

Estimativa teórica do pKa de ácidos orgânicos fracos

*Fabricio M. Miranda (IC)¹, Jaime Dias da Silva Filho (IC)¹, Luiz Augusto Gesteira de Souza (PQ)¹

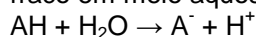
¹ Laboratório de Físico-Química, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Rua José Moreira Sobrinho, s/n Jequezinho, Jequié, Ba

*fabriquimico@yahoo.com.br

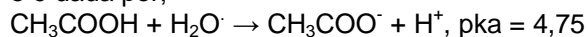
Palavras Chave: energia de hidratação, pcm, b3lyp/6-31+g(d), Gaussian03

Introdução

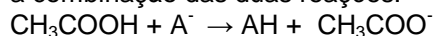
Os cálculos de estrutura eletrônica implementados em pacotes computacionais tipo o Gaussian03, possibilitam a estimativa da constante de dissociação de ácidos e bases em meio aquoso, usando o modelo contínuo polarizável. Embora o efeito solvente para as espécies solvatadas produzam grandes discrepâncias do valor da constante de dissociação em meio aquoso consequente do valor elevado da constante dielétrica da água em relação aos valores determinados experimentalmente, o presente trabalho utiliza alguns mecanismos para contornar a situação. A reação de dissociação de um ácido fraco em meio aquoso é dada por:



a energia de solvatação para o H⁺ apresenta muitas dificuldades para a sua estimativa. Como alternativa, a reação de dissociação do ácido acético apresenta um valor de ka bastante confiável e é dada por:



a combinação das duas reações:



onde $Keq = \frac{[CH_3COOH][A^-]}{[HA][CH_3COO^-]}$ de maneira que:

$$-\log Keq = -\log Ka - [-\log Ka(\text{acidoacetico})]$$

sabendo que $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Keq$. Desta forma

$Keq = \text{antilog}(\Delta_r G/RT)$. Então: $pKeq = pka - pka_{CH_3COOH}$

Resultados e Discussão

As estruturas moleculares dos ácidos e ânions usadas nos cálculos foram obtidas através dos programas Avogadro e Molden. Algumas estruturas moleculares foram pré-otimizadas ao nível de teoria semi-empírica usando arquivos gerados pelo programa Avogadro no programa PC-GAMESS e posteriormente o cálculo com o programa Gaussian03, operando em ambiente Linux Ubuntu 9.10. Dos arquivos de saída no programa Gaussian03, foram obtidas a energia de solvatação dos ácidos e ânions sob investigação².

As energias eletrônicas dadas em hartree foram convertidas para kcal.mol⁻¹ pela fator 627,5095¹.

34^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Os resultados obtidos através das diversas metodologias, foram comparados a valores disponíveis na literatura e apresentada sucintamente na tabela 1.

Tabela 1. Dados teóricos calculados pelo programa PC-Gamess na determinação de pka de ácidos orgânicos:

Ácidos	Energia solv. ácido	Energia solv. ânion	DG Reação	-pKeq	pka
Fórmico	-189,7	-189,3	-12,1	8,9	4,1
Acrílico	-267,1	-266,7	-12,3	9,0	4,2
Propanóico	-268,4	-266,9	0,07	-0,05	4,8
1-butanóico	-306,5	-306,0	-0,9	0,6	4,0
2-butanóico	-306,5	-306,0	0,5	-0,3	5,1

O PC-Gamess favoreceu o resultado numa precisão excelente com relação aos pka dos ácidos fórmico, acrílico, propanóico, 2-metil-propanoico., embora outros ácidos da pesquisa, uns 20, ainda não possuem valores na literatura, mas infere-se que estão bem próximos dos valores reais.

Conclusões

Pelos resultados obtidos e analisando o custo computacional gasto para efetuar os cálculos em microcomputadores e estações de trabalho, a metodologia se revelou promissora aos objetivos desejados.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Jair Menegon, Noriberto Pradie e Harald Linnert do LCQUIM, Instituto de Química da USP, pelos cálculos com o programa Gaussian03 em seus computadores.

¹ FORESMANN, J.B.; FRISCH, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, 2nd, Ed., Gaussian, Inc, Pittsburgh PA, 1996.

² FILHO, J. D. Cálculos teóricos de pka de ácidos orgânicos fracos. 2009. 51f. Monografia (Relatório de Estágio)- Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, UESB, Jequié, 2009.