

Solvatação e cálculo de pK_a em acetonitrila por métodos *ab initio*: Bases nitrogenadas

Isabela Cristina Dias (IC)*¹, Josefredo R. Pliego Jr.¹ (PQ).

*isabellacrisdias@hotmail.com

¹ Laboratório de Pesquisa em Química Computacional - Departamento de Ciências Naturais, Universidade Federal de São João del-Rei, São João del-Rei, MG.

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

Introdução

Muitas pesquisas já foram feitas sobre pK_a em água¹, porém muito menos se sabe sobre o comportamento deste em solventes orgânicos². Em nível teórico, houve uma extensa atividade de pesquisa sobre cálculo de pK_a em água nos últimos anos devido a importância desta propriedade. Por outro lado, apesar de crescente, estudos de predição teórico/computacional de pK_a em solventes orgânicos ainda é modesta. Este trabalho tem como objetivo calibrar o modelo contínuo PCM para solvatação de cátions e determinar valores de pK_a de ácidos do tipo BH^+ em acetonitrila.

Resultados e Discussão

Para calibração do modelo contínuo PCM, foram feitos cálculos da energia livre de solvatação de cinco cátions do tipo BH^+ e comparou-se com dados de referência híbrido teórico/experimental baseados na escala de solvatação determinadas pelo método LiCC. Os cálculos de ΔG_{solv} foram feitos em nível PCM/X3LYP/6-31(+)/G(d), variando-se o fator de escala. Baseado nos resultados apresentados na Figura 1, determinamos que o fator de escala ideal para cátions é de 1,05, valor este que leva ao menor erro possível.

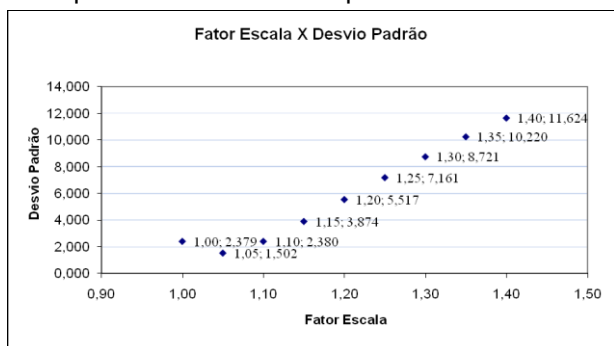


Figura 1. Calibração do modelo PCM para cátions BH^+ .

O pK_a de várias bases orgânicas protonadas foram calculados utilizando o método X3LYP/6-311+G(2df,2p)//X3LYP/6-31(+)/G(d) para energia livre em fase gasosa e utilizando o modelo

PCM calibrado para inclusão do efeito do solvente. Foi utilizado o pK_a da anilina protonada como âncora³ e com o intuito de eliminar erros sistemáticos devido a escolha do âncora, foi feita uma regressão linear, de forma que os valores de pK_a teóricos pudessem ser corrigidos, e se aproximar ainda mais do valor experimental. A equação abaixo foi obtida neste ajuste:

$$pK_a(\text{teórico, corrigido}) = (0,8267) * pK_a(\text{teórico}) + 1,555$$

Os resultados do cálculo de pK_a de 6 ácidos BH^+ está mostrado abaixo:

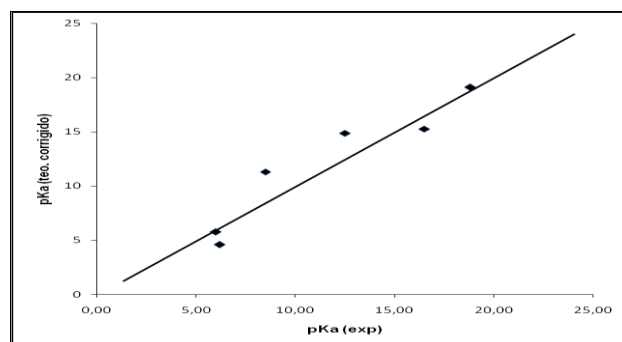


Figura 1. Correlação entre os valores de pK_a teóricos corrigidos e experimentais.

Os valores teóricos corrigidos foram muito próximos dos valores experimentais, apresentando um desvio de apenas 1,70, o que comprova a acuracidade do modelo.

Conclusões

O fator de escala ideal do modelo PCM em acetonitrila para cátions orgânicos é de 1,05. Os valores de pK_a calculados foram muito próximos dos valores experimentais, obtendo um desvio de apenas 1,70, o que comprova a acuracidade do modelo.

Agradecimentos

Ao CNPq e à FAPEMIG.

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 Pliego Jr, J. R.; Riveros, J. M. *J. Phys. Chem. A* 2002, **106**, 7434.