

Solvatação e cálculo de pK_a em acetonitrila por métodos *ab initio*: Ácidos orgânicos

Ernane de Freitas Martins* (IC), Josefredo R. Pliego Jr (PQ) *ernanefmg@hotmail.com

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

Palavras Chave: modelos contínuos, pK_a , solvatação, ânions, acetonitrila, energia livre.

Introdução

Muitos estudos experimentais já foram realizados sobre determinação de pK_a em água¹. Porém, para o caso de solventes orgânicos, o dimetilssulfóxido (DMSO) se destaca como sendo o mais estudado². Somente em anos mais recentes foram feitos estudos mais extensos em acetonitrila³. Em nível teórico, a predição de pK_a despertou grande interesse na última década⁴. Entretanto, pouquíssimos trabalhos teóricos de predição de pK_a em acetonitrila foram reportados.

Neste trabalho, foi feita a calibração do modelo PCM para calcular a energia livre de solvatação de ânions em acetonitrila e sua aplicação no cálculo de pK_a neste solvente.

Resultados e Discussão

Na primeira parte do trabalho, foi feita a calibração do modelo contínuo PCM. Utilizamos uma escala de solvatação previamente obtida pelo método LiCC para vários ânions orgânicos. No procedimento de calibração do modelo, foram feitos cálculos de ΔG_{solv} variando-se o fator de escala de modo a obter o menor desvio padrão possível (Figura 1, 6 ânions utilizados)

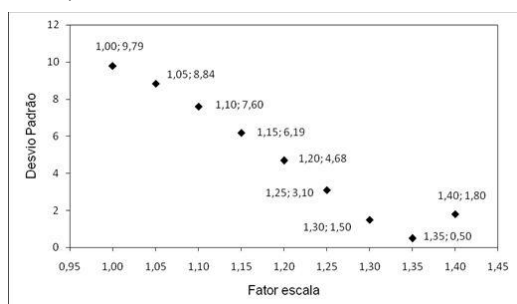


Figura 1: desvio padrão versus fator de escala

Sendo assim, observou-se que os cálculos realizados em nível PCM/X3LYP/6-31(+) $G(d)$ indicam que os raios atômicos de Bondi com fator escala de 1,35 levam a valores de DG_{solv} com um desvio padrão de apenas 0,5 Kcal/mol.

Na segunda parte do trabalho, foram realizados cálculos de pK_a de vinte e um ácidos orgânicos do tipo HA, tomando-se como âncora o fenol. Os cálculos foram realizados em nível X3LYP/6-

311+ $G(2df,2p)$ //X3LYP/6-31(+) $G(d)$, incluindo solvatação em nível PCM/X3LYP/6-31(+) $G(d)$.

Nos resultados, verificou-se que os valores de pK_a obtidos apresentaram desvios maiores do que o esperado com base no ajuste do modelo PCM. Entretanto, esses desvios são sistemáticos, o que indica que a escolha do fenol como âncora é uma importante fonte de erro. Para eliminar este erro, foi feita uma regressão linear entre valores teóricos e experimentais, de forma a obter valores teóricos corrigidos. Estes dados teóricos corrigidos estão na Figura 2, mostrando uma excelente correlação entre valores teóricos e experimentais, com desvio padrão de apenas 2,14 unidades de pK_a . Somente duas das vinte e uma espécies estudadas apresentam um desvio elevado. A origem destes desvios ainda serão investigadas.

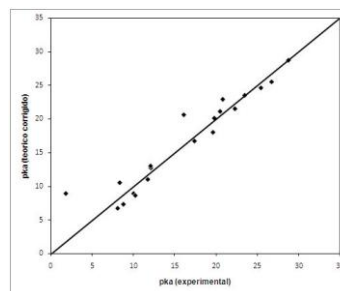


Figura 2: Correlação entre os valores teóricos e experimentais de pK_a , incluindo uma reta $y = x$.

Conclusões

O modelo contínuo PCM foi calibrado para cálculo de energia livre de solvatação de ânions em acetonitrila. Em seguida, o modelo foi aplicado para cálculo de pK_a de ácidos do tipo HA neste solvente. Obtivemos uma ótima correlação entre dados teóricos e experimentais, com desvio padrão de apenas 2,14 unidades de pK_a .

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e a FAPEMIG pelo suporte.

¹ Albert, A.; Serjeant, E.P. The determination of ionization constants; Chapman and Hall: New York, 1984.

² Bordwell, F. G. *Acc. Chem. Res.* 1988, 21, 456.

³ Kutt, A.; et al, *J. Org. Chem.* 2006, 71, 2829.

⁴ Almerindo, G. I.; Tondo, D. W.; Pliego J. R., *J. Phys. Chem. A* 2004, 108,166.