,84	1485,44
1523,98	1482,00	1500,33	1513,96
1524,84	1502,34	1505,33	1520,61
1544,20	1528,13	1531,78	1531,46
1560,87	1542,24	1542,00	1561,01

1587,38	1562,65	1561,38	1573,69
1617,05	1626,24	1647,15	1619,16
3096,43	3120,77	1657,83	3098,88
3114,03	3136,16	3075,29	3119,52
3136,30	3164,99	3104,81	3143,65
3182,29	3197,36	3137,19	3168,08
3191,09	3198,98	3145,56	3190,67
3227,16	3229,82	3169,38	3195,01
3258,99	3249,69	3187,68	3216,20
3270,13	3258,48	3205,01	3224,60
3273,22	3292,26	3248,84	3288,91
3287,04	3393,13	3273,81	3293,95
3291,20	3403,14	3298,09	3295,87

Fonte: Elaborado pelo autor, 2024

Os valores das frequências harmônicas permitem conhecer os dados relacionados aos graus de liberdade das moléculas em reação, sendo necessários para o cálculo da constante k_a . As frequências vibracionais harmônicas em cm^{-1} para o RC são apresentadas de maneira crescente em 57 modos com seus valores bem definidos. Simultaneamente, para os TS's as frequências são explícitas em 57 modos, mas o primeiro modo possui valor negativo, decorrente de uma deformação axial que rompe a ligação, característico deste ponto de máximo da reação.

O cálculo da constante k_a é válido para conhecer a seletividade dos canais reacionais por meio do conhecimento das energias das barreiras de ativação dos mecanismos e torna possíveis relacioná-las de maneira estatística. A energia da barreira de ativação para o cálculo da constante k_a foi considerada em uma relação da energia de formação do complexo reagente somando a contribuição termal dos reagentes, isto é, a energia rotacional e translacional dos reagentes com a diferença dessas mesmas energias do complexo reagente, conforme propõe Pliego e Riveros (2001). Esses dados usados para o cálculo de k_a estão dispostos na Tabela 5.

Tabela 5 – Energias dos reagentes e RC no sistema 1 à nível MP2/6-31+G(d,p) com correção CBS para k_a

ΔE_{RC}	E_R	E_{RC}	E^*
18,88kcal/mol	14kcal/mol	1,778kcal/mol	20,66kcal/mol

Fonte: Elaborado pelo autor, 2024

As constantes k_a foram calculadas com base na teoria RRKM e obteve-se o valor de $1,57 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ para a via $S_N2@C$, $3,99 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ para a via E_{CO2} e $1,63 \times 10^1 \text{ s}^{-1}$ para a via $S_N2@S$, em que é considerada como uma reação de pseudo-ordem para os cálculos RRKM. Desta

parte, conhecendo esses valores é possível determinar a seletividade em percentual para os canais reacionais.

Os percentuais de seletividade para os canais reacionais do sistema $(\text{MeO})_2\text{SO}_2$ foram calculados com base nas constantes k_a para $\text{S}_{\text{N}2@\text{C}}$, $\text{E}_{\text{CO}2}$ e $\text{S}_{\text{N}2@\text{S}}$. O cálculo para obtenção dos valores em percentual de seletividade dos canais de reação se deu por meio da razão entre k_a para um canal reacional e a soma de k_a para os três canais seguido de uma multiplicação por 100. Assim, obteve-se os valores teóricos de 100% para a reação ocorrendo via $\text{S}_{\text{N}2@\text{C}}$ e 0% para formação dos produtos via $\text{E}_{\text{CO}2}$ e $\text{S}_{\text{N}2@\text{S}}$.

Uma relação comparativa pode ser estabelecida entre os valores calculados teoricamente pela distribuição estatística RRKM para seletividade dos canais do sistema de reação $(\text{MeO})_2\text{SO}_2$ com os resultados obtidos experimentalmente por Lum e Grabowski (1993). As reações do sulfato de dimetila realizadas experimentalmente com diversos ânions e identificadas por meio de espectroscopia de massa observaram uma relação carga/massa (m/z) com maior favorecimento de produtos formados via $\text{S}_{\text{N}2@\text{C}}$, do que via $\text{E}_{\text{CO}2}$. A reação experimental do $(\text{MeO})_2\text{SO}_2$ quando submetida ao ataque pelo ânion alilo considerou um rendimento de 100% via $\text{S}_{\text{N}2@\text{C}}$, não observando a formação de produtos via $\text{E}_{\text{CO}2}$ (Lum; Grabowski, 1993). Assim, a interação entre $(\text{MeO})_2\text{SO}_2$ e o ânion alilo analisada através de método de estrutura eletrônica sob o nível de teoria MP2/6-31+G(d,p) com extrapolação CBS está em excelente concordância com o estudo experimental.

5.4.2 CÁLCULOS RRKM PARA A REAÇÃO $\text{CH}_2\text{CHCH}_2^- + (\text{MeO})\text{MeSO}_2$

Diante do exposto no perfil de energia potencial do sistema de $(\text{MeO})\text{MeSO}_2$, em que se observa uma seletividade majoritária para a via PT pelo menor valor de energia ao TS4 em relação aos outros canais e conseqüentemente menor barreira da energia de ativação pelo mesmo RC, foi permitido observar um controle cinético neste sistema e aplicar a Teoria RRKM.

Os pontos estacionários fundamentais para o cálculo RRKM da reação são os RC e TS's, visto serem esses responsáveis pela barreira de ativação, em que é determinada a velocidade da reação. Desse modo, o cálculo relaciona as frequências harmônicas dessas etapas reacionais para determinar a constante k_a com precisão de acordo com os graus de liberdade das espécies químicas envolvidas no sistema reacional. Assim, a Tabela 6 apresenta os valores das frequências harmônicas em cm^{-1} obtidas de modo padrão no nível de teoria MP2/6-31+G(d, p) para o RC e TS's nos canais deste sistema.

Tabela 6 – Frequências Harmônicas do RC e Estados de Transição do sistema (MeO)MeSO₂

Complexo Reagente (RC)	TS1 – S _N 2@C	TS2 – E _{CO} 2	TS3 – S _N 2@S	TS4 – PT
26,11	-569,99	-1314,82	-286,05	-1314,72
44,22	14,58	21,04	51,03	26,33
90,56	29,21	28,80	72,64	32,19
98,18	69,11	57,64	110,43	67,60
120,70	99,30	94,00	124,55	97,01
159,55	164,51	119,26	145,59	118,22
175,83	169,59	207,21	166,21	166,43
193,33	218,97	231,20	190,67	212,92
241,13	231,99	241,92	221,91	248,28
270,87	276,15	318,46	272,44	292,46
325,76	308,15	331,52	323,33	313,50
335,16	317,99	350,19	347,92	392,45
395,40	384,96	412,85	394,38	420,34
430,02	429,67	441,26	428,55	436,28
440,10	475,86	481,54	502,84	501,92
501,79	496,32	507,71	536,10	511,54
505,37	544,08	529,40	609,04	543,12
514,07	558,53	557,84	621,57	585,99
526,70	589,66	648,56	665,63	643,28
653,73	654,08	716,54	683,21	672,16
705,39	730,81	727,90	757,81	684,81
822,27	778,75	826,89	808,15	836,40
940,10	881,95	903,16	962,60	930,60
989,07	947,92	962,51	981,95	957,32
1015,39	1001,78	990,87	989,04	1005,69
1030,90	1007,21	1007,60	1008,02	1032,97
1036,46	1015,72	1012,88	1018,43	1035,00
1043,97	1042,34	1024,27	1029,58	1050,75
1164,19	1077,08	1031,04	1061,42	1080,97
1199,09	1126,47	1150,90	1169,67	1141,95
1224,86	1147,36	1202,00	1190,98	1199,39
1250,25	1255,58	1227,98	1213,39	1214,55
1296,08	1275,33	1242,34	1249,38	1245,29
1336,20	1284,10	1307,76	1317,80	1292,71
1429,35	1305,22	1329,98	1359,02	1325,37
1450,81	1392,38	1393,20	1450,89	1449,84
1478,63	1453,98	1460,09	1470,33	1456,61
1506,16	1465,58	1475,96	1480,40	1497,86
1516,69	1477,27	1492,80	1499,97	1504,02
1524,43	1500,20	1500,04	1511,67	1530,18
1556,17	1506,47	1506,04	1515,08	1541,69
1560,91	1527,84	1580,88	1542,67	1563,84
1617,82	1626,45	1613,87	1640,34	1591,59
3013,72	3136,32	1661,73	3105,30	1653,68
3103,01	3142,10	3062,18	3115,17	3108,83

3114,63	3163,25	3097,80	3126,99	3122,79
3173,89	3194,34	3143,79	3162,24	3141,24
3191,42	3199,07	3150,16	3196,64	3143,63
3200,71	3255,80	3156,61	3211,46	3193,80
3222,13	3261,07	3178,58	3215,32	3202,81
3258,59	3275,33	3206,57	3223,19	3229,82
3265,90	3294,52	3263,82	3239,01	3234,57
3274,56	3386,42	3284,96	3287,41	3249,50
3288,63	3402,47	3299,51	3294,04	3296,36

Fonte: Elaborado pelo autor, 2024

De maneira idêntica aos que já foi apresentado no estudo do sistema $(\text{MeO})_2\text{SO}_2$, as frequências harmônicas são representadas em cm^{-1} indicando os graus de liberdades das estruturas, divergindo do sistema anterior apenas na quantidade de 54 modos vibracionais. Ainda pode ser observado de maneira semelhante que o primeiro modo dos TS's apresenta um valor negativo decorrente de uma deformação axial da quebra/formação de ligação química, sendo interessante observar que o TS2 e TS4 demonstra esses valores bem aproximados, característico da abstração de prótons no sistema.

De maneira análoga ao outro sistema baseado no estudo de Pliego e Riveros (2001), o cálculo da constante k_a foi dado pela relação de soma da energia do RC com a energia termal dos reagentes subtraído pela energia termal do reagentes. Os dados para o cálculo de k_a baseado na teoria RRKM obtidos de modo padrão no nível de teoria MP2/6,31+G(d, p) com correção CBS estão dispostos na Tabela 7.

Tabela 7 – Energias dos reagentes e RC no sistema 2 à nível MP2/6-31+G(d,p) com correção CBS para k_a

ΔERC	ER	ERC	E^*
19,36kcal/mol	14kcal/mol	1,778kcal/mol	31,38kcal/mol

Fonte: Elaborado pelo autor, 2024

Através dos dados apresentados, encontrou-se um valor da constante k_a de $1,62 \times 10^{11} \text{s}^{-1}$ e para a via PT $3,55 \times 10^{11} \text{s}^{-1}$, sendo uma reação de 2ª ordem, mas de pseudo-ordem para identificação da constante k_a através da Teoria RRKM. O estudo focou no cálculo da constante apenas para as vias PT e $\text{S}_{\text{N}}2@C$ por essas apresentarem-se competitivas nas suas barreiras de energia de ativação e nos dados experimentais mostrados por Lum e Grabowski (1993). Assim, de posse dos valores da constante k_a foi possível determinar os percentuais de seletividade dos canais de reação neste sistema.

O estudo experimental demonstrou uma razão para seletividade PT: $\text{S}_{\text{N}}2@C$ com percentual de 70:30, de maneira que o estudo teórico apresenta uma excelente concordância

com uma razão percentual 69:31 para os canais PT:S_N2@C. Desse modo, é interessante observar a perfeita correlação do perfil energético com a seletividade experimental, em que as barreiras de ativação indicam uma reatividade exatamente aos canais seletivos por meios dos cálculos cinéticos e também experimentalmente. Nesse sentido, pode ainda haver uma comparação ao estudo cinético do sistema (MeO)₂SO₂ que observou uma total seletividade no canal S_N2@C, enquanto no sistema (MeO)MeSO₂ foi constatada uma seletividade competitiva em PT:S_N2@C, em que os motivos para esta seleção reacional já foram discutidos na subseção anterior.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As reações de ésteres de enxofre estudadas em fase gasosa permitiram relacionar dados experimentais com resultados obtidos a partir de métodos computacionais de estrutura eletrônica. A comparação dos resultados teóricos encontrados no nível de teoria MP2/6-31+G(d,p) e as energias de cada ponto estacionário refinadas com extrapolação CBS em contraste aos estudos experimentais presentes na literatura, demonstraram uma boa concordância, em que sugere um método de confiança aplicado a este estudo. As reações do $(\text{MeO})_2\text{SO}_2$ e $(\text{MeO})\text{MeSO}_2$ apresentaram uma seletividade teórica de 100% para o canal $\text{S}_{\text{N}}2@C$ e uma razão de 69:31 para as vias $\text{PT}:\text{S}_{\text{N}}2@C$, respectivamente, indicando uma conformidade com os experimentos (Lum; Grabowski, 1993). O erro indicado pela proporção entre os experimentos é praticamente inexistente, que constatou a formação de 100% via $\text{S}_{\text{N}}2@C$ e 70:30 nas vias $\text{PT}:\text{S}_{\text{N}}2@C$ nos sistemas citados, respectivamente.

No estudo para as vias de reação $\text{S}_{\text{N}}2@C$, $\text{E}_{\text{CO}2}$, $\text{S}_{\text{N}}2@S$ e PT , de acordo com Lum e Grabowski (1993), na reação $\text{CH}_2\text{CHCH}_2^- + (\text{MeO})_2\text{SO}_2$ é observado uma maior seletividade para o canal $\text{S}_{\text{N}}2@C$, em que é observado uma concordância teórica com o ânion alilo aqui estudado e com o íon OH^- apresentado por Correra e Riveros (2013). Por outro lado, na reação $(\text{MeO})\text{MeSO}_2$, que foi o único possível de estudo para a via PT , Lum e Grabowski (1993) apresentam esta via como majoritária para todos os nucleófilos, com exceção do íon HS^- , sendo esta via também favorecida teoricamente. Entretanto, a via $\text{E}_{\text{CO}2}$ não apresentou seletividade majoritária em nenhum sistema de ésteres de enxofre experimental ou teórico.

Em razão da seletividade dos sistemas de acordo com os perfis de energia potencial, é notado que a reação com $(\text{MeO})_2\text{SO}_2$ tem um controle reacional cinético e termodinâmico pela formação de produtos mais estáveis no canal $\text{S}_{\text{N}}2@C$ de menor barreira de ativação. Nesse sentido, a reação de $(\text{MeO})\text{MeSO}_2$ é controlada cineticamente, em que apresenta uma seletividade majoritária na via PT de menor barreira. Entretanto, para a reação com o $(\text{MeO})_2\text{SO}$ é observado que não há uma concordância entre os dados obtidos experimentalmente por Grabowski e Lum (1990) e o perfil de energia potencial, visto que era esperado o enxofre como centro mais reativo nesta espécie, mas de acordo com o perfil energético este canal não é favorecido, indicando uma melhor explicação pela dinâmica.

O estudo de reações de ésteres de enxofre em fase gás por meio de método de estrutura eletrônica pode determinar a seletividade de sistemas controlado cineticamente. Todavia, pode haver um fortalecimento na pesquisa por meio de cálculos de dinâmica molecular para sistemas sem explicação cinética, mas dinâmica, capaz de prever os produtos das reações.

7 PERSPECTIVAS

O estudo das reações de ésteres de enxofre torna-se ainda mais impulsionado pelas questões ambientais associadas a esses sistemas, apresentado potencial de desenvolvimento para análise de reações com diferentes substratos, bem como com nucleófilos de maior estrutura e diferentes arranjos estruturais. Diante da complexidade dos sistemas de ésteres de enxofre, métodos de estruturas eletrônicas ainda mais sofisticados podem contribuir nos cálculos baseados em parâmetros estáticos e dinâmicos das reações.

A análise de sistemas que não apresentam explicação pautada em parâmetros estáticos para seletividade das reações pode fornecer potenciais subsídios para aplicação de estudos de dinâmica molecular. Nesse sentido, a pesquisa baseada em parâmetros dinâmicos para as reações desses ésteres pode apontar uma melhor explicação para a reatividade aos centros de enxofre a partir de análises de aproximação de longa distância.

Por fim, outras vias reacionais ainda não observadas podem ser estudadas para as reações de ésteres de enxofre, como por exemplo vias que levem a mecanismos radicalares ou adição de outras espécies que levem a formação de intermediários reacionais mais estáveis.

REFERÊNCIAS

- ALCÁCER, L. **Introdução a Química Quântica Computacional**. Lisboa: IST Press, 2007.
- ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Físico-Química**. 10. ed. São Paulo: LTC, 2017. v. 1, .
- ATKINS, P. W.; FRIEDMAN, R. **Molecular quantum mechanics**. 4. ed. Oxford: Oxford Univ. Press, 2008.
- BACHRACH, S. M. **Computational organic chemistry**. Hoboken, N.J: Wiley-Interscience, 2007.
- BOSCHAN, R.; MERROW, R. T.; DOLAH, R. W. The Chemistry of Nitrate Esters. **Chemical Reviews**, v. 55, n. 3, p. 485–510, 1955.
- Climate Change 2023: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change**. Geneva, Switzerland: Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), 2023. Disponível em: <https://www.ipcc.ch/report/ar6/syr/>. Acesso em: 15 jul. 2024.
- CLARKE, S. Global Outlook: What is economic impact of climate change? 2019. **Economist Intelligence Unit**. Disponível em: <https://www.eiu.com/n/global-outlook-what-is-economic-impact-of-climate-change/>. Acesso em: 15 jul. 2024.
- CLAYDEN, J.; WARREN, S. G. **Organic Chemistry**. Oxford, 2012.
- CORRERA, Thiago C.; RIVEROS, J. M. Gas-Phase Nucleophilic and Elimination Reactions in Simple Alkyl Nitrates. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 114, n. 44, p. 11910–11919, 2010.
- CORRERA, Thiago C.; RIVEROS, J. M. Gas-phase reactivity of sulfate esters and analogs: Why is the sulfur center unreactive? **International Journal of Mass Spectrometry**, v. 354–355, p. 326–332, nov. 2013.
- CORRERA, Thiago Carita. **Da fase gasosa à solução: reatividade e estrutura de ésteres e funções análogas de Si, N, S e espectroscopia de íons solvatados em fase gasosa**. 2013. Doutorado em Química – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/46/46136/tde-22042013-113614/>. Acesso em: 15 jul. 2024.
- CRUTZEN, P. J. Albedo Enhancement by Stratospheric Sulfur Injections: A Contribution to Resolve a Policy Dilemma? **Climatic Change**, v. 77, n. 3–4, p. 211, 2006.
- CUSTODIO, R.; MORGON, N. H. Método LCAO. **Chemkeys**, 2000.
- DEPUY, C. H. Understanding Organic Gas-Phase Anion Molecule Reactions. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 67, n. 8, p. 2393–2401, 2002.
- DITCHFIELD, R.; HEHRE, W. J.; POPLÉ, J. A. Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian-Type Basis for Molecular-Orbital Studies of Organic Molecules. **The Journal of Chemical Physics**, v. 54, n. 2, p. 724–728, 15 jan. 1971.

FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; SCALMANI, G.; BARONE, V.; MENNUCCI, B.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; CARICATO, M.; LI, X.; HRATCHIAN, H. P.; IZMAYLOV, A. F.; BLOINO, J.; Zheng, G.; SONNENBERG, J. L.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K.; FUKUDA, R.; HASEGAWA, J.; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; NAKAI, O. H.; VREVEN, T.; MONTGOMERY, Jr., J. A.; PERALTA, J. E.; OGLIARO, F.; BEARPARK, M.; HEYD, J. J.; BROTHERS, E.; KUDIN, K. N.; STAROVEROV, V. N.; KEITH, T.; KOBAYASHI, R.; NORMAND, J.; RAGHAVACHARI, K.; RENDELL, A.; BURANT, J. C.; IYENGAR, S. S.; TOMASI, J.; COSSI, M.; REGA, N.; MILLAM, J. M.; KLENE, M.; KNOX, J. E.; CROSS, J. B.; BAKKEN, V.; ADAMO, C.; JARAMILLO, J.; GOMPERTS, R.; STRATMANN, R. E.; YAZYEV, O.; AUSTIN, A. J.; CAMMI, R.; POMELLI, C.; OCHTERSKI, J. W.; MARTIN, R. L.; MOROKUMA, K.; ZAKRZEWSKI, V. G.; VOTH, G. A.; SALVADOR, P.; DANNENBERG, J. J.; DAPPRICH, S.; DANIELS, A. D.; FARKAS, O.; FORESMAN, J. B.; ORTIZ, J. V.; CIOSLOWSKI, J.; FOX, D. J. Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.

FUKUI, K. The path of chemical reactions - the IRC approach. **Accounts of Chemical Research**, 1981.

GRABOWSKI, J. J.; LUM, R. C. Selectivity as a function of anionic base properties in the gas-phase reactions of dimethyl sulfite. **Journal of the American Chemical Society**, v. 112, n. 2, p. 607–620, 1990.

HUH, S. B.; LEE, J. S. Basis set and correlation dependent extrapolation of correlation energy. **The Journal of Chemical Physics**, v. 118, n. 7, p. 3035–3042, 2003.

JENSEN, F. **Introduction to computational chemistry**. 2nd ed. Chichester, England ; John Wiley & Sons, 2007.

LEVINE, I. N. **Quantum chemistry**. Seventh edition. Boston: Pearson, 2014.

LUM, R. C.; GRABOWSKI, J. J. Intrinsic reactivity of sulfur esters: site selectivity by anions with dimethyl sulfate and methyl methanesulfonate. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 58, n. 8, p. 2029–2034, 1993.

ODS. 2022. **ODS - Brasil**. Disponível em: <https://odsbrasil.gov.br>. Acesso em: 15 jul. 2024.

PLIEGO, JR., J. R.; RIVEROS, J. M. The Gas-Phase Reaction Between Hydroxide Ion and Methyl Formate: A Theoretical Analysis of the Energy Surface and Product Distribution. **Chemistry**, v. 7, n. 1, p. 169–175, 2001.

PRADIE, N. A. **Mecanismo da decomposição e reações com radicais em acetatos**. 2011. Doutorado em Química – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/46/46136/tde-18082011-104220/>. Acesso em: 15 jul. 2024.

PROENZA, Y. G. **Estudo computacional do perfil energético e dinâmica de reações químicas bimoleculares**. 2016. Doutorado em Química – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2016.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Organic Chemistry**. 10 th. Nova Jersey: John Wiley & Sons, INC., 2011.

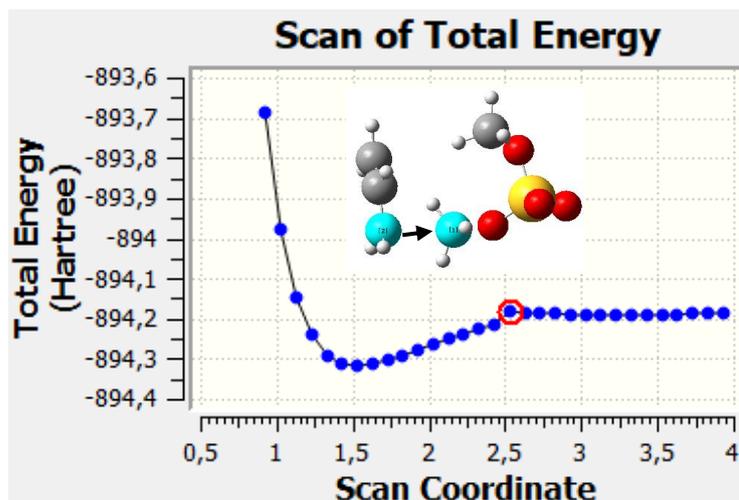
SOUZA, M. A. F. **Estudo Computacional de Dinâmica de Reações Químicas**. 2012. Doutorado em Química – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2012.

TRUHLAR, D. G. Basis-set extrapolation. **Chemical Physics Letters**, v. 294, n. 1–3, p. 45–48, 1998.

**APÊNDICE A – INFORMAÇÕES ACERCA DOS SCAN'S, TS's E IRC's DA REAÇÃO
CH₂CHCH₂⁻ + (MeO)₂SO₂**

O cálculo para o TS1 do sistema CH₂CHCH₂⁻ + (MeO)₂SO₂, que dão segmento para o mecanismo S_N2@C, foi executado a partir de um *scan bond* entre os átomos de carbono C₁₉ e C₁₀ com 30 passos de -0,1 Å. Conforme apresenta o Gráfico A1.

Gráfico A1 – Ponto de máximo no *bond scan* para caracterização do TS1 referente a via S_N2@C



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024

O *scan bond* permitiu encontrar os valores das coordenadas do ponto máximo para o cálculo de TS1 da reação via S_N2@C, conforme apresentado na Tabela A1.

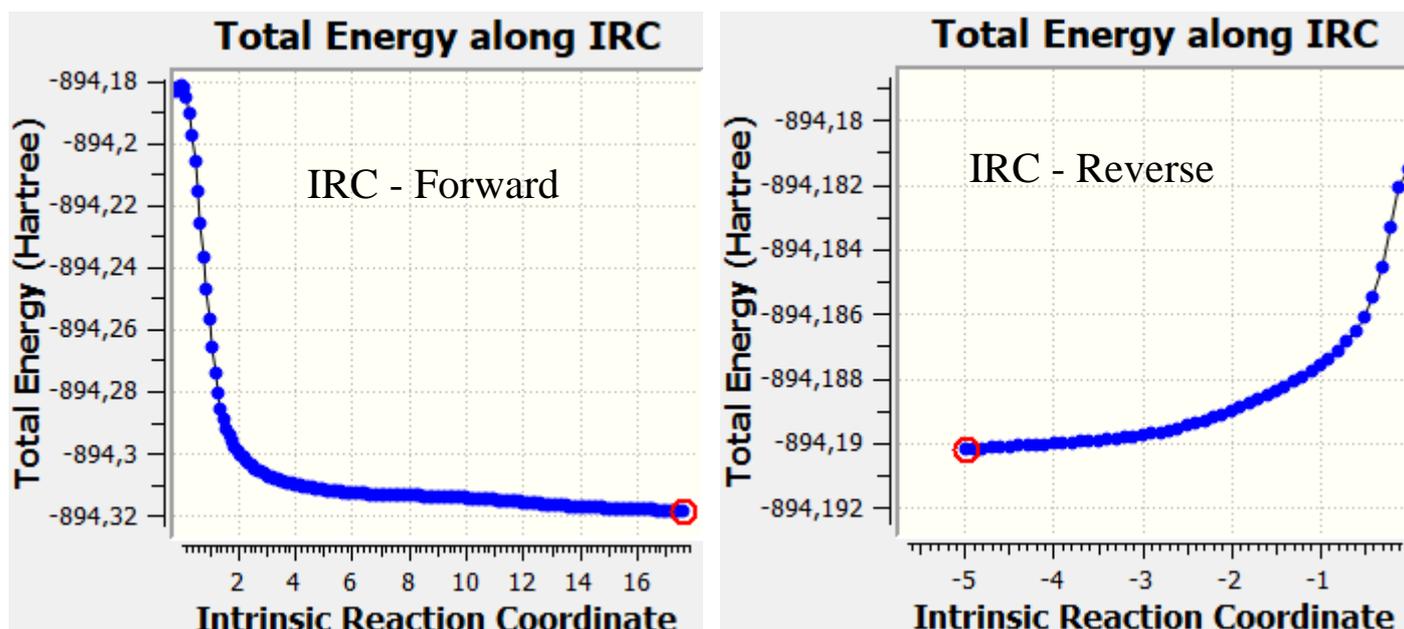
Tabela A1 – Coordenadas do ponto máximo para o cálculo de TS1 seguindo para via S_N2@C

Símbolos	X	Y	Z
S	1.7795910	-0.2584510	0.0209790
O	3.0888080	-0.5964750	-0.5273990
O	1.5064580	-0.4638560	1.4510400
O	0.6594250	-0.8876280	-0.8590090
O	1.6567800	1.3578980	-0.2644550
C	0.4754220	1.9941730	0.2795140
H	0.6040690	3.0469790	0.0447900
H	-0.4329090	1.6197990	-0.1911620
H	0.4335370	1.8472240	1.3576680
C	-0.9005140	-1.1245660	-0.2400470
H	-1.0198160	-2.1389360	-0.5809420
H	-0.7539090	-0.9942250	0.8188140
H	-1.4119590	-0.3392260	-0.7711320
C	-3.4326140	1.1303660	-0.6088370
H	-3.4797610	2.1871130	-0.3776300
H	-3.5128500	0.8486780	-1.6543500

C	-3.4463490	0.1792410	0.3954410
H	-3.4190010	0.5732920	1.4147650
C	-3.3119280	-1.2243870	0.2893170
H	-3.5221970	-1.8247550	1.1692830
H	-3.5545360	-1.6991970	-0.6595150

Fonte: Elaborado pelo autor, 2024

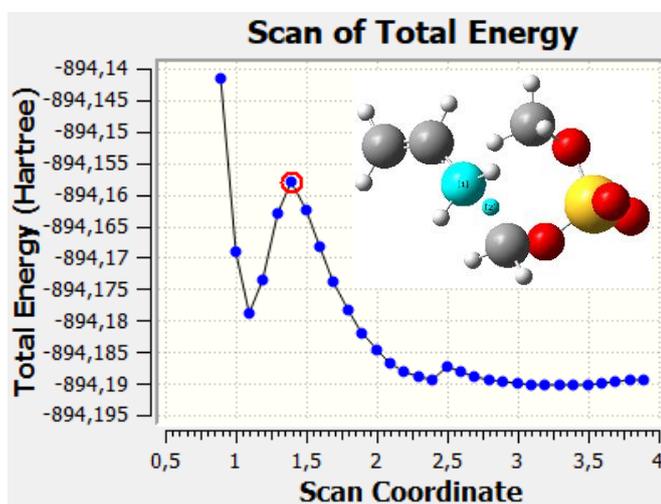
Gráfico A2 – Pontos de mínimo do IRC – Forward-Reverse para cálculos do PC e RC a partir de TS1



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024

O cálculo para o TS2 do sistema $\text{CH}_2\text{CHCH}_2^- + (\text{MeO})_2\text{SO}_2$, que dão segmento para o mecanismo $E_{\text{CO}2}$, foi executado a partir de um *scan bond* entre os átomos de carbono C_{19} e H_{12} com 30 passos de $-0,1 \text{ \AA}$. Conforme apresenta o Gráfico A3.

Gráfico A3 – Ponto de máximo no *bond scan* para caracterização do TS2 referente a via $E_{\text{CO}2}$



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024

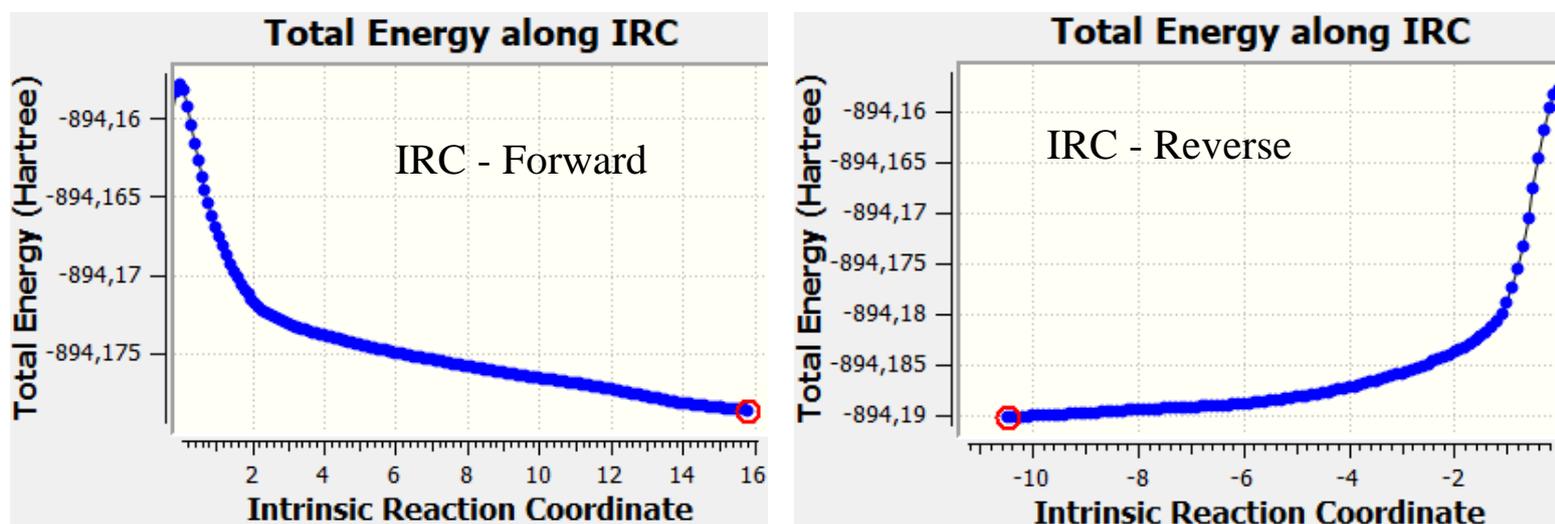
O *scan bond* permitiu encontrar os valores das coordenados do ponto máximo para o cálculo de TS2 da reação via Eco2, conforme apresentado na Tabela A2.

Tabela A2 – Coordenadas do ponto máximo para o cálculo de TS2 seguindo para via Eco2

Símbolos	X	Y	Z
S	1.7852090	-0.0276650	0.0472540
O	3.1555130	0.0818940	-0.4372520
O	1.5088410	-0.3387150	1.4501900
O	1.0266060	-1.0210570	-0.9185140
O	1.1428660	1.4365410	-0.2923960
C	-0.2508770	1.6270020	0.0758840
H	-0.3906990	2.7045790	0.0433730
H	-0.9000330	1.1299910	-0.6381670
H	-0.4332230	1.2434790	1.0767870
C	-0.3259360	-1.5566770	-0.4435490
H	-0.0689020	-2.4593630	0.1218120
H	-1.3317490	-0.9338950	0.3000780
H	-0.7588770	-1.8540950	-1.4022470
C	-3.9799200	0.3179770	-0.8411760
H	-4.3799220	1.2281390	-1.2701040
H	-4.1750420	-0.6092420	-1.3693190
C	-3.2722020	0.3314170	0.3278140
H	-3.1307810	1.3155080	0.7813080
C	-2.5553500	-0.7587580	0.9489250
H	-2.3550580	-0.6182510	2.0125580
H	-3.0039530	-1.7392710	0.7642440

Fonte: Elaborado pelo autor, 2024

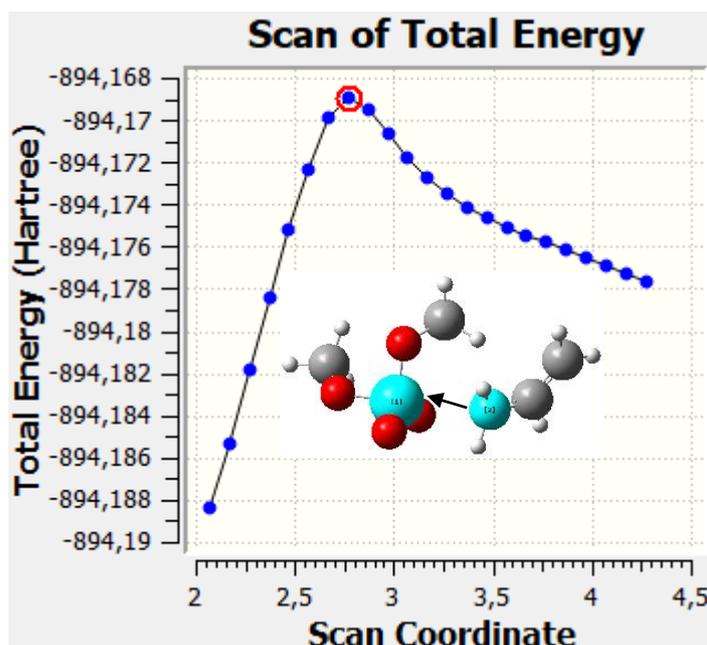
Gráfico A4 – Pontos de mínimo do IRC – Forward-Reverse para cálculos do PC e RC a partir de TS2



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024

O cálculo para o TS3 do sistema $\text{CH}_2\text{CHCH}_2^- + (\text{MeO})_2\text{SO}_2$, que dão segmento para o mecanismo $\text{S}_{\text{N}}2@\text{S}$, foi executado a partir de um *scan bond* entre os átomos de carbono C_{19} e S_1 com 23 passos de $-0,1 \text{ \AA}$. Conforme apresenta o Gráfico A5.

Gráfico A5 – Ponto de máximo no *bond scan* para caracterização do TS3 referente a via $\text{S}_{\text{N}}2@\text{S}$



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024

O *scan bond* permitiu encontrar os valores das coordenadas do ponto máximo para o cálculo de TS3 da reação via $\text{S}_{\text{N}}2@\text{S}$, conforme apresentado na Tabela A3.

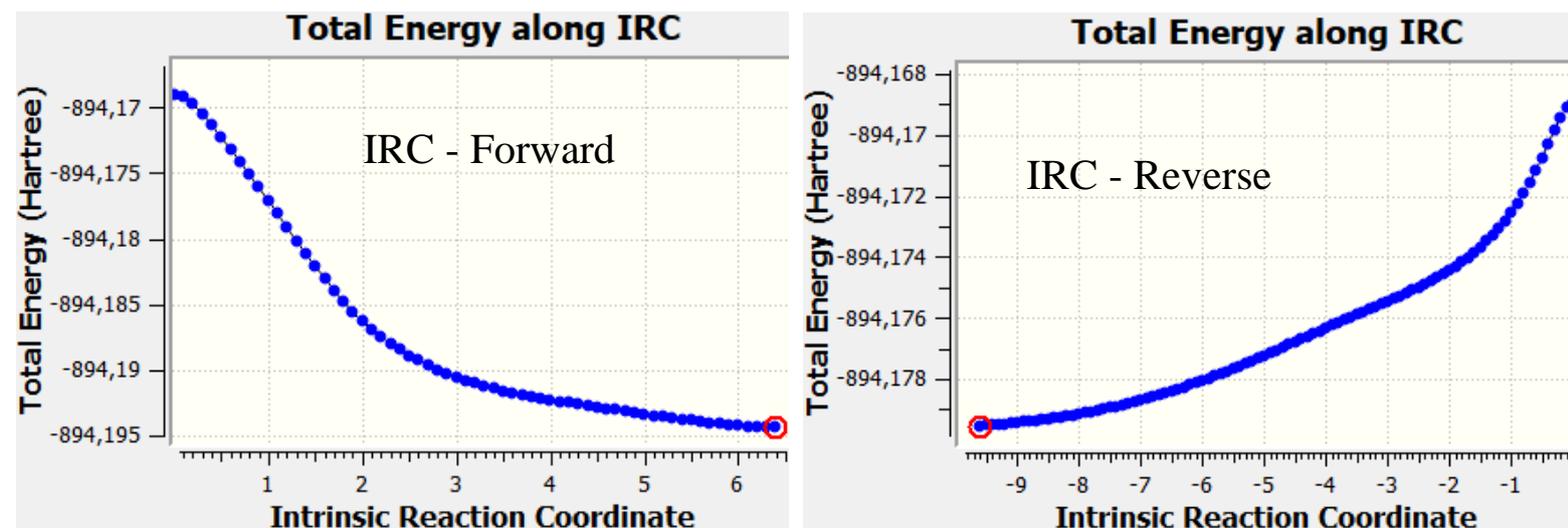
Tabela A3 – Coordenadas do ponto máximo para o cálculo de TS3 seguindo para via $\text{S}_{\text{N}}2@\text{S}$

Símbolos	X	Y	Z
S	-1.1173815	-0.3273138	0.0000000
O	-1.1215975	-1.6112708	0.6941370
O	-0.8407545	-0.0608998	-1.4203340
O	-0.7927085	0.9695892	0.9720070
O	-2.7922345	-0.0438418	0.0978740
C	-3.2375365	1.1658482	-0.5177840
H	-4.3201235	1.1654202	-0.4024810
H	-2.8183465	2.0386382	-0.0124660
H	-2.9760745	1.1885882	-1.5766000
C	0.1946475	1.9067722	0.4700600
H	0.3541445	2.5831132	1.3070220
H	1.1054455	1.3880762	0.1962030
H	-0.2127925	2.4465932	-0.3855450
C	1.5993325	-0.8218798	0.2365080
H	1.2373495	-1.7722978	-0.1322470
H	1.6379365	-0.7346228	1.3215350

C	2.5996115	-0.1714108	-0.5311180
H	2.6132585	-0.4428498	-1.5893980
C	3.4798985	0.8298782	-0.1674110
H	4.1398785	1.2880842	-0.8936350
H	3.5798605	1.1502342	0.8653610

Fonte: Elaborado pelo autor, 2024

Gráfico A6 – Pontos de mínimo do IRC – Forward-Reverse para cálculos do PC e RC a partir de TS3



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024

PALAVRAS-CHAVES

TS: opt=(noeigentest,maxcyc=500)

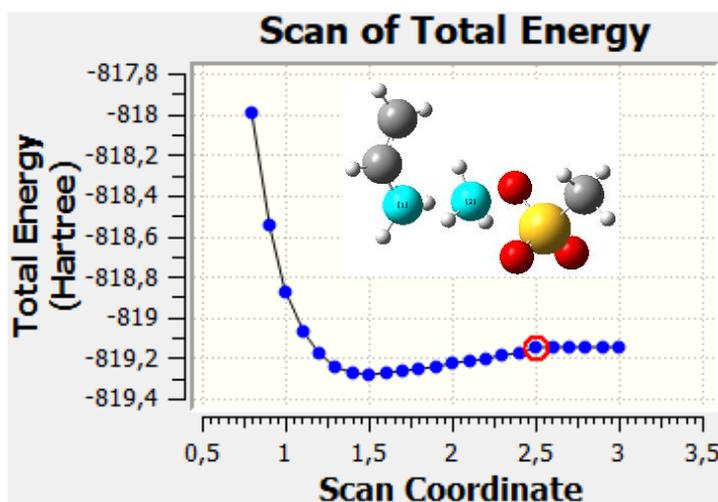
IRC: irc=(maxcycle=40,tight,stepsize=10,cartesian)

PC: scf=maxcycle=1000

APÊNDICE B – INFORMAÇÕES ACERCA DOS SCAN'S, TS's E IRC's DA REAÇÃO
CH₂CHCH₂⁻ + (MeO)MeSO₂

O cálculo para o TS1 do sistema CH₂CHCH₂⁻ + (MeO)MeSO₂, que dão segmento para o mecanismo S_N2@C, foi executado a partir de um *scan bond* entre os átomos de carbono C₅ e C₁₃ com 23 passos de -0,1 Å. Conforme apresenta o Gráfico B1.

Gráfico B1 – Ponto de máximo no *bond scan* para caracterização do TS1 referente a via S_N2@C



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024

O *scan bond* permitiu encontrar os valores das coordenadas do ponto máximo para o cálculo de TS1 da reação via S_N2@C, conforme apresentado na Tabela B1.

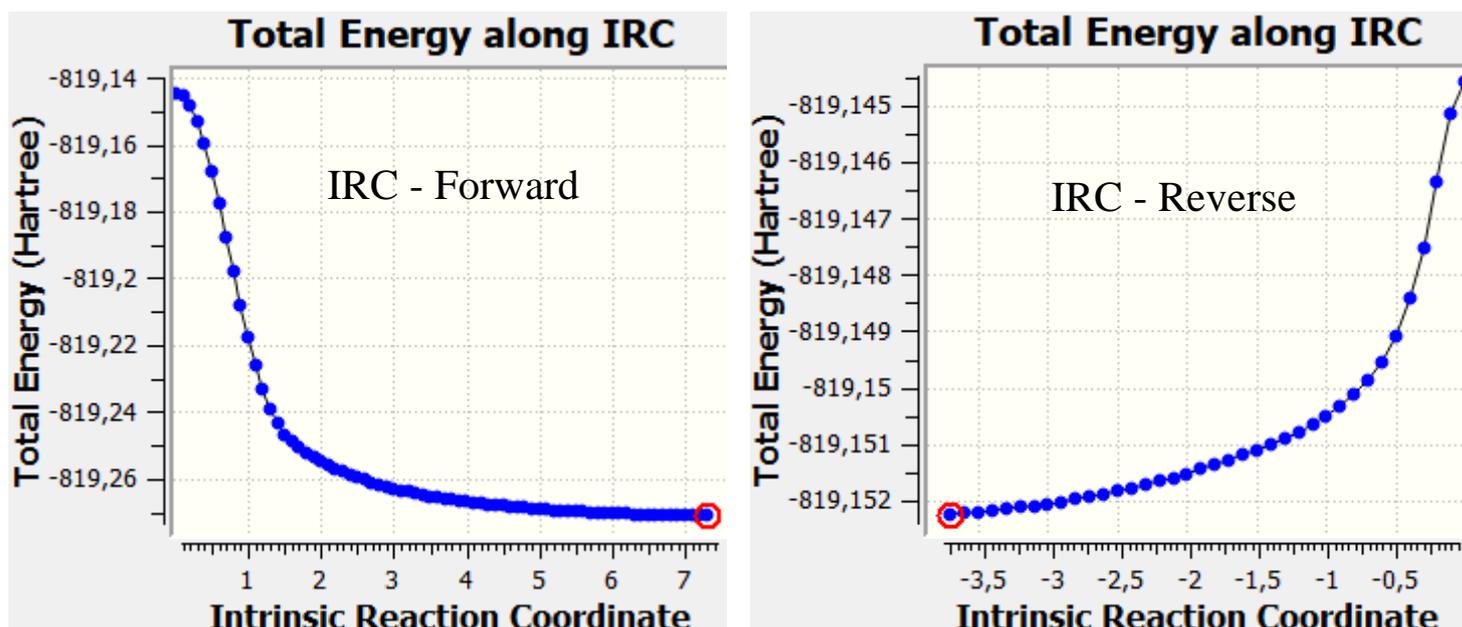
Tabela B1 – Coordenadas do ponto máximo para o cálculo de TS1 seguindo para via S_N2@C

Símbolos	X	Y	Z
C	-3.4606479	0.2777778	0.0000000
H	-3.8893829	1.0811078	0.5859090
C	-3.3109209	-0.9965942	0.5338180
H	-3.5789379	-1.0931932	1.5896100
C	-2.6970479	-2.1277792	-0.0317100
H	-2.8084679	-3.0833732	0.4724980
H	-2.5794029	-2.1832932	-1.1118650
H	-3.2913579	0.4704448	-1.0553020
S	2.3277401	-1.0778192	0.1743090
O	2.4382781	-1.7311652	1.4910970
O	2.6343431	-1.8881672	-1.0188700
O	0.9528511	-0.3120462	0.0202560
C	-0.3801019	-1.1900192	0.0787860
H	-1.1015119	-0.3985312	-0.0646600
H	-0.2660429	-1.8978832	-0.7276320

H	-0.3772479	-1.6260132	1.0659740
C	3.4028681	0.3424878	0.1671450
H	3.1423501	0.9751618	1.0104380
H	4.4201271	-0.0309472	0.2623400
H	3.2714141	0.8690958	-0.7735120

Fonte: Elaborado pelo autor, 2024

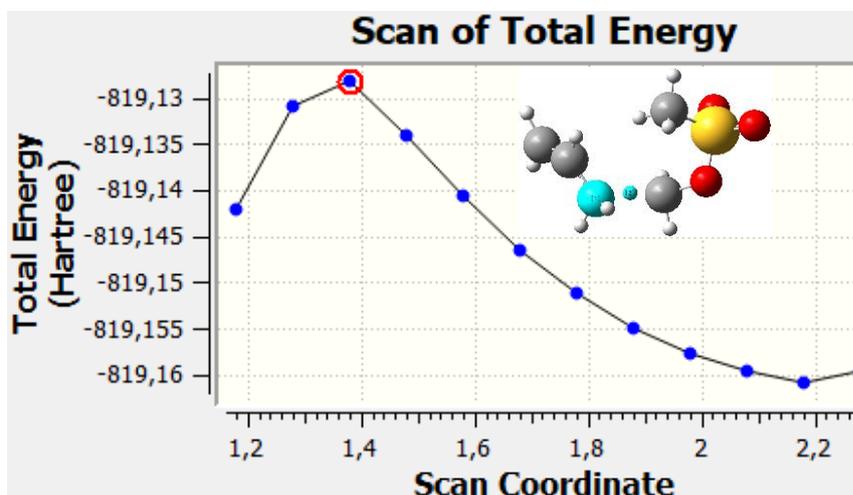
Gráfico B2 – Pontos de mínimo do IRC – Forward-Reverse para cálculos do PC e RC a partir de TS1



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024

O cálculo para o TS2 do sistema $\text{CH}_2\text{CHCH}_2^- + (\text{MeO})\text{MeSO}_2$, que dão segmento para o mecanismo $\text{E}_{\text{CO}2}$, foi executado a partir de um *scan bond* entre os átomos de carbono C_5 e H_{15} com 12 passos de $-0,1 \text{ \AA}$. Conforme apresenta o Gráfico B3.

Gráfico B3 – Ponto de máximo no *bond scan* para caracterização do TS2 referente a via $\text{E}_{\text{CO}2}$



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024

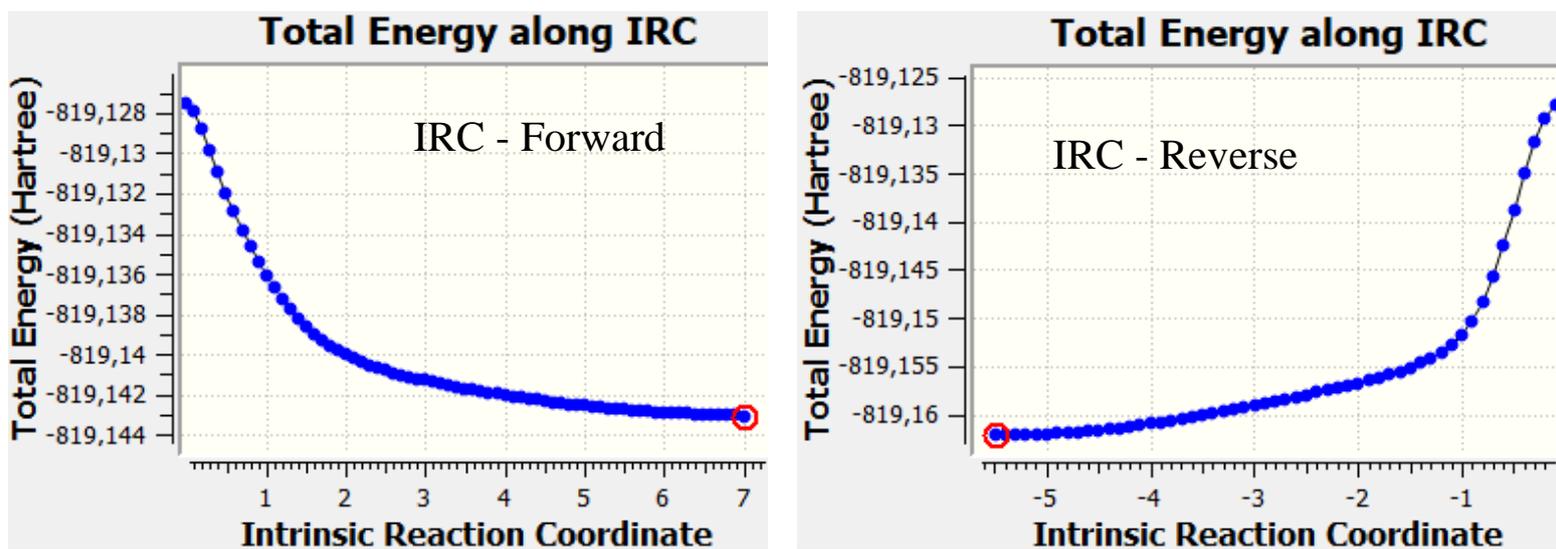
O *scan bond* permitiu encontrar os valores das coordenadas do ponto máximo para o cálculo de TS2 da reação via E_{CO_2} , conforme apresentado na Tabela B2.

Tabela B2 – Coordenadas do ponto máximo para o cálculo de TS2 seguindo para via E_{CO_2}

Símbolos	X	Y	Z
C	-3.0902776	1.3888889	0.0000000
H	-3.3149636	2.4168479	-0.2556960
C	-2.4997496	1.0615979	1.1913210
H	-2.2544936	1.9044169	1.8419510
C	-1.9951646	-0.2231111	1.6055640
H	-1.8381926	-0.3216611	2.6816010
H	-2.5595426	-1.0736081	1.2125000
H	-3.3766276	0.6240419	-0.7139190
S	2.1359524	0.7930909	0.7605150
O	3.2283004	0.9289949	1.7360850
O	2.4176254	1.0395979	-0.6639390
O	1.5272504	-0.6589121	0.9821490
C	0.2644114	-0.9717251	0.2072540
H	0.2383684	-2.0614761	0.2913180
H	-0.8319856	-0.4869521	0.9119430
H	0.4681374	-0.7151311	-0.8377680
C	0.8018714	1.8700319	1.2348210
H	0.5506394	1.6561069	2.2696410
H	1.1652304	2.8890819	1.1204160
H	-0.0511596	1.6822579	0.5881950

Fonte: Elaborado pelo autor, 2024

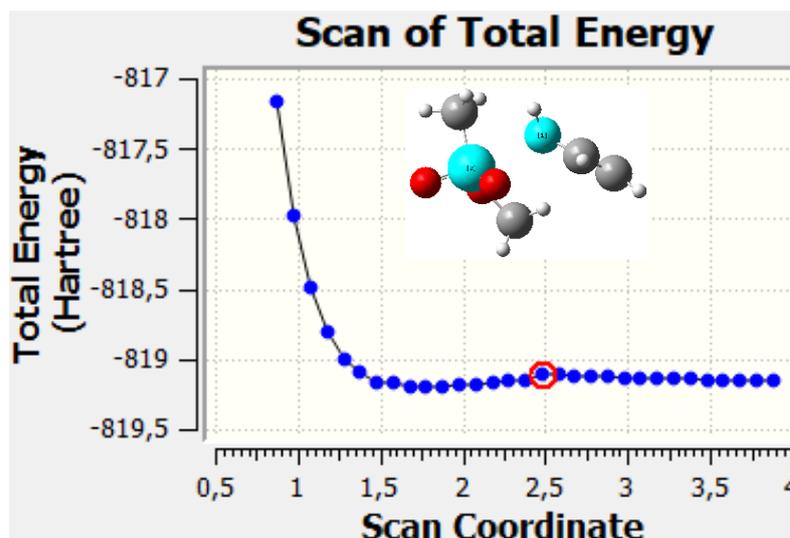
Gráfico B4 – Pontos de mínimo do IRC – Forward-Reverse para cálculos do PC e RC a partir de TS2



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024

O cálculo para o TS3 do sistema $\text{CH}_2\text{CHCH}_2^- + (\text{MeO})\text{MeSO}_2$, que dão segmento para o mecanismo $\text{S}_{\text{N}}2@S$, foi executado a partir de um *scan bond* entre os átomos de carbono C_5 e S_9 com 31 passos de $-0,1 \text{ \AA}$. Conforme apresenta o Gráfico B5.

Gráfico B5 – Ponto de máximo no *bond scan* para caracterização do TS3 referente a via $\text{S}_{\text{N}}2@S$



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024

O *scan bond* permitiu encontrar os valores das coordenadas do ponto máximo para o cálculo de TS3 da reação via $\text{S}_{\text{N}}2@S$, conforme apresentado na Tabela B3.

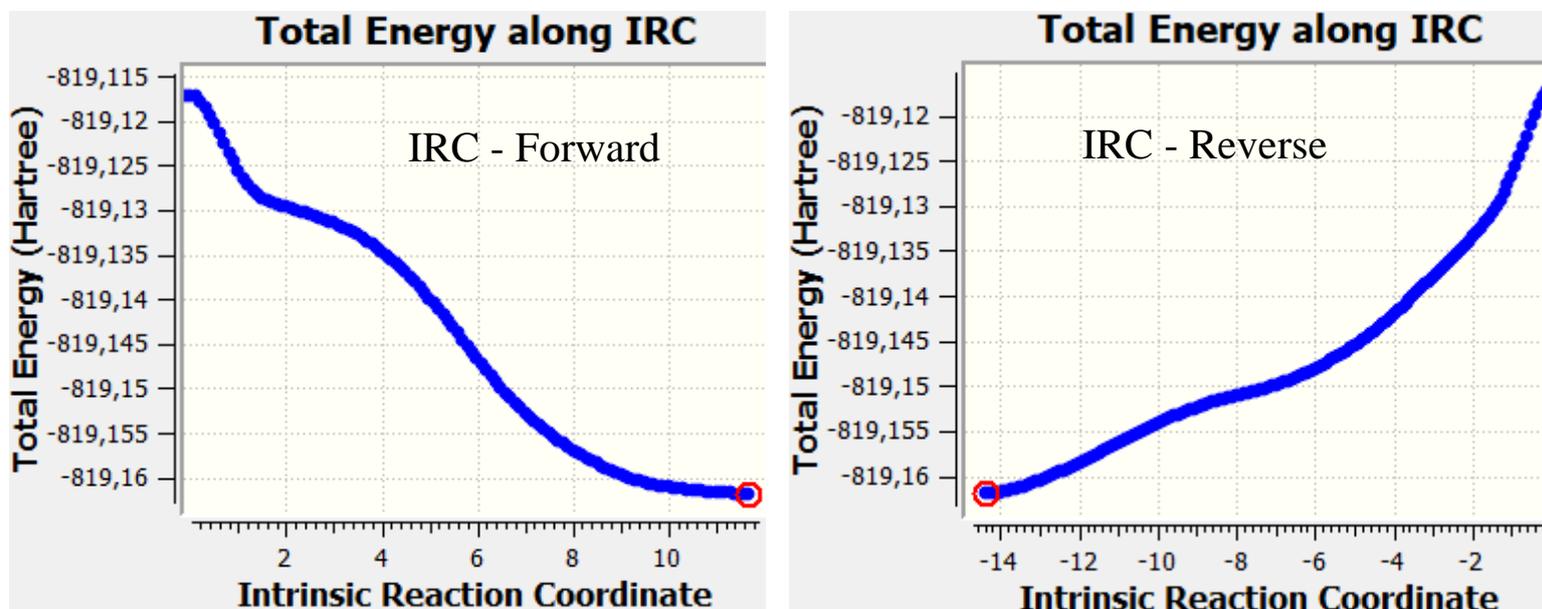
Tabela B3 – Coordenadas do ponto máximo para o cálculo de TS3 seguindo para via $\text{S}_{\text{N}}2@S$

Símbolos	X	Y	Z
C	2.8906250	0.0892857	0.0000000
H	3.6576250	-0.1134743	0.7379530
C	1.7733900	0.8163327	0.3155140
H	1.7258730	1.1916177	1.3391730
C	0.5956880	1.0797717	-0.4691360
H	0.2261670	2.0866017	-0.2864230
H	0.7049060	0.8587357	-1.5366640
H	3.0427490	-0.3134763	-0.9966920
S	-1.6057620	0.1533167	0.1958000
O	-3.0197580	-0.3306933	0.3935550
O	-0.9873370	0.3305627	1.5385850
O	-1.0869970	-1.1018073	-0.8213990
C	-0.0225630	-1.8958003	-0.2743180
H	0.3028130	-2.5345993	-1.0947840
H	0.7945970	-1.2667893	0.0592050
H	-0.3953880	-2.5137243	0.5457340
C	-2.0231350	1.5360887	-0.9159390
H	-3.0532650	1.3687427	-1.2182780

H	-1.9352800	2.4389887	-0.3145810
H	-1.3420150	1.5801117	-1.7570890

Fonte: Elaborado pelo autor, 2024

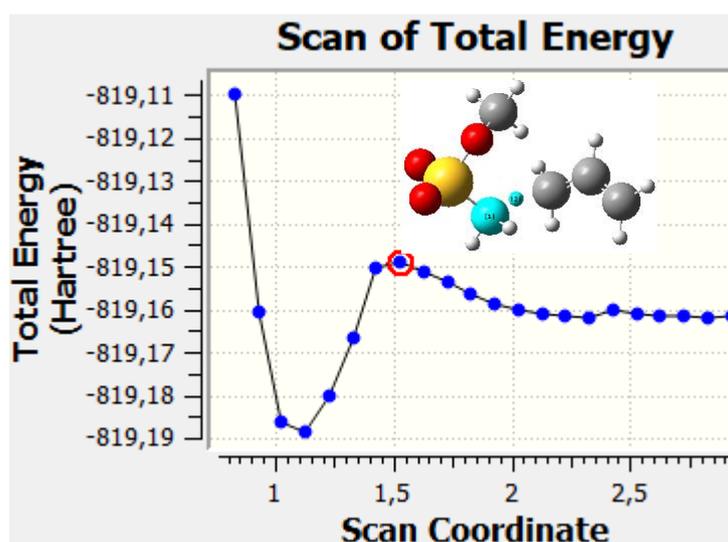
Gráfico B6 – Pontos de mínimo do IRC – Forward-Reverse para cálculos do PC e RC a partir de TS3



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024

O cálculo para o TS4 do sistema $\text{CH}_2\text{CHCH}_2^- + (\text{MeO})\text{MeSO}_2$, que dão segmento para o mecanismo PT, foi executado a partir de um *scan bond* entre os átomos de carbono C_5 e H_{20} com 22 passos de $-0,1 \text{ \AA}$. Conforme apresenta o Gráfico B7.

Gráfico B7 – Ponto de máximo no *bond scan* para caracterização do TS4 referente a via PT



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024

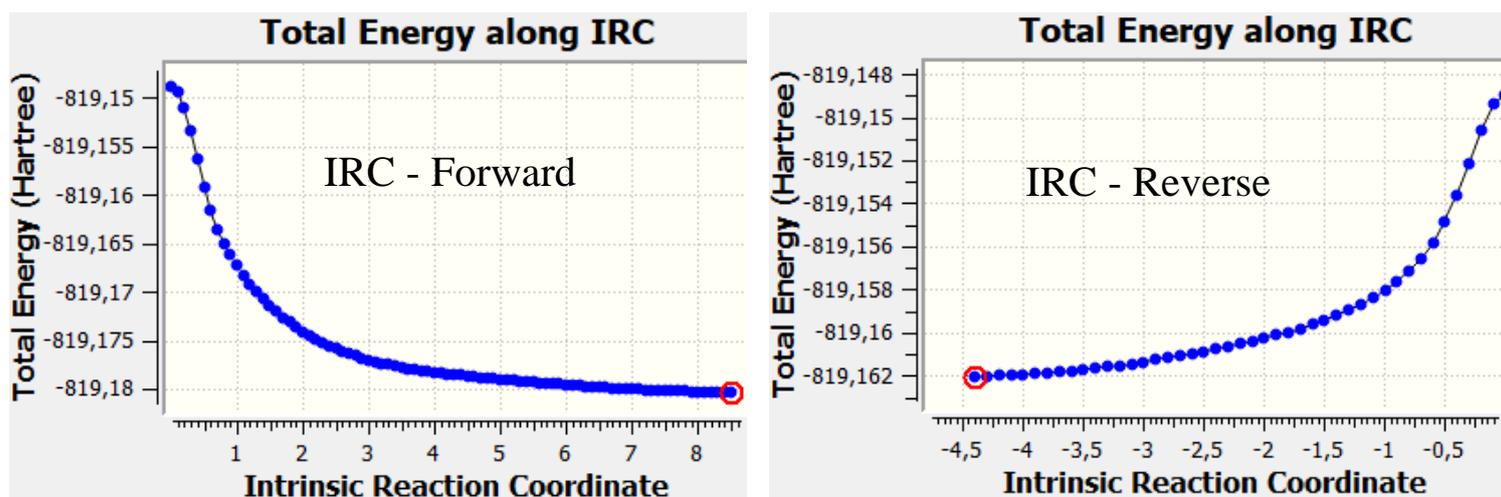
O *scan bond* permitiu encontrar os valores das coordenados do ponto máximo para o cálculo de TS4 da reação via PT, conforme apresentado na Tabela B4.

Tabela B4 – Coordenadas do ponto máximo para o cálculo de TS4 seguindo para via PT

Símbolos	X	Y	Z
C	2.8124998	0.1157407	0.0000000
H	3.2626488	0.7196887	0.7776530
C	2.1947708	0.6879377	-1.0812160
H	2.1952118	1.7809647	-1.0932740
C	1.4174408	0.0540937	-2.1093090
H	1.3035268	0.6271637	-3.0306240
H	1.6765528	-0.9891443	-2.3073900
H	2.8783778	-0.9622483	0.1053130
S	-2.4556812	0.1422287	-0.9260390
O	-3.5091572	-0.3499123	-0.0202580
O	-2.8157712	0.4393157	-2.3269440
O	-2.0139542	1.5670037	-0.2034020
C	-1.1041322	2.3780407	-0.9825180
H	-0.8797972	3.2279577	-0.3431010
H	-0.1947322	1.8268827	-1.2125820
H	-1.5907212	2.7073537	-1.8998040
C	-0.9729802	-0.7685663	-0.8956520
H	-0.7406662	-0.9739743	0.1490450
H	-1.1871882	-1.6941893	-1.4320450
H	0.0506958	-0.2356763	-1.4932080

Fonte: Elaborado pelo autor, 2024

Gráfico B8 – Pontos de mínimo do IRC – Forward-Reverse para cálculos do PC e RC a partir de TS4



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024

PALAVRAS-CHAVES

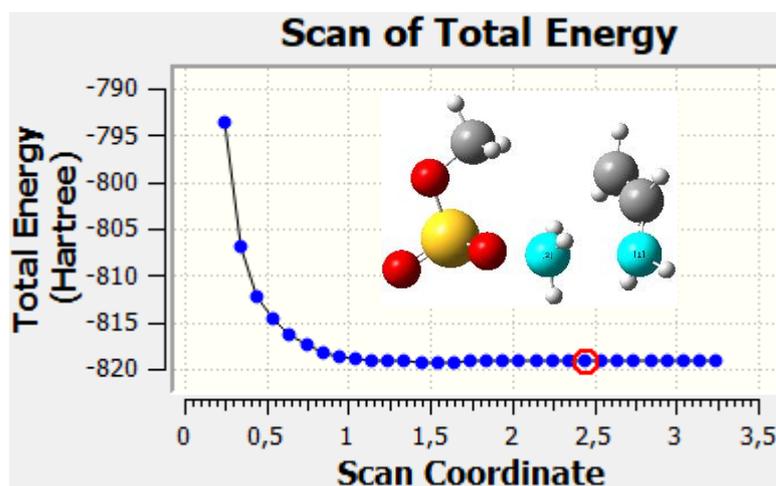
TS: opt=(noeigentest,maxcyc=500)

IRC: irc=(maxcycle=40,tight,stepsize=10,cartesian)

**APÊNDICE C – INFORMAÇÕES ACERCA DOS SCAN'S, TS's E IRC'S DA REAÇÃO
CH₂CHCH₂⁻ + (MeO)₂SO**

O cálculo para o TS1 do sistema CH₂CHCH₂⁻ + (MeO)₂SO, que dão segmento para o mecanismo S_N2@C, foi executado a partir de um *scan bond* entre os átomos de carbono C₁ e C₁₇ com 30 passos de -0,1 Å. Conforme apresenta o Gráfico C1.

Gráfico C1 – Ponto de máximo no *bond scan* para caracterização do TS1 referente a via S_N2@C



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024

O *scan bond* permitiu encontrar os valores das coordenadas do ponto máximo para o cálculo de TS1 da reação via S_N2@C, conforme apresentado na Tabela C1.

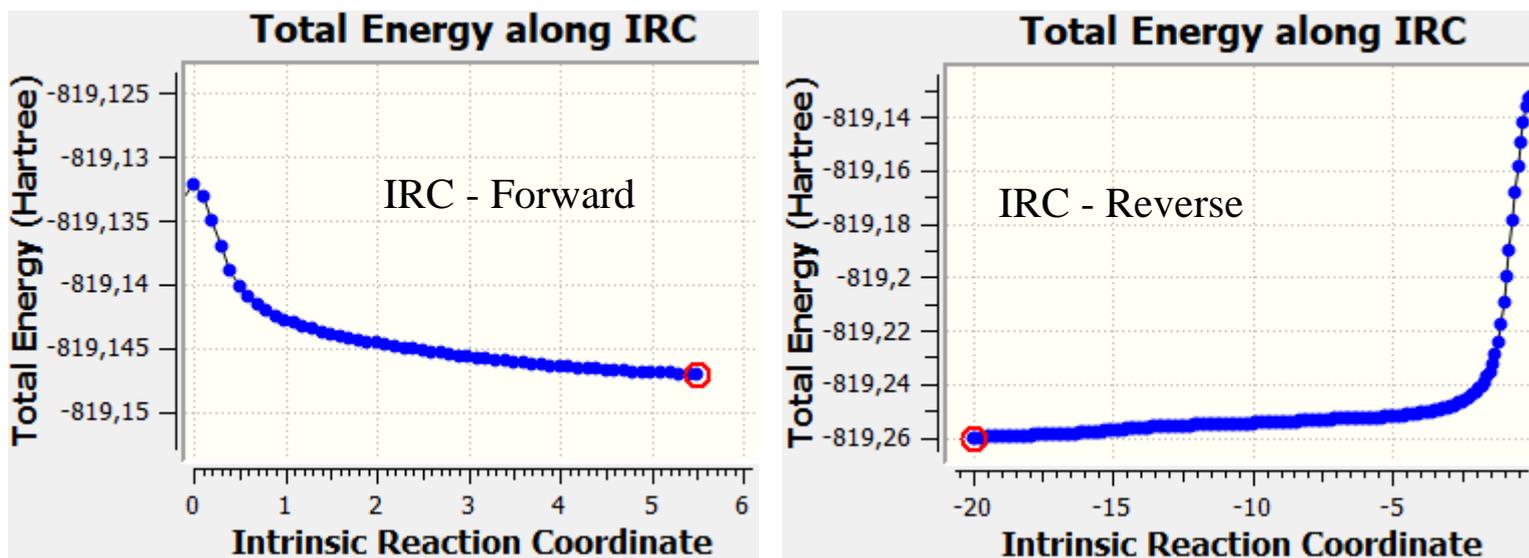
Tabela C1 – Coordenadas do ponto máximo para o cálculo de TS1 seguindo para via S_N2@C

Símbolos	X	Y	Z
C	2.7199076	-1.0879630	0.0000000
H	3.3123356	-1.6433840	0.7223170
H	2.4750176	-1.6311460	-0.9101180
C	2.8718096	0.3062271	-0.0542090
H	3.3161326	0.7599830	0.8364020
C	2.3576426	1.2070660	-0.9837680
H	2.5155706	2.2723611	-0.8660480
H	1.9958246	0.8689031	-1.9507530
S	-2.0319564	-0.3109079	-0.5500170
O	-3.3258674	-1.0238539	-0.6542340
O	-2.5054104	1.1794000	0.1159160
O	-1.2254454	-0.9046460	0.7253920
C	-1.3821174	1.9747140	0.5558690
H	-1.7755334	2.9791190	0.6927940
H	-0.9954494	1.5884561	1.4986950

H	-0.5754744	1.9861851	-0.1799960
C	0.3281506	-1.0496869	0.4989050
H	0.6111616	-0.2688799	-0.1944500
H	0.6930496	-0.8815679	1.4996060
H	0.4434156	-2.0672179	0.1574810

Fonte: Elaborado pelo autor, 2024

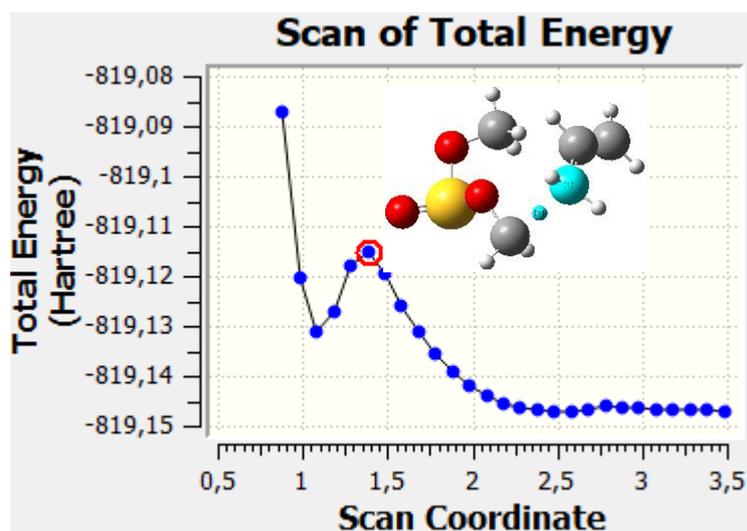
Gráfico C2 – Pontos de mínimo do IRC – Forward-Reverse para cálculos do PC e RC a partir de TS1



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024

O cálculo para o TS2 do sistema $\text{CH}_2\text{CHCH}_2^- + (\text{MeO})_2\text{SO}$, que dão segmento para o mecanismo $\text{E}_{\text{CO}2}$, foi executado a partir de um *scan bond* entre os átomos de carbono C_6 e H_{18} com 27 passos de $-0,1 \text{ \AA}$. Conforme apresenta o Gráfico C3.

Gráfico C3 – Ponto de máximo no *bond scan* para caracterização do TS2 referente a via $\text{E}_{\text{CO}2}$



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024

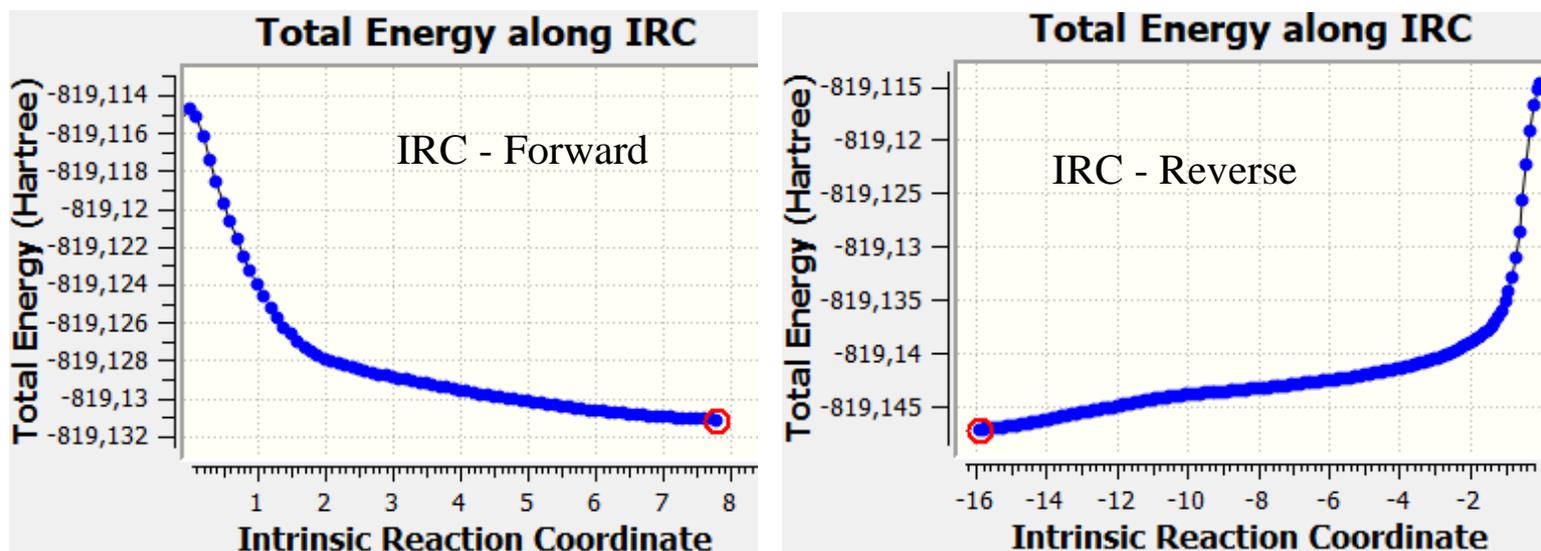
O *scan bond* permitiu encontrar os valores das coordenados do ponto máximo para o cálculo de TS2 da reação via E_{Co2} , conforme apresentado na Tabela C2.

Tabela C2 – Coordenadas do ponto máximo para o cálculo de TS2 seguindo para via E_{Co2}

Símbolos	X	Y	Z
C	2.6504631	0.3240741	0.0000000
H	2.5050211	1.3915491	0.1148130
H	3.0917611	-0.0199099	-0.9297400
C	2.3110301	-0.5538809	0.9951920
H	1.8796601	-0.1099029	1.8947080
C	2.2783471	-1.9925539	0.9440520
H	2.3517841	-2.4857909	1.9146230
H	2.9540581	-2.4388849	0.2083070
S	-2.3499849	-1.0189039	0.1645230
O	-3.4631349	-1.6565969	0.9070140
O	-2.2644229	0.5158831	0.8793290
O	-0.8994049	-1.5138389	0.7314200
C	-1.1450889	1.2937171	0.3968130
H	-1.2093749	2.2392501	0.9296920
H	-0.2003679	0.7957511	0.6048530
H	-1.2328979	1.4764891	-0.6776760
C	-0.2117959	-2.5117349	-0.1234060
H	1.0528891	-2.3465769	0.4074350
H	-0.7093909	-3.4787239	0.0120510
H	-0.2913929	-2.1919889	-1.1690980

Fonte: Elaborado pelo autor, 2024

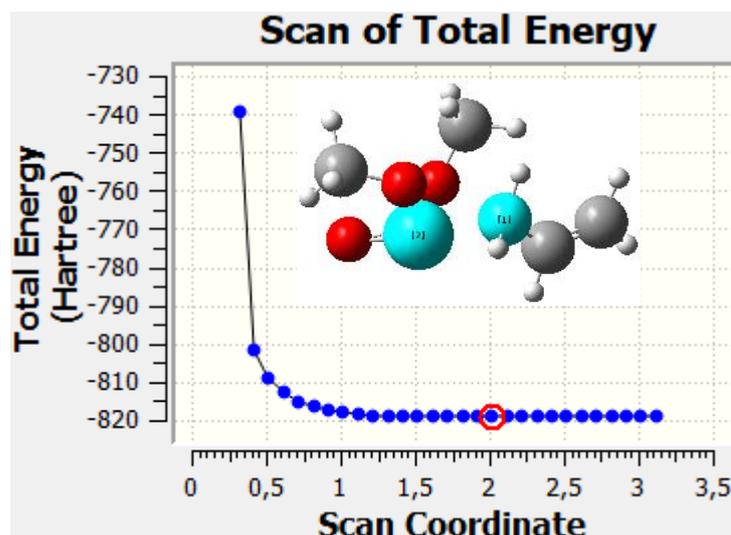
Gráfico C4 – Pontos de mínimo do IRC – Forward-Reverse para cálculos do PC e RC a partir de TS2



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024

O cálculo para o TS3 do sistema $\text{CH}_2\text{CHCH}_2^- + (\text{MeO})_2\text{SO}$, que dão segmento para o mecanismo $\text{S}_{\text{N}}2@\text{S}$, foi executado a partir de um *scan bond* entre os átomos de carbono C₆ e S₉ com 29 passos de -0,1 Å. Conforme apresenta o Gráfico C5.

Gráfico C5 – Ponto de máximo no *bond scan* para caracterização do TS3 referente a via $\text{S}_{\text{N}}2@\text{S}$



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024

O *scan bond* permitiu encontrar os valores das coordenadas do ponto máximo para o cálculo de TS3 da reação via $\text{S}_{\text{N}}2@\text{S}$, conforme apresentado na Tabela C3.

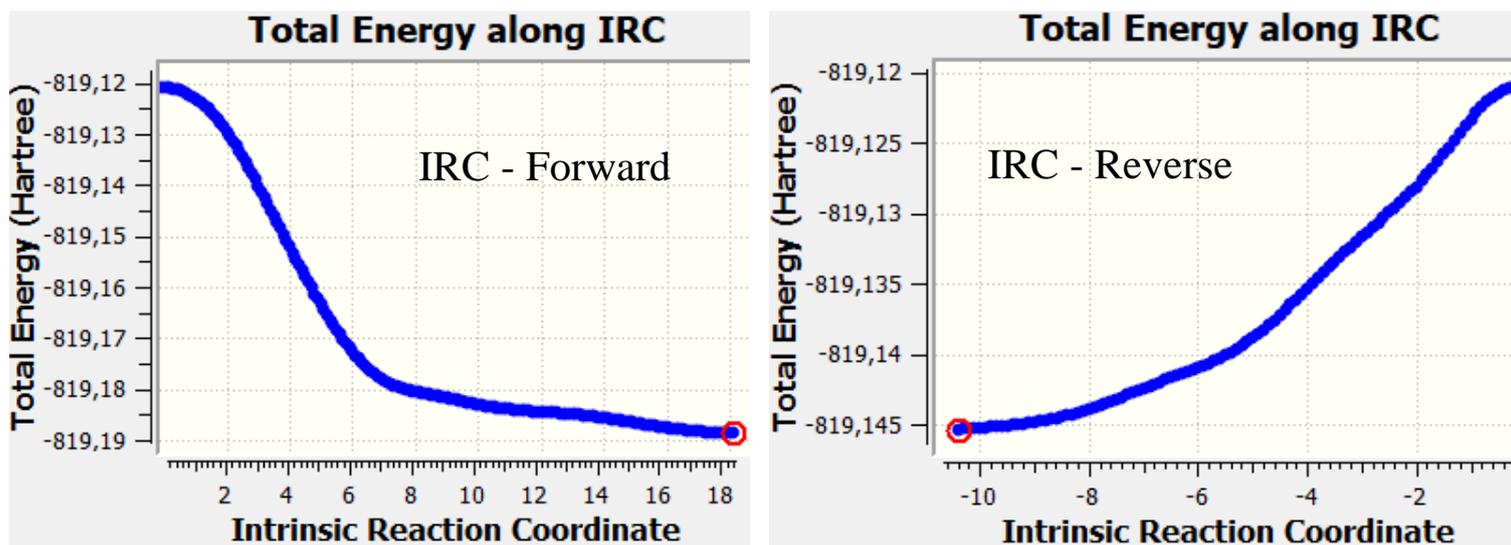
Tabela C3 – Coordenadas do ponto máximo para o cálculo de TS3 seguindo para via $\text{S}_{\text{N}}2@\text{S}$

Símbolos	X	Y	Z
C	2.9513891	-0.6250000	0.0000000
H	3.7824571	-0.3910580	-0.6554900
H	3.0972281	-0.4604950	1.0617850
C	1.7783901	-1.0926270	-0.4863840
H	1.7201761	-1.2505310	-1.5655330
C	0.5349971	-1.3255180	0.2556790
H	0.1743411	-2.3524490	0.1548940
H	0.6374781	-1.0867390	1.3171450
S	-0.9281569	-0.5264080	-0.8845940
O	-2.1803029	0.0665200	-1.5725390
O	-0.2416049	1.0711200	-0.5460410
O	-1.8038339	-1.0095130	0.6747660
C	0.1026061	1.4048710	0.7933990
H	-0.0105939	2.4897470	0.8644860
H	-0.5710679	0.9259780	1.5079240
H	1.1369111	1.1381110	1.0274010
C	-3.2074169	-0.8056150	0.7252990
H	-3.6850869	-1.7465220	1.0208280

H	-3.4443859	-0.0333980	1.4661960
H	-3.5769479	-0.4783800	-0.2506380

Fonte: Elaborado pelo autor, 2024

Gráfico C6 – Pontos de mínimo do IRC – Forward-Reverse para cálculos do PC e RC a partir de TS3



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024

PALAVRAS-CHAVES

TS: opt=(noeigentest,maxcyc=500)

IRC: irc=(maxcycle=40,tight,stepsize=10,cartesian)

PC: scf=maxcycle=1000



José Renato Gomes Lopes

Endereço para acessar este CV: <https://lattes.cnpq.br/9345615314661286>

Última atualização do currículo em 30/06/2024

Mestrando em Química pela Universidade Estadual da Paraíba (PPGQ - UEPB). Licenciado em Química pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba (2022). Tem Experiência em Química, atuando principalmente nos seguintes temas: Química teórica e computacional e Ensino de Química Verde. (Texto informado pelo autor)

Identificação

Nome	José Renato Gomes Lopes
Nascimento	09 /02/2001 - Sousa/PB - Brasil
Nome em citações bibliográficas	LOPES, J. R. G.;Lopes, Jose Renato Gomes;LOPES, JOSÉ RENATO GOMES

Formação acadêmica/titulação

2022	Mestrado em QUÍMICA . Universidade Estadual da Paraíba, UEPB, Campina Grande, Brasil Orientador: Ezequiel Fragoso Vieira Leitão
2018 - 2022	Graduação em Química . Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba - IFPB, IFPB, Joao Pessoa, Brasil Título: Estudo de Caso no Ensino Remoto de Química: Um Olhar sobre as Reações de Combustão numa Perspectiva da Química Verde Orientador: Carlos Alberto da Silva Junior
2015 - 2017	Ensino Médio (2o grau) . ECI Mestre Júlio Sarmento, MJS, Brasil

Formação complementar

2018 - 2018	Curso de curta duração em Redação científica, oralidade e comunicação. (Carga horária: 4h). Universidade Federal de Campina Grande, UFCG, Campina Grande, Brasil
2018 - 2018	Curso de curta duração em Oficina: Produção de material para o ensino de química e educação ambiental. (Carga horária: 4h). Universidade Federal de Campina Grande, UFCG, Campina Grande, Brasil
2018 - 2018	Visita técnica. . (Carga horária: 5h). Laticínios Belo Vale, ISIS, Brasil
2019 - 2020	Curso de curta duração em Aprendizagem Profissional Comercial em Serviços Administrativos. (Carga horária: 1000h). Serviço Nacional de Aprendizagem Comercial - PR, SENAC/PR, Irati, Brasil
2019 - 2019	Curso de curta duração em Workshop - Curso básico de braille para licenciandos em Química. (Carga horária: 4h). Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba - IFPB, IFPB, Joao Pessoa, Brasil
2019 - 2019	Curso de curta duração em Síntese de complexos metálicos. (Carga horária: 4h). Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba - IFPB, IFPB, Joao Pessoa, Brasil
2019 - 2019	Visita técnica. . (Carga horária: 10h). Companhia de Água e Esgotos da Paraíba , CAGEPA, Joao Pessoa, Brasil
2021 - 2021	Tour Virtual da 3M. . (Carga horária: 1h). Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, Brasil
2021 - 2021	Curso de curta duração em Curso de Comunicação e Escrita Científica. (Carga horária: 4h). American Chemical Society, Washington, D. C., Estados Unidos
2021 - 2021	Tour Virtual da Henkel. . (Carga horária: 1h). Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, Brasil
2021 - 2021	Tour Virtual da Dow. . (Carga horária: 1h). Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, Brasil
2021 - 2021	Curso de curta duração em Introdução à Química Verde e Sustentável. (Carga horária: 10h). Universidade Federal de São Carlos, UFSCAR, Sao Carlos, Brasil
2021 - 2021	Curso de curta duração em Primeiros passos no processamento de espectros de RMN. (Carga horária: 1h). Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, Brasil
2021 - 2021	Curso de curta duração em Dominando os Processos Seletivos de Estágio. (Carga horária: 2h). Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, Brasil
2021 - 2021	Tour Virtual da Merck. . (Carga horária: 1h). Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, Brasil
2021 - 2021	Curso de curta duração em Educação para a sustentabilidade. (Carga horária: 10h). Universidade Federal de São Carlos, UFSCAR, Sao Carlos, Brasil
2021 - 2021	Curso de curta duração em Origin e Excel para Químicos de todas as áreas. (Carga horária: 2h). Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, Brasil

Atuação profissional

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba - IFPB - IFPB

2021 - 2022 Vínculo: Aluno , Enquadramento funcional: Bolsista , Carga horária: 8, Regime: Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba - IFPBParcial
Outras informações:
Residência Pedagógica

Prefeitura Municipal de Marizópolis - SEC, DE EDUCAÇÃO

2021 - 2021 Vínculo: Estagiário , Enquadramento funcional: Professor de Comunicação e Mídia , Carga horária: 20, Regime: Prefeitura Municipal de MarizópolisParcial

Produção

Produção bibliográfica

Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo)

- 1.**  MARTINS, JAEISON MARQUES; **LOPES, JOSÉ RENATO GOMES** ; BATISTA, LUCAS DE SÁ; DA SILVA JÚNIOR, CARLOS ALBERTO. Education in Green Chemistry supported by Computational Chemistry - A Brief Review In: V Congresso Online Nacional de Química, 2023. **Anais do V Congresso Online Nacional de Química - V CONDEQUI** . 2023, v.V.
- 2.** **LOPES, J. R. G.**; LINO, A. O.; DIAS, N. K. F.; DA SILVA JUNIOR, CARLOS ALBERTO. Eficiência Atômica de Barry Trost: Panorama dos Últimos 30 Anos (1991-2021) na Química Verde In: Congresso Nacional Multidisciplinar em Ciência, 2022, Florianópolis. **Anais do I COMCIÊNCIA** . Florianópolis: Scientia Instituto, 2022, v.1.
- 3.** DA SILVA JUNIOR, CARLOS ALBERTO; **LOPES, J. R. G.**. A QUÍMICA VERDE NO ENEM: UMA ANÁLISE DOCUMENTAL DAS PROVAS DE 2009 A 2020 In: II Congresso Brasileiro Interdisciplinar de Ciência e Tecnologia (II CoBICET), 2021, Brasília. **Anais do Congresso Brasileiro Interdisciplinar em Ciência e Tecnologia**. Diamantina: UFVJM, 2021, v.2.
- 4.**  DA SILVA JUNIOR, CARLOS ALBERTO; LINO, A. O.; **LOPES, J. R. G.**; DIAS, N. K. F.. Green and Sustainable Chemistry in Papers Published by Química Nova (2010-2020): Trends and recommendations In: 44ª REUNIAO ANUAL VIRTUAL DA SBQ, 2021. **Anais do 44ª REUNIAO ANUAL VIRTUAL DA SBQ** . 2021, v.1, p. 1

Página gerada pelo sistema Currículo Lattes em 30/06/2024 às 07:26:08.

