

ESTUDO TEÓRICO DA SOLVATAÇÃO EXPLÍCITA DE ESTADOS DE TRANSIÇÃO PARA A ADIÇÃO MARKOVNIKOV E ANTI-MARKOVNIKOV UTILIZANDO OS MÉTODOS B3LYP E MP2

Caio M. Porto*, Nelson H. Morgon

Resumo

Modelos de solvatação considerando interações explícitas soluto-solvente são mais apropriados na descrição teórica de sistemas moleculares. Nesse estudo foram realizados cálculos da energia de estados de transição presentes no mecanismo de adição de prótons em but-1-eno. Foi avaliado o número de moléculas de água solvatando tais estados estacionários utilizando-se os métodos B3LYP e MP2.

Palavras-chave:

Mecanismos de Markovnikov, Solvatação Explícita, B3LYP, MP2.

Introdução

Soluções líquidas são centrais na Química em geral, e estudos teóricos utilizam uma miríade de métodos para modelar as interações entre soluto e solvente, sendo um deles a solvatação explícita^[1]. No entanto, comparado aos métodos que utilizam constante dielétrica, há um maior custo computacional.

O objetivo desse trabalho foi verificar até que ponto o número de moléculas de solvente adicionadas explicitamente aos estados de transição seria necessário na reação estudada, em relação ao método contínuo de solvatação.

Resultados e Discussão

Foram calculados os Estados de Transição (ET) para a adição Markovnikov do próton ao but-1-eno, a partir do íon hidrônio, com até 6 moléculas de água solvatando explicitamente os reagentes. Não foram encontrados estados de transição para a adição anti-Markovnikov. Inicialmente utilizou-se o método B3LYP com base 6-31G(d), que se mostrou infrutífero em modelar o estado de transição, produzindo uma superfície de energia potencial (PES) divergente entre reagentes e produtos. Posteriormente foi utilizado o método MP2, com o mesmo conjunto de funções de base. Todos os cálculos foram realizados utilizando o programa Gaussian09^[2].

A Tabela 1 apresenta os resultados das energias dos ETs solvatados explicitamente. Não foi possível obter o resultado para os ETs solvatados por uma única molécula de H₂O, pois ela interage com o hidrônio, tornando o próton indisponível para a reação. A Fig. 1 apresenta o gráfico das energias pelos números de moléculas de água. Excluindo-se o ET não solvatado no ponto 0, a curva se assemelha a uma reta, não apresentado a curvatura característica de uma convergência.

Conclusões

Não foi possível perceber uma convergência da energia dos Estados de Transição com o número de moléculas de H₂O utilizado nesse estudo, que foi de até 6 H₂O. O método de solvatação explícita pode trazer informações valiosas para a interação solvente-soluto, no entanto, o aumento do custo computacional torna

necessário o uso de estratégias para a simplificação do cálculo, tornando-o adequado às necessidades. O trabalho ainda está em andamento e será realizado cálculo utilizando modelo misto, contínuo e explícito, e melhora da base utilizada.

Tabela 1. Energias relativas dos Estados de Transição, com base no but-1-eno com o hidrônio sem solvatação, calculadas para a adição Markovnikov do próton à dupla.

Reagentes	Energia (kJmol ⁻¹)
But-1-eno + H ₃ O ⁺	0,0
But-1-eno + H ₃ O ⁺ + 2 H ₂ O	33,6
But-1-eno + H ₃ O ⁺ + 3 H ₂ O	-25,9
But-1-eno + H ₃ O ⁺ + 4 H ₂ O	-79,5
But-1-eno + H ₃ O ⁺ + 5 H ₂ O	-143,2
But-1-eno + H ₃ O ⁺ + 6 H ₂ O	-198,5

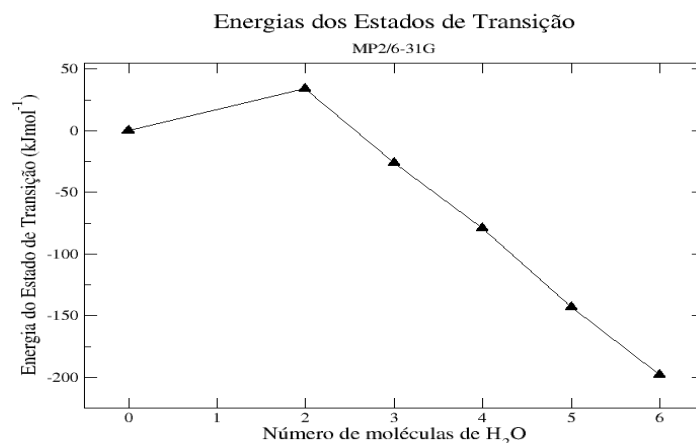


Figura 1. Energias relativas dos Estados de Transição em kJmol⁻¹, pelo número de moléculas explícitas de H₂O.

Agradecimentos

Os autores agradecem o Instituto de Química pela infraestrutura computacional e CMP ao SAE pela bolsa concedida.

[1] Tomasi, J.; Mennucci, B., e Cammi, R. *Chemical Reviews* **2005**, *105*, 2999-3094

[2] <http://www.gaussian.com>