

Solvatação do Li⁺ em Metanol pelo Modelo *Cluster-Continuum*.

Elizabeth L. Marinho Miguel (IC)*, Josefredo R. Pliego Júnior (PQ).

bebeth037@yahoo.com.br

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

Palavras Chave: Solvatação, modelo cluster-continuum, ab initio.

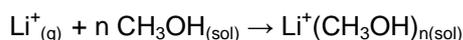
Introdução

A compreensão de processos químicos em nível molecular é de fundamental importância para a química. No caso de reações em fase condensada, o solvente pode ser um fator determinante na cinética e razão de produtos. Isto requer o uso de modelos de solvatação acurados para o solvente em questão. No desenvolvimento destes modelos, é essencial possuir uma escala absoluta de solvatação de íons.

Experimentalmente, não é possível obter valores de energia livre de solvatação de íons individualmente sem o uso de pressupostos extratermodinâmicos, cuja veracidade é questionável. Outro caminho para se obter uma escala de solvatação é o uso de métodos teóricos. No presente trabalho, utilizou-se uma abordagem híbrida para descrever a solvatação do íon Li⁺ em metanol, o modelo *cluster-continuum*^{1,2}. O conhecimento da energia livre de solvatação deste íon permite obter uma escala de solvatação em metanol.

Resultados e Discussão

No modelo *cluster-continuum*, a solvatação é descrita através do processo²:



As energias associadas com a formação do cluster foram determinadas a partir de cálculos ab initio. A escolha do número de moléculas de solvente explícita é a quantidade que produz a energia livre de solvatação mais baixa^{1,2}. Geometrias e frequências foram obtidas em nível X3LYP/6-31(+)-G(d). O cálculo da energia de formação do cluster foi realizado em mais alto nível, MP4/6-311+G(2df,2p). A solvatação do cluster foi calculada em nível PCM/X3LYP/6-31(+)-G(d).

Os valores da energia livre de solvatação do íon Li⁺ em metanol em função do número de moléculas de metanol encontram-se na Fig. 1. Por meio do gráfico, pode-se observar que ΔG_{solv} diminui com o aumento do número de moléculas de metanol, até n=4 (Fig. 2), onde o mínimo é alcançado. O valor de $\Delta G_{\text{solv}}(\text{Li}^+)$ encontrado neste ponto foi de -123,52 kcal/mol.

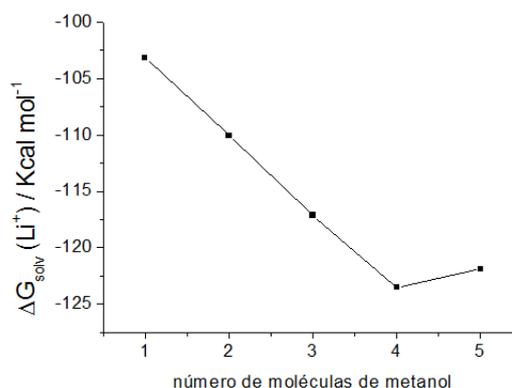


Figura 1. Gráfico da energia livre de solvatação do íon lítio em função do número de moléculas de metanol.

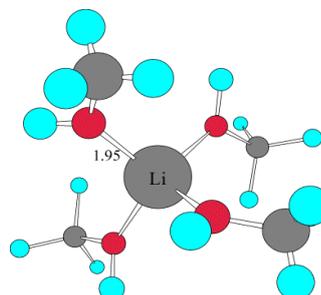


Figura 2. Cluster do íon Li⁺ com 4 moléculas de metanol.

Conclusões

Através do estudo teórico feito neste trabalho, foi determinado o valor para a energia livre de solvatação absoluta do íon lítio em metanol, utilizando cálculos ab initio e o modelo *cluster-continuum*. A convergência foi alcançada com 4 moléculas de metanol, e determinou-se que a energia livre de solvatação do Li⁺ é de -123,52 kcal/mol.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e a FAPEMIG pelo suporte.

¹ Westphal, E., Pliego Jr., J. R.; *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 074508.

² Pliego Jr., J. R.; Riveros, J. M.; *J. Phys. Chem.* **2001**, *105*, 7242.