

Estudo do Efeito do Método e da base no Cálculo da Afinidade por Próton de Álcoois Monoidroxilados.

Nelson H. Morgon* (PQ), Cibelle de Souza Sanvido (PG).

e-mail: morgon@iqm.unicamp.br

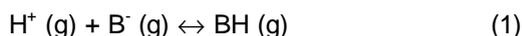
Instituto de Química, UNICAMP, CP 6154, CEP 13081-970, Campinas, SP.

Palavras Chave: Álcoois Monoidroxilados, Afinidade por Próton, Cálculo Teórico

^b Desvio = $|AP_{calc} - AP_{exp}|$

Introdução

A afinidade por próton (AP) é uma propriedade química largamente estudada devido à importância das reações de transferência de prótons na química orgânica e bioquímica. Moléculas protonadas são geralmente intermediários que guiam as etapas seguintes destes processos. A reatividade de um composto pode ser entendida a partir do conhecimento da sua AP em fase gasosa. No equilíbrio abaixo, a AP do composto B é definida como o negativo da entalpia padrão da reação¹:



Neste trabalho, foram calculados os valores da AP para álcoois monoidroxilados de cadeia não ramificada, com diferentes conjuntos de método e base. Os cálculos foram realizados com o programa Gaussian/98.

Resultados e Discussão

Com o objetivo de verificar o efeito do método no valor da AP, foram realizados cálculos com os métodos HF e MP2 e funcional de densidade B3LYP, com a mesma função de base 6-31+G(d,p). Os resultados obtidos, assim como os valores experimentais, são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Valores de afinidade protônica (em kJ/mol) calculados e experimentais para $CH_3(CH_2)_nO^-$, $n = 0$ a 4.

n	HF	MP2	B3LYP	Exp. ^a
0	1632,7 (36,7) ^b	1600,8 (4,8)	1588,5 (7,5)	1596 ± 4
1	1623,0 (40,0)	1585,0 (2,0)	1574,3 (8,7)	1583 ± 4,2
2	1618,8 (46,8)	1581,7 (9,7)	1571,5 (0,5)	1572 ± 5,4
3	1620,9 (50,9)	1577,4 (7,4)	1564,8 (5,2)	1570 ± 8,4
4	1619,4 (54,4)	1579,09 (14,1)	1569,6 (4,6)	1565 ± 8,8

^a Dados experimentais do NIST.

<http://webbook.nist.gov/chemistry>

Os valores obtidos para a AP no nível de teoria HF/6-31+G(d,p) têm grande divergência com os valores experimentais, com um desvio médio de 45,8 kJ/mol. Já nos métodos MP2 e B3LYP, os valores são mais coerentes, apresentando um desvio médio de 7,6 e 5,3 kJ/mol, respectivamente. Estes resultados demonstram o efeito da correlação eletrônica, melhor descrito pelo método B3LYP.

Os resultados da análise do efeito de diferentes bases são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Valores de afinidade protônica (em kJ/mol) calculados para $CH_3(CH_2)_nO^-$, $n = 0$ a 4.

n	6-311++G (d,p)	Aug-cc- pVDZ	cc-pVTZ
0	1584,7 (11,3)	1579,1 (16,9)	1619,6 (23,6)
1	1570,3 (12,7)	1567,1 (15,9)	1603,0 (20,0)
2	1568,7 (3,3)	1566,1 (5,9)	1599,1 (27,1)
3	1562,0 (3,0)	1563,9 (6,1)	1588,6 (18,6)
4	1567,1 (2,1)	1565,0 (0,0)	1596,1 (31,1)

O desvio médio calculado para as bases 6-311++G(d,p), Aug-cc-pVDZ e cc-pVTZ foram 6,5, 8,9 e 24,1 kJ/mol, respectivamente. Os sistemas maiores apresentam melhores resultados, evidenciando a relação entre o tamanho do sistema e a qualidade da base.

Conclusões

Dentre os três métodos utilizados no cálculo da AP, o que apresentou melhores resultados foi o B3LYP, com desvio médio de 5,3 kJ/mol, em relação aos valores experimentais. Já na comparação entre as bases, verificou-se a importância da adição de funções de polarização e difusas no tratamento de sistemas aniônicos.

Agradecimentos

Ao IQ/UNICAMP pelos recursos computacionais.

¹Deakyne, C. A. *International Journal of Mass Spectrometry*.
2003, 227, 601.