

ESCALA DE SOLVATAÇÃO ABSOLUTA DE ÍONS EM ÁGUA E ACETONITRILA PELO MÉTODO LICC

Josefredo R. Pliego Jr. (PQ)* pliego@ufsj.edu.br

Departamento de Ciências Naturais, Universidade Federal de São João del Rei, São João del Rei, MG, Brasil

Palavras Chave: Solvatação, energia livre, ab initio, modelo contínuo, modelo cluster-continuum, efeito do solvente.

Introdução

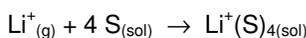
O efeito dramático que o ambiente pode ter sobre reatividade química e o enorme interesse na modelagem de processos em fase condensada criou uma forte demanda em modelos acurados para descrever o fenômeno da solvatação. Entretanto, no desenvolvimento destes modelos é importante se dispor de uma escala absoluta de energia livre de solvatação de íons, algo inviável experimentalmente pela dificuldade de separar cátions de ânions.

As escalas de solvatação experimentais atuais se baseiam em pré-supostos extra-termodinâmicos, tais como a aproximação TATB e o *Cluster pair approximation* (CPA). Ambos pre-supostos levam a diferenças na escala de solvatação em mais de 10 kcal/mol! Desta forma, métodos teóricos são atualmente a única alternativa para estabelecer uma escala de solvatação de íons em diferentes solventes.

Em anos recentes, estudos via simulação computacional em solução aquosa tem estabelecido o valor absoluto da solvatação do próton neste solvente, mas os estudos não foram ainda estendidos para os demais solventes orgânicos. Neste trabalho, é proposto o uso do modelo *cluster-continuum* aplicado para o íon lítio como uma forma de estabelecer uma escala absoluta de solvatação de íons em vários solventes. Esta abordagem será denominada LiCC (*Lithium cluster-continuum method*). Neste primeiro estudo, o método é aplicado para solução aquosa e de acetonitrila.

Resultados e Discussão

Essencialmente, a idéia do modelo é que o íon lítio interage tão fortemente com sua primeira camada de solvatação, que podemos considerar o cluster $\text{Li}^+(\text{S})_4$ como uma espécie química. O processo de solvatação pode ser escrito como:



E a energia livre de solvatação pode ser calculada pela expressão:

$$\Delta G_{\text{soliv}}^*(\text{Li}^+) = \Delta G_{\text{clust}}^*(\text{Li}^+(\text{S})_4) + \Delta G_{\text{soliv}}^*(\text{Li}^+(\text{S})_4) + 4\Delta G_{\text{vap}}^*(\text{S})$$

O primeiro termo é a formação do cluster em fase gasosa, obtido por cálculos ab initio, o segundo a solvatação do cluster e o terceiro a vaporização do solvente, ambos determinados por um modelo contínuo. O método foi aplicado para o solvente água e acetonitrila, usando cálculos MP4 com bases 6-311+G(2df,2p) para energia e CPCM/X3LYP/DZVP para geometria, frequências e energia livre de solvatação do cluster e do solvente. Os cálculos levaram a um valor de -115,4 e -119,4 kcal/mol para a energia livre de solvatação do Li^+ em água e acetonitrila, respectivamente. Com base nestes dados e em informações experimentais sobre solvatação de pares de íons, foram obtidos os dados de solvatação da tabela 1.

Tabela 1. Energia livre de solvatação*

Íon	$\Delta G_{\text{soliv}}(\text{H}_2\text{O})$	$\Delta G_{\text{soliv}}(\text{ACN})$
H^+	-252,9	-252,2
Li^+	-115,4	-119,4
Na^+	-90,2	-97,4
K^+	-73,0	-81,5
F^-	-117,4	-92,5
Cl^-	-87,7	-67,6
Br^-	-81,3	-64,6

* Unidades de kcal/mol

Conclusões

A energia de livre de solvatação do próton em água obtida neste trabalho é muito próxima do valor obtido por simulação computacional, o que suporta a aplicação deste método para diferentes solventes orgânicos.

Agradecimentos

O autor agradece ao CNPq e a FAPEMIG pelo suporte.