

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ELVIS SIDNEI BÖES

**Estudo Teórico da Solvatação de Ânions em  
Solventes Orgânicos**

Dissertação apresentada como requisito parcial  
para a obtenção do grau de  
Mestre em Química

Prof. Dr. Hubert Stassen  
Orientador

Porto Alegre, maio de 2005

## **DECLARAÇÃO DE AUTORIA E ORIENTAÇÃO**

O trabalho relatado na presente dissertação foi realizado inteiramente pelo autor, sob a orientação do professor Dr. Hubert Stassen, durante o período de tempo entre maio de 2002 e abril de 2005, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Elvis Sidnei Böes

Dr. Hubert Stassen

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço à agência CAPES pelo apoio financeiro durante a realização do trabalho aqui relatado.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS . . . . .	vi
LISTA DE TABELAS . . . . .	viii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS . . . . .	x
RESUMO . . . . .	xi
ABSTRACT . . . . .	xii
1 INTRODUÇÃO . . . . .	1
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS . . . . .	5
2.1 FORMULAÇÃO TERMODINÂMICA DA SOLVATAÇÃO . . . . .	5
2.2 A CRIAÇÃO DA CAVIDADE DO SOLUTO . . . . .	6
2.3 A ENERGIA DE CAVITAÇÃO . . . . .	8
2.4 O PROBLEMA ELETROSTÁTICO . . . . .	10
2.5 A ENERGIA DE VAN DER WAALS . . . . .	22
3 PROCEDIMENTOS . . . . .	27
3.1 A ESCOLHA DOS SOLUTOS . . . . .	27
3.2 OTIMIZAÇÃO DA GEOMETRIA MOLECULAR DOS SOLUTOS . . . . .	27
3.3 METODOLOGIA I . . . . .	28
3.4 METODOLOGIA II . . . . .	31
3.4.1 As Simulações de Dinâmica Molecular . . . . .	32
3.4.2 As Simulações de Supermoléculas . . . . .	34
3.4.3 O Cálculo da Energia Livre de Solvatação . . . . .	35
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO . . . . .	41
4.1 METODOLOGIA I . . . . .	41
4.1.1 A Utilização dos Raios de Bondi . . . . .	41
4.1.2 A Parametrização com os Raios de Pauling . . . . .	48
4.1.3 Comparações com a Teoria de Born . . . . .	56
4.2 METODOLOGIA II . . . . .	58
4.2.1 As Simulações de Dinâmica Molecular . . . . .	59
4.2.2 As Simulações de Supermoléculas . . . . .	66
4.2.3 Os Parâmetros de van der Waals . . . . .	73
4.2.4 A Energia de Solvatação . . . . .	74
5 CONCLUSÃO . . . . .	92

**REFERÊNCIAS . . . . . 95**

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	Média dos desvios absolutos M.D.A. (em kcal/mol) entre os resultados para energia livre de solvatação calculados e experimentais para os ânions em AN em função do tamanho da cavidade. . . . .	42
Figura 2:	O mesmo que na fig. 1, porém com os resultados obtidos para o conjunto de ânions em DMF. . . . .	43
Figura 3:	Comparação da energia livre de solvatação (em kcal/mol) calculada $\Delta G_{cal}$ , e os respectivos dados experimentais $\Delta G_{exp}$ , para os ânions em AN. A linha reta representa a correlação perfeita entre os dois conjuntos de dados. . . . .	46
Figura 4:	O mesmo que na fig. 3, mas com os resultados para os ânions em DMF. . . . .	47
Figura 5:	Média dos desvios absolutos M.D.A. (em kcal/mol) entre os resultados para energia livre de solvatação calculados e experimentais para os ânions em AN em função do tamanho da cavidade, utilizando o conjunto de raios atômicos de Pauling. . . . .	48
Figura 6:	O mesmo que na fig. 5, porém com os resultados obtidos para o conjunto de ânions em DMF. . . . .	49
Figura 7:	Comparação da energia livre de solvatação (em kcal/mol) calculada $\Delta G_{cal}$ , e os respectivos dados experimentais $\Delta G_{exp}$ , para os ânions em AN, utilizando raios atômicos de Pauling. A linha reta representa a correlação perfeita entre os dois conjuntos de dados. . . . .	52
Figura 8:	O mesmo que na Fig. 7, mas com os resultados para os ânions em DMF. . . . .	53
Figura 9:	Função de distribuição radial para $F^- - CH_3$ na solução líquida do ânion $F^-$ em AN. . . . .	59
Figura 10:	Função de distribuição radial para $Cl^- - CH_3$ na solução líquida do ânion $Cl^-$ em AN. . . . .	60
Figura 11:	Função de distribuição radial para $Br^- - CH_3$ na solução líquida do ânion $Br^-$ em AN. . . . .	61
Figura 12:	Função de distribuição radial para $I^- - CH_3$ na solução líquida do ânion $I^-$ em AN. . . . .	62
Figura 13:	Função de distribuição radial para $F^- - CH_3$ na solução líquida do ânion $F^-$ em DMF. . . . .	64
Figura 14:	Função de distribuição radial para $Cl^- - CH_3$ na solução líquida do ânion $Cl^-$ em DMF. . . . .	65
Figura 15:	Função de distribuição radial para $Br^- - CH_3$ na solução líquida do ânion $Br^-$ em DMF. . . . .	66

Figura 16:	Função de distribuição radial para $I^-CH_3$ na solução líquida do ânion $I^-$ em DMF. . . . .	67
Figura 17:	Estrutura do complexo $[F(CH_3CN)_6]^-$ . . . . .	67
Figura 18:	Estrutura do complexo $[Cl(CH_3CN)_6]^-$ . . . . .	68
Figura 19:	Estrutura do complexo $[Br(CH_3CN)_6]^-$ . . . . .	69
Figura 20:	Estrutura do complexo $[F(DMF)_3]^-$ . . . . .	70
Figura 21:	Estrutura do complexo $[Cl(DMF)_3]^-$ . . . . .	71
Figura 22:	Estrutura do complexo $[Br(DMF)_3]^-$ . . . . .	72
Figura 23:	Comparação da energia livre de solvatação (em kcal/mol) calculada $\Delta G_{cal}$ , e os respectivos dados experimentais $\Delta G_{exp}$ , para os ânions em AN obtidos com a parametrização completa dos termos. A reta indica a correlação ideal entre os dois conjuntos de dados. . . . .	77
Figura 24:	O mesmo que na fig.23 mas com os resultados obtidos para os ânions em DMF. . . . .	78

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1:	Dados experimentais da energia livre de Gibbs de hidratação, de transferência e de solvatação (em kcal/mol) para o caso do sistema água/acetonitrila. . . . .	28
Tabela 2:	Dados experimentais da energia livre de Gibbs de hidratação, de transferência e de solvatação (em kcal/mol) para o caso do sistema água/DMF. . . . .	29
Tabela 3:	Raios atômicos (em Å) de Bondi e de Pauling respectivamente para os átomos presentes nos solutos. . . . .	30
Tabela 4:	Parâmetros físicos caracterizando os solventes AN e DMF no modelo de contínuo. . . . .	31
Tabela 5:	Parâmetros de van der Waals e cargas parciais nos potenciais intermoleculares usados nas simulações de dinâmica molecular das soluções de ânions em AN e DMF. . . . .	33
Tabela 6:	Energia livre de Gibbs de solvatação (em kcal/mol) calculada e experimental para o conjunto de ânions em AN com raios de Bondi e um fator de 1,31. . . . .	44
Tabela 7:	Energia livre de Gibbs de solvatação (em kcal/mol) calculada e experimental para o conjunto de ânions em DMF com raios de Bondi e um fator de escalonamento de 1,33. . . . .	45
Tabela 8:	Energia livre de Gibbs de solvatação (em kcal/mol) calculada e experimental para o conjunto de ânions em AN. Utilizando somente o termo eletrostático puro, raios de Pauling e um fator de escalonamento de 1,30. . . . .	50
Tabela 9:	Energia livre de Gibbs de solvatação (em kcal/mol) calculada e experimental para o conjunto de ânions em DMF. Utilizando somente o termo eletrostático puro, raios de Pauling e um fator de escalonamento de 1,27. . . . .	51
Tabela 10:	Raios atômicos de Pauling dos solutos (em Å) e a comparação entre o raio iônico efetivo de Born e o raio efetivo da cavidade molecular no PCM para alguns ânions em AN. . . . .	57
Tabela 11:	Raios atômicos de Pauling dos solutos (em Å) e a comparação entre o raio iônico efetivo de Born e o raio efetivo da cavidade molecular no PCM para alguns ânions em DMF. . . . .	58



Tabela 12:	Resultados das simulações de dinâmica molecular das soluções dos ânions em AN. A tabela mostra a distância radial onde aparece o ponto de máximo da função de distribuição radial, a distância ânion-hidrogênio calculada e o respectivo fator de escalonamento calculado com os dados obtidos em AN. . . . .	64
Tabela 13:	Resultados das simulações de dinâmica molecular das soluções dos ânions em DMF. A tabela mostra a distância radial onde aparece o ponto de máximo da função de distribuição radial, a distância ânion-hidrogênio calculada e o respectivo fator de escalonamento calculado com os dados obtidos em DMF. . . . .	66
Tabela 14:	Parâmetros geométricos obtidos nas simulações de supermolécula dos complexos íon-solvente. As distâncias estão expressas em ângstrons e os ângulos em graus. . . . .	73
Tabela 15:	Parâmetros atômicos de van der Waals $\xi_i$ (in kcal/molÅ <sup>2</sup> ) otimizados para o cálculo do termo de van der Waals na energia de solvatação dos ânions em AN e DMF com os fatores 1,44 e 1,52 respectivamente. . . . .	74
Tabela 16:	Energia livre de Gibbs de solvatação (em kcal/mol) calculada e experimental e as respectivas contribuições para o conjunto de ânions em AN com fator de 1,44. . . . .	75
Tabela 17:	Energia livre de Gibbs de solvatação (em kcal/mol) calculada e experimental e as respectivas contribuições para o conjunto de ânions em DMF com fator de 1,52. . . . .	76
Tabela 18:	Energia livre de Gibbs de solvatação (em kcal/mol) separada em suas contribuições calculadas (eletrostática $\Delta G_{ele}$ , não-eletrostática $\Delta G_{ne}$ , van der Waals $\Delta G_{vdW}$ e cavitação $\Delta G_{cav}$ ) e as respectivas frações percentuais em relação a energia total de solvatação para o conjunto de ânions em AN com fator de 1,44. . . . .	79
Tabela 19:	Energia livre de Gibbs de solvatação (em kcal/mol) separada em suas contribuições calculadas (eletrostática $\Delta G_{ele}$ , não-eletrostática $\Delta G_{ne}$ , van der Waals $\Delta G_{vdW}$ e cavitação $\Delta G_{cav}$ ) e as respectivas frações percentuais em relação a energia total de solvatação para o conjunto de ânions em DMF com fator de 1,52. . . . .	80

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AN	Acetonitrila
ASC	Apparent Surface Charge
BEM	Boundary Element Method
DMF	<i>N,N</i> -dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
GEPOL	Generation of Polyhedra
HMPT	Triamida hexametilfosfórica
IEF	Integral Equation Formalism
M.D.A.	Média dos desvios absolutos
OPLS	Optimized parameters for liquid-phase simulation
PCM	Polarizable Continuum Model
RDF	Radial Distribution Function
RHF	Restricted Hartree-Fock
S.D.	Standard Deviation (Desvio Padrão)
SM	Solvation Model
SPT	Scaled Particle Theory

## RESUMO

O presente trabalho relata a parametrização do modelo de contínuo IEF-PCM para o estudo da solvatação de ânions monovalentes em acetonitrila e *N,N*-dimetilformamida. Nós propomos duas metodologias de parametrização do modelo de contínuo polarizável para este estudo teórico. A primeira proposta é baseada unicamente no cálculo do termo eletrostático da energia livre e na equiparação deste termo com a energia livre de solvatação experimental. Na segunda proposta de metodologia, a parametrização do modelo de contínuo polarizável foi realizada com o auxílio das simulações de dinâmica molecular e dentro desta segunda proposta nós calculamos todos os termos que contribuem para a energia livre de solvatação, a energia de cavitação, a energia eletrostática e a energia de van der Waals. Com a aplicação da primeira metodologia, é obtido um erro médio absoluto de 2,1 kcal/mol nas energias de solvatação dos ânions em acetonitrila enquanto que o erro médio absoluto calculado para energias de solvatação dos ânions em *N,N*-dimetilformamida é 2,8 kcal/mol. A aplicação da segunda metodologia resulta num erro médio absoluto de 1,4 kcal/mol nas energias de solvatação dos ânions em acetonitrila e um erro médio absoluto de 1,2 kcal/mol nas energias de solvatação calculadas para os ânions em *N,N*-dimetilformamida. Estes resultados indicam que o modelo de contínuo polarizável IEF-PCM é adequado para o estudo dos efeitos termodinâmicos nas soluções de ânions nos solventes acetonitrila e *N,N*-dimetilformamida.

**Palavras-chave:** Modelos de contínuo, modelo do contínuo polarizável, PCM, IEF, solvatação de ânions, energia livre de solvatação, acetonitrila, DMF.

## Theoretical Study of Anion Solvation in Organic Solvents

### ABSTRACT

The present work reports the parametrization of the polarizable continuum model for studying the solvation of monovalent anions in acetonitrile and *N,N*-dimethylformamide. We have proposed two methodologies of parametrization of the polarizable continuum model for this theoretical study. The first proposal is based on the computation of the single term of electrostatic free energy equating this term with the experimental solvation free energy. In the second proposal of methodology, the parametrization of the polarizable continuum model was performed with the help of molecular dynamics simulations and within of this proposal we have computed all the terms contributing to the solvation free energy, cavitation energy, electrostatic energy and van der Waals energy. With the application of the first methodology a mean unsigned error of 2.1 kcal/mol in the solvation free energies of the anions in acetonitrile is achieved whereas the mean unsigned error in the solvation free energies of anions calculated in *N,N*-dimethylformamide is 2.8 kcal/mol. The application of the second methodology results in a mean unsigned error of 1.4 kcal/mol in the solvation free energies for the anions in acetonitrile and a mean unsigned error of 1.2 kcal/mol in the solvation free energies for the anions in *N,N*-dimethylformamide. These results indicate that the polarizable continuum model is suitable for the study of the thermodynamic effects in solutions of monovalent anions in the solvents acetonitrile and *N,N*-dimethylformamide.

**Keywords:** Anion solvation, solvation free energy, polarizable continuum model, integral equation formalism, acetonitrile, *N,N*-dimethylformamide.

# 1 INTRODUÇÃO

A influência do solvente nos fenômenos químicos tem sido observada ao longo de vários anos e tem recebido a atenção de pesquisadores nos campos da química teórica e experimental. Por exemplo, é bem conhecido que a velocidade de uma reação química pode ser alterada em muitas ordens de magnitude com a mudança do solvente que constitui o meio reacional<sup>1</sup>. Além do seu impacto sobre a reatividade, o solvente também pode modificar a estrutura e a distribuição de carga das moléculas, como é revelado pela espectroscopia eletrônica ou vibracional de moléculas em solução<sup>2</sup>. Muitos destes fenômenos tem sido explicados através de conceitos qualitativos ou por estratégias empíricas baseadas na parametrização de dados experimentais relacionados com as propriedades físicas e químicas dos solventes, e com as forças intermoleculares presentes<sup>3</sup>.

Tomando por base os tipos de interações intermoleculares que agem entre as moléculas do solvente e do soluto, podemos classificar os solventes em três categorias principais. Dependendo da habilidade das moléculas do solvente em formar ligações de hidrogênio com as moléculas do soluto, podemos classificar os solventes em apolares apróticos, polares próticos e polares apróticos<sup>4</sup>. Os solventes apolares apróticos tem constantes dielétricas menores do que 15, e possuem momentos de dipolo nulos ou muito pequenos. Neste grupo estão incluídos os hidrocarbonetos, seus derivados halogenados, aminas terciárias, e o dissulfeto de carbono. Os solventes polares próticos possuem em suas estruturas moleculares, átomos de hidrogênio ligados a elementos eletronegativos tais como o oxigênio, e por isso são formadores de ligações de hidrogênio. Estes solventes são caracterizados por constantes dielétricas geralmente maiores do que 15. Bons exemplos de solventes próticos são: água, amônia líquida, álcoois, ácidos carboxílicos, aminas e algumas amidas. Os solventes próticos geralmente solvatam fortemente os ânions devido à habilidade que possuem de formar as ligações de hidrogênio.

No terceiro grupo desta classificação temos os solventes polares apróticos, ou solventes não doadores de ligações de hidrogênio. Estes solventes geralmente possuem constantes dielétricas maiores do que 30, e suas moléculas exibem momentos de dipolo maiores do que 2,0 D. Adicionalmente, a presença de um par isolado de elé-

trons faz com que estes solventes solvatem mais fortemente os cátions. Os principais representantes deste grupo de solventes são: nitrometano, dimetilsulfóxido (DMSO), *N,N*-dimetilformamida, acetonitrila, acetona, nitrobenzeno, uréias cíclicas, triamida hexametilfosfórica (HMPT), sulfolano entre outros<sup>4</sup>.

Neste trabalho nos dedicamos primeiramente ao estudo da solvatação de íons nos solventes polares apróticos. A importância de estudarmos a solvatação de espécies iônicas em solventes com estas características é devido ao fato experimental de que algumas reações do tipo  $S_N2$  são aceleradas de maneira notável em solventes polares apróticos<sup>5</sup> em comparação com as mesmas reações realizadas em solventes polares próticos. Uma possível explicação para estas observações é a de que pelo fato dos solventes apróticos possuírem uma menor habilidade de solvatar os ânions, estes últimos ficam mais livres para reagir com o átomo de carbono saturado<sup>6</sup> do que no caso da solvatação em solventes próticos, na qual os ânions estão mais fortemente ligados às moléculas de solvente por ligações de hidrogênio. Muitas outras reações químicas envolvem mecanismos onde ocorrem a participação de íons nas etapas iniciais ou nos estados de transição. Assim, a observação de que a solvatação de ânions é correlacionada com as constantes de velocidade das reações químicas nos motivou a iniciar um estudo teórico para modelar a solvatação de ânions em solventes polares apróticos. Com este tipo de estudo, podemos estabelecer princípios para a seleção dos solventes adequados para cada processo químico onde ocorre a participação dos íons<sup>4</sup>.

Devido ao desenvolvimento de novas metodologias teóricas e ferramentas computacionais, nos últimos anos tornou-se possível modelar os fenômenos físicos e químicos em solução. Entre as metodologias mais importantes, podemos mencionar aquelas que se utilizam de campos de força clássicos, tais como Monte Carlo e simulações de dinâmica molecular<sup>7</sup>. Uma outra abordagem que vem se tornando promissor é o da supermolécula, na qual tanto o soluto quanto as moléculas do solvente são tratadas explicitamente através dos formalismos da mecânica quântica<sup>8</sup>. Porém se resultados quantitativos são requeridos, a abordagem da supermolécula torna-se computacionalmente muito pesada. Entretanto existe a tendência de que esta abordagem venha ser cada vez mais utilizada na medida em que ferramentas computacionais mais poderosas tornem-se disponíveis. Por fim, vamos mencionar as metodologias baseadas nos modelos de contínuo para a representação do solvente. Nesta aproximação, geralmente o soluto é explicitamente tratado pelos métodos da química quântica, enquanto que o solvente é considerado como um meio contínuo dotado de certas propriedades físicas relacionadas com seu comportamento eletrostático. Estes métodos tem sido amplamente adotados nas últimas décadas, especialmente na descrição das características energéticas da solvatação<sup>9,10</sup>. Além destes, modelos baseados em combinações das aproximações descritas também tem sido propostos recentemente<sup>11,12</sup>.

Neste trabalho, vamos dirigir a nossa atenção para um modelo chamado de modelo do contínuo polarizável, em inglês *polarizable continuum model* (PCM). Este modelo apresenta uma boa exatidão, confiabilidade, adaptabilidade, e esforço computacional relativamente pequeno na descrição dos processos de solvatação<sup>13-15</sup>. Através do PCM simulamos o processo de solvatação inserindo o soluto dentro de uma cavidade envolta pelo solvente o qual é representado por um meio contínuo infinito caracterizado por suas propriedades físicas macroscópicas tais como a constante dielétrica. O soluto por sua vez é representado por uma distribuição de carga obtida através de cálculos mecânico-quânticos. Conforme este modelo, a distribuição de carga do soluto polariza o meio dielétrico ao seu redor induzindo cargas aparentes sobre a superfície da cavidade do soluto. Estas cargas induzidas geram um campo de reação, o qual é introduzido no operador hamiltoniano do soluto como um operador de perturbação correspondente ao potencial gerado pelas cargas induzidas. A solução da equação de Schrödinger correspondente ao soluto perturbado gera uma redistribuição de carga no soluto. A nova distribuição de carga induz um novo campo de reação e assim por diante, levando a um processo iterativo que é repetido até que este atinja a auto-consistência. Os formalismos matemáticos envolvidos no equacionamento e resolução deste problema podem ser encontrados nas refs.<sup>9,16-19</sup>, e serão expostos na seção 2.

A construção da cavidade para o soluto dentro do meio contínuo é um dos passos mais importantes dentro dos procedimentos executados no modelo PCM. Uma vez definida a fronteira soluto-solvente, a cavidade do soluto é cuidadosamente construída de acordo com o formato do soluto. A cavidade depende das posições e dos raios dos átomos do soluto e também da molécula do solvente que está sendo modelado<sup>20</sup>. Assim, para estudarmos o processo de solvatação em um dado solvente, o modelo PCM precisa ser parametrizado quanto ao tamanho e forma adequada da cavidade dos solutos no solvente sob consideração. Este processo de parametrização é geralmente realizado através da aplicação de um fator de escalonamento aos raios atômicos do soluto. Geralmente este fator de escalonamento é escolhido por um procedimento de maximização da concordância entre os dados experimentais e os valores computados de alguma propriedade para um grupo representativo de solutos em um dado solvente. Diversas parametrizações do PCM, que fazem uso direto dos raios atômicos e um fator de escalonamento apropriado, são descritas na literatura recente<sup>12,20-22</sup>. Os principais trabalhos publicados referem-se aos processos de solvatação de moléculas neutras em água<sup>12</sup>, e solventes orgânicos tais como clorofórmio<sup>20</sup>, tetracloreto de carbono<sup>21</sup>, e octanol<sup>22</sup>.

Uma menor atenção tem sido dada para a aplicação do PCM no estudo da solvatação de moléculas carregadas. Dentro destes estudos, citamos o trabalho de parametrização para a solvatação de solutos iônicos em água<sup>23</sup> e, mais recentemente em

dimetilsulfóxido<sup>24</sup>. Neste presente trabalho, vamos apresentar a parametrização e a aplicação do PCM na modelagem do processo de solvatação de ânions em dois solventes polares apróticos, acetonitrila (AN) e *N,N*-dimetilformamida (DMF). Estes dois solventes são de grande importância na química como é indicado por seu uso bastante difundido em diversas operações<sup>25</sup>.



## 2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### 2.1 FORMULAÇÃO TERMODINÂMICA DA SOLVATAÇÃO

Neste trabalho, estudamos a termodinâmica de solvatação de ânions em solventes orgânicos, utilizando como metodologia principal um modelo de contínuo, auxiliado pelas simulações de dinâmica molecular das soluções líquidas. No modelo de contínuo utilizado, a atenção é dirigida principalmente ao soluto, o qual é tratado detalhadamente pelos métodos da química quântica, enquanto que o solvente é descrito de uma maneira simplificada representado por um meio contínuo polarizável.

Ao estudarmos a solvatação, primeiramente precisamos definir de maneira formal o que é solvatação. De acordo com Ben-Naim, solvatação é o processo de inserção de um soluto em um dado solvente, na qual uma partícula do soluto (átomo ou molécula) é transferida de uma posição fixa na fase gasosa para uma posição fixa na solução, mantendo-se constantes, temperatura, pressão, e composição do solvente<sup>26</sup>. Respeitando-se estas condições, podemos relacionar a variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G_{sol}$ ) que acompanha esse processo, com o trabalho reversível  $W(M/S)$  que é realizado para transferir o soluto  $M$  da fase gasosa para o solvente  $S$ ,

$$\begin{aligned} \Delta G_{sol} = & W(M/S) + RT \ln \left( \frac{(q_{rot}q_{vib})_{gas}}{(q_{rot}q_{vib})_{solu}} \right) \\ & - RT \ln \left( \frac{(n_M \Lambda_M^3)_{gas}}{(n_M \Lambda_M^3)_{solu}} \right) \end{aligned} \quad (2.1)$$

onde  $q_{rot}$  é a função de partição rotacional,  $q_{vib}$  é a função de partição vibracional,  $n_M$  é a densidade numeral e  $\Lambda_M$  é a função de partição de momento. O último termo é a contribuição chamada de energia de liberação, que surge da diferença na função de partição de momento do soluto em fase gasosa e em solução. Na definição de Ben-Naim, a soma dos dois primeiros termos na equação (2.1) é designado por  $\Delta G_{sol}^*$ , e representa a energia livre de solvatação em densidades numerais iguais em fase gasosa e em solução<sup>26</sup>. O trabalho de acoplamento entre o soluto  $M$  e o solvente  $S$ , pode ser particionado em várias contribuições, na forma

$$W(M/S) = \Delta G_{ele} + \Delta G_{cav} + \Delta G_{dis} + \Delta G_{rep} \quad (2.2)$$

onde  $\Delta G_{ele}$  é a variação de energia livre de Gibbs decorrente da interação eletrostática entre o soluto e o solvente,  $\Delta G_{cav}$  é um termo positivo que corresponde ao trabalho realizado para criar a cavidade dentro do solvente onde é inserido o soluto,  $\Delta G_{dis}$  é um termo referente à energia de dispersão soluto-solvente e  $\Delta G_{rep}$  é um termo referente à energia de repulsão soluto-solvente. Com isso, podemos escrever a energia de solvatação como a soma das contribuições referidas, como

$$\Delta G_{sol} = \Delta G_{ele} + \Delta G_{cav} + \Delta G_{dis} + \Delta G_{rep} + \Delta G_{mm} \quad (2.3)$$

onde definimos

$$\Delta G_{mm} = RT \ln \left( \frac{(q_{rot}q_{vib})_{gas}}{(q_{rot}q_{vib})_{solu}} \right) - RT \ln \left( \frac{(n_M \Lambda_M^3)_{gas}}{(n_M \Lambda_M^3)_{solu}} \right) \quad (2.4)$$

como sendo a contribuição da energia devido ao movimento molecular vibracional, rotacional e translacional do soluto. Se considerarmos que o efeito do solvente sobre os graus de liberdade vibracional, rotacional e translacional do soluto é desprezível, os quocientes na equação (2.4) se tornam unitários e conseqüentemente os logaritmos se anulam, fazendo com que o termo referente ao movimento molecular  $\Delta G_{mm}$ , seja anulado. Com estas considerações, temos que a energia de solvatação pode ser dada pela soma

$$\Delta G_{sol} = \Delta G_{ele} + \Delta G_{cav} + \Delta G_{dis} + \Delta G_{rep}. \quad (2.5)$$

Então, uma vez definida a energia livre de solvatação, na forma da equação (2.5), vamos descrever os métodos utilizados na avaliação de cada um dos termos que contribuem para a energia de solvatação conforme adotamos neste trabalho.

## 2.2 A CRIAÇÃO DA CAVIDADE DO SOLUTO

Em toda teoria de efeito de solvente que desenvolvemos na seção anterior, devemos em primeiro lugar definir uma cavidade dentro do meio dielétrico onde é colocado a molécula do soluto. A construção desta cavidade deve seguir algumas normas, para que se possa conseguir a convergência dos cálculos. A cavidade deve ter um tamanho e uma forma apropriada ao tipo de cálculo que se deseja realizar, incluindo dentro dela a distribuição de carga do soluto. A cavidade deve fornecer em sua área externa toda a superfície que pode ser acessada pelo solvente. Se a cavidade tiver a forma ou tamanho inadequados, podem surgir efeitos de solvatação fisicamente irrealísticos, com as energias correspondentes que podem ser superestimadas ou subestimadas conforme o caso. Uma cavidade com o formato inapropriado pode gerar distorções no

campo de reação, e assim causar erros no cálculo da energia de interação proveniente de uma distribuição irregular da carga na região de contorno da cavidade, ou mesmo fora dos limites desta. Uma cavidade pode ser construída na forma de um sólido geométrico regular ou irregular que envolva a molécula do soluto totalmente. No passado foram comumente utilizadas cavidades na forma de esferas<sup>27</sup>, e elipsóides<sup>28,29</sup>.

Um outro tipo de cavidade são as cavidades moleculares<sup>30</sup>, que acompanham a forma molecular, sendo construídas através da união de esferas sobrepostas centradas nos núcleos do soluto, ou centradas num certo grupamento químico da molécula, ou então a união de esferas centradas nos núcleos e mais algumas esferas que servem para modelar e para cobrir as áreas não acessíveis ao solvente<sup>31,32</sup>. A superfície também pode ser constituída por mais de uma forma geométrica, com a união de esferas, cilindros e outros sólidos regulares côncavos que preenchem as regiões não acessíveis ao solvente. A cavidade construída é caracterizada por seu volume e área superficial, e por isso é necessário uma atenção especial sobre como as moléculas se distribuem quanto à sua forma e volume quando estão em fase condensada, pois sabe-se que o volume molecular relacionado com as distâncias das ligações e geometrias moleculares podem se alterar quando se passa do vácuo, ou fase gasosa, para a fase líquida, o que é de grande interesse no estudo das propriedades das soluções líquidas. Na primeira versão do modelo de contínuo polarizável (PCM)<sup>13,14</sup>, a cavidade foi construída com a sobreposição de esferas, centradas nos núcleos do soluto, e com um raio proporcional aos raios de van der Waals dos átomos que constituem a molécula do soluto,

$$R_i = f \cdot R_i^{vdW} \quad (2.6)$$

onde  $R_i$  é o raio da esfera que constitui a cavidade molecular,  $f$  é um fator multiplicativo que estabelece uma certa proporção em relação aos raios de van der Waals dos átomos  $R_i^{vdW}$ . Os raios atômicos de van der Waals podem ser os raios compilados por Bondi<sup>33</sup>, ou por Pauling<sup>34</sup>, que são encontrados em tabelas construídas através de medidas cristalográficas.

O fator de correção dos raios atômicos  $f$ , que é utilizado na construção das esferas que constituem a cavidade molecular, conforme a equação (2.6), deve ter um valor numérico levemente maior do que a unidade, como indicaram os trabalhos realizados até o momento<sup>12,20-22</sup>. Os primeiros estudos realizados indicaram que para o caso de solutos moleculares neutros em água como solvente, o fator situa-se próximo de 1,2. Estudos de distribuição radial obtidos através de cálculos de dinâmica molecular mostraram que um fator na faixa de 1,2-1,25 é o mais adequado para descrever a energia de hidratação de uma série de moléculas neutras<sup>12</sup>. A argumentação de que o fator deve ser maior do que 1,0 é bem natural, pois as ligações químicas ou pares isolados

das moléculas do solvente geralmente tendem ficar mais afastados dos átomos pertencentes ao soluto, ou seja, numa distância um pouco maior do que os raios de van der Waals dos átomos. Os solventes água<sup>12</sup>, clorofórmio<sup>20</sup>, tetracloreto de carbono<sup>21</sup> e octanol<sup>22</sup>, tiveram seus fatores determinados na faixa de 1,1-1,8 para que os resultados dos cálculos se ajustassem aos dados experimentais. Com isso, sabemos que existe uma grande dependência do fator  $f$  dependendo do solvente onde a solvatação está sendo modelada.

Neste trabalho, a determinação do fator de escalonamento dos raios  $f$ , é um dos principais objetos de estudo. Nós buscamos determinar este fator para o caso da solvatação de ânions nos solventes orgânicos acetonitrila e DMF. Para isto, como veremos em outras seções mais adiante, nós utilizamos uma metodologia de determinação do fator de forma que os cálculos que reproduzissem as energias de solvatação experimentais de uma série de solutos iônicos nestes solventes orgânicos. Os procedimentos computacionais com os métodos de parametrização adotados serão apresentados em maior detalhe nas seções 3 e 4 deste estudo.

### 2.3 A ENERGIA DE CAVITAÇÃO

A construção de uma cavidade de tamanho e formato apropriado para a inclusão de um soluto molecular  $M$  no seio de uma solução contendo o solvente  $S$ , requer a realização de um trabalho que pode ser relacionado com uma variação de energia livre que acompanha o processo. A variação de energia livre que acompanha este processo de formação da cavidade molecular do soluto no solvente chamamos de energia livre de Gibbs de cavitação, e utilizamos a notação  $\Delta G_{cav}$ . Este processo de abertura de uma cavidade no líquido que constitui o solvente é realizado na ausência de qualquer tipo de força de interação entre o soluto e o solvente, para evitar o acoplamento com os demais termos da energia de solvatação, e assim possibilitar o tratamento isolado desta contribuição. Obviamente isto se constitui numa hipótese puramente teórica para facilitar o tratamento do problema através de uma separação, em etapas, do processo de solvatação.

O conceito de energia de cavitação foi introduzido na literatura por Uhlig em 1936<sup>35</sup>. Este formalismo foi desenvolvido e aplicado na formulação do problema da solubilidade de gases em líquidos. Diversas equações foram propostas ao longo dos anos para avaliar a energia de cavitação  $\Delta G_{cav}$ . Na metodologia original proposta por Uhlig, a energia de cavitação é diretamente proporcional à área da cavidade esférica criada, ou seja,

$$\Delta G_{cav} = 4\pi R_{cav}^2 \gamma \quad (2.7)$$

onde  $R_{cav}$  é o raio da cavidade e  $\gamma$  é a tensão superficial macroscópica do solvente.

Ainda dentro deste formalismo, foi proposto mais recentemente por Pascual-Ahuir e colaboradores<sup>36</sup>, uma correção que leva em consideração outras características do solvente, com a energia de cavitação sendo então dada por

$$\Delta G_{cav} = \gamma S_M - RT \ln(1 - n_S V_S), \quad (2.8)$$

onde  $\gamma$  é a tensão superficial do solvente,  $S_M$  é a área superficial da cavidade,  $R$  é a constante dos gases,  $T$  é a temperatura absoluta,  $n_S$  é a densidade numérica do solvente e  $V_S$  é o volume de uma molécula do solvente.

A utilização da tensão superficial macroscópica do solvente  $\gamma$ , tem sido apontada como a causa das deficiências apresentadas nestas metodologias mencionadas. Surgiram então propostas de correções que se utilizam de uma tensão superficial que leva em consideração os efeitos de curvatura microscópicos. Dentro deste formalismo, a aproximação mais adotada tem sido a proposta de Sinanoglu<sup>37</sup>. De acordo com esta proposta, a energia de cavitação é dada por

$$\Delta G_{cav} = \left[ 1 + \left( \frac{V_S}{V_M} \right)^{\frac{2}{3}} (k_S^g - 1) \right] \gamma S_M, \quad (2.9)$$

onde  $V_S$  é o volume molecular do solvente,  $V_M$  é o volume molecular do soluto,  $k_S^g$  é um tipo de parâmetro de solubilidade estimado experimentalmente,  $\gamma$  é a tensão superficial do solvente e  $S_M$  é a área superficial da cavidade que pode ter a forma esférica ou outra forma arbitrária.

Uma outra formulação da energia de cavitação é o formalismo proposto por Pierotti<sup>38</sup>. Este formalismo é baseado na scaled particle theory (SPT) de Reiss e colaboradores<sup>39</sup>. Na formulação da SPT, as moléculas do solvente são tratadas como esferas rígidas, e mais recentemente este formalismo foi estendido para o caso de moléculas de formato arbitrário<sup>40</sup>. No formalismo de Pierotti, a energia livre de Gibbs de cavitação é expandida em potências de  $R_{MS}$ , que é o raio da esfera que exclui os centros das moléculas de solvente, ou seja,

$$R_{MS} = R_M + R_S, \quad (2.10)$$

onde  $R_M$  é o raio do soluto e  $R_S$  é o raio molecular do solvente. Assim, neste formalismo, a energia de cavitação é dada por uma expressão da forma:

$$\Delta G_{cav} = K_0 + K_1 R_{MS} + K_2 R_{MS}^2 + K_3 R_{MS}^3. \quad (2.11)$$

Os coeficientes  $K_0$ ,  $K_1$ ,  $K_2$  e  $K_3$  são dados explicitamente por

$$K_0 = RT \left[ -\ln(1 - y) + \frac{9}{2} \left( \frac{y}{1 - y} \right)^2 \right] - \frac{4\pi R_S^3 P}{3}, \quad (2.12)$$

$$K_1 = -\frac{3RT}{R_S} \left[ \frac{y}{1-y} + 3 \left( \frac{y}{1-y} \right)^2 \right] + 4\pi R_S^2 P, \quad (2.13)$$

$$K_2 = \frac{3RT}{R_S^2} \left[ \frac{y}{1-y} + \frac{3}{2} \left( \frac{y}{1-y} \right)^2 \right] - 4\pi R_S P, \quad (2.14)$$

$$K_3 = \frac{4\pi P}{3}, \quad (2.15)$$

onde,

$$y = \frac{4\pi R_S^3 n_S}{3} \quad (2.16)$$

e  $n_S$  é a densidade numeral do solvente,  $R$  é a constante dos gases,  $T$  é a temperatura absoluta e  $P$  é a pressão, ambas mantidas constantes durante o processo de formação da cavidade.

Na formulação original de Pierotti, a cavidade tem formato esférico e este formalismo descreve razoavelmente bem os sistemas onde o soluto e o solvente são constituídos por moléculas pequenas e que podem ser descritas pela forma esférica. Para o caso de solutos de formato mais complexo, o formalismo de Pierotti foi adaptado com a finalidade de descrever também a energia de cavitação para cavidades moleculares de formato arbitrário como aquelas formadas pela sobreposição de esferas. Para este caso mais geral, Claverie<sup>41</sup> propôs a seguinte expressão para a energia livre de cavitação:

$$\Delta G_{cav} = \sum_{i=1}^n \frac{A_i}{4\pi R_i^2} \Delta G_{cav}(R_i) \quad (2.17)$$

onde  $\Delta G_{cav}(R_i)$  é a energia de cavitação calculada pela equação (2.11) para o caso de uma cavidade esférica de raio  $R_i$  e  $A_i$  é a área da esfera  $i$  do soluto que está efetivamente exposta ao solvente. O somatório é realizado sobre as  $n$  esferas que compõem a cavidade do soluto.

Este formalismo de Pierotti-Claverie foi aplicado com sucesso em diversos estudos de solvatação utilizando modelos de contínuo e portanto foi escolhido para ser adotado nos cálculos do termo da energia livre de Gibbs de cavitação no presente estudo sobre a solvatação de ânions em solventes orgânicos.

## 2.4 O PROBLEMA ELETROSTÁTICO

Os métodos baseados numa distribuição contínua do solvente tem como conceito básico o campo de reação<sup>42</sup>. A inserção de uma molécula  $M$ , numa cavidade criada no solvente  $S$ , o qual é modelado por um meio dielétrico contínuo, dá surgimento à um campo de reação. Isso ocorre porque o campo elétrico gerado pela distribuição de carga da molécula  $\rho_M$ , polariza o dielétrico que a envolve. Esta polarização do

dielétrico induz a formação de cargas na superfície da cavidade, e estas cargas induzidas geram um campo elétrico em reação à presença do campo elétrico gerado pela distribuição de cargas da molécula do soluto  $M$ . Numa formulação mecânico-quântica deste sistema, estas interações entre a molécula do soluto  $M$  e o meio dielétrico contínuo que representa o solvente  $S$ , são então incluídas no hamiltoniano do soluto, na forma de um operador hamiltoniano efetivo que descreve o soluto e suas interações com o dielétrico, intermediado pelo campo de reação, como veremos a seguir. Estes métodos seguem a idéia proposta inicialmente em 1934 por Kirkwood<sup>43</sup> que possibilitava o cálculo da energia de interação de um soluto com o meio que o envolve, utilizando para isso uma descrição mecânico quântica do soluto, e representando o meio através de um dielétrico contínuo e infinito. Em 1936, Onsager publicou um estudo teórico acerca dos momentos elétricos das moléculas em líquidos<sup>44</sup>. Com o estudo de Onsager foi estabelecido o modelo do solvente como meio dielétrico contínuo, na qual é aberto uma cavidade, inserido a molécula do soluto e então calculado as interações eletrostáticas resultantes dessa configuração do sistema.

Na formulação do problema da solvatação, vamos considerar um sistema constituído de um número grande de partículas (átomos ou moléculas) numa dada temperatura e pressão, que faz com que este sistema comporte-se como uma fase líquida em equilíbrio térmico e mecânico. Neste sistema físico, definimos um operador hamiltoniano efetivo<sup>15</sup> para o soluto molecular  $\mathbf{H}_M$ , que na aproximação de Born-Oppenheimer que estamos adotando, depende das coordenadas dos  $N$  elétrons  $\mathbf{q}$  ( $\mathbf{q} = q_1, q_2, \dots, q_N$ ), depende parametricamente das coordenadas dos  $M$  núcleos  $\mathbf{Q}$  ( $\mathbf{Q} = Q_1, Q_2, \dots, Q_M$ ) e da configuração do solvente em torno do soluto, que designamos genericamente por  $\Omega$ . Este operador hamiltoniano efetivo pode ser escrito em relação ao operador hamiltoniano para o mesmo soluto no vácuo  $\mathbf{H}_M^0$ , adicionando-se à este último um potencial de perturbação correspondente à interação do soluto com o solvente, conforme definimos na equação (2.18).

$$\mathbf{H}_M(\mathbf{q}, \mathbf{Q}, \Omega) = \mathbf{H}_M^0(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) + \mathbf{V}_{int}. \quad (2.18)$$

O potencial de interação do soluto com o solvente  $\mathbf{V}_{int}$ , depende das coordenadas eletrônicas e nucleares do soluto e também da distribuição do solvente em torno do soluto. Assim escrevemos

$$\mathbf{V}_{int} = \mathbf{V}_{int}(\mathbf{q}, \mathbf{Q}, \Omega). \quad (2.19)$$

No modelo de contínuo utilizado neste trabalho, o operador do potencial de interação  $\mathbf{V}_{int}$  é reduzido à uma componente eletrostática, enquanto que a configuração do solvente é substituída por uma distribuição contínua, representada pelo meio dielétrico contínuo caracterizado por uma constante dielétrica  $\epsilon$ . O potencial de reação,

que surge da interação eletrostática entre o soluto e o solvente, é então representado pelo operador de potencial  $V_R$  que então é introduzido na equação de Schrödinger efetiva para o soluto<sup>15</sup>. Assim, as interações soluto-solvente são descritas em termos de um campo de reação do solvente, que corresponde à um potencial de reação representado pelo operador de potencial  $V_R$ . Este operador de potencial age como uma perturbação no hamiltoniano do soluto. Então, na formulação mecânico-quântica, o estado do soluto imerso no solvente é descrito completamente pela função de onda  $\Psi$  que é solução da equação de Schrödinger, tendo como operador, o hamiltoniano efetivo do soluto, e pode ser escrita na forma,

$$\mathbf{H}_M(\mathbf{q}, \mathbf{Q}, \Omega)\Psi(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) = E\Psi(\mathbf{q}, \mathbf{Q})$$

$$\left[ \mathbf{H}_M^0(\mathbf{q}, \mathbf{Q}, \Omega) + \mathbf{V}_R(\mathbf{q}, \mathbf{Q}, \rho_M, \epsilon_S) \right] \Psi(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) = E(\mathbf{Q})\Psi(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) \quad (2.20)$$

onde  $V_R$  é o operador do potencial de reação, correspondente à interação eletrostática entre o soluto, caracterizado por sua distribuição de carga  $\rho_M$ , e o solvente, representado por um meio dielétrico contínuo caracterizado pela constante dielétrica do solvente  $\epsilon_S$ . Na equação (2.20),  $\Psi$  é a função de onda do soluto, perturbada pela presença do solvente, e  $E$  é a energia do soluto na presença do solvente. Uma vez obtida a função de onda do soluto  $\Psi$ , podemos calcular a energia de Gibbs do soluto na presença do solvente como

$$G_{ele}^S = \left\langle \Psi(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) \left| \mathbf{H}_M^0 + \frac{1}{2} \mathbf{V}_R \right| \Psi(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) \right\rangle \quad (2.21)$$

onde o fator  $\frac{1}{2}$  na equação (2.21) se deve ao trabalho necessário no processo de polarização do dielétrico, o qual é igual a metade da energia de interação eletrostática  $U_I$ , das distribuições de carga do soluto e do solvente, considerando-se que o solvente comporta-se como um meio dielétrico contínuo de resposta linear<sup>19</sup>. A energia de interação  $U_I$  é dada por

$$U_I = \frac{1}{2} \int \rho_M V d\tau \quad (2.22)$$

onde  $V$  é o potencial eletrostático gerado pelas distribuições de carga do soluto e do solvente<sup>17</sup>.

A variação da energia livre de Gibbs eletrostática  $\Delta G_{ele}$ , que acompanha o processo de transferência do soluto para dentro do solvente é então dada pela diferença entre a energia de Gibbs do soluto na presença do solvente  $G_{ele}^S$ , e  $G_{ele}^0$  que é a energia livre de Gibbs do soluto livre na fase gasosa, ou seja,

$$\Delta G_{ele} = G_{ele}^S - G_{ele}^0. \quad (2.23)$$



A energia livre de Gibbs do soluto no vácuo é aproximadamente igual a energia do soluto  $E^0$  que é obtida como solução da equação de Schrödinger (2.24) para o soluto no vácuo.

$$\mathbf{H}_M^0(\mathbf{q}, \mathbf{Q})\Psi^0(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) = E^0\Psi^0(\mathbf{q}, \mathbf{Q}). \quad (2.24)$$

E assim, temos que a variação da energia livre de Gibbs eletrostática é dada simplesmente por

$$\begin{aligned} \Delta G_{ele} &= G_{ele}^S - E^0 \\ \Delta G_{ele} &= \left\langle \Psi \left| \mathbf{H}_M^0 + \frac{1}{2} \mathbf{V}_R \right| \Psi \right\rangle - \left\langle \Psi^0 \left| \mathbf{H}_M^0 \right| \Psi^0 \right\rangle \end{aligned} \quad (2.25)$$

Portanto, o problema do cálculo do termo eletrostático  $\Delta G_{ele}$  da energia de solvatação se reduz formalmente à determinação da função de onda do soluto na presença do solvente conforme dado pela equação (2.20)<sup>15</sup>. Para isto, precisamos conhecer a forma do operador de potencial que representa a perturbação causada pela presença do solvente que envolve o soluto. Se conhecermos o potencial eletrostático total  $V$ , gerado pela distribuição de carga do soluto  $\rho_M$  e pela distribuição de carga induzida  $\sigma$  pela polarização do dielétrico, então podemos escrever o operador correspondente à este potencial, usando os formalismos da mecânica quântica. Vamos ver então como esse problema de determinação do potencial eletrostático é formulado.

Sabemos que o potencial eletrostático total do sistema deve obedecer a equação de Laplace

$$\nabla^2 V = 0, \quad (2.26)$$

e a equação de Poisson

$$\nabla^2 V = -4\pi\rho. \quad (2.27)$$

Existem diversas estratégias para resolver o problema eletrostático proposto nestas equações. Um dos métodos mais difundidos, e que é usado implicitamente neste trabalho, é o método da superfície de cargas aparentes, do inglês *Apparent Surface Charges*, geralmente denominado pela sigla ASC<sup>9</sup>. Neste método, o potencial eletrostático total é expresso como uma soma de dois potenciais eletrostáticos, um deles  $V_M$ , é o potencial eletrostático produzido pela distribuição de carga do soluto  $\rho_M$ , e o outro  $V_\sigma$ , é o potencial eletrostático gerado pela distribuição de carga  $\sigma$ , localizada na superfície da cavidade do soluto, e que surge com a polarização do meio dielétrico<sup>13-15</sup>. Assim temos um potencial eletrostático dado por

$$V(\mathbf{r}) = V_M(\mathbf{r}) + V_\sigma(\mathbf{r})$$

$$V(\mathbf{r}) = \int_{\Omega} \frac{\rho_M(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \int_{\Gamma} \frac{\sigma(\mathbf{s})}{|\mathbf{r} - \mathbf{s}|} ds \quad (2.28)$$

onde  $\Omega$  é domínio de integração em todo o espaço real tridimensional, enquanto que  $\Gamma$  designa a região sobre a superfície da cavidade do soluto, ou a fronteira entre a cavidade e o dielétrico contínuo. Com esta formulação, as soluções das equações de Laplace e Poisson dentro e fora da cavidade do soluto, podem ser obtidas aplicando-se o chamado método dos elementos de contorno, *Boundary Element Method* (BEM)<sup>45</sup>, que transforma as equações diferenciais parciais que definem o potencial em equações integrais sobre a superfície da cavidade do soluto no dielétrico. Neste trabalho, adotamos o formalismo das equações integrais, *Integral Equation Formalism* (IEF)<sup>46</sup>, que nada mais é do que uma formulação do BEM onde se faz uso da teoria das funções de Green para os operadores diferenciais.

No IEF, o problema eletrostático é formulado de maneira generalizada pelo conjunto de relações:

$$\left\{ \begin{array}{ll} L_i V(\mathbf{r}) = 4\pi\rho(\mathbf{r}) & \text{se } \mathbf{r} \in \Omega_i \\ L_e V(\mathbf{r}) = 0 & \text{se } \mathbf{r} \in \Omega_e \\ [V(\mathbf{r})] = 0 & \text{se } \mathbf{r} \in \Gamma \\ [\partial_L V(\mathbf{r})] = 0 & \text{se } \mathbf{r} \in \Gamma \end{array} \right. \quad (2.29)$$

onde  $L_i$  e  $L_e$  são operadores diferenciais parciais elípticos à serem definidos; o índice  $i$  refere-se ao domínio interior da cavidade do soluto, região esta denotada por  $\Omega_i$ , enquanto que o índice  $e$  e  $\Omega_e$  denotam a região do domínio exterior à cavidade do soluto; o  $\Gamma$  denota a região da superfície da cavidade, o qual é a fronteira que separa as regiões interior e exterior da cavidade<sup>16,17,47-49</sup>.

Vamos então definir explicitamente cada uma das equações em (2.29). O operador  $L_i$  é definido como

$$L_i = -\Delta = -\nabla^2 \quad (2.30)$$

e o operador  $L_e$  é dado por

$$L_e V = -\epsilon\Delta V = -\epsilon\nabla^2 V \quad (2.31)$$

no caso do meio ser um dielétrico isotrópico. Ele é definido como

$$L_e V = -\nabla \cdot (\epsilon \nabla V) \quad (2.32)$$

se o meio for um dielétrico anisotrópico caracterizado por uma permissividade elétrica tensorial  $\epsilon$ . E para as soluções iônicas de concentração finita, descritas por uma equação de Poisson-Boltzmann linearizada, temos o operador  $L_e$  na forma

$$L_e V = -\epsilon \nabla^2 V + \epsilon \kappa^2 V, \quad (2.33)$$

com  $\kappa$  representando o inverso do comprimento de Debye. A condição  $[V] = 0$  significa que o potencial é constante ao se cruzar a interface  $\Gamma$  em um determinado ponto  $\mathbf{r}$ ,

$$[V(\mathbf{r})] = V_i(\mathbf{r}) - V_e(\mathbf{r}) = 0 \quad \text{em } \Gamma \quad (2.34)$$

e a segunda condição  $[\partial_L V(\mathbf{r})] = 0$ , expressa a forma como o gradiente do potencial varia na interface,

$$[\partial_L V(\mathbf{r})] = \partial_L V_i(\mathbf{r}) - \partial_L V_e(\mathbf{r}) = 0 \quad \text{em } \Gamma \quad (2.35)$$

e que no caso de um meio dielétrico isotrópico se expressa simplesmente na condição

$$\left( \frac{\partial V}{\partial n} \right)_i = \epsilon_S \left( \frac{\partial V}{\partial n} \right)_e, \quad (2.36)$$

onde  $n$  é o vetor normal à superfície e  $\epsilon_S$  é a constante dielétrica do solvente  $S$  <sup>16,17,47-49</sup>.

Se conhecemos as expressões analíticas das funções de Green para os operadores  $L_i$  e  $L_e$  então podemos usar uma combinação de equações integrais para obter o potencial eletrostático  $V(\mathbf{r})$  em qualquer ponto do domínio <sup>16,17,47-49</sup>. Vamos ver como isto pode ser feito para o problema colocado em (2.29).

A característica principal do formalismo das equações integrais é a introdução de um conjunto de operadores integrais  $S_i$ ,  $D_i$ ,  $S_e$  e  $D_e$ , definidos em termos das funções de Green dos operadores diferenciais  $L_i$  e  $L_e$  <sup>16,17,47-49</sup>. Vamos denotar estas funções de Green para os operadores  $L_i$  e  $L_e$ , respectivamente por  $G_i$  e  $G_e$ , e definí-los como

$$G_i(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad \mathbf{r} \in \Omega_i \quad (2.37)$$

e

$$G_e(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \begin{cases} (\epsilon|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)^{-1} \\ (\det \epsilon)^{-\frac{1}{2}} [(\epsilon^{-1}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')) \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')]^{-\frac{1}{2}} & \mathbf{r} \in \Omega_e \\ \exp(-\kappa|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)(\epsilon|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)^{-1} \end{cases} \quad (2.38)$$

com as três últimas formas se referindo respectivamente aos casos de meios dielétricos isotrópicos, anisotrópicos e soluções iônicas, nos pontos do domínio exterior à cavidade do soluto.

Com isto, finalmente podemos definir os operadores integrais  $S_i$ ,  $D_i$ , e  $D_i^*$ , para qualquer função contínua por partes  $u \in L^2(\Gamma)$  com  $\mathbf{r}, \mathbf{r}' \in \Gamma$ , como:

$$(S_i \cdot u)(\mathbf{r}) = \int_{\Gamma} G_i(\mathbf{r}, \mathbf{r}')u(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' \quad (2.39)$$

e

$$(D_i \cdot u)(\mathbf{r}) = \int_{\Gamma} \partial_{\mathbf{r}'} G_i(\mathbf{r}, \mathbf{r}')u(\mathbf{r}')d\mathbf{r}', \quad (2.40)$$

onde  $\partial_{\mathbf{r}'} G_i(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \nabla_{\mathbf{r}'} G_i(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}')$ , sendo  $\mathbf{n}(\mathbf{r}')$  o vetor normal no ponto  $\mathbf{r}'$ , e

$$(D_i^* \cdot u)(\mathbf{r}) = \int_{\Gamma} \partial_{\mathbf{r}} G_i(\mathbf{r}, \mathbf{r}')u(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' \quad (2.41)$$

com um significado análogo ao anterior,  $\partial_{\mathbf{r}} G_i(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \nabla_{\mathbf{r}} G_i(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r})$ , sendo que  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$  é o vetor normal num ponto  $\mathbf{r}$  da superfície da cavidade. O operador  $D_i^*$  é o adjunto do operador  $D_i$ <sup>16,17,47-49</sup>.

De maneira semelhante, podemos definir os operadores integrais  $S_e$  e  $D_e$  para o domínio exterior à cavidade, sendo dados por

$$(S_e \cdot u)(\mathbf{r}) = \int_{\Gamma} G_e(\mathbf{r}, \mathbf{r}')u(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' \quad (2.42)$$

e

$$(D_e \cdot u)(\mathbf{r}) = \int_{\Gamma} \partial_{\mathbf{r}'} G_e(\mathbf{r}, \mathbf{r}')u(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' \quad (2.43)$$

com  $\partial_{\mathbf{r}'} G_e(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = (\epsilon \cdot \nabla_{\mathbf{r}'} G_e(\mathbf{r}, \mathbf{r}')) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}')$ , onde  $\epsilon$  é o tensor de permissividade elétrica do meio, que no caso dos meios isotrópicos lineares, se reduz à uma constante, a constante dielétrica do solvente<sup>16,17,47-49</sup>.

Pode ser demonstrado que explorando-se as propriedades analíticas dos operadores integrais definidos, chega-se numa expressão para a distribuição de carga superficial  $\sigma$ , o qual é obtida como solução da equação

$$A \cdot \sigma = -g \quad (2.44)$$

onde os operadores

$$A = \left(\frac{I}{2} - D_e\right) S_i + S_e \left(\frac{I}{2} + D_i^*\right) \quad (2.45)$$

e

$$g = \left(\frac{I}{2} - D_e\right) V - S_e E_n \quad (2.46)$$

são escritos em função dos operadores integrais definidos, do potencial eletrostático  $V$ , de  $E_n$  que é a componente normal do campo elétrico gerado pela distribuição de carga do soluto, e de  $I$ , o operador unitário<sup>16,17,47-49</sup>.

No caso de um meio dielétrico isotrópico,  $\epsilon$  é uma constante, e com isso podemos definir os operadores integrais  $S_e$  e  $D_e$  por

$$S_e = \frac{S_i}{\epsilon} \quad (2.47)$$

e

$$D_e = D_i. \quad (2.48)$$

Com isso, a equação (2.44) pode ser escrita como

$$S_i \left[ \left(\frac{I}{2} - D_i^*\right) + \frac{1}{\epsilon} \left(\frac{I}{2} + D_i^*\right) \right] \sigma = -\frac{\epsilon - 1}{\epsilon} S_i E_n, \quad (2.49)$$

pois os operadores integrais possuem as seguintes propriedades

$$D_i S_i = S_i D_i^* \quad (2.50)$$

e

$$\left(\frac{I}{2} - D_i\right) V - S_i E_n = 0. \quad (2.51)$$

Se multiplicarmos a equação (2.49) em ambos os lados por  $[\epsilon/(\epsilon - 1)]S_i^{-1}$ , obtemos

$$\left(\frac{\epsilon + 1}{\epsilon - 1} \frac{I}{2} - D_i^*\right) \sigma = E_n \quad (2.52)$$

que é a equação que define as cargas aparentes sobre a superfície da cavidade no procedimento PCM original<sup>13-15</sup>. Assim mostramos que o formalismo das equações integrais se iguala ao PCM original no caso de um meio dielétrico contínuo isotrópico caracterizado por uma constante dielétrica  $\epsilon$ .

Da mesma maneira que no modelo PCM original<sup>13-15</sup>, no IEF<sup>16,17,47-49</sup> a superfície da cavidade do soluto é discretizada em pequenos elementos de área chamados de *tesserae*<sup>31,32</sup>. Neste procedimento, a densidade de carga superficial  $\sigma$  é também discretizada e descrita por uma função constante sobre cada elemento de área. E com

esta aproximação, podemos escrever a equação (2.44) numa forma matricial,

$$\mathbf{C}\mathbf{A}^{-1}\mathbf{q} = -\mathbf{g} \quad (2.53)$$

onde  $\mathbf{C}$  é uma matriz quadrada de ordem  $T \times T$ , com  $T$  sendo o número de elementos de área,  $\mathbf{A}^{-1}$  é a inversa da matriz diagonal  $\mathbf{A}$  que contém as áreas dos *tessera*,  $\mathbf{q}$  é o vetor coluna que contém as cargas aparentes localizadas sobre cada um dos elementos de área da superfície, e  $\mathbf{g}$  é um vetor coluna que depende da distribuição de carga do soluto  $\rho_M$ . Nesta forma numérica, as matrizes da equação (2.53) são escritas em função das matrizes correspondentes aos operadores integrais na forma de

$$\mathbf{C} = \left( \frac{\mathbf{A}}{2} - \mathbf{D}_e \right) \mathbf{A}^{-1} \mathbf{S}_i + \mathbf{S}_e \mathbf{A}^{-1} \left( \frac{\mathbf{A}}{2} + \mathbf{D}_i^* \right) \quad (2.54)$$

e

$$\mathbf{g} = \left( \frac{\mathbf{A}}{2} - \mathbf{D}_e \right) \mathbf{V} - \mathbf{S}_e \mathbf{E}_n. \quad (2.55)$$

Assim, nesta forma discretizada das equações, os elementos das matrizes que formam os operadores integrais são definidos como

$$S_i^{kk'} = \frac{a_k a_{k'}}{|\mathbf{s}_k - \mathbf{s}_{k'}|} \quad (2.56)$$

e

$$D_i^{kk'} = \frac{a_k a_{k'}}{|\mathbf{s}_k - \mathbf{s}_{k'}|^3} (\mathbf{s}_k - \mathbf{s}_{k'}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{s}_k), \quad (2.57)$$

onde ( $k \neq k' \leq T$ ) são os índices dos  $T$  elementos de área na qual a superfície foi dividida,  $a_k$  é a área do  $k$ -ésimo elemento da superfície,  $\mathbf{s}_k$  é o vetor posição de um ponto onde se localiza a carga discretizada  $q_k$  sobre o  $k$ -ésimo elemento de área da superfície da cavidade<sup>16,17,47-49</sup>.

As matrizes  $\mathbf{S}_e$  e  $\mathbf{D}_e$  dependem do tipo de meio dielétrico que se está tratando (isotrópico ou anisotrópico), e para o caso isotrópico, temos simplesmente as relações

$$\mathbf{S}_e = \frac{\mathbf{S}_i}{\epsilon} \quad (2.58)$$

e

$$\mathbf{D}_e = \mathbf{D}_i. \quad (2.59)$$

No caso dos elementos diagonais das matrizes que representam os operadores  $\mathbf{D}_i$  e  $\mathbf{S}_i$ , temos

$$D_i^{kk} = -\frac{S_i^{kk}}{2R}, \quad (2.60)$$

onde  $R$  é o raio da esfera sobre a qual está localizado o  $k$ -ésimo elemento de área, sendo que  $S_i^{kk}$  fica definido por

$$S_i^{kk} = 1,07 a_k \sqrt{4\pi a_k} \quad (2.61)$$

expressão esta obtida através de considerações geométricas acerca da curvatura dos elementos de área da superfície<sup>17</sup>. Com isto, o problema eletrostático fica completamente formulado e o modo como devem ser resolvidas as equações fica determinado. Então vamos voltar ao caso da resolução do problema mecânico-quântico da obtenção da função de onda do soluto na presença do solvente.

O potencial eletrostático  $V(\mathbf{r})$  e o campo elétrico  $\mathbf{E}_n$  podem ser separados nas suas contribuições eletrônicas e nucleares. Então devido a essa aditividade, podemos particionar as cargas induzidas na superfície da cavidade em cargas superficiais induzidas pelas cargas nucleares do soluto, e cargas superficiais induzidas pelas cargas eletrônicas do soluto<sup>47,48</sup>. Assim podemos escrever os vetores que contém as cargas como:

$$\mathbf{q} = \mathbf{q}^e + \mathbf{q}^N \quad (2.62)$$

e

$$\mathbf{g} = \mathbf{g}^e + \mathbf{g}^N, \quad (2.63)$$

onde o índice  $e$  quer dizer que estas cargas foram induzidas pelas cargas eletrônicas do soluto, e  $N$  o mesmo para as cargas nucleares. Então, escrevendo a equação (2.53) em função da carga fica

$$\mathbf{q} = -\mathbf{AC}^{-1}\mathbf{g} \quad (2.64)$$

e com (2.62) e (2.63), segue que

$$\mathbf{q}^e + \mathbf{q}^N = -\mathbf{AC}^{-1}(\mathbf{g}^e + \mathbf{g}^N). \quad (2.65)$$

Com esse particionamento das cargas, podemos também separar a energia de interação eletrostática  $U_{MS}$  em quatro contribuições:

$$U_{MS} = \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}) \sigma(\mathbf{s})}{|\mathbf{r} - \mathbf{s}|} d\mathbf{r} d\mathbf{s}, \quad (2.66)$$

$$U_{MS} = U_{ee} + U_{eN} + U_{Ne} + U_{NN}, \quad (2.67)$$

onde a primeira letra do índice se refere à contribuição da carga do soluto e a segunda indica a carga induzida na superfície de carga aparente<sup>48,49</sup>. Para uma configuração nuclear fixa do soluto, o termo  $U_{NN}$  é uma constante que depende somente das posições e cargas dos núcleos do soluto. As demais contribuições dependem dos orbitais moleculares do soluto na presença do solvente. No caso do formalismo de Hartree-Fock que adotamos, os termos da equação (2.67) são dados pelas seguintes expressões:

$$U_{ee} = \text{tr } \mathbf{P} \mathbf{X}, \quad (2.68)$$

$$U_{eN} = \text{tr } \mathbf{P} \mathbf{j}, \quad (2.69)$$

$$U_{Ne} = \text{tr } \mathbf{P} \mathbf{y}, \quad (2.70)$$

onde  $\text{tr}$  designa o traço (soma dos elementos da diagonal) da matriz resultante do produto de matrizes definido<sup>49</sup>. A matriz  $\mathbf{P}$  é a matriz de densidade dos orbitais moleculares do soluto, cujos elementos são definidos como:

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_a^{N/2} C_{\mu a} C_{\nu a}^*, \quad (2.71)$$

onde  $C_{\mu a}$  são os coeficientes da expansão dos orbitais moleculares do soluto conforme a notação usual<sup>50</sup>. A matriz  $\mathbf{X}$ , que depende da matriz de densidade  $\mathbf{P}$ , corresponde às interações entre os elétrons do soluto e as cargas aparentes  $q^e$ . Os seus elementos são dados explicitamente por

$$X_{\mu\nu} = \sum_{k=1}^T q_k^e V_{\mu\nu}^k, \quad (2.72)$$

onde o potencial  $V_{\mu\nu}^k$  é obtido como

$$V_{\mu\nu}^k = \left\langle \chi_\mu \left| \frac{1}{|\mathbf{s}_k - \mathbf{r}|} \right| \chi_\nu \right\rangle. \quad (2.73)$$

A matriz  $\mathbf{j}$  inclui as interações entre a distribuição de carga eletrônica e as cargas aparentes induzidas pelos núcleos  $q^N$ , e os seus elementos tem a forma de

$$j_{\mu\nu} = \sum_{k=1}^T q_k^N V_{\mu\nu}^k. \quad (2.74)$$

A matriz  $\mathbf{y}$  é relacionada com as interações entre as cargas nucleares do soluto e as cargas aparentes induzidas pelos elétrons do soluto  $q^e$ , e seus elementos ficam definidos como



$$y_{\mu\nu} = \sum_{k=1}^T q_k^e V_N^k, \quad (2.75)$$

onde o potencial eletrostático  $V_N^k$  gerado pelas cargas nucleares é dado por

$$V_N^k = \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{s}_k - \mathbf{R}_A|} \quad (2.76)$$

para cada núcleo  $A$  de carga  $Z_A$  localizado numa posição fixa  $\mathbf{R}_A$ <sup>48,49</sup>. E ainda temos o termo referente à interação das cargas nucleares com as cargas superficiais induzidas no dielétrico por essa distribuição de carga nuclear<sup>48,49</sup>, sendo dado explicitamente por

$$U_{NN} = \sum_{k=1}^T q_k^N V_N^k. \quad (2.77)$$

Com estas definições em mãos, podemos então escrever a energia livre de Gibbs eletrostática como sendo

$$G_{ele} = \text{tr } \mathbf{P} \left[ \mathbf{h} + \frac{1}{2} (\mathbf{j} + \mathbf{y}) \right] + \frac{1}{2} \text{tr } \mathbf{P} [\mathbf{G} + \mathbf{X}] + \left[ \frac{1}{2} U_{NN} + V_{NN} \right], \quad (2.78)$$

e definindo-se

$$\mathbf{h}' = \left[ \mathbf{h} + \frac{1}{2} (\mathbf{j} + \mathbf{y}) \right], \quad (2.79)$$

$$\mathbf{G}' = [\mathbf{G} + \mathbf{X}], \quad (2.80)$$

$$V'_{NN} = \left[ \frac{1}{2} U_{NN} + V_{NN} \right], \quad (2.81)$$

onde  $V_{NN}$  é a energia de repulsão nuclear do soluto, e as matrizes  $\mathbf{h}$  e  $\mathbf{G}$  possuem o significado usual, reunindo respectivamente as partes de um e de dois elétrons da matriz de Fock no vácuo<sup>50</sup>. A adição das contribuições do solvente como foram definidas, leva às respectivas definições de  $\mathbf{h}'$ ,  $\mathbf{G}'$  e  $V'_{NN}$ . Assim, podemos escrever, de maneira análoga ao caso do soluto no vácuo, as equações de Hartree-Fock-Roothaan,

$$\mathbf{F}'\mathbf{C} = \mathbf{S}\mathbf{C}\varepsilon, \quad (2.82)$$

com o operador de Fock efetivo

$$\mathbf{F}' = [\mathbf{h}' + \mathbf{G}'] \quad (2.83)$$

definido para o soluto na presença do solvente<sup>16,17,47-49</sup>. Nestas equações, as matrizes  $\mathbf{S}$ ,  $\mathbf{C}$  e  $\varepsilon$ , possuem o significado usual, onde  $\mathbf{S}$  é a matriz de *overlap*,  $\mathbf{C}$  é a matriz de

coeficientes dos orbitais moleculares e  $\varepsilon$  é a matriz de autovalores de energia<sup>50</sup>.

A equação de Roothaan para o soluto na presença do solvente é resolvida com o mesmo procedimento iterativo que é usado para o soluto no vácuo<sup>50</sup>. Como as matrizes que definem a perturbação devido à presença do solvente dependem dos orbitais moleculares obtidos através da resolução da equação (2.82), em cada ciclo SCF deve também ser resolvido o problema eletrostático, determinando-se as cargas aparentes sobre a superfície da cavidade, que por sua vez geram uma nova perturbação no operador de Fock. Assim a distribuição de carga do soluto  $\rho_M$  e da superfície da cavidade  $\sigma$ , são mutuamente rearranjadas até atingir-se o equilíbrio e a auto-consistência do ciclo de iterações<sup>16,17,47-49</sup>. Uma vez obtida a função de onda do soluto, podemos então calcular a energia livre eletrostática, pela equação (2.78), e qualquer outra propriedade que pode ser obtida através da função de onda do soluto.

## 2.5 A ENERGIA DE VAN DER WAALS

As forças de van der Waals estão presentes em todos os sistemas moleculares e desempenham um papel muito importante em muitos fenômenos. Em primeiro lugar temos o estudo dos gases feito por van der Waals que dá origem a bem conhecida equação de estado

$$\left(P + \frac{a}{\bar{V}^2}\right) (\bar{V} - b) = RT, \quad (2.84)$$

a chamada equação de van der Waals, que nos diz que as moléculas individuais de um gás não tem acesso ao volume molar total  $\bar{V}$ , pois as próprias moléculas restantes do gás já ocupam o volume  $b$ . A correção  $a/\bar{V}^2$  no termo da pressão  $P$  implica que a energia cinética com a qual as moléculas colidem contra as paredes do recipiente é menor do que sua energia cinética no interior do fluido, devido a força atrativa das moléculas umas com as outras. A correção atrativa na pressão é proporcional ao inverso do volume ao quadrado, ou seja, é proporcional à  $1/r^6$ , onde  $r$  é a distância média entre as moléculas do gás. Estas forças intermoleculares são chamadas de forças de van der Waals<sup>51</sup>.

As forças de van der Waals fornecem a base da explicação de muitos fenômenos na física, química e biologia. Estas forças intermoleculares explicam a origem da condensação e da cristalização, em particular os chamados cristais de van der Waals, como os cristais formados de átomos de gases inertes. Estas interações são também importantes na formação de fases líquido-cristalinas e a absorção de água pelos solos argilosos. Na química, as forças de van der Waals estão presentes no estudo da adsorção em superfícies, no campo da catálise, no estudo de colóides, nos polímeros, nos detergentes, na ciência da adesão e da lubrificação. Na biologia, as forças de van der Waals estão presentes nas questões da adesão celular, na organização viral e de

estruturas supramoleculares, no movimento muscular e no reconhecimento molecular dos ácidos nucleicos e das proteínas.

A interação de van der Waals entre átomos, moléculas e estruturas materiais de modo geral, é de natureza puramente mecânico-quântica. A teoria quântica demonstra que em todo o espaço existe um campo de radiação quantizado. Em todo ponto do espaço, fótons estão movendo-se aleatoriamente de acordo com a distribuição de Planck. Estes fótons estão constantemente colidindo com as partículas presentes e assim formam-se os dipolos instantâneos dos átomos e moléculas. Cada dipolo instantâneo  $\mu_i$  da molécula  $i$  induz um dipolo  $\mu_j$  na molécula  $j$ , o qual por sua vez tende a diminuir a energia do dipolo instantâneo  $i$ , e assim mutuamente. O quanto a molécula  $i$  se polariza é certamente proporcional ao número de fótons que é obtido da distribuição de Planck. O parâmetro que fornece o acoplamento entre os fótons e a molécula  $i$  é a polarizabilidade molecular  $\chi_i$ . Sua parte real  $\chi'_i$  descreve a polarização, e a sua parte imaginária  $\chi''_i$  descreve a relaxação, ou seja, a proporção de energia dissipada da molécula para o campo de fótons. No equilíbrio térmico, ocorre um fluxo equivalente de energia dos fótons para as moléculas, o que sugere que a intensidade média da polarização das moléculas  $i$  e  $j$  é proporcional à parte imaginária das suas respectivas polarizabilidades. As relações entre as interações moleculares e o espalhamento ou absorção de fótons é que dá o nome de forças dispersivas, ou interações moleculares dispersivas à esse tipo de forças de van der Waals. A energia resultante associada com este tipo de interação recebe o nome de energia de dispersão.

A energia de van der Waals é composta de uma energia de dispersão e uma energia de repulsão. A energia de dispersão surge das interações descritas acima, enquanto que a energia de repulsão tem a sua origem física nos efeitos mecânico-quânticos da interpenetração da distribuição de carga eletrônica de uma molécula com a sua vizinhança. Esta interação entre as distribuições de carga gera um potencial, que em moléculas no estado fundamental, dá origem à forças de caráter repulsivo. Este potencial é também chamado de potencial de troca, pois a sua principal componente é relacionada com os operadores de troca para os elétrons das moléculas envolvidas na interação. O ganho energético resultante destas forças é a chamada energia de van der Waals repulsiva ou simplesmente energia de repulsão.

O tratamento teórico exato das forças de dispersão envolve a quantização tanto da matéria quanto dos campos. O sistema elétron-fóton deve ser tratado através da teoria da eletrodinâmica quântica. Através dos métodos da segunda quantização, é possível construir o hamiltoniano total do sistema a partir do hamiltoniano eletrônico, do hamiltoniano para o fóton e de um operador de interação elétron-fóton. A energia de dispersão entre duas partículas resulta numa perturbação de quarta ordem, pois cada contribuição é devido a interação de dois elétrons e dois fótons. Se o sistema eletrônico está em seu estado fundamental, e efetuando-se a média sobre todas excitações

instantâneas, então podem ser definidas suscetibilidades elétricas e magnéticas para o sistema e tratá-lo com a teoria das Equações de Maxwell. Se também assumirmos que o sistema de fótons está em seu estado fundamental, então podemos introduzir os potenciais de interação elétrico e magnético e assim resolver a equação de Schrödinger para o sistema. Desta forma, obtém-se equações requerendo uma teoria de perturbação de segunda ordem. Como o formalismo de Schrödinger é não-relativístico, a equação de Schrödinger para vários elétrons assume potenciais elétricos e magnéticos estáticos entre todos os elétrons do sistema. Esta teoria não leva em conta o tempo de propagação dos campos, ou seja, não leva em consideração o fato de que os elétrons localizados em diferentes moléculas “sentem” suas posições mútuas com um certo tempo de retardo. A inclusão deste efeito de retardo no formalismo de Schrödinger é feito com a inclusão de potenciais de interação dependentes do tempo e, conseqüentemente, torna-se necessário resolver a equação de Schrödinger para  $N$  partículas através da teoria de perturbação dependente do tempo. Esta correlação no movimento eletrônico e o decréscimo na energia de correlação por efeito do retardo é responsável pelo surgimento das forças dispersivas dentro deste formalismo. E como as forças de dispersão estão relacionadas com a correlação eletrônica, elas não podem ser tratadas dentro do formalismo de Hartree-Fock simples, devendo ser incluída de alguma forma a perturbação de segunda ordem.

Neste trabalho, estamos particularmente interessados no efeito das interações de van der Waals nas soluções líquidas de ânions. A modelagem destas interações em solução pode ser baseada num modelo molecular discreto do líquido ou num modelo de contínuo, ambos consistindo de aproximações simplificadas em função do tamanho dos sistemas estudados.

As metodologias baseadas em modelos discretos para as soluções líquidas geralmente fazem uso de potenciais de interação aos pares, onde os sítios interagindo podem consistir de átomos, grupos de átomos, ou ligações nas moléculas do soluto e do solvente. Para uma solução líquida consistindo de um soluto  $M$  e moléculas do solvente  $S$ , que o circunda, temos que os potenciais de interação são expressos como uma expansão em série de potências de  $1/r_{ms}$ , o inverso da distância entre os sítios de interação,

$$U_{ms} = \sum_{k=6,8,\dots} d_{ms}^k r_{ms}^{-k}, \quad (2.85)$$

onde  $d_{ms}^k$  é uma constante e  $m, s$  são os sítios de interação  $m \in M$  e  $s \in S$ , respectivamente do soluto e do solvente<sup>52</sup>. Uma vez conhecido a forma deste potencial, a energia média de repulsão-dispersão pode ser calculada pela integral

$$\langle E_{dis-rep} \rangle = \int \cdots \int U_{ms}(r_{ms}) g_{ms}(r_{ms}) dr_{ms}^3, \quad (2.86)$$

onde  $r_{ms}$  representa o conjunto das coordenadas de todos os sítios de interação das moléculas do soluto  $m \in M$ , e do solvente  $s \in S$ ;  $g_{ms}(r_{ms})$  é a função de distribuição para as distâncias entre sítios  $m$  e  $s$ , e  $U_{ms}$  é o potencial de interação apresentado<sup>53</sup>. Então, a variação de energia livre é dada pela integral

$$\Delta G = \int_0^1 d\lambda \left[ \int U_{ms}(r_{ms}) g_{ms}(r_{ms}) dr_{ms}^3 \right], \quad (2.87)$$

onde  $\lambda$  é um parâmetro de acoplamento que varia de 0 até 1, representando a interação progressiva entre o soluto e o solvente no processo de solvatação. Nos modelos empregados nas simulações computacionais, geralmente são utilizadas versões simplificadas das equações (2.86) e (2.87)<sup>52,54,55</sup>. No caso, considera-se que o solvente possui uma distribuição contínua uniforme na região exterior à cavidade do soluto, ou seja, a função  $g_{ms}$  fica definida por

$$\begin{cases} g_{ms}(r_{ms}) = 0 & \text{se } r_{ms} \in \Omega_{int} \\ g_{ms}(r_{ms}) = 1 & \text{se } r_{ms} \in \Omega_{ext} \end{cases} \quad (2.88)$$

onde  $\Omega_{int}$  designa o domínio interior, e  $\Omega_{ext}$  o domínio exterior da cavidade do soluto.

Foi verificado nos cálculos da energia livre com o modelo de contínuo, utilizando potenciais de interação intermolecular do tipo aos pares, que os valores assim obtidos para a energia livre de Gibbs referente às interações de van der Waals, apresentam uma boa correlação com a superfície e o volume das moléculas do soluto<sup>54</sup>. Portanto, parece interessante do ponto de vista computacional, a utilização de uma expressão simplificada que relacione a área superficial molecular do soluto exposta ao solvente e o termo de van der Waals da energia de solvatação. Assim, propõe-se que a energia livre de van der Waals pode ser escrita na seguinte forma:

$$\Delta G_{vdW} = \sum_{i=1}^N \xi_i A_i \quad (2.89)$$

onde  $\Delta G_{vdW}$  é a variação de energia livre de van der Waals, ou seja, a variação de energia livre resultante das interações de repulsão e dispersão do soluto com o solvente, sendo que o somatório é feito sobre todos os  $N$  átomos do soluto, com  $A_i$  sendo a área do átomo  $i$  do soluto diretamente exposta ao contato com o solvente, e  $\xi_i$  são os coeficientes de van der Waals, ou também chamados de dureza atômica de van der Waals ou ainda tensão superficial microscópica do átomo  $i$ <sup>12,20-23</sup>. Estes parâmetros são expressos em unidades de energia por área e, em geral, são obtidos empiricamente pelo ajuste das energias de solvatação calculadas teoricamente em relação aos dados experimentais para a energia total de solvatação<sup>12,20-23</sup>.

Esta aproximação simplificada para o cálculo da energia livre de van der Waals somente é possível porque as forças de dispersão decaem com  $1/r^6$ , o que faz com

que a contribuição individual do átomo  $i$  para a energia total, seja pouco dependente da configuração espacial dos átomos vizinhos do soluto, o que permite o tratamento individual desacoplado das contribuições. Assim, além de representar o termo referente a contribuição da energia de van der Waals para a energia total de solvatação, este termo acaba cancelando, ou corrigindo os possíveis erros que podem ocorrer nos demais termos calculados para a energia de solvatação. Também é possível incluir os demais efeitos de solvatação atribuídos à organização e interação do solvente na primeira camada de solvatação.

A descrição da contribuição de van der Waals para a energia de solvatação através de uma relação direta com a área do soluto exposta ao solvente tem sido amplamente utilizada por vários grupos de pesquisa, no estudo da solvatação através dos modelos de contínuo, como por exemplo os métodos SM propostos por Cramer e Truhlar<sup>56-58</sup> e incluído no programa AMSOL<sup>59</sup>, sendo também empregado no método proposto por Gogonea e Osawa<sup>60</sup> e principalmente nos estudos reportados por Luque e colaboradores<sup>12,20-23</sup>. Dado a sua simplicidade e eficiência, nós também adotamos esta metodologia de cálculo da energia de van der Waals, neste presente estudo sobre a solvatação de ânions.

## 3 PROCEDIMENTOS

### 3.1 A ESCOLHA DOS SOLUTOS

Neste estudo sobre a solvatação de ânions nos solventes acetonitrila (AN) e *N,N*-dimetilformamida (DMF), nós primeiramente escolhemos uma série de ânions a serem incluídos neste trabalho. Inicialmente, nós selecionamos todos os ânions para os quais os valores da energia livre de transferência entre água e o dado solvente orgânico estejam disponíveis na literatura<sup>61,62</sup>. Nós combinamos estes dados com a energia livre de solvatação em água tomada do trabalho de Florian e Warshel<sup>63</sup> para  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $CN^-$ ,  $NO_3^-$  and  $CH_3CO_2^-$ . Os dados da energia livre de hidratação para os ânions  $Br^-$ ,  $I^-$  e  $N_3^-$  foram extraídos do artigo de Pearson<sup>64</sup>. Para os ânions  $I_3^-$ ,  $SCN^-$ ,  $ClO_4^-$  e  $BPh_4^-$  a energia livre de solvatação em meio aquoso foi tomada da compilação feita por Marcus em 1994<sup>65</sup>. No caso do ânion picrato este valor foi tomado do trabalho de Kusakabe e colaboradores<sup>66</sup>.

As energias de solvatação experimentais foram obtidas das referências citadas, e foram convertidas, quando necessário, para um estado padrão consistente com a discussão da energia de Gibbs de transferência dado por Ben-Naim, correspondendo ao processo de transferência de 1 mol de soluto por litro de gás ideal para 1 mol por litro de solução no solvente<sup>67</sup>. Nós combinamos os dados da energia livre de solvatação em água com os dados da energia livre de transferência dos ânions entre a água e o dado solvente orgânico, e com isso obtivemos os valores referentes à energia livre de solvatação dos ânions em AN e DMF. Os dados assim coletados são mostrados nas tabelas 1 e 2 abaixo.

### 3.2 OTIMIZAÇÃO DA GEOMETRIA MOLECULAR DOS SOLUTOS

Os ânions escolhidos para este estudo tiveram suas geometrias otimizadas em fase gasosa, e para isso utilizamos o pacote GAMESS<sup>68</sup>. Estes cálculos foram realizados no nível Hartree-Fock RHF/6-31+G(d,p). As geometrias dos solutos otimizadas em fase gasosa foram utilizadas nos cálculos em fase líquida sem correções, pois foi verificado anteriormente que o uso das geometrias de fase gasosa nos cálculos com a presença do solvente não introduz erros expressivos quando comparados com as

Tabela 1: Dados experimentais da energia livre de Gibbs de hidratação, de transferência e de solvatação (em kcal/mol) para o caso do sistema água/acetonitrila.

Anion	$\Delta G_{hid}^*$	$\Delta G_{trans}^*$	$\Delta G_{sol}^*$
F <sup>-</sup>	-107,0±6	+17,0	-90,0
Cl <sup>-</sup>	-78,0±7	+10,1	-67,9
Br <sup>-</sup>	-72,0±7	+7,5	-64,5
I <sup>-</sup>	-63,0±7	+4,0	-59,0
I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-34,8±5	-3,6	-38,4
N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-74,0±5	+8,8	-65,2
CN <sup>-</sup>	-75,0±5	+8,4	-66,6
SCN <sup>-</sup>	-66,9±5	+3,4	-63,5
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-66,0±5	+5,0	-61,0
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-49,0±5	+0,5	-48,5
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-82,0±5	+14,6	-67,4
Pic <sup>-</sup>	-51,4±5	-1,0	-52,4
BPh <sub>4</sub> <sup>-</sup>	+11,9±5	-7,8	+4,1

geometrias otimizadas em solução<sup>21</sup>.

### 3.3 METODOLOGIA I

O objetivo principal deste trabalho é obter, através de simulações computacionais e cálculos teóricos, a energia de solvatação de um conjunto de ânions nos solventes AN e DMF. Nós utilizamos o modelo de contínuo IEF-PCM<sup>16,17,47-49</sup> como o principal método de cálculo da energia de solvatação dos ânions. Para utilizar adequadamente este modelo no estudo da solvatação de ânions em AN e DMF, nós desenvolvemos duas propostas de adaptação ou de parametrização do modelo para a aplicação na modelagem do problema em questão. Descrevemos abaixo os procedimentos adotados nesta primeira proposta que denominamos de Metodologia I.

No modelo PCM que nós adotamos neste trabalho, a energia livre de Gibbs de solvatação total  $\Delta G_{sol}^*$  é dada como uma soma de um termo referente à energia de cavitação ( $\Delta G_{cav}$ ), que representa o trabalho realizado para construir a cavidade do soluto no solvente, um termo de interação de van der Waals entre as moléculas do solvente e do soluto ( $\Delta G_{vdW}$ ), e um termo de polarização eletrostática também resultante da interação entre o soluto e o solvente ( $\Delta G_{ele}$ )<sup>22,69</sup>. Assim temos:

$$\Delta G_{sol}^* = \Delta G_{cav} + \Delta G_{ele} + \Delta G_{vdW} \quad (3.1)$$

Nesta primeira aproximação, que chamamos de Metodologia I, nós consideramos somente a contribuição eletrostática para a energia livre de solvatação dos ânions. O termo eletrostático é reconhecido como a contribuição dominante na energia de sol-



Tabela 2: Dados experimentais da energia livre de Gibbs de hidratação, de transferência e de solvatação (em kcal/mol) para o caso do sistema água/DMF.

Anion	$\Delta G_{hid}^*$	$\Delta G_{trans}^*$	$\Delta G_{sol}^*$
F <sup>-</sup>	-107,0±6	+12,2	-94,8
Cl <sup>-</sup>	-78,0±7	+11,5	-66,5
Br <sup>-</sup>	-72,0±7	+8,6	-63,4
I <sup>-</sup>	-63,0±7	+4,9	-58,1
I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-34,8±5	-6,4	-41,2
N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-74,0±5	+8,6	-65,4
CN <sup>-</sup>	-75,0±5	+9,6	-65,4
SCN <sup>-</sup>	-66,9±5	+4,4	-62,5
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-49,0±5	+1,0	-48,0
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-82,0±5	+15,8	-66,2
Pic <sup>-</sup>	-51,4±5	-1,7	-53,1
BPh <sub>4</sub> <sup>-</sup>	+11,9±5	-9,2	+2,7

vatação de íons em solventes polares. As demais contribuições (cavitação e van der Waals) são relativamente pequenas e na maioria dos casos podem ser incluídas de alguma forma na própria definição do fator de escalonamento dos raios atômicos, no processo de criação da cavidade do soluto, como foi reportado por Pliego e Riveros para o solvente DMSO<sup>24</sup>. Então, como uma primeira aproximação, podemos considerar

$$\Delta G_{sol}^* = \Delta G_{ele}, \quad (3.2)$$

com a condição

$$\Delta G_{cav} + \Delta G_{vdW} \approx 0. \quad (3.3)$$

Como mencionamos na introdução, a escolha do tamanho da cavidade do soluto é um objetivo central na parametrização do PCM. Em nossa estratégia, para construir a cavidade do soluto, nós partimos das posições e raios atômicos na molécula do soluto e utilizamos o algoritmo GEPOLE-GAUSS-BONNET para gerar a cavidade do soluto<sup>16,70</sup>. Dentro deste método computacional, as superfícies são geradas através da sobreposição de esferas centralizadas nas respectivas posições dos núcleos atômicos do soluto. As regiões de contato interatômicas são suavizadas através da adição de pequenas esferas com raios mínimos de 0,2 Å localizadas em pontos intermediários entre as esferas originais centradas nas coordenadas dos núcleos do soluto. Deste modo, as regiões de sobreposição ou contato entre as esferas originais são suavizadas para possibilitar a posterior exploração das propriedades matemáticas dessas superfícies fechadas, tais como as relações entre superfície e volume e também as suas propriedades analíticas. As rotinas que executam estas operações foram to-

das utilizadas na forma em que vem implementadas dentro do pacote GAMESS<sup>68</sup>. A cavidade assim construída, deve ter seu tamanho ajustado conforme o solvente sob estudo. Isto é feito modificando-se os raios das esferas que formam a cavidade ( $R_i^{cav}$ ), através da inclusão de um fator de escalonamento ( $f$ ) que multiplica os raios atômicos originais do soluto ( $R_i$ ),

$$R_i^{cav} = f \cdot R_i. \quad (3.4)$$

O processo de parametrização do PCM consiste, entre outras tarefas, neste procedimento de escolha do fator de escalonamento ( $f$ ) adequado, o qual deve ser ajustado para a devida reprodução dos dados experimentais da energia livre de solvatação em cada solvente sob estudo. Nesta primeira etapa deste trabalho, a otimização destes fatores de escalonamento foi realizada através de um processo de minimização da média dos desvios absolutos dos valores calculados para a energia de solvatação do conjunto de ânions em comparação com os respectivos dados experimentais.

Todos os cálculos em solução foram realizados utilizando-se o pacote GAMESS<sup>68</sup> com as mesmas bases e no mesmo nível dos cálculos de otimização geométrica dos solutos em fase gasosa (RHF/6-31+G(d,p)). Nós adotamos o formalismo das equações integrais (IEF-PCM)<sup>16,17,47-49</sup> para o cálculo do termo eletrostático da energia livre de solvatação dos ânions. Para corrigir a densidade de carga que escapa da cavidade do soluto, nós aplicamos o método de renormalização apresentado por Mennucci e colaboradores em 1996<sup>71</sup>, e que está implementado no pacote GAMESS<sup>68</sup>. Com os tamanhos de cavidade que foram ajustadas neste trabalho, a carga que escapa da cavidade é sempre menor do que 1% da carga eletrônica total do ânion.

Os raios atômicos iniciais utilizados na construção das cavidades dos solutos foram obtidos da compilação feita por Bondi<sup>33</sup> e por Pauling<sup>34</sup> que são mostrados na tabela 3 abaixo.

Tabela 3: Raios atômicos (em Å) de Bondi e de Pauling respectivamente para os átomos presentes nos solutos.

Átomo	$R_i$ (Bondi)	$R_i$ (Pauling)
H	1,20	1,20
B	2,08	2,08
C	1,70	1,70
N	1,55	1,60
O	1,52	1,50
F	1,47	1,35
S	1,80	1,85
Cl	1,75	1,81
Br	1,85	1,95
I	1,98	2,15

Após serem estabelecidos os fatores de escalonamento uniformes para os solutos nos dois solventes estudados, não foram feitas modificações individuais dos raios atômicos nos solutos. Nós adotamos tais procedimentos com a finalidade de podermos comparar os fatores otimizados neste trabalho para os solventes AN e DMF com os trabalhos de parametrização para outros solventes previamente reportados.

Os parâmetros físicos utilizados para caracterizar os solventes foram tomados da ref. <sup>72</sup>. Os raios moleculares dos solventes AN e DMF foram tomados respectivamente das ref. <sup>73,74</sup>. Estes parâmetros físicos estão mostrados na tabela 4.

Tabela 4: Parâmetros físicos caracterizando os solventes AN e DMF no modelo de contínuo.

Propriedade	AN	DMF
Const. dielétrica $\epsilon$	35,94	36,71
Raio molec. solvente	2,137 Å	2,647 Å
Densidade (298,15 K)	0,77649 g/cm <sup>3</sup>	0,94387 g/cm <sup>3</sup>
Volume Molar	52,870 cm <sup>3</sup> /mol	77,442 cm <sup>3</sup> /mol

Nós buscamos o melhor fator de escalonamento  $f$  da equação (3.4), fazendo uma variação sistemática do seu valor entre 1,00 e 1,50 e observando o valor médio dos desvios absolutos nos resultados para o conjunto completo de ânions. Este procedimento foi aplicado até encontrarmos o ponto correspondente ao mínimo na média dos erros absolutos. Então os valores correspondentes aos pontos de mínimo em cada um dos solventes foram escolhidos para serem os fatores de escalonamento utilizados na construção das cavidades para os solutos nos respectivos solventes.

Também foram realizados alguns cálculos comparativos utilizando-se o pacote GAMESOL <sup>75</sup> com o modelo de contínuo SM5.42R/PM3 conforme a ref. <sup>76</sup>. Maiores detalhes e a discussão dos resultados obtidos com estes procedimentos são apresentados na seção 4.1.

### 3.4 METODOLOGIA II

Na segunda parte deste trabalho, nós realizamos a parametrização do modelo de contínuo IEF-PCM <sup>16,17,47-49</sup> incluindo também as contribuições dos termos de cavitação e van der Waals explicitamente. Esta segunda proposta chamamos de Metodologia II. Nesta segunda proposta de parametrização, para estabelecer as cavidades adequadas para os solutos, nós realizamos simulações de dinâmica molecular das soluções diluídas de ânions em AN e DMF. As simulações de dinâmica molecular fornecem uma perspectiva interna da estrutura dos líquidos, e de especial interesse neste caso, uma visão da primeira camada de solvatação em torno do soluto. Então nós utilizamos estas informações fornecidas pelas simulações de dinâmica molecular

para definirmos as cavidades adequadas para os solutos no modelo de contínuo. É mostrado na seção 4.2, onde nós também relatamos e discutimos os resultados das simulações de dinâmica molecular, que nós podemos estabelecer uma relação entre as funções de distribuição radial obtidas nas simulações de dinâmica molecular e a localização da superfície da cavidade que define a interface soluto-solvente no modelo de contínuo PCM. Os sucessos da aplicação desta metodologia em outros trabalhos de parametrização tem sido relatados ao longo dos últimos anos<sup>12,23</sup>, e por isso também empregamos estes procedimentos no presente estudo.

### 3.4.1 As Simulações de Dinâmica Molecular

Neste trabalho, estamos particularmente interessados nas propriedades estruturais das soluções líquidas diluídas de ânions em AN e DMF. Para investigarmos estas propriedades, nós realizamos simulações de dinâmica molecular de um ânion haleto ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  e  $I^-$ ) em soluções tendo como solvente AN ou DMF.

As simulações de dinâmica molecular foram feitas utilizando-se o programa MDynaMix versão 4.3<sup>77</sup>, com uma função de energia potencial expressa na forma,

$$V = \sum_{bonds} k_r (r - r_{eq})^2 + \sum_{angles} k_\theta (\theta - \theta_{eq})^2 + \sum_{dihedrals} \frac{V_n}{2} (1 + \cos n\phi) + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \left\{ 4 \varepsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \right\} \quad (3.5)$$

onde as variáveis possuem o seus significados usuais, com  $k$  sendo as constantes de força,  $q_i$  e  $q_j$  são as cargas parciais dos centros de interação,  $\sigma_{ij}$  o diâmetro e  $\varepsilon_{ij}$  a energia de interação dos centros no potencial de Lennard-Jones.

O solvente acetonitrila foi modelado com o modelo de três centros de Edwards, *et al.*<sup>78</sup>. A flexibilidade molecular da acetonitrila foi levada em conta com a inclusão de um campo de força intramolecular. Os parâmetros para este campo de força intramolecular foram obtidos da tese de Baaden<sup>79</sup>. As interações eletrostáticas foram modeladas utilizando-se cargas parciais localizadas nos átomos. A lista de parâmetros utilizada é mostrada na tabela 5.

Para modelar o solvente DMF, foram utilizados os parâmetros OPLS (*optimized parameters for liquid-phase simulation*). Estes parâmetros para o DMF foram obtidos na ref.<sup>80</sup> e também são mostrados na tabela 5. Neste modelo para as moléculas do solvente DMF, os comprimentos e ângulos de ligação foram mantidos fixos, porém a rotação em torno da ligação  $C_O-N$  foi incluída através de um potencial intramolecular diedral de 84 kJ/mol. Os parâmetros do campo de força para os ânions haleto ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  e  $I^-$ ) foram obtidos da ref.<sup>81</sup>. Em todos os sistemas modelados, as regras de mistura de Lorentz-Berthelot foram usadas para se obter os parâmetros de Lennard-Jones  $\varepsilon_{ij}$

Tabela 5: Parâmetros de van der Waals e cargas parciais nos potenciais intermoleculares usados nas simulações de dinâmica molecular das soluções de ânions em AN e DMF.

Molécula	átomo	$\sigma/\text{Å}$	$\epsilon$ (kJ/mol)	$q/e$
AN	N	3,30	0,4157	-0,398
	C	3,40	0,4157	0,129
	CH <sub>3</sub>	3,60	1,5881	0,269
DMF	CH <sub>3</sub>	3,80	0,7112	0,285
	N	3,25	0,7112	-0,570
	CH	3,80	0,4812	0,500
	O	2,96	0,8786	-0,500
F <sup>-</sup>	F	2,73295	3,01248	-1,000
Cl <sup>-</sup>	Cl	4,41724	0,49283	-1,000
Br <sup>-</sup>	Br	4,62376	0,37656	-1,000
I <sup>-</sup>	I	5,40000	0,29288	-1,000

e  $\sigma_{ij}$  para átomos diferentes<sup>7</sup>.

As simulações de dinâmica molecular foram realizadas no *ensemble* canônico *NVT*, para soluções líquidas contendo um íon haleto (F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> ou I<sup>-</sup>) e 255 moléculas de solvente (AN ou DMF), inicialmente arranjadas numa rede cristalina cúbica de face centrada numa caixa de simulação cúbica. As dimensões da caixa foram ajustadas de acordo com as densidades experimentais dos solventes puros na temperatura de 298,15 K conforme mostrado na tabela 4. Foram aplicadas condições de contorno periódicas para simular o sistema infinito e também aplicada a convenção de imagem mínima. As interações eletrostáticas de longo alcance foram levadas em consideração através do método do somatório de Ewald<sup>7</sup>. Uma distância de *cutoff* de 14 Å foi utilizada para as soluções contendo AN como solvente e de 16 Å para as soluções contendo DMF como solvente. Estas distâncias de *cutoff* correspondem à aproximadamente metade do comprimento da caixa cúbica de simulação com os respectivos solventes. As velocidades iniciais foram escolhidas randomicamente correspondendo a uma distribuição de Maxwell-Boltzmann para a temperatura de 298 K.

As equações de movimento foram integradas com o algoritmo de Tuckerman-Berne<sup>82</sup> com um passo de integração longo de 2 fs e um passo curto de 0,2 fs. A temperatura foi mantida constante em 298 K através de um termostato de Nosé-Hoover com uma constante de acoplamento de 30 fs<sup>83</sup>. Os comprimentos de ligação das moléculas foram mantidos rígidos com a utilização do algoritmo SHAKE<sup>84</sup>, nas simulações de dinâmica molecular contendo DMF como solvente.

Os resultados das simulações de dinâmica molecular relatados e discutidos na seção 4.2.1, foram obtidos em simulações com tempo de duração de 100 ps que foram

precedidas por simulações de 200 ps de estabilização. As médias termodinâmicas e as funções de distribuição radial foram obtidas com as configurações salvas em intervalos de dez em dez passos.

As funções de distribuição radial (RDFs) para os pares X–S, onde X é um dos quatro ânions haletos ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  ou  $I^-$ ) e S é um dos sítios de interação das moléculas do solvente, tal como um grupo metila, foram calculados a partir das simulações de dinâmica molecular das soluções líquidas dos ânions em AN e DMF. A distância radial correspondentes ao ponto de máximo do primeiro pico nas RDFs foram usadas para localizar a posição média da primeira camada de solvatação em torno dos ânions. Esta informação acerca da estrutura do solvente em volta dos solutos foi usada para definir as cavidades para os solutos no PCM. Assim, nesta segunda metodologia de parametrização proposta, o fator de escalonamento dos raios atômicos  $f$ , usado nos cálculos PCM foi escolhido através de uma relação entre a estrutura do solvente em torno do soluto, obtida nas simulações de dinâmica molecular, e os raios atômicos dos solutos representados pelos ânions haletos ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  ou  $I^-$ ). Uma vez que as cavidades adequadas foram estabelecidas com os seus respectivos fatores de escalonamento, nós realizamos o cálculo dos termos eletrostáticos e de cavitação que compoem a energia total de solvatação do conjunto completo de ânions.

### 3.4.2 As Simulações de Supermoléculas

Para estudarmos a estrutura da primeira camada de solvatação dos ânions haletos em AN e DMF, nós realizamos também as simulações do tipo supermolécula. Nestas simulações, o ânion soluto é complexado por um número de moléculas do solvente e o sistema como um todo é tratado com os métodos moleculares da mecânica quântica, sendo que a geometria molecular do complexo íon-solvente formado é otimizada em fase gasosa.

Conforme as informações sobre a estrutura da primeira camada de solvatação obtidas nas simulações de dinâmica molecular, as moléculas do solvente AN se arranjam em torno dos íons haletos com os grupos metila voltados em direção ao soluto iônico. No caso da solvatação em DMF, o grupo metila em posição oposta (*trans*) ao átomo de oxigênio é que está posicionado na direção do soluto carregado negativamente. Com estas informações em mãos, nós construímos as configurações moleculares iniciais dos complexos íon-solvente. Conforme as informações fornecidas pela integração das funções de distribuição radial obtidas nas simulações de dinâmica molecular, a primeira camada de solvatação dos ânions haletos contém aproximadamente 3-8 moléculas de solvente. Então, nas configurações iniciais para as supermoléculas, nós arranjamos seis moléculas de AN em torno de cada um dos ânions estudados ( $F^-$ ,  $Cl^-$  e  $Br^-$ ), e três moléculas do solvente DMF em volta de cada ânion, nos complexos formados com este solvente. Nós utilizamos três moléculas de DMF ao invés de seis,

como no caso do sistema contendo AN, por causa do elevado número de átomos na molécula do DMF, e as nossas limitações computacionais envolvidas no tratamento *ab initio* de um sistema dessas dimensões. Para realizarmos uma comparação, nós também simulamos a formação de complexos destes ânions tendo água como solvente. Deste modo, nós realizamos as otimizações das geometrias moleculares dos complexos  $[\text{F}(\text{CH}_3\text{CN})_6]^-$ ,  $[\text{Cl}(\text{CH}_3\text{CN})_6]^-$ ,  $[\text{Br}(\text{CH}_3\text{CN})_6]^-$ ,  $[\text{F}(\text{DMF})_3]^-$ ,  $[\text{Cl}(\text{DMF})_3]^-$ ,  $[\text{Br}(\text{DMF})_3]^-$ ,  $[\text{F}(\text{H}_2\text{O})_6]^-$ ,  $[\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_6]^-$ ,  $[\text{Br}(\text{H}_2\text{O})_6]^-$ . As geometrias moleculares destes complexos foram otimizadas em fase gasosa, sem quaisquer restrições de graus de liberdade ou simetria molecular. Os cálculos *ab initio* foram realizados no nível RHF/6-31+G(d,p) e as configurações de geométricas de menor energia foram verificadas com a análise de modos normais que apresentou a ausência de frequências imaginárias para todas as estruturas obtidas. As estruturas obtidas para estes complexos foram analisadas quanto aos aspectos das distâncias entre os átomos centrais X (X = F, Cl e Br) e os átomos de hidrogênio mais próximos, e os respectivos ângulos formados com as ligações X–H–C de cada complexo. Os resultados destas simulações são descritos na seção 4.2.2.

### 3.4.3 O Cálculo da Energia Livre de Solvatação

Nesta segunda proposta de metodologia, a energia livre de Gibbs de solvatação é calculada pela adição de todas as três contribuições explicitamente,

$$\Delta G_{sol}^* = \Delta G_{cav} + \Delta G_{ele} + \Delta G_{vdW}.$$

A componente eletrostática da energia de solvatação,  $\Delta G_{ele}$ , foi calculada utilizando-se o modelo de contínuo IEF-PCM<sup>16,17,47–49</sup> com o mesmo procedimento da primeira proposta de parametrização recém descrita. A diferença é que dentro da Metodologia II nós usamos os fatores de escalonamento estabelecidos com auxílio das simulações de dinâmica molecular. A energia livre de cavitação  $\Delta G_{cav}$ , que é uma medida do trabalho empregado na abertura de uma cavidade no solvente onde deve ser inserido o soluto, foi calculada pelo formalismo de Claverie-Pierotti<sup>38,41,69</sup> adaptada para cavidades moleculares como descrevemos na seção 2.3. Os parâmetros físicos do solvente requeridos para o cálculo deste termo, a saber, temperatura, pressão, raio do solvente, volume molar do solvente, foram tomados das ref.<sup>72–74</sup> e estão mostrados na tabela 4.

A contribuição referente à energia de repulsão-dispersão de van der Waals  $\Delta G_{vdW}$ , foi calculada utilizando-se uma relação linear entre esse termo e a área superficial de cada um dos  $k$  tipos de átomos do soluto que é acessível ao solvente, dado pela expressão

$$\Delta G_{vdW} = \sum_{j=1}^k \xi_j A_j, \quad (3.6)$$

onde  $A_j$  é a área superficial do átomo  $j$  e  $\xi_j$  é o parâmetro de van der Waals para o átomo  $j$ , o qual relaciona a área superficial do átomo  $j$  no soluto com a sua respectiva contribuição para a energia de van der Waals<sup>22,69</sup>. Os coeficientes atômicos de van der Waals  $\xi_j$  foram obtidos para cada um dos átomos presentes nos solutos através dos procedimentos de otimização realizados dentro do modelo de regressão linear múltipla<sup>85</sup>.

De maneira geral, se a resposta de uma variável  $y$  pode ser escrita como uma função de  $k$  variáveis independentes, nós temos um modelo da forma

$$y = \xi_0 + \xi_1 x_1 + \xi_2 x_2 + \xi_3 x_3 + \cdots + \xi_k x_k + \epsilon, \quad (3.7)$$

o qual é chamado de modelo de regressão linear com  $k$  variáveis de regressão. Os parâmetros  $\xi_i$ ,  $i = 1, 2, 3, \dots, k$ , são os chamados coeficientes de regressão, e representam a variação na resposta  $y$  por unidade de variação na variável  $x_i$  quando todas as demais variáveis  $x_j$  ( $j \neq i$ ), são mantidas constantes.

Se nós conhecemos a resposta  $y$  para um número grande de níveis das variáveis de regressão  $x_i$ , nós podemos obter os coeficientes  $\xi_i$  no modelo de regressão linear pelo método dos mínimos quadrados. Se no processo de modelagem de um sistema ou fenômeno descrito pela resposta  $y$ , nós tivermos acesso a um número  $n$  ( $n > k$ ) de observações, e se nós chamamos de  $x_{ij}$  a  $i$ -ésima observação da variável  $x_j$ , temos o seguinte conjunto de dados disponível para a modelagem:

$$\{x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{ik}; y_i \mid i = 1, 2, 3, \dots, n \text{ e } n > k\}. \quad (3.8)$$

Então, supondo que cada observação deva obedecer a uma relação funcional da forma (3.7), temos

$$y_i = \xi_0 + \xi_1 x_{i1} + \xi_2 x_{i2} + \cdots + \xi_k x_{ik} + \epsilon_i$$

$$y_i = \xi_0 + \sum_{j=1}^k \xi_j x_{ij} + \epsilon_i \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad (3.9)$$

ou seja, o modelo deve satisfazer  $n$  equações da forma (3.7) simultaneamente e com a maior exatidão possível.

Define-se então o funcional dos mínimos quadrados como sendo



$$L = \sum_{i=1}^n \epsilon_i^2 = \sum_{i=1}^n \left( y_i - \xi_0 - \sum_{j=1}^k \xi_j x_{ij} \right)^2. \quad (3.10)$$

Este funcional  $L$  é minimizado com respeito aos coeficientes  $\xi_0, \xi_1, \xi_2, \dots, \xi_k$ . Assim, pelo método dos mínimos quadrados, estes coeficientes devem obedecer as condições de mínimo para o funcional  $L$ ,

$$\left. \frac{\partial L}{\partial \xi_0} \right|_{\xi_1, \dots, \xi_k} = -2 \sum_{i=1}^n \left( y_i - \xi_0 - \sum_{j=1}^k \xi_j x_{ij} \right) = 0, \quad (3.11)$$

$$\left. \frac{\partial L}{\partial \xi_1} \right|_{\xi_0, \dots, \xi_k} = -2 \sum_{i=1}^n \left( y_i - \xi_0 - \sum_{j=1}^k \xi_j x_{ij} \right) x_{i1} = 0, \quad (3.12)$$

e assim por diante, até

$$\left. \frac{\partial L}{\partial \xi_k} \right|_{\xi_0, \dots, \xi_{k-1}} = -2 \sum_{i=1}^n \left( y_i - \xi_0 - \sum_{j=1}^k \xi_j x_{ij} \right) x_{ik} = 0. \quad (3.13)$$

Com isto, obtemos as equações normais dos mínimos quadrados

$$\begin{aligned} n\xi_0 &+ \xi_1 \sum_{i=1}^n x_{i1} &+ \cdots &+ \xi_k \sum_{i=1}^n x_{ik} &= \sum_{i=1}^n y_i \\ \xi_0 \sum_{i=1}^n x_{i1} &+ \xi_1 \sum_{i=1}^n x_{i1}^2 &+ \cdots &+ \xi_k \sum_{i=1}^n x_{i1}x_{ik} &= \sum_{i=1}^n x_{i1}y_i \\ \vdots &\vdots &&\vdots &\vdots \\ \xi_0 \sum_{i=1}^n x_{ik} &+ \xi_1 \sum_{i=1}^n x_{ik}x_{i1} &+ \cdots &+ \xi_k \sum_{i=1}^n x_{ik}^2 &= \sum_{i=1}^n x_{ik}y_i. \end{aligned} \quad (3.14)$$

Este sistema de equações lineares pode ser resolvido pelos métodos usuais da Álgebra Linear, e a sua solução é o conjunto de parâmetros, ou coeficientes de regressão  $\xi_0, \xi_1, \xi_2, \dots, \xi_k$ . Nós também podemos escrever este sistema de equações lineares na forma matricial. Para isso, vamos supor que sejam conhecidas as respostas, ou valores que a variável dependente  $y$  assume para um conjunto de  $n$  experimentos ou  $n$  níveis diferentes para as variáveis  $x_j$  do modelo. Assim temos, conforme a equação (3.9),

$$y_i = \xi_0 + \xi_1 x_{i1} + \xi_2 x_{i2} + \cdots + \xi_k x_{ik} + \epsilon_i \quad i = 1, 2, \dots, n.$$

Este sistema com  $n$  equações pode ser representado na forma matricial como

$$\mathbf{y} = \mathbf{X}\xi + \epsilon, \quad (3.15)$$

onde

$$\mathbf{y} = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix}, \quad (3.16)$$

$$\mathbf{X} = \begin{bmatrix} 1 & x_{11} & x_{12} & \cdots & x_{1k} \\ 1 & x_{21} & x_{22} & \cdots & x_{2k} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 1 & x_{n1} & x_{n2} & \cdots & x_{nk} \end{bmatrix}, \quad (3.17)$$

$$\xi = \begin{bmatrix} \xi_0 \\ \xi_1 \\ \xi_2 \\ \vdots \\ \xi_k \end{bmatrix}, \quad (3.18)$$

$$\epsilon = \begin{bmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \vdots \\ \epsilon_n \end{bmatrix}, \quad (3.19)$$

ou seja,  $\mathbf{y}$ ,  $\mathbf{X}$ ,  $\xi$  e  $\epsilon$  são matrizes contendo os elementos já definidos no modelo de regressão linear.

Para que nós possamos calcular o vetor de coeficientes  $\xi$ , temos que minimizar o funcional  $L$ , que na forma matricial é dado por

$$L = \sum_{i=1}^n \epsilon_i^2 = \epsilon^T \epsilon = (\mathbf{y} - \mathbf{X}\xi)^T (\mathbf{y} - \mathbf{X}\xi), \quad (3.20)$$

onde  $\epsilon^T$  é a transposta da matriz  $\epsilon$ . E da mesma maneira que fizemos anteriormente, nós buscamos a minimização do funcional  $L$  através do conjunto de equações que determinam a condição de mínimo,

$$\frac{\partial L}{\partial \xi} = \mathbf{0}. \quad (3.21)$$

Fazendo as derivações e devidas simplificações, resulta que devemos resolver a equação matricial

$$\mathbf{X}^T \mathbf{X} \xi = \mathbf{X}^T \mathbf{y} \quad (3.22)$$

que nada mais é do que uma forma equivalente das equações obtidas em (3.14) mas expressas na notação matricial conveniente. Resolvendo esta equação para o vetor dos coeficientes  $\xi$ , temos

$$\xi = (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^T \mathbf{y}. \quad (3.23)$$

E assim nós obtemos os coeficientes  $\xi_0, \xi_1, \xi_2, \dots, \xi_k$  do modelo de regressão linear múltipla. O modelo de regressão assim obtido segue uma expressão da forma

$$y_i = \xi_0 + \sum_{j=1}^k \xi_j x_{ij} \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (3.24)$$

No modelo de solvatação que estamos utilizando no presente estudo, o modelo de regressão linear múltipla é adotado na modelagem do termo de van der Waals da energia livre de solvatação. Nós definimos as variáveis independentes do modelo de regressão como sendo as áreas dos átomos presentes em cada soluto do conjunto, e neste caso a resposta  $y_i$  é a energia livre de van der Waals para o respectivo soluto  $i$ . De maneira geral, temos para um soluto  $i$ , a contribuição de van der Waals para a energia livre de solvatação,

$$\Delta G_{vdW}^i = \xi_1 A_{i1} + \xi_2 A_{i2} + \dots + \xi_k A_{ik}, \quad (3.25)$$

onde  $\Delta G_{vdW}^i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ), representa a energia livre de van der Waals para o  $i$ -ésimo soluto de um conjunto contendo  $n$  solutos,  $\xi_0, \xi_1, \xi_2, \dots, \xi_k$  são os coeficientes do modelo de regressão linear múltipla os quais chamamos de coeficientes de van der Waals, obtidos através do método dos mínimos quadrados como foi descrito acima, e os termos  $A_{ij}$  representam a área, efetivamente exposta ao solvente, do  $j$ -ésimo tipo de átomo presente no  $i$ -ésimo soluto do conjunto.

As áreas  $A_{ij}$  são conhecidas como um dos resultados fornecidos pela aplicação do algoritmo de criação da cavidade molecular dos solutos, e também conhecemos a suposta contribuição da energia de van der Waals, dada pela diferença entre a energia de solvatação experimental e as contribuições teóricas do termo eletrostático e do termo de cavitação ( $\Delta G_{sol}(exp) - \Delta G_{ele} - \Delta G_{cav}$ ), para cada um dos  $n$  solutos disponíveis no conjunto de dados, então nós aplicamos o método dos mínimos quadrados e assim estimamos os coeficientes de van der Waals para cada um dos elementos presentes nos solutos. Com isso obtemos a relação linear entre a superfície exposta ao solvente e a energia livre de van der Waals para cada um dos solutos.

Então, dentro da proposta que estamos chamando de Metodologia II, nós realizamos a minimização da diferença entre as energias de solvatação experimentais e a

soma dos termos da energia de cavitação e eletrostática que foram calculados para cada soluto nos solventes estudados. Assim, temos de maneira geral,

$$|\Delta G_{sol}(exp) - \Delta G_{sol}(calc)| = \min\{\Delta G_{sol}(exp) - \Delta G_{ele} - \Delta G_{cav} - \Delta G_{vdW}(A_j; \xi_j)\}, \quad (3.26)$$

onde  $\Delta G_{vdW}(A_j; \xi_j)$  denota a dependência linear da energia livre em relação as áreas atômicas do soluto através dos parâmetros  $\xi_j$  que foram otimizados num processo que minimiza a diferença entre a energia livre de solvatação experimental e as contribuições obtidas nos cálculos teóricos.

Portanto, uma das principais etapas desta segunda proposta de parametrização do modelo de contínuo IEF-PCM para o estudo da solvatação de ânions em AN e DMF, consiste na otimização dos parâmetros de van der Waals  $\xi_j$  para cada um dos átomos presentes nos solutos. A energia de van der Waals fica assim determinada como um termo empírico, o qual é adicionado à fim de obtermos o melhor ajuste possível das energias de solvatação calculadas aos dados experimentais. Maiores detalhes acerca destes procedimentos são fornecidos na seção 4.2, juntamente com os seus respectivos resultados.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 METODOLOGIA I

Nesta primeira proposta de metodologia de parametrização do modelo de contínuo IEF-PCM, o qual chamamos de Metodologia I, realizamos a parametrização do modelo baseado somente nos resultados fornecidos pelos cálculos do termo eletrostático para a energia de solvatação dos ânions em AN e DMF. Ou seja, neste caso temos uma aproximação que considera a energia total de solvatação dos ânions como sendo descrita unicamente por um termo de energia eletrostática de interação destes solutos com os respectivos solventes estudados, conforme a equação (3.2). Em primeiro lugar, otimizamos os fatores de escalonamento dos raios atômicos dos solutos, conforme a equação (3.4), em cada um dos solventes, e também realizamos um estudo com a finalidade de determinarmos qual é o conjunto de raios atômicos, dentre os dois principais fornecidos na literatura, que é mais adequado para descrever a energia de solvatação destes ânions nos respectivos solventes. Nós experimentamos dois conjuntos de raios atômicos disponíveis, os chamados raios de Bondi<sup>33</sup> e os raios de Pauling<sup>34</sup>. Os procedimentos experimentais realizados em cada um dos casos foram idênticos. Buscamos um fator de escalonamento uniforme para cada conjunto de raios atômicos, o qual minimiza o erro absoluto médio ou erro médio sem o sinal, para o conjunto de resultados teóricos obtidos em comparação com os dados experimentais da energia livre de solvatação dos ânions em cada um dos respectivos solventes.

#### 4.1.1 A Utilização dos Raios de Bondi

No primeiro procedimento de parametrização, baseado somente no termo da energia eletrostática, e utilizando o conjunto de raios atômicos de Bondi, obtivemos um fator de escalonamento de 1,31 para os raios atômicos dos ânions solvatados em AN e um fator de escalonamento igual a 1,33 para a solvatação em DMF. Estes fatores de escalonamento correspondem aos menores desvios absolutos médios obtidos nos cálculos da energia de solvatação dos conjuntos de solutos nos solventes AN e DMF. As relações entre o erros médio absolutos e os fatores de escalonamento dos raios atômicos dos solutos são mostradas nas figuras 1 e 2 para os resultados em AN e

DMF respectivamente.

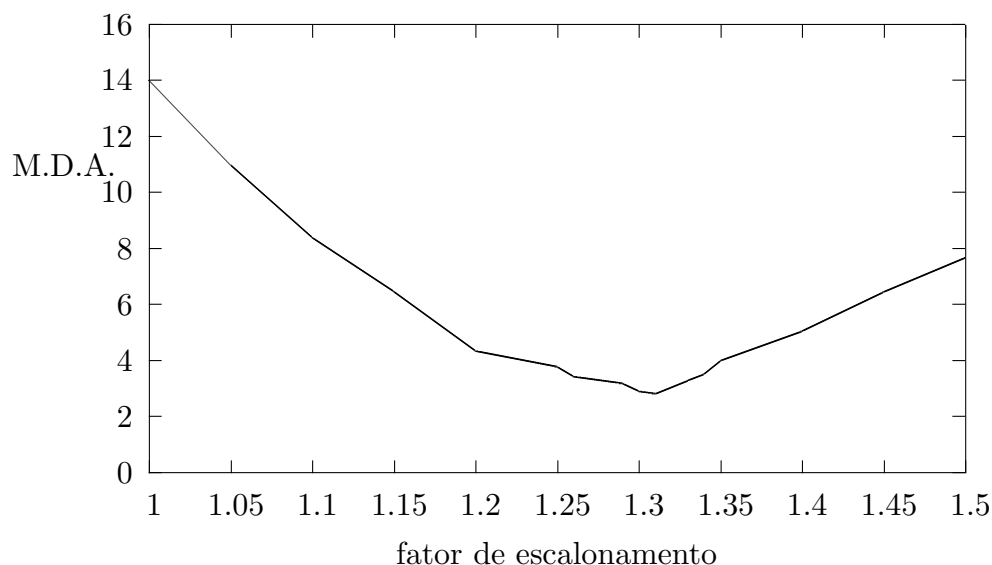


Figura 1: Média dos desvios absolutos M.D.A. (em kcal/mol) entre os resultados para energia livre de solvatação calculados e experimentais para os ânions em AN em função do tamanho da cavidade.

Para compararmos a performance global desta otimização, com a outra proposta que utiliza o conjunto de raios atômicos de Pauling, nós calculamos a energia livre de solvatação dos ânions utilizando os fatores de escalonamento otimizados para AN (1,31) e DMF (1,33), juntamente com os parâmetros estatísticos do desvio padrão e do erro médio incluindo o sinal dos desvios. Os resultados obtidos são comparados com os valores experimentais na tabela 6 para a solvatação em AN e na tabela 7 para o caso da solvatação dos ânions em DMF.

A correlação entre os resultados teóricos e as energias de solvatação experimentais dos ânions em AN e DMF é mostrada nas figuras 3 e 4, respectivamente.

Para os resultados em AN, mostrados na figura 3, nós podemos observar a distribuição de pontos em torno da linha reta de declividade unitária que corresponde à concordância perfeita entre os dois conjuntos de dados. A disposição dos pontos no gráfico indica uma boa correlação entre as energias de solvatação calculadas com um fator de 1,31 e os dados experimentais para pelo menos nove dos doze ânions deste conjunto. O critério de julgamento da qualidade dos resultados é um erro de até  $\pm 5$  kcal/mol na energia de solvatação calculada em comparação com os respectivos dados experimentais. Este critério aqui utilizado, vem do fato de que existe uma incerteza de  $\pm 5$  kcal/mol na medida dos valores experimentais da energia de solvatação da maioria destes ânions<sup>63</sup>. A mesma constatação é válida para as soluções dos ânions em DMF, cujos resultados são mostrados na figura 4, com as energias de solvatação calculadas usando um fator de escalonamento dos raios atômicos dos

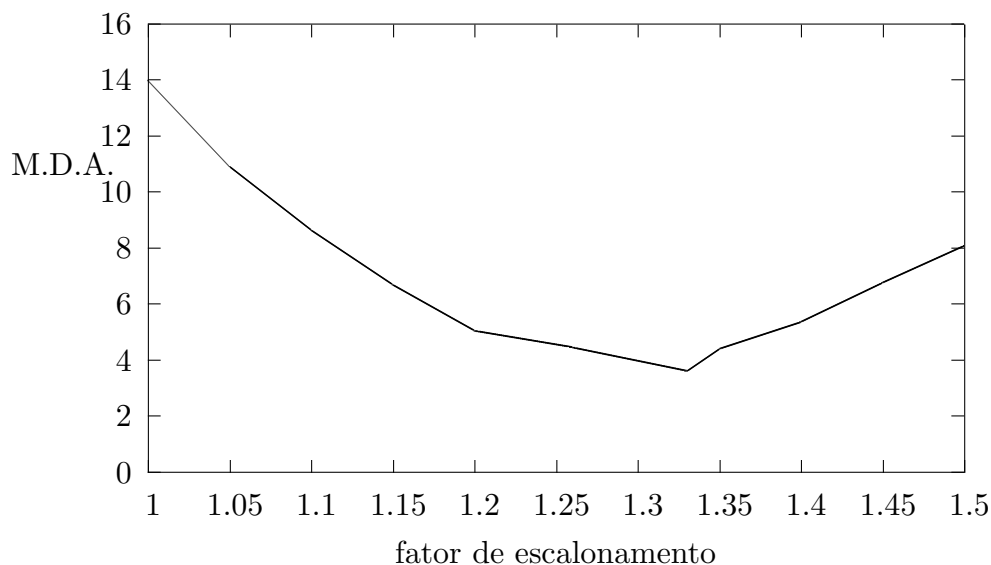


Figura 2: O mesmo que na fig. 1, porém com os resultados obtidos para o conjunto de ânions em DMF.

solutos igual a 1,33. No caso dos cálculos em DMF, ao menos oito dos onze ânions estudados apresentaram resultados satisfatórios nos cálculos da energia livre de solvatação, utilizando os raios atômicos de Bondi e um fator de escalonamento de 1,33, na aproximação que considera a energia total de solvatação como sendo uma energia eletrostática pura.

Observando-se os resultados nas tabelas 6 e 7, nós verificamos que em ambos os solventes, as maiores diferenças entre os resultados dos cálculos e os dados experimentais ocorrem para os ânions  $F^-$ ,  $SCN^-$ ,  $ClO_4^-$  e picrato. Em qualquer um dos solventes, três ânions apresentam desvios positivos nos valores calculados, ou em outras palavras, as energias de solvatação calculadas para estes três ânions são menos negativas do que os respectivos valores experimentais. São os ânions  $F^-$ ,  $SCN^-$  e picrato que mostram erros de sinal positivo em relação aos respectivos valores experimentais das energias de solvatação. Para o caso do ânion  $ClO_4^-$  ocorrem desvios para valores mais negativos em relação aos respectivos valores experimentais da energia de solvatação. Os erros positivos observados para três destes ânions merece uma discussão em separado. Os desvios positivos apresentados nos resultados para o ânion  $F^-$  em AN e DMF são a primeira vista difíceis de explicar porque no caso dos outros ânions haletos nós obtivemos bons resultados. Mas constatamos posteriormente, através dos resultados obtidos na aplicação desta mesma metodologia porém com a utilização do conjunto de raios atômicos proposto por Pauling, que este problema observado no caso do ânion fluoreto, pode ser resolvido com a escolha de um raio atômico mais apropriado para a descrição da cavidade deste soluto. O que estamos afirmando é que o raio atômico de Bondi não fornece a melhor descrição para

Tabela 6: Energia livre de Gibbs de solvatação (em kcal/mol) calculada e experimental para o conjunto de ânions em AN com raios de Bondi e um fator de 1,31.

Anion	$\Delta G_{solv}^*$ (calc)	$\Delta G_{solv}^*$ (exp)	erro
F <sup>-</sup>	-83,1	-90,0	+6,9
Cl <sup>-</sup>	-69,1	-67,9	-1,2
Br <sup>-</sup>	-65,1	-64,5	-0,6
I <sup>-</sup>	-61,2	-59,0	-2,2
I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-42,4	-38,4	-4,0
N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-64,0	-65,2	+1,2
CN <sup>-</sup>	-67,0	-66,6	-0,4
SCN <sup>-</sup>	-58,4	-63,5	+5,1
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-61,6	-61,0	-0,6
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-54,4	-48,5	-5,9
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-67,4	-67,4	0,0
Pic <sup>-</sup>	-46,6	-52,4	+5,8
erro médio sem sinal			2,8
erro médio com sinal			0,3
S.D.			3,7

o flúor na solvatação do ânion fluoreto. Como veremos mais adiante, na seção 4.1.2, que trata dos resultados obtidos com a utilização do conjunto de raios atômicos de Pauling, é o raio atômico proposto por Pauling que melhor descreve o átomo de flúor no caso dos cálculos teóricos da energia de solvatação do íon fluoreto nos solventes AN e DMF.

Nos resultados dos cálculos da energia de solvatação do ânion SCN<sup>-</sup>, nós observamos um desvio positivo de 5,1 kcal/mol em AN e de 4,9 kcal/mol em DMF. Os resultados obtidos para os outros ânions contendo átomos de carbono e nitrogênio em suas estruturas exibem uma boa concordância com os dados experimentais, apresentando desvios pequenos e com sinais opostos. Assim, nós somos levados à crer inicialmente que os desvios observados nos resultados para o ânion SCN<sup>-</sup> são relacionados à uma descrição inapropriada do átomo de enxofre nesse tipo de soluto. Foram feitas tentativas de melhorar os resultados pela modificação do raio atômico do enxofre, mas tais modificações não resultaram em melhoras significativas dos resultados fornecidos pelos cálculos com o PCM. Nós também realizamos alguns cálculos adicionais utilizando o método SM5.42R<sup>76</sup>, que inclui os termos não-eletrostáticos nos cálculos da energia livre total de solvatação. Com o emprego deste método, os desvios nas energias de solvatação calculadas caem para aproximadamente 4 kcal/mol em ambos os solventes. Assim, estes resultados sugerem que pelo menos 10% do valor da energia livre de solvatação poderia ser atribuída aos termos não-eletrostáticos, no caso do ânion SCN<sup>-</sup>. Esta conclusão é também suportada pelos resultados ob-



Tabela 7: Energia livre de Gibbs de solvatação (em kcal/mol) calculada e experimental para o conjunto de ânions em DMF com raios de Bondi e um fator de escalonamento de 1,33.

Anion	$\Delta G_{solv}^*$ (calc)	$\Delta G_{solv}^*$ (exp)	erro
F <sup>-</sup>	-82,0	-94,8	+12,8
Cl <sup>-</sup>	-68,2	-66,5	-1,7
Br <sup>-</sup>	-64,3	-63,4	-0,9
I <sup>-</sup>	-60,5	-58,1	-2,4
I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-41,7	-41,2	-0,5
N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-63,6	-65,4	+1,8
CN <sup>-</sup>	-66,1	-65,4	-0,7
SCN <sup>-</sup>	-57,6	-62,5	+4,9
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-53,8	-48,0	-5,8
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-66,5	-66,2	-0,3
Pic <sup>-</sup>	-45,4	-53,1	+7,2
erro médio sem sinal			3,6
erro médio com sinal			1,3
S.D.			4,9

tidos na segunda parte deste trabalho, onde nós incluímos explicitamente os termos não-eletrstáticos no processo de parametrização, como discutiremos na seção 4.2.

Os desvios iguais a -5,9 kcal/mol e -5,8 kcal/mol, encontrados nos resultados obtidos para a energia de solvatação do ânion ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> em soluções de AN e DMF respectivamente são também dignos de uma análise. É importante fazermos a observação de que existe uma certa controvérsia na literatura acerca dos dados experimentais referentes à energia livre de hidratação do ânion ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Inicialmente em nossa pesquisa da literatura, nós encontramos como sendo o valor experimental da energia livre de solvatação do ânion ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> em água, -102,8 kcal/mol na ref. <sup>86</sup>. Usando este valor combinado com o dados das energias livres de transferência entre água e AN ou DMF, nós obtivemos o valor de -102,3 kcal/mol para a energia livre de solvatação em AN e -101,8 kcal/mol para a energia de solvatação em DMF. Mais tarde nós encontramos uma outra compilação de dados experimentais sobre a termodinâmica de hidratação de íons que contém o valor de -49,0 kcal/mol para a energia de solvatação do ânion ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> em água<sup>65</sup>. Combinando este último valor experimental com os dados das energias livres de transferência, nós obtivemos uma energia livre de solvatação em AN igual a -48,5 kcal/mol e igual a -48,0 kcal/mol para a solvatação do ânion ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> em DMF. Se nós compararmos os dados experimentais obtidos destas duas fontes e os resultados dos cálculos realizados neste trabalho, nós podemos notar que os resultados teóricos estão mais próximos dos valores fornecidos pela fonte mais recente<sup>65</sup>. Assim, os resultados teóricos obtidos neste trabalho sugerem que o valor fornecido na

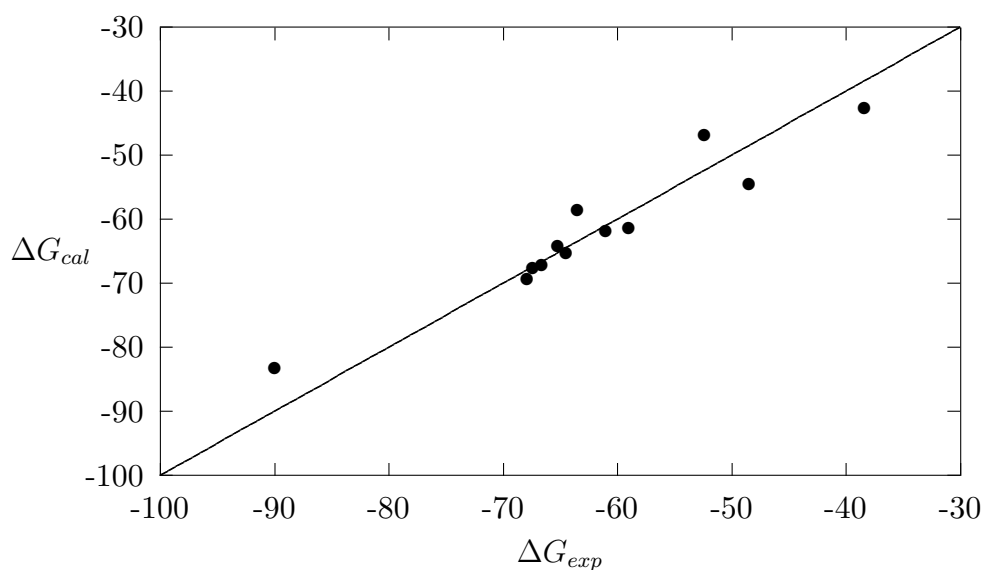


Figura 3: Comparação da energia livre de solvatação (em kcal/mol) calculada  $\Delta G_{cal}$ , e os respectivos dados experimentais  $\Delta G_{exp}$ , para os ânions em AN. A linha reta representa a correlação perfeita entre os dois conjuntos de dados.

compilação de Marcus em 1991 provavelmente não está correto e o valor fornecido na compilação de Marcus em 1994 é o que deveria ser adotado. O trabalho reportado por Abraham e Liszi também sugere um valor de aproximadamente  $-45$  kcal/mol para a energia livre de hidratação do ânion  $\text{ClO}_4^-$ ,  $-46$  kcal/mol e  $-48$  kcal/mol respectivamente para as energias de solvatação em AN e DMF<sup>87</sup>. Mas os resultados obtidos com o PCM são ainda mais negativos do que estes dados experimentais por cerca de 6 kcal/mol. Para compararmos, também foram realizados cálculos com o método SM5.42R<sup>76</sup> no caso do ânion  $\text{ClO}_4^-$ , e estes resultaram num valor de  $-77,7$  kcal/mol para a energia de solvatação em AN e  $-80,2$  kcal/mol em DMF. Então, como podemos ver, os resultados obtidos com o método SM5.42R diferem ainda mais dos dados experimentais mais recentes.

Para o ânion picrato, nós também observamos um desvio positivo relativamente grande nos resultados. O erro da energia de solvatação em AN é de 5,8 kcal/mol e em DMF os resultados apresentam um desvio de 7,2 kcal/mol. Não é difícil entender porque o modelo que nós estamos utilizando é incapaz de descrever corretamente a solvatação deste ânion em AN ou DMF. A presença de um anel aromático na sua estrutura molecular é responsável pelas propriedades moderadamente hidrofóbicas deste ânion. Portanto, ocorrem interações dispersivas com as moléculas dos solventes orgânicos tais como a AN e o DMF, quando este íon é solvatado em meio orgânico<sup>54,66,88,89</sup>. Como nesta primeira aproximação nós não estamos incluindo explicitamente a contribuição de van der Waals na energia total de solvatação, a descrição dos efeitos da solvatação deste ânion é deficiente. Estas deficiências são corrigidas na segunda

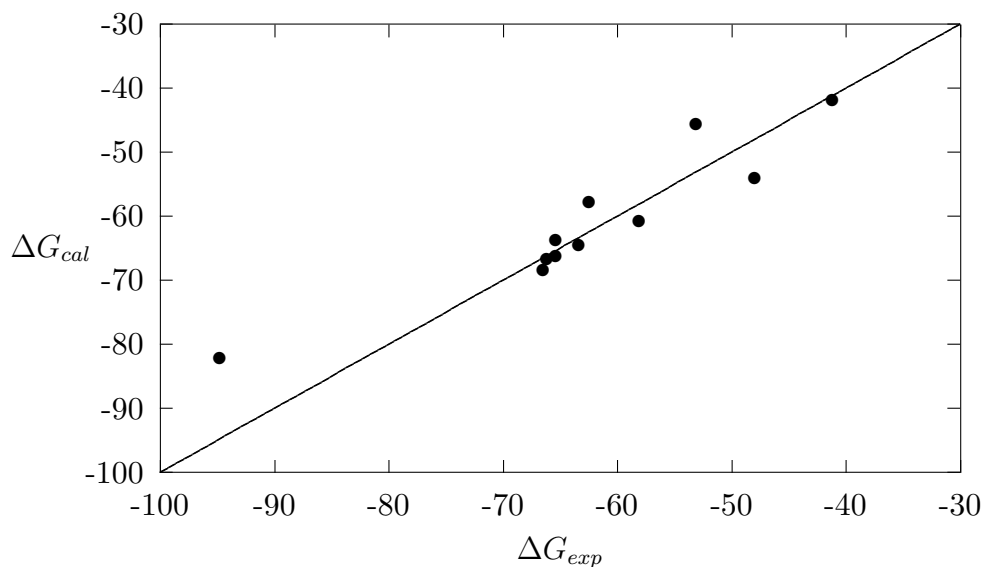


Figura 4: O mesmo que na fig. 3, mas com os resultados para os ânions em DMF.

parte deste trabalho, dentro da metodologia II, onde nós incluímos os termos de cavitação e van der Waals no procedimento de parametrização, e com isso podemos observar a melhora nos resultados obtidos para a energia total de solvatação do íon picrato, evidenciando assim a importância desses termos na solvatação deste ânion. Além destas considerações, nós também verificamos que a utilização do conjunto de raios atômicos de Pauling em conjunto com os fatores de escalonamento otimizados para esse conjunto de raios, também fornece resultados em melhor concordância com os dados experimentais no caso da energia livre de solvatação do ânion picrato como se pode ver na seção 4.1.2.

A maioria dos resultados obtidos para a energia de solvatação dos ânions mostram uma boa concordância com os dados experimentais, com erros menores do que a faixa de incerteza experimental que situa-se em torno de  $\pm 5$  kcal/mol a  $\pm 7$  kcal/mol dependendo do íon para o qual a energia de solvatação está sendo medida<sup>63,90</sup>. Considerando-se o conjunto inteiro de ânions, nós obtivemos uma média dos erros absolutos, ou erro médio sem sinal, de 2,8 kcal/mol nas energias de solvatação em AN e de 3,6 kcal/mol em DMF. Estes erros são comparáveis aos erros obtidos nas parametrizações dos modelos de contínuo para a solvatação de íons em água e DMSO relatados recentemente na literatura<sup>23,24,58</sup>.

Agora vamos analisar os resultados obtidos nos procedimentos de parametrização onde utilizamos, para descrever os solutos, o conjunto de raios atômicos compilados por Pauling<sup>34</sup>.

#### 4.1.2 A Parametrização com os Raios de Pauling

Em um segundo experimento, realizamos os procedimentos de parametrização dos fatores de escalonamento dos raios atômicos, utilizando o conjunto de raios atômicos conforme a compilação de Pauling<sup>34</sup> (ver tabela 3). Neste caso ainda estamos tratando a energia livre de solvatação dos ânions como sendo dada puramente por sua contribuição eletrostática, conforme a equação (3.2).

Os fatores de escalonamento para a criação da cavidade dos solutos, foram otimizados observando-se a média dos desvios absolutos apresentados nos cálculos da energia eletrostática de solvatação, o qual foi tomada como sendo a energia de solvatação total dos ânions, em comparação com os respectivos dados experimentais. Desta forma, encontramos um fator de escalonamento dos raios atômicos dos solutos igual a 1,30 para a solvatação em AN. E no caso dos solutos em DMF, o fator de escalonamento otimizado é igual a 1,27. A variação do erro absoluto médio em relação ao fator de escalonamento para os raios atômicos de Pauling pode ser acompanhada nas figuras 5 e 6 para a solvatação em AN e DMF respectivamente. Observa-se claramente, nestas figuras, a ocorrência de pontos onde o erro absoluto médio atinge seu valor mínimo em relação ao fator de escalonamento dos raios  $f$ .

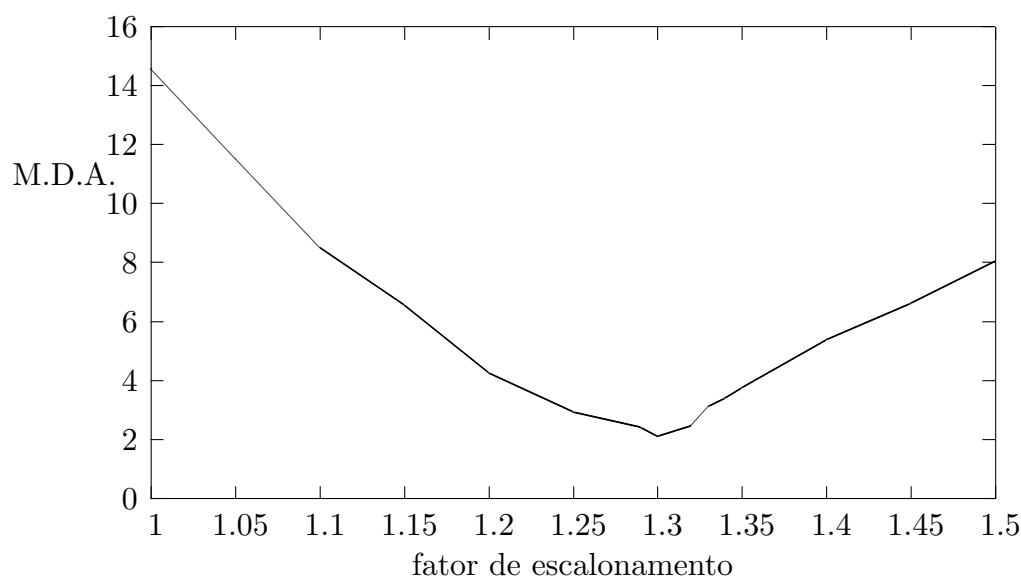


Figura 5: Média dos desvios absolutos M.D.A. (em kcal/mol) entre os resultados para energia livre de solvatação calculados e experimentais para os ânions em AN em função do tamanho da cavidade, utilizando o conjunto de raios atômicos de Pauling.

A média dos desvios absolutos, ou erro médio sem sinal, dos resultados obtidos para a energia livre de solvatação dos ânions em AN, no ponto de mínimo, é de 2,1 kcal/mol. O erro médio com sinal é de 0,4 kcal/mol e o desvio padrão igual a 2,9, quando utilizamos um fator de escalonamento de 1,30 e os raios de Pauling na modelagem da solvatação dos ânions em AN. Se compararmos estes dados com aqueles

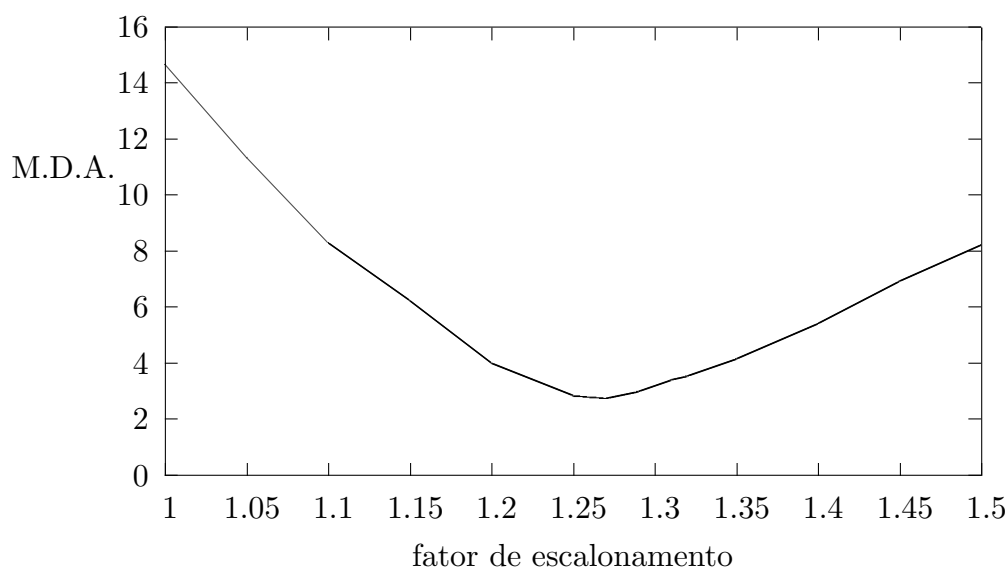


Figura 6: O mesmo que na fig. 5, porém com os resultados obtidos para o conjunto de ânions em DMF.

obtidos nos cálculos utilizando o conjunto de raios atômicos de Bondi, em conjunto com um fator de escalonamento  $f$  otimizado em 1,31, e a mesma aproximação da energia de solvatação como sendo descrita por um termo eletrostático puro, podemos verificar uma melhora nos resultados globais. Observamos que o erro médio absoluto diminuiu em 0,7 kcal/mol e o desvio padrão também diminuiu em 0,8 unidades, o que mostra uma menor dispersão destes resultados e uma melhor correlação com os dados experimentais.

Fazendo-se a mesma análise dos resultados obtidos para a energia de solvatação dos ânions em DMF, verificamos que o erro médio sem sinal diminuiu em 0,8 kcal/mol quando utilizamos o conjunto de raios atômicos de Pauling em comparação com os raios de Bondi em conjunto com o fator de escalonamento otimizado para esse conjunto raios atômicos. Também verifica-se uma redução do desvio padrão dos resultados em DMF, que passou de 4,9 com os raios de Bondi e um fator de 1,33, para 3,4 no caso em que utilizamos o conjunto de raios atômicos de Pauling e um fator de escalonamento otimizado em 1,27.

Assim, com este estudo, determinamos em primeiro lugar que a utilização do conjunto de raios atômicos da compilação de Pauling<sup>34</sup>, produz resultados de qualidade superior em comparação com os resultados obtidos para a energia de solvatação calculada para os ânions utilizando-se o conjunto de raios atômicos de Bondi para estes solutos em AN e DMF.

Nas figuras 7 e 8, podemos visualizar a correlação entre os dados experimentais e os valores teóricos calculados para a energia livre de Gibbs de solvatação dos ânions em AN e DMF respectivamente. As tabelas 8 e 9 mostram o conjunto completo dos

resultados obtidos nos cálculos da energia de solvatação com fatores de escalonamento de 1,30 em AN e 1,27 em DMF, e cavidades para os solutos construídas com os raios atômicos de Pauling e esses fatores de escalonamento otimizados para estes solutos nos respectivos solventes.

Tabela 8: Energia livre de Gibbs de solvatação (em kcal/mol) calculada e experimental para o conjunto de ânions em AN. Utilizando somente o termo eletrostático puro, raios de Pauling e um fator de escalonamento de 1,30.

Anion	$\Delta G_{solv}^*$ (calc)	$\Delta G_{solv}^*$ (exp)	erro
F <sup>-</sup>	-90,5	-90,0	-0,5
Cl <sup>-</sup>	-67,5	-67,9	+0,4
Br <sup>-</sup>	-62,6	-64,5	+1,9
I <sup>-</sup>	-57,5	-59,0	+1,5
I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-38,7	-38,4	-0,3
N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-63,2	-65,2	+2,0
CN <sup>-</sup>	-66,5	-66,6	+0,1
SCN <sup>-</sup>	-59,1	-63,5	+4,4
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-62,2	-61,0	-1,2
CLO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-55,4	-48,5	-6,9
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-68,6	-67,4	-1,2
Pic <sup>-</sup>	-47,5	-52,4	+4,9
erro médio sem sinal			2,1
erro médio com sinal			0,4
S.D.			2,9

Uma vez determinado que os raios de Pauling, juntamente com os fatores de escalonamento otimizados, fornecem os melhores resultados nos cálculos da energia de solvatação dos ânions, vamos então analisar e discutir alguns dos resultados obtidos, com esta combinação de parâmetros, nos cálculos da energia de solvatação, nesta primeira proposta de metodologia, onde a energia de solvatação dos ânions é dada por seu termo eletrostático.

A primeira constatação importante que podemos mencionar é que o problema do desvio que observamos na energia de solvatação do ânion F<sup>-</sup> foi resolvido com a adoção do conjunto de raios de Pauling, no caso, um raio de 1,35 Å para o átomo de flúor. Na solvatação deste íon em AN, a energia de solvatação calculada apresentou um erro de apenas -0,5 kcal/mol. Em DMF, o erro fica em 2,3 kcal/mol, quando comparamos o valor obtido nos cálculos com o respectivo dado experimental. Assim, verificamos que a otimização dos fatores de escalonamento dos raios, aplicado ao conjunto de raios atômicos de Pauling para os solutos, fornece resultados de excelente qualidade para os cálculos da energia de solvatação do ânion F<sup>-</sup> em ambos os solventes.

Podemos também observar que nos demais ânions haletos (Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> e I<sup>-</sup>) os des-

Tabela 9: Energia livre de Gibbs de solvatação (em kcal/mol) calculada e experimental para o conjunto de ânions em DMF. Utilizando somente o termo eletrostático puro, raios de Pauling e um fator de escalonamento de 1,27.

Anion	$\Delta G_{solv}^*$ (calc)	$\Delta G_{solv}^*$ (exp)	erro
F <sup>-</sup>	-92,5	-94,8	+2,3
Cl <sup>-</sup>	-69,0	-66,5	-2,5
Br <sup>-</sup>	-63,9	-63,4	-0,5
I <sup>-</sup>	-58,7	-58,1	-0,6
I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-39,9	-41,2	+1,3
N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-64,0	-65,4	+1,4
CN <sup>-</sup>	-67,9	-65,4	-2,5
SCN <sup>-</sup>	-60,0	-62,5	+2,5
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-56,5	-48,0	-8,5
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-70,4	-66,2	-4,2
Pic <sup>-</sup>	-49,1	-53,1	+4,0
erro médio sem sinal			2,8
erro médio com sinal			-0,7
S.D.			3,4

vios apresentados são pequenos em todos os casos, indicando a consistência do conjunto de raios de Pauling na descrição da solvatação para esta série de ânions.

Uma outra observação importante é que os ânions SCN<sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> e Pic<sup>-</sup>, são aqueles que apresentam os maiores desvios nos valores obtidos para as suas energias de solvatação, em comparação com os respectivos dados experimentais em AN. Verificamos um erro de 4,4 kcal/mol na energia de solvatação obtida para o ânion SCN<sup>-</sup>. Assim verifica-se a mesma tendência observada nos resultados obtidos com o conjunto de raios de Bondi, onde também foi observado um desvio para valores mais positivos no caso da energia de solvatação do ânion SCN<sup>-</sup>. Também observa-se um desvio positivo na energia de solvatação deste ânion em DMF, onde o erro é de 2,5 kcal/mol na energia de solvatação calculada em relação ao valor experimental. Em ambos os solventes, AN e DMF, os valores obtidos para as energias de solvatação do ânion ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> são os que mais se distanciam dos valores experimentais. Neste caso, a energia de solvatação obtida nos cálculos é bem mais negativa do que os valores experimentais. O desvio é de -6,9 kcal/mol em AN, e de -8,5 kcal/mol na energia de solvatação em DMF. Estes desvios nas energias de solvatação em AN e DMF obtidas para o ânion ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> merecem uma discussão mais extensa.

Mesmo com as conhecidas limitações das metodologias empregadas neste trabalho, os resultados obtidos aqui parecem indicar que talvez existam problemas nos dados experimentais adotados. Em primeiro lugar, se nós observarmos o intervalo de valores reportados, desde -45 kcal/mol<sup>87</sup> até -102.8 kcal/mol<sup>86</sup>, para a energia de

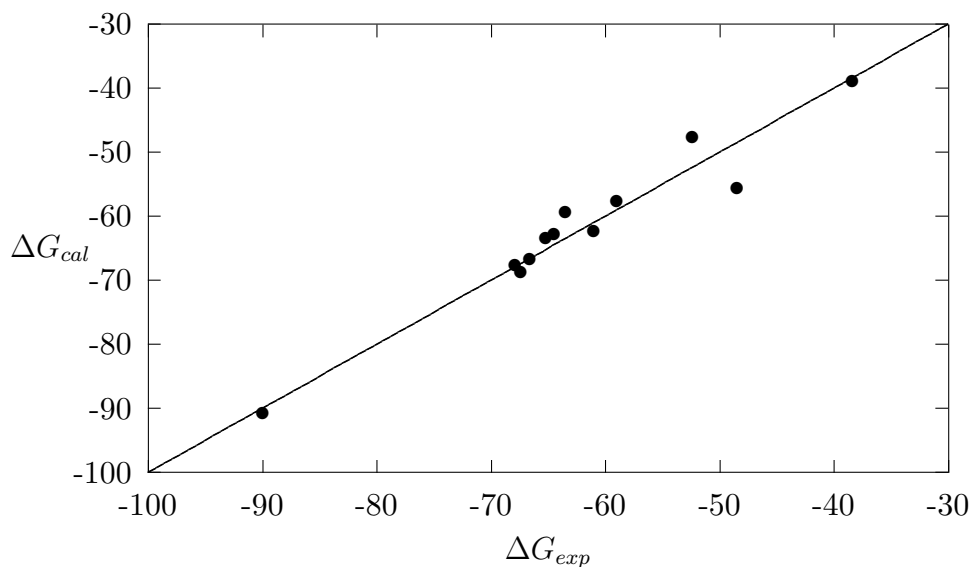


Figura 7: Comparação da energia livre de solvatação (em kcal/mol) calculada  $\Delta G_{cal}$ , e os respectivos dados experimentais  $\Delta G_{exp}$ , para os ânions em AN, utilizando raios atômicos de Pauling. A linha reta representa a correlação perfeita entre os dois conjuntos de dados.

solvatação do ânion  $\text{ClO}_4^-$  em água, temos razões para acreditar que o valor desta grandeza poderia também estar entre estes dois extremos como sugerem os resultados teóricos obtidos com os métodos computacionais do PCM e do SM5.42R.

Então, se o problema está nos valores experimentais, é interessante revisarmos rapidamente alguns dos problemas e dificuldades que aparecem na determinação experimental das propriedades termodinâmicas da solvatação de íons.

Primeiramente nós queremos declarar que não é o nosso objetivo aqui neste trabalho, descrever e discutir os procedimentos experimentais envolvidos na determinação das funções termodinâmicas da solvatação de íons. Os detalhes destes procedimentos podem ser encontrados nas ref. <sup>5,61,62,91,92</sup>. Nestas referências são descritos os princípios usados para medir e obter as funções termodinâmicas para os íons em soluções, os processos de extrapolação para diluição infinita, e as grandezas termodinâmicas referentes à transferência dos íons de uma fase para outra.

A determinação experimental da energia livre de Gibbs de transferência dos íons entre dois solventes pode também envolver alguns detalhes que não são levados em consideração na modelagem teórica do processo, mas que podem estar relacionados com os desvios observados nos resultados dos cálculos, especialmente no caso dos ânions  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{SCN}^-$  e picrato. De acordo com Marcus<sup>90</sup>, existem algumas complicações nos procedimentos de medição experimental das quantidades termodinâmicas envolvidas na transferência de íons entre solventes. Uma destas complicações é decorrente da possibilidade de formação de pares iônicos em solventes com constantes



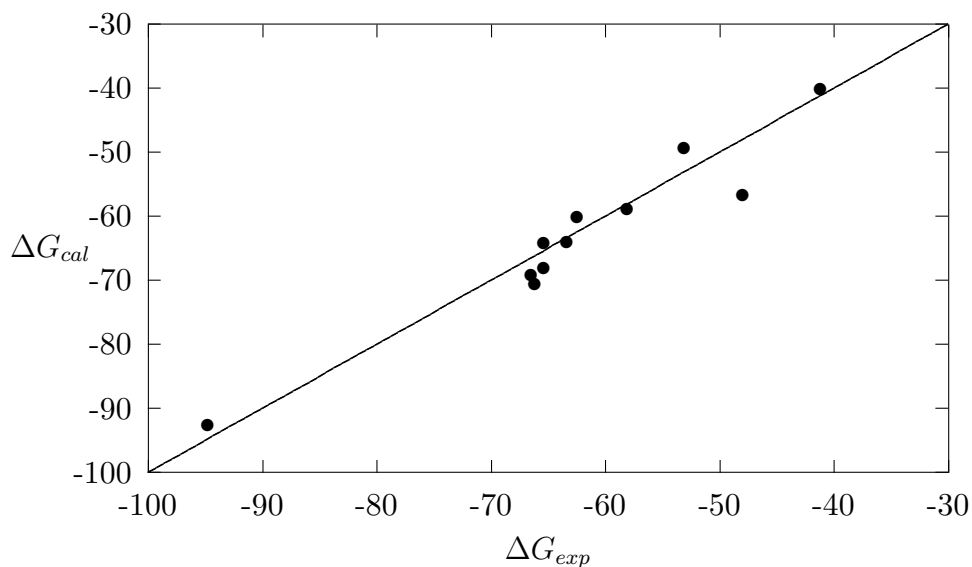


Figura 8: O mesmo que na Fig. 7, mas com os resultados para os ânions em DMF.

dielétricas baixas ou moderadas. Uma outra complicação é o da coextração do solvente usado como referência, no processo de transferência de alguns ânions de um solvente para outro<sup>90</sup>. Este último, é o problema mais grave para a determinação das funções termodinâmicas de transferência de íons, especialmente os ânions, nos processos de transferência da água para um solvente orgânico<sup>66,93</sup>.

Os estudos sobre a interação íon-solvente nas soluções resultantes da dissolução dos sais compostos de perclorato de sódio ou de lítio em acetonitrila indicam a formação de pares iônicos numa grande faixa de concentrações<sup>94</sup>. Assim, as fortes interações íon-íon podem tornar complicado o procedimento de separação das contribuições iônicas individuais para as funções termodinâmicas de transferência destes eletrólitos. Estudos semelhantes foram feitos com as soluções de perclorato de sódio e lítio em DMF, e também mostraram evidências da existência de pares iônicos de contato e pares iônicos compartilhados com moléculas de solvente<sup>95</sup>. Os estudos sobre a estrutura das soluções de  $\text{NaClO}_4$  em DMF também descrevem evidências experimentais que sugerem a formação de pares iônicos do tipo compartilhado por moléculas de solvente<sup>96</sup>. Estes complexos poderiam ser responsáveis por erros nas medições das energias de transferência ou outras propriedades termodinâmicas dos processos de solvatação para os íons individuais, pois estes experimentos mostram que é possível de que a separação completa dos íons pode não acontecer na realidade, e é esta separação uma das hipóteses básicas empregadas na determinação das grandezas termodinâmicas. Estas grandezas termodinâmicas, tais como a entalpia e a energia livre de Gibbs de solvatação, são separadas em suas contribuições individuais para cada um dos íons como estão referidas nas tabelas de dados experi-

mentais destas propriedades. As interações entre os íons, que resultam na formação destes complexos em solução, podem causar erros na determinação das grandezas termodinâmicas de solvatação ou transferência de fase, em relação aos respectivos valores experimentais reais para os íons livres. Estes erros podem ser na direção de valores mais positivos ou mais negativos dependendo da estrutura e da distribuição de carga dos complexos formados.

O problema da coextração de solvente nos processos de transferência de íons, especialmente no caso da transferência de ânions em água para solventes orgânicos foi também observado em estudos experimentais. Osakai e colaboradores<sup>97</sup> descobriram que alguns íons, como por exemplo o  $\text{SCN}^-$ , o  $\text{ClO}_4^-$  e o picrato, são transferidos da água para solventes orgânicos como íons hidratados. Um efeito adicional, a quebra de simetria da estrutura do ânion devido as moléculas de água coordenadas, pode alterar a distribuição de carga do ânion e, conseqüentemente afetar o valor da energia de solvatação do ânion em ambos os solventes no processo de transferência. Assim, existem problemas na determinação experimental das quantidades termodinâmicas para estes íons em solução decorrentes destes efeitos. O conceito teórico do processo de solvatação é baseado na hipótese de que um íon é transferido livre de sua camada de solvatação original. Portanto as observações citadas exigiriam uma nova metodologia para o tratamento da energia livre de Gibbs de transferência de íons, onde a hidratação deste íons seja levada em consideração quando ocorre a transferência para a fase orgânica<sup>97,98</sup>.

Obviamente, em nossa formulação do processo de solvatação de ânions através do modelo de contínuo, nós não levamos estes efeitos em consideração, mesmo porque consideramos que a energia calculada é devido à transferência do soluto livre no vácuo para dentro de um solvente puro. Esta é a mesma hipótese considerada na determinação experimental das funções termodinâmicas. E existe todo um esforço no sentido de aprimorar os procedimentos experimentais a fim de minimizar a influência dos efeitos relacionados com os desvios das hipóteses básicas envolvidas na determinação das funções termodinâmicas. Portanto de qualquer maneira estas quantidades são sempre referidas como sendo as contribuições individuais dos íons para as funções termodinâmicas de transferência sem levar em conta o transporte de solvente entre as duas fases imiscíveis<sup>90</sup>.

Com estas considerações, fica aparente que as diferenças entre os valores teóricos e experimentais das energias livres de solvatação dos ânions  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  e picrato são em parte relacionados à estas dificuldades experimentais. Os dados experimentais das energias livres de solvatação usados neste trabalho são baseados nos dados das energias de transferência e portanto são afetados pelas dificuldades experimentais relatadas, pelo menos para o caso dos ânions  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  e picrato, que sabe-se que são transferidos como íons hidratados. Assim, os estudos teóricos

realizados neste presente trabalho podem contribuir para resolver os problemas referentes à determinação correta das energias livres de transferência e das energias de solvatação dos ânions em solventes orgânicos.

Ainda no caso do erros observados nos resultados dos cálculos da energia de solvatação do ânion picrato, podemos justificar o erro positivo de 4,9 kcal/mol na energia de solvatação em AN como sendo resultado da falta de inclusão do termo de energia de dispersão de van der Waals, o mesmo valendo para o desvio de 4,0 kcal/mol na energia de solvatação em DMF. Dado as características da estrutura molecular do ânion picrato, dificilmente podemos desprezar a contribuição da energia dispersiva, ou no caso desta metodologia, incluir este termo na própria definição do fator, procedimento este que se mostrou eficiente no caso dos demais ânions de estruturas moleculares mais simples, compostas de um menor número de átomos, com uma menor superfície exposta ao solvente e uma menor interação dispersiva com o solvente.

É interessante notar que embora tenhamos, nesta primeira metodologia, a Metodologia I, um tratamento bastante simplificado da solvatação e do cálculo da energia livre deste processo, com uma descrição feita através do termo eletrostático da energia livre, conforme a equação (3.2), os resultados obtidos com estes procedimentos de parametrização do fator de escalonamento dos raios e cálculo da energia livre de solvatação são bastante satisfatórios. Comparando-se a performance dos conjuntos de raios empregados na Metodologia I, verificamos que a utilização dos raios atômicos de Pauling, e um fator de escalonamento otimizado em 1,30 para a solvatação de ânions em AN e 1,27 em DMF, é a combinação que fornece os melhores resultados nos cálculos da energia de solvatação dos ânions nestes solventes. Tomamos, por exemplo, o resultado obtido para a energia livre de solvatação do ânion  $\text{CN}^-$  em AN. Neste caso temos um desvio de apenas 0,1 kcal/mol, o que é desprezível frente a magnitude da energia de solvatação deste ânion em AN. Este erro pode ser considerado pequeno até mesmo em comparação com a energia livre de transferência deste ânion entre água e AN que é de 8,4 kcal/mol<sup>61</sup>. Outros exemplos importantes da eficiência desta metodologia são os resultados obtidos nos cálculos das energias de solvatação dos ânions  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ , que são exemplos de ânions importantes aparecendo em varios sistemas de interesse na química. Os resultados obtidos para a energia de solvatação em AN diferem em apenas 1,2 kcal/mol dos dados experimentais para estes dois íons. Isto representa algo em torno de 2% da energia total de solvatação, e também é muito menor do que as correspondentes energias de transferência destes íons entre água e AN, ou mesmo a incerteza nos dados experimentais da energia de solvatação destas espécies, conforme pode ser verificado na tabela 1 e na ref.<sup>63</sup>.

Também observamos que a aplicação desta metodologia fornece resultados com uma exatidão suficiente para modelar as características energéticas da solvatação para a maior parte dos ânions do conjunto estudado, desde os ânions inorgânicos pe-

quenos até o ânion  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ , o qual representa um protótipo de uma classe de ânions contendo grupos carboxila, derivados de ácidos orgânicos. No caso do ânion picrato, a utilização dos raios atômicos de Pauling, e a otimização dos fatores de escalonamento compatíveis com estes raios, possibilitou a produção de resultados bem mais próximos dos valores experimentais para a energia de solvatação deste íon. Ainda assim persistem desvios positivos que representam cerca de 10% da energia total de solvatação deste ânion nos solventes AN e DMF. Neste caso, como já dissemos, e como veremos na seção 4.2, na discussão dos resultados obtidos na aplicação Metodologia II, a energia total de solvatação deste ânion depende em grande parte das contribuições não-eletrostáticas, e portanto, a descrição empregada na Metodologia I, o qual considera somente a contribuição do termo eletrostático, torna-se ineficiente no caso de íons orgânicos maiores e estruturalmente mais complexos.

Os fatores de escalonamento para os raios atômicos obtidos em nossa parametrização do modelo PCM para o estudo das soluções de ânions em AN e DMF, 1,30 e 1,27 respectivamente, são semelhantes ao fator de escalonamento reportado no trabalho de parametrização reportado por Pliego e Riveros para o DMSO<sup>24</sup> ( $f = 1,35$ ). O presente trabalho mostra que valores semelhantes para os fatores de escalonamento podem ser esperados para toda essa classe de solventes polares apróticos. As pequenas diferenças apresentadas nestes fatores de escalonamento refletem as diferenças globais nos parâmetros físicos (constante dielétrica e raio das moléculas do solvente) usados para descrever os solventes no modelo de contínuo utilizado. Uma outra observação é a de que estes fatores de escalonamento para os solventes polares apróticos são maiores do que o fator obtido no estudo da solvatação de ânions em água<sup>23</sup> ( $f = 1,15$ ). Isto sugere qualitativamente que a primeira camada de solvatação dos ânions em água fica mais próxima do soluto do que no caso da solvatação em solventes polares apróticos. Portanto, estes simples procedimentos de parametrização são capazes de fornecer também uma informação qualitativa que confirma a observação experimental de que os ânions são mais fortemente solvatados pela água do que pelos solventes polares apróticos<sup>4</sup>.

### 4.1.3 Comparações com a Teoria de Born

Dentro do contexto da metodologia que estamos aplicando para o cálculo da energia livre de solvatação de ânions, através da utilização da energia puramente eletrostática, é interessante fazermos uma comparação com a Teoria de Born<sup>99</sup> da solvatação de íons, que também assume que a energia livre de Gibbs de solvatação dos íons é de natureza unicamente eletrostática.

Na teoria proposta por Born<sup>99</sup>, a variação da energia livre de Gibbs que acompanha o processo de transferência de um íon da fase gasosa para um solvente depende da carga do íon, do raio de íon e da constante dielétrica do solvente. Estas variáveis

estão relacionadas pela equação

$$\Delta G_{sol} = - \left( \frac{\epsilon - 1}{\epsilon} \right) \frac{N_A (Z_i e_0)^2}{2r_i}, \quad (4.1)$$

onde  $\epsilon$  é a constante dielétrica do solvente para o qual o íon está sendo transferido,  $N_A$  é o número de Avogadro,  $Z_i$  é a carga do íon,  $e_0$  é a carga elementar e  $r_i$  é o raio do íon, que é considerado de forma esférica<sup>99</sup>.

Tem sido afirmado, baseado na teoria de Born, que a energia livre de solvatação de íons pode ser representada por um termo eletrostático puro, se um raio de Born efetivo for escolhido para o íon<sup>99-101</sup>. A fim de verificarmos esta afirmação, nós realizamos o cálculo dos raios de Born efetivos que na aplicação da teoria de Born para o cálculo das energias livres de solvatação fazem com que os resultados se igualem aos valores experimentais das energias de solvatação. Nós calculamos estes raios efetivos para o caso da solvatação dos ânions em AN e DMF, e comparamos com os raios efetivos das cavidades no modelo PCM que resultam nestes mesmos valores para as energias de solvatação. Os resultados obtidos são mostrados nas tabelas 10 e 11 para as soluções em AN e DMF respectivamente.

Tabela 10: Raios atômicos de Pauling dos solutos (em Å) e a comparação entre o raio iônico efetivo de Born e o raio efetivo da cavidade molecular no PCM para alguns ânions em AN.

Anion	raio atômico	$r$ (Born)	$r$ (PCM)
F <sup>-</sup>	1,35	1,76	1,77
Cl <sup>-</sup>	1,81	2,31	2,34
Br <sup>-</sup>	1,95	2,43	2,45
I <sup>-</sup>	2,15	2,65	2,71
N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	—	2,41	—
Pic <sup>-</sup>	—	2,97	—

Nestes resultados, nós podemos notar que o raio de Born efetivo e o raio da cavidade usado para reproduzir os mesmos valores no PCM são praticamente iguais. Mas esta relação é simples de estabelecer somente para o caso dos ânions esféricos representados pelos haletos. Para os íons não-esféricos tais como o N<sub>3</sub><sup>-</sup> ou o picrato, seria muito difícil definirmos de maneira consistente um raio de Born efetivo devido as suas geometrias moleculares não-esféricas. Por exemplo, para o ânion N<sub>3</sub><sup>-</sup>, o raio de Born efetivo em AN é igual a 2,41 Å, e para o ânion picrato, esse raio é de 2,97 Å. Valores similares são encontrados para o raio de born efetivo destes íons também em DMF, como se pode verificar na tabela 11. O que estes resultados nos mostram é que tal definição de raio efetivo é destituída de significado físico para o caso destes íons não-esféricos pois os raios efetivos obtidos são muito menores do que os raios

Tabela 11: Raios atômicos de Pauling dos solutos (em Å) e a comparação entre o raio iônico efetivo de Born e o raio efetivo da cavidade molecular no PCM para alguns ânions em DMF.

Anion	raio atômico	$r$ (Born)	$r$ (PCM)
F <sup>-</sup>	1,35	1,67	1,67
Cl <sup>-</sup>	1,81	2,36	2,40
Br <sup>-</sup>	1,95	2,47	2,50
I <sup>-</sup>	2,15	2,69	2,76
N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	—	2,40	—
Pic <sup>-</sup>	—	2,94	—

definidos para estas moléculas através de suas posições atômicas. Isto faz destes solutos contra-exemplos para a aplicabilidade do modelo de Born. Nestes casos o modelo PCM é mais eficiente e realístico do ponto de vista físico pois com ele é possível tratarmos solutos de geometrias moleculares arbitrárias. O modelo PCM também possibilita obter informações acerca do efeito do solvente sobre o soluto além das propriedades termodinâmicas da solvatação como as alterações da função de onda do soluto e todas as propriedades que podem ser obtidas através dela.

## 4.2 METODOLOGIA II

Nesta seção, vamos reportar os resultados obtidos no estudo da solvatação de ânions em AN e DMF, com a aplicação dos procedimentos que designamos de Metodologia II. Nesta segunda proposta de metodologia, realizamos a parametrização completa do modelo PCM para a aplicação neste tipo de sistema. Por parametrização completa, queremos dizer que nesta metodologia calculamos não somente a contribuição do termo eletrostático para a energia de solvatação dos ânions, mas também o termo referente ao trabalho de construção da cavidade do soluto, a energia de cavitação, e a contribuição das forças repulsivas e dispersivas, a contribuição da energia livre de van der Waals.

Nesta segunda metodologia, o fator de escalonamento dos raios  $f$  da equação (3.4) é determinado com auxílio das simulações de dinâmica molecular, e os objetos de parametrização são os coeficientes de van der Waals  $\xi_i$ , ou parâmetros de dureza atômica de van der Waals, que estabelecem uma relação linear entre a superfície dos átomos dos solutos com a contribuição da energia de van der Waals para a energia total de solvatação de cada um dos ânions conforme a equação (3.6).

Para obtermos uma estimativa do tamanho da cavidade do soluto no caso das soluções de ânions em AN e DMF, e a relação do raio da cavidade com os raios atômicos dos respectivos solutos, nós realizamos simulações de dinâmica molecular das

soluções diluídas dos ânions nestes solventes. Nas seções 4.2.1, 4.2.3 e 4.2.4, nós relatamos os resultados destas simulações e da parametrização completa do modelo aplicado no estudo da solvatação dos ânions em AN e DMF.

#### 4.2.1 As Simulações de Dinâmica Molecular

Agora vamos relatar e discutir os resultados obtidos nas simulações de dinâmica molecular e de uma segunda proposta de parametrização do PCM baseada nestes resultados. Primeiramente queremos dizer que a estrutura interna das soluções líquidas obtidas nas simulações de dinâmica molecular pode variar dependendo dos parâmetros utilizados para descrever o soluto e o solvente nestas simulações. Ou seja, os resultados aqui relatados são dependentes do modelo de simulação adotado, e principalmente dos parâmetros de potencial utilizados para descrever as moléculas. Portanto os resultados obtidos na parametrização do modelo de contínuo PCM, são também dependentes dos parâmetros e procedimentos computacionais usados nas simulações de dinâmica molecular das soluções de ânions em AN e DMF realizadas no presente trabalho.

Nas simulações de dinâmica molecular dos ânions haletos em AN, nós calculamos as funções de distribuição radial (*radial distribution functions*, RDFs) para os pares X–S, com X sendo o ânion ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  e  $I^-$ ) e S um dos sítios de interação do solvente, no caso o grupo metila na forma de átomo unificado. As funções de distribuição radial X– $CH_3$  nas soluções dos ânions em AN são mostradas nas figuras 9, 10, 11 e 12.

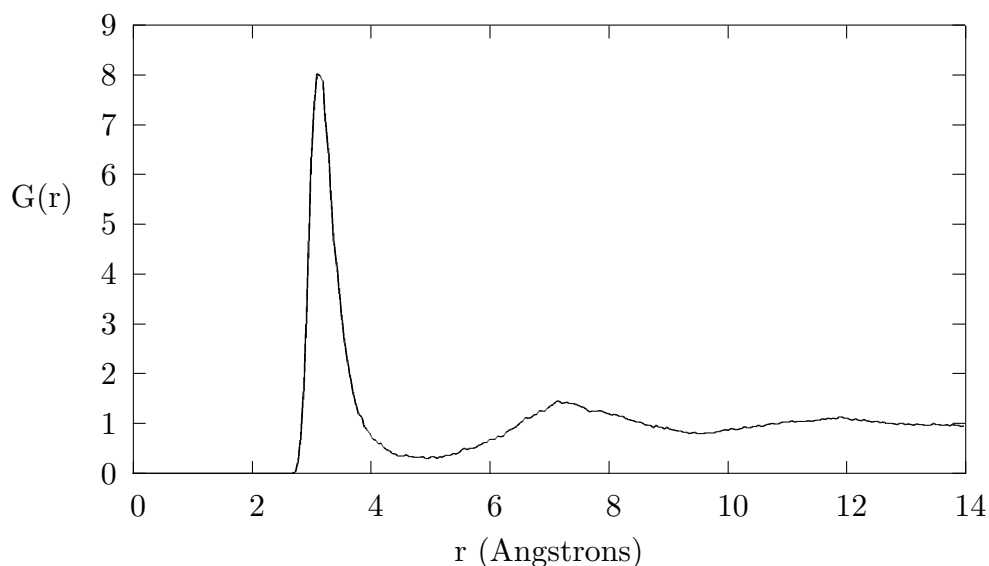


Figura 9: Função de distribuição radial para  $F^- - CH_3$  na solução líquida do ânion  $F^-$  em AN.

Para todos os quatro ânions estudados em AN, as funções de distribuição radial mostram um primeiro pico estreito e de grande amplitude, um segundo pico menor e

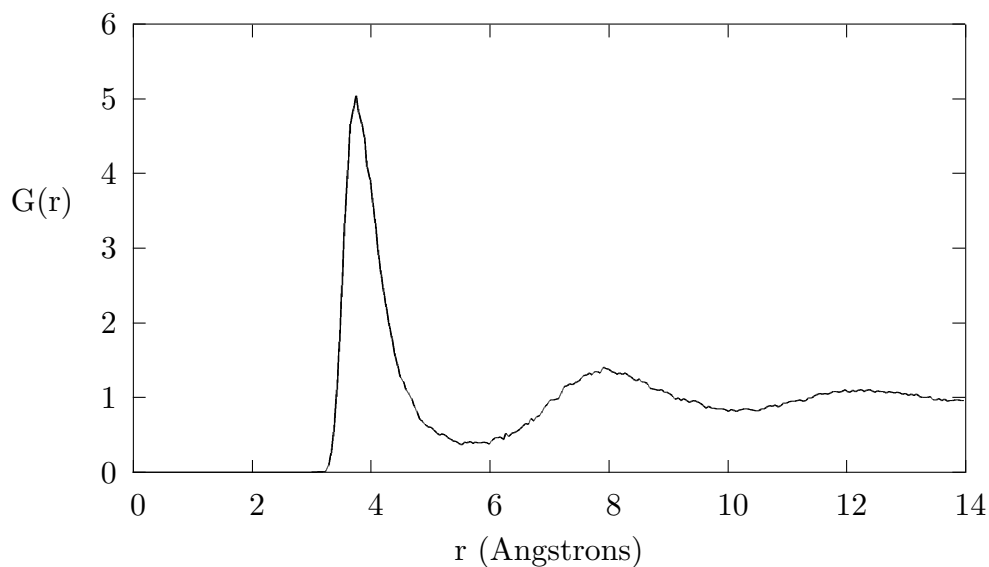


Figura 10: Função de distribuição radial para  $\text{Cl}^- - \text{CH}_3$  na solução líquida do ânion  $\text{Cl}^-$  em AN.

mais largo, seguido por picos menores mais difusos. A partir das funções de distribuição radial  $\text{X}-\text{CH}_3$ , nós determinamos a distância média do ânion ao grupo  $\text{CH}_3$  do solvente na primeira camada de solvatação, tomando-se a distância radial correspondente ao primeiro ponto de máximo no primeiro pico nas funções de distribuição radial  $\text{X}-\text{CH}_3$ . Dentro do formalismo da superfície de carga aparente do PCM, os ânions induzem cargas positivas sobre a superfície da cavidade do soluto. Sabendo disso, o que temos que fazer é determinar a posição em torno do soluto, dos grupos ou átomos do solvente que possuem carga positiva, pois estes estarão orientados em direção aos solutos iônicos de carga negativa. Sabe-se que nas soluções de ânions em AN, o grupo metila da AN fica orientada preferencialmente na direção dos ânions<sup>102</sup>. A mesma observação também é válida para a orientação das moléculas de solvente em torno dos ânions nas soluções tendo DMF como solvente. No caso das soluções dos ânions em DMF, o grupo metila na posição oposta ao oxigênio do grupo carbonila é que fica orientado preferencialmente na direção do ânion por causa dos efeitos repulsivos entre o ânion e o oxigênio que é um portador de carga negativa no modelo utilizado para descrever as moléculas de DMF nas simulações feitas neste trabalho.

No caso das soluções iônicas em AN, nós também calculamos a posição média dos hidrogênios dos grupos metila na direção dos ânions. Para isto, tomamos as posições dos pontos de máximo absoluto nas funções de distribuição radial  $\text{X}-\text{CH}_3$  para cada um dos ânions, e desta posição subtraímos a distância de equilíbrio da ligação  $\text{C}-\text{H}$  no grupo metila da molécula de acetonitrila. Com este procedimento, nós calculamos a provável distância entre os ânions e os átomos de hidrogênio das moléculas de acetonitrila na primeira camada de solvatação.



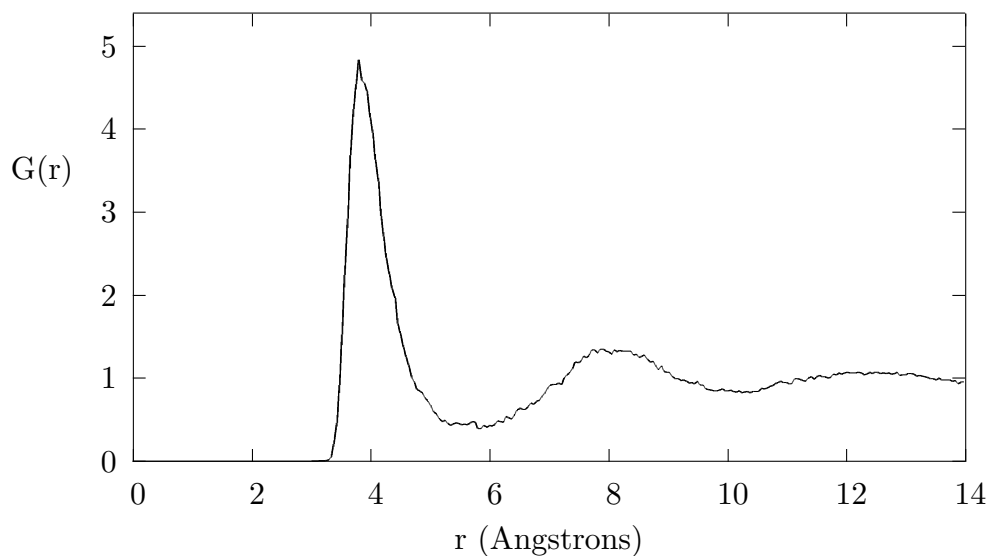


Figura 11: Função de distribuição radial para  $\text{Br}^- - \text{CH}_3$  na solução líquida do ânion  $\text{Br}^-$  em AN.

Na solução do ânion  $\text{F}^-$  em acetonitrila, nós observamos o ponto de máximo do primeiro pico na RDF em 3,103 Å. Então, se subtraímos desta distância, 1,107 Å, que é a distância de equilíbrio da ligação C–H na molécula de acetonitrila<sup>103</sup>, nós estabelecemos a distância média entre o ânion e um átomo de hidrogênio numa molécula de solvente, que neste caso é de 1,996 Å. Fazendo o mesmo procedimento para o caso do ânion  $\text{Cl}^-$ , nós observamos a distância correspondente ao ponto de máximo do primeiro pico como sendo 3,757 Å. Assim, subtraíndo-se a distância da ligação C–H nós obtemos 2,650 Å para a distância média entre o ânion  $\text{Cl}^-$  e um átomo de hidrogênio do solvente. Na função de distribuição radial  $\text{Br}^- - \text{CH}_3$ , a posição do primeiro ponto de máximo é 3,803 Å e portanto a distância média à um átomo de hidrogênio da metila fica em 2,696 Å. Na solução do ânion  $\text{I}^-$  em AN, o primeiro ponto de máximo na RDF é localizado em 4,177 Å, e portanto, ao subtraímos a distância correspondente à ligação C–H, obtemos a distância média de 3,070 Å entre o ânion e um átomo de hidrogênio da acetonitrila. Assim nós calculamos a posição média de um átomo de hidrogênio do solvente na direção dos solutos através das informações fornecidas pelas simulações de dinâmica molecular das soluções de cada um dos quatro ânions haletos em AN. Então torna-se possível de estabelecermos uma conexão entre a distância média entre as moléculas do solvente e um ânion esférico como estes que simulamos. Nós escolhemos simular as soluções dos ânions haletos esféricos porque é mais simples de se fazer a conexão entre a distâncias obtidas através das funções de distribuição radial e a definição da localização apropriada para a superfície da cavidade do soluto no formalismo do PCM que estamos utilizando. É possível, pela escolha de um fator de escalonamento dos raios atômicos dos solutos  $f$ , fazermos

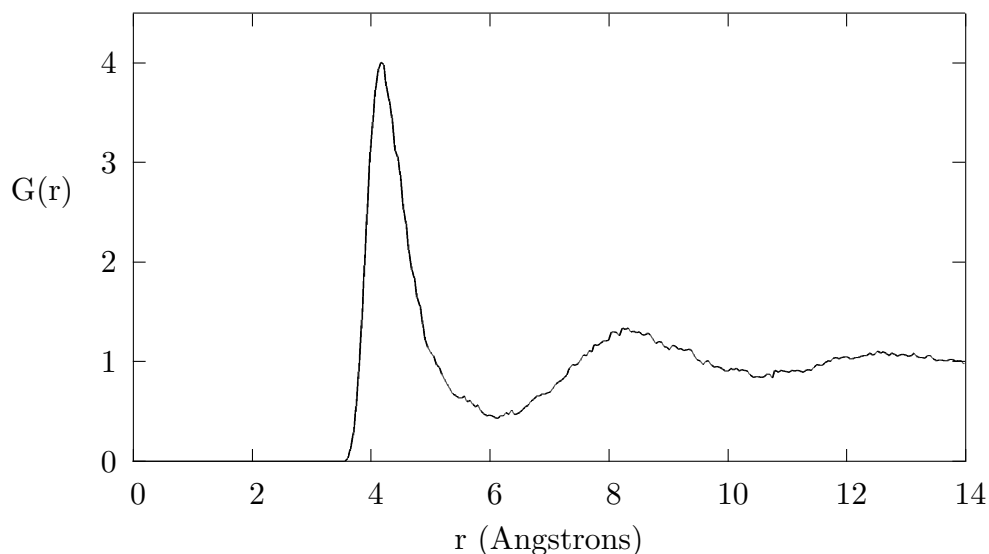


Figura 12: Função de distribuição radial para  $I^- - CH_3$  na solução líquida do ânion  $I^-$  em AN.

uma conexão direta entre esses raios e a distância média entre os solutos esféricos e os sítios das moléculas do solvente nas soluções dos ânions que foram simuladas. Estas distâncias, definidas através da análise das funções de distribuição radial como foi relatado acima, correspondem às posições adequadas das superfícies que definem as fronteiras das cavidades dos respectivos solutos no formalismo do PCM.

Para estabelecermos o fator de escalonamento  $f$ , empregado na construção das cavidades para os solutos no modelo de contínuo, conforme a equação (3.4), nós então dividimos as distâncias médias ânion-hidrogênio que foram calculadas acima, pelos raios atômicos dos respectivos haletos. Tomando-se o raio atômico do flúor, igual a 1,35 Å, conforme a compilação de Pauling<sup>34</sup> que estamos adotando como padrão, nós calculamos um fator de escalonamento de 1,48, pois a distância  $F^- - H$  que obtivemos é aproximadamente 1,48 vezes 1,35 Å que é o valor que utilizamos para o raio do flúor.

Nós realizamos os mesmos cálculos para o caso dos outros três ânions, utilizando para estes os mesmos raios atômicos da compilação de Pauling<sup>34</sup> que utilizamos na primeira parte deste trabalho onde propomos a parametrização do fator de escalonamento baseada na contribuição eletrostática para a energia de solvatação. No caso dos ânions  $Cl^-$ ,  $Br^-$  e  $I^-$ , obtivemos respectivamente os fatores 1,46, 1,38 e 1,43. Então podemos estabelecer que o fator de escalonamento médio para estes solutos em AN é igual a 1,44. Assim, nós estabelecemos uma relação entre os raios atômicos dos solutos e a distância média entre os ânions e os átomos do solvente que estão mais próximos na primeira camada de solvatação em torno destes ânions. Com isto queremos dizer que é possível encontrar uma constante de proporcionalidade ( $f$ ), en-

tre os raios atômicos dos solutos esféricos e a posição média do solvente em torno destes solutos obtida através da análise das funções de distribuição radial. Uma vez que o fator de proporcionalidade é estabelecido, nós podemos calcular os raios efetivos dos átomos dos solutos no processo de criação das cavidades para os solutos no modelo de contínuo PCM que estamos utilizando. As esferas usadas para gerar a cavidade do soluto no PCM são construídas tomando-se os raios dos átomos do soluto e escalonando as suas dimensões através do fator  $f$  escolhido até atingirem o tamanho adequado, conforme a equação (3.4). Como este fator está estabelecido para o caso da solvatação de quatro ânions em AN, nós generalizamos e aplicamos o modelo PCM com este fator para todos os outros solutos disponíveis no conjunto de parametrização. Na adoção de tal procedimento, nós consideramos, por aproximação, que as moléculas do solvente se comportam estruturalmente da mesma forma frente à todos os ânions do conjunto. Acreditamos que é razoável pensarmos assim, pois por se tratarem todos de solutos carregados negativamente, eles devem induzir a mesma orientação das moléculas do solvente na primeira camada de solvatação, ou seja, com os átomos de hidrogênio do solvente voltados na direção do soluto. E no caso do modelo de contínuo PCM, todos eles tendem a induzir cargas positivas na superfície da cavidade, simulando o comportamento estrutural na primeira camada de solvatação ao redor dos solutos que deve ser aproximadamente uniforme para a maior parte dos ânions do conjunto, pelo fato de todos portarem uma carga negativa inteira e com isso induzem a mesma orientação das moléculas do solvente nas suas imediações. Além disso, observa-se uma proporção aproximadamente constante entre a distância soluto-solvente e os raios atômicos dos solutos estudados, conforme vemos pelos resultados que estão reunidos na tabela 12. Esta proporção é verificada para os ânions haletos e é claro que seria mais complicado estabelecermos tal relação para o caso de ânions poliatômicos não-esféricos também presentes no conjunto sob estudo. Mas de qualquer forma parece razoável aceitarmos estas hipóteses dados os resultados observados nas simulações de dinâmica molecular. Também não é o nosso objetivo principal neste trabalho, estudarmos detalhadamente a estrutura destas soluções líquidas de ânions em AN e DMF. Mas queremos utilizar as simulações de dinâmica molecular destas soluções como uma ferramenta auxiliar para racionalizar a escolha do fator de escalonamento dos raios atômicos  $f$ , nos procedimentos de parametrização completa do modelo de contínuo PCM para o estudo da solvatação e seus efeitos nestes sistemas.

No caso da solvatação dos ânions em DMF, podemos observar um primeiro pico nas funções de distribuição radial dos pares  $X^- - CH_3$ , onde  $X^-$  é o ânion haleto e  $CH_3$  é o grupo metila na posição oposta ao oxigênio do grupo carbonila na molécula da *N,N*-dimetilformamida. Os átomos que formam os grupos metila da molécula de *N,N*-dimetilformamida também são representadas por modelo de átomo unificado. As

Tabela 12: Resultados das simulações de dinâmica molecular das soluções dos ânions em AN. A tabela mostra a distância radial onde aparece o ponto de máximo da função de distribuição radial, a distância ânion-hidrogênio calculada e o respectivo fator de escalonamento calculado com os dados obtidos em AN.

Par	$r_{max} / \text{Å}$	$d_{X^- - H} / \text{Å}$	fator
$F^- - CH_3$	3,103	1,996	1,48
$Cl^- - CH_3$	3,757	2,650	1,46
$Br^- - CH_3$	3,803	2,696	1,38
$I^- - CH_3$	4,177	3,070	1,43
fator médio			1,44

funções de distribuição radial para as soluções tendo DMF como solvente podem ser vistas nas figuras 13, 14, 15 e 16 abaixo.

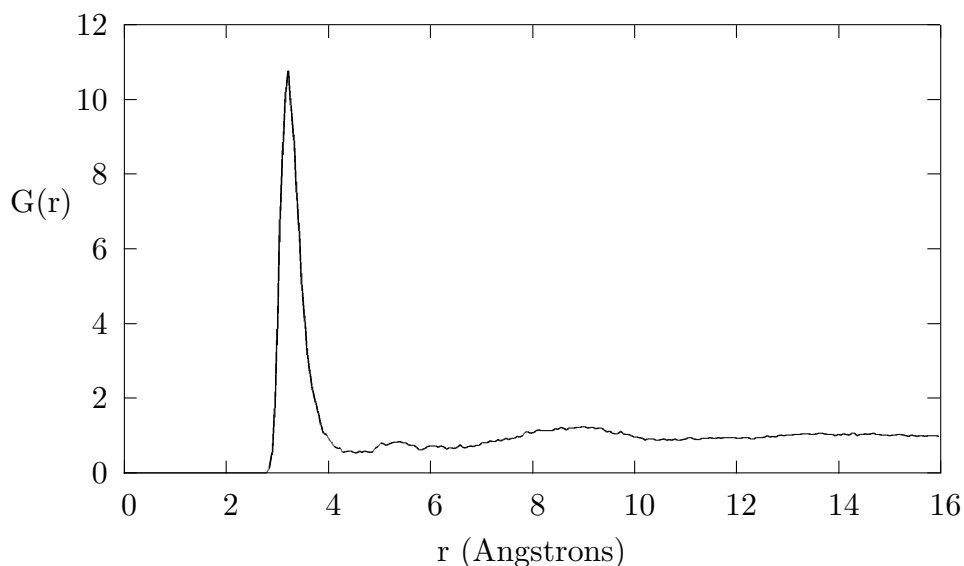


Figura 13: Função de distribuição radial para  $F^- - CH_3$  na solução líquida do ânion  $F^-$  em DMF.

A função de distribuição radial para o par  $F^- - CH_3$ , na solução do ânion  $F^-$  em DMF, mostra o primeiro ponto de máximo localizado em 3,227 Å, conforme se observa na figura 13. Sabe-se que a distância da ligação C–H nos grupos metila da molécula da *N,N*-dimetilformamida é de 1,095 Å<sup>104</sup>. Então, realizando-se o mesmo procedimento que foi adotado no caso do estudo das soluções de ânions em AN, nós calculamos a distância entre os átomos de hidrogênio e o ânion nas soluções tendo DMF como solvente. Para o ânion  $F^-$ , esta distância média fica então estimada em 2,132 Å. Este valor indica uma razão de 1,58 entre a distância ânion-hidrogênio e o raio atômico do flúor, que é de 1,35 Å conforme a compilação de Pauling<sup>34</sup>.

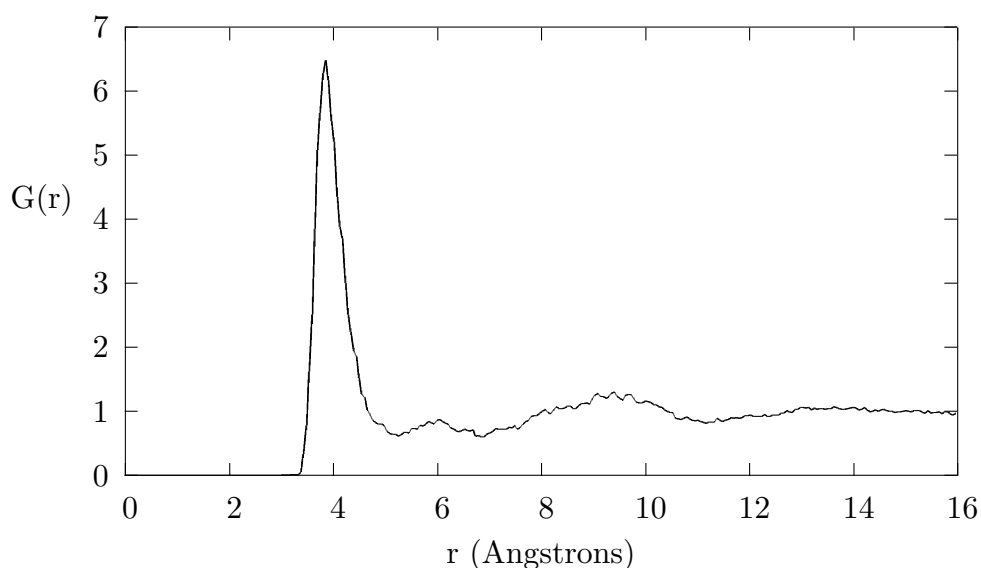


Figura 14: Função de distribuição radial para  $\text{Cl}^- - \text{CH}_3$  na solução líquida do ânion  $\text{Cl}^-$  em DMF.

No sistema  $\text{Cl}^-/\text{DMF}$ , o ponto de máximo do primeiro pico da função de distribuição radial  $\text{Cl}^- - \text{CH}_3$  aparece em 3,867 Å, como pode ser visto na figura 14. Para a solução do íon  $\text{Br}^-$  em DMF, o primeiro ponto de máximo é localizado em 3,973 Å como pode ser verificado na figura 15. E no sistema  $\text{I}^-/\text{DMF}$ , com a função de distribuição radial mostrada na figura 16, o primeiro ponto de máximo aparece em 4,293 Å. Com estes dados, nós calculamos a distância média entre o soluto e os hidrogênios do grupo metila para cada um dos ânions. Assim, a distância média entre o ânion  $\text{Cl}^-$  e um átomo de hidrogenio no grupo metila do solvente DMF é de 2,772 Å. No caso do ânion  $\text{Br}^-$  essa distância é de 2,878 Å. Para a solução de  $\text{Cl}^-$  em DMF esta distância representa 1,53 vezes o raio do átomo de cloro, ou seja, fornece uma razão igual a 1,53 entre a distância média ao átomo de hidrogênio do solvente e o raio atômico do soluto. No caso do sistema  $\text{Br}^-/\text{DMF}$ , a razão entre a distância do ânion ao átomo de hidrogênio e o raio do átomo de bromo é de 1,47. Na solução do íon  $\text{I}^-$  em DMF, a distância média do centro do ânion à um átomo de hidrogênio do solvente é estimada em 3,198 Å. Se dividirmos este valor pelo raio atômico do iodo, resulta numa razão de 1,49, ou seja, a distância assim obtida é 1,49 vezes maior do que o raio de Pauling para o átomo de iodo, o mesmo valendo no caso dos demais íons e suas respectivas distâncias obtidas. Estes dados obtidos através das simulações de dinâmica molecular e das considerações geométricas feitas estão reunidas na tabela 13 abaixo.

Em nossa metodologia estas razões entre as distâncias médias ânion-hidrogênio calculadas para cada um dos solutos correspondem aos fatores de escalonamento dos raios atômicos dos respectivos solutos dentro do modelo de contínuo. Assim, a média dos quatro valores obtidos para os fatores de escalonamento para os ânions em DMF

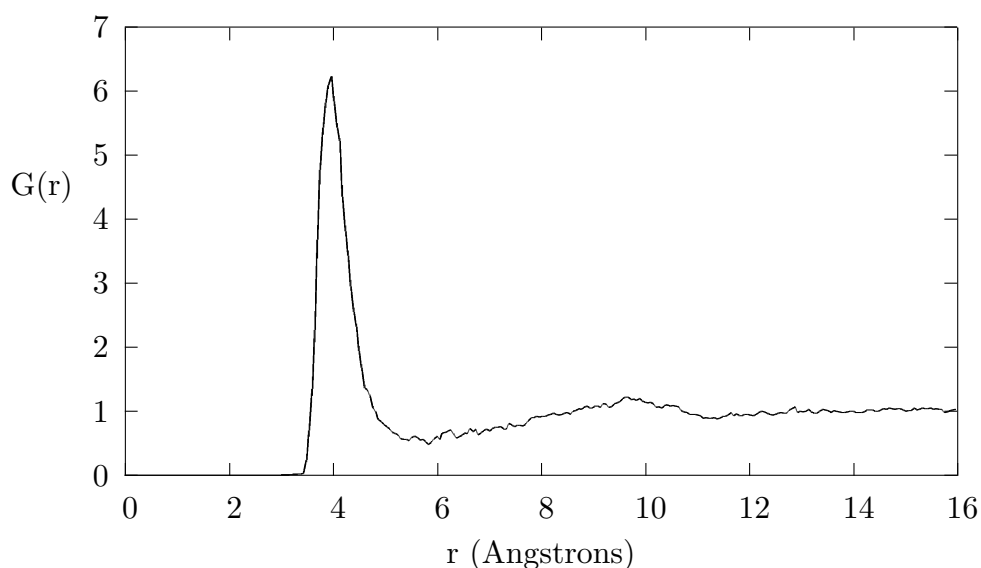


Figura 15: Função de distribuição radial para  $\text{Br}^- - \text{CH}_3$  na solução líquida do ânion  $\text{Br}^-$  em DMF.

Tabela 13: Resultados das simulações de dinâmica molecular das soluções dos ânions em DMF. A tabela mostra a distância radial onde aparece o ponto de máximo da função de distribuição radial, a distância ânion-hidrogênio calculada e o respectivo fator de escalonamento calculado com os dados obtidos em DMF.

Par	$r_{max} / \text{Å}$	$d_{X^- - H} / \text{Å}$	fator
$\text{F}^- - \text{CH}_3$	3,227	2,132	1,58
$\text{Cl}^- - \text{CH}_3$	3,867	2,772	1,53
$\text{Br}^- - \text{CH}_3$	3,973	2,878	1,47
$\text{I}^- - \text{CH}_3$	4,293	3,198	1,49
fator médio			1,52

é 1,52. Este número significa que nas soluções destes ânions em DMF, a distância média de um átomo de hidrogênio do grupo metila do solvente na primeira camada de solvatação, é de aproximadamente 1,52 vezes o raio atômico do soluto. No modelo de contínuo isto corresponde à escolha de um fator  $f = 1,52$  para o escalonamento dos raios atômicos no procedimento de criação da cavidade molecular do soluto no meio dielétrico contínuo que representa o solvente no modelo PCM que estamos adotando.

#### 4.2.2 As Simulações de Supermoléculas

Conforme os procedimentos computacionais relatados na seção 3.4.2, nós realizamos também as simulações de supermolécula dos sistemas contendo cada um dos três ânions haleto ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{Br}^-$ ) solvatados em AN e DMF. Nós estudamos a geometria molecular dos complexos formados por um ânion e seis moléculas do solvente AN,

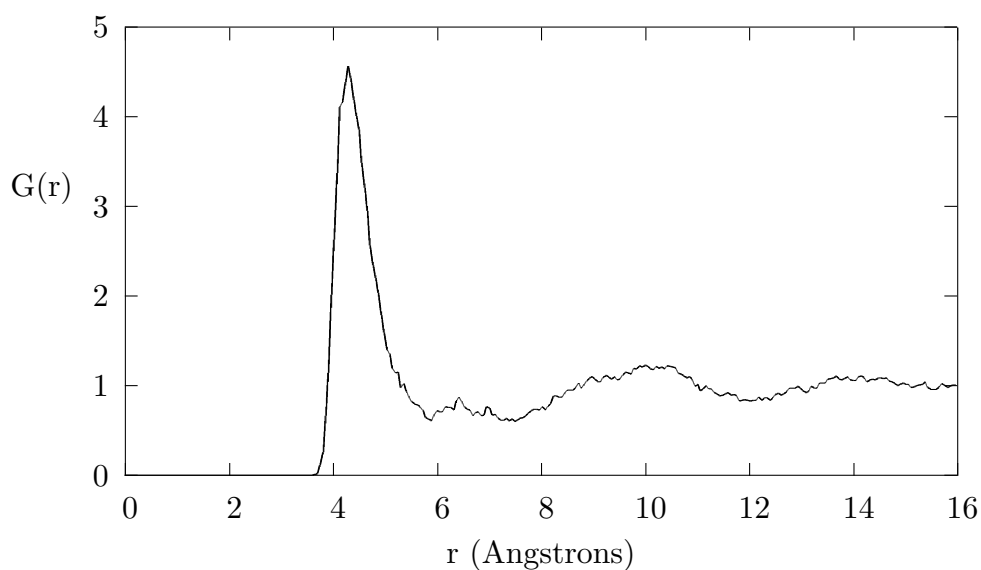


Figura 16: Função de distribuição radial para  $I^- - CH_3$  na solução líquida do ânion  $I^-$  em DMF.

e no sistema contendo DMF, cada ânion foi envolto por três moléculas desse solvente. Na tentativa de estudarmos mais detalhadamente a geometria da primeira camada de solvatação dos ânions  $F^-$ ,  $Cl^-$  e  $Br^-$ , nos solventes AN e DMF, nós realizamos as otimizações geométricas em fase gasosa dos íons complexos formados com os ânions e as moléculas dos respectivos solventes.

Os resultados da otimização geométrica podem ser visualizados nas figuras 17, 18 e 19 que mostram as estruturas moleculares dos complexos formados em AN. As figuras 20, 21 e 22, mostram as estruturas dos complexos formados em DMF.

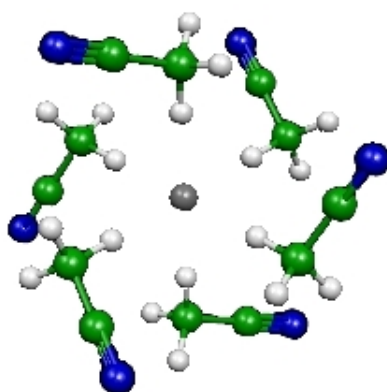


Figura 17: Estrutura do complexo  $[F(CH_3CN)_6]^-$ .

Nos complexos formados entre os ânions e as moléculas do solvente AN ( $CH_3CN$ ),

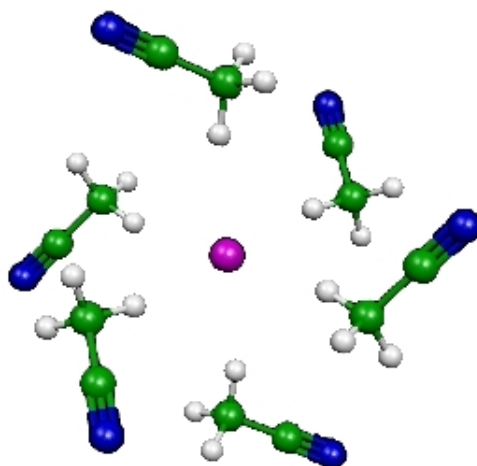


Figura 18: Estrutura do complexo  $[\text{Cl}(\text{CH}_3\text{CN})_6]^-$ .

podemos observar em primeiro lugar a disposição aproximadamente linear dos átomos  $\text{X}-\text{H}-\text{C}$ , onde ( $\text{X}=\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{Br}^-$ ). As distâncias  $d(\text{X}-\text{H})$  e os ângulos  $\alpha(\text{X}-\text{H}-\text{C})$  formados nestas moléculas podem ser verificados na tabela 14.

No complexo  $[\text{F}(\text{CH}_3\text{CN})_6]^-$ , nós observamos uma distância média  $\text{F}-\text{H}$  de 2,042 Å e o ângulo formado entre os átomos  $\text{F}-\text{H}-\text{C}$  é de  $179,72^\circ$ , ou seja, um ângulo bem próximo de  $180^\circ$ , o que demonstra o alinhamento destes três átomos na configuração molecular que simula a primeira camada de solvatação do ânion  $\text{F}^-$  em AN. Se dividirmos a distância média  $\text{F}-\text{H}$  obtida para este complexo por 1,35 Å que é o raio do átomo de flúor, nós obtemos o valor 1,51 que é a relação entre a distância  $\text{F}-\text{H}$  e o raio do soluto. Portanto, o fator de proporcionalidade entre o raio do soluto e a distância do centro do soluto até os átomos de hidrogênio do solvente na primeira camada de solvatação é igual a 1,51 conforme estas simulações de supermoléculas.

No complexo  $[\text{Cl}(\text{CH}_3\text{CN})_6]^-$ , nós obtemos uma distância uniforme entre os seis átomos de hidrogênio ligados ao átomo de cloro central e este átomo. A distância média dos seis átomos de hidrogênio e o átomo de cloro central é igual a 2,700 Å. Neste complexo, o ângulo médio  $\text{Cl}-\text{H}-\text{C}$  é de  $168,30^\circ$  e portanto é um pouco menor do que no caso do complexo contendo o átomo de flúor no centro. Tomando-se o raio atômico do átomo de cloro como sendo 1,81 Å, nós temos que a distância dos prótons neste complexo é 1,49 vezes maior do que a medida do raio do átomo central. Em nossa modelagem, isso representa que na solvatação do íon  $\text{Cl}^-$  em AN os prótons do solvente na primeira camada de solvatação, que estão mais próximos do soluto, estão a uma distância média que é 1,49 vezes maior do que o raio deste soluto.

Já no complexo formado com o ânion  $\text{Br}^-$  e as seis moléculas de AN, nós podemos observar uma distância média  $\text{Br}-\text{H}$  de 2,759 Å e um ângulo médio  $\text{Br}-\text{H}-\text{C}$  igual a



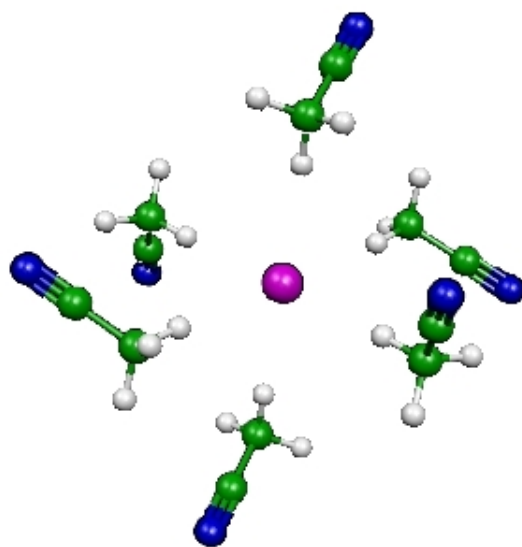


Figura 19: Estrutura do complexo  $[\text{Br}(\text{CH}_3\text{CN})_6]^-$ .

$176,81^\circ$ . Neste complexo, podemos verificar mais uma vez que o ângulo da ligação de hidrogênio formada entre os átomos de hidrogênio das moléculas de AN e o ânion haleto é bem próximo de  $180^\circ$ . O raio adotado para o átomo de bromo é  $1,95 \text{ \AA}$ , e assim, neste complexo, os prótons envolvidos na ligação de hidrogênio entre as moléculas de AN e o ânion  $\text{Br}^-$  estão localizados numa distância média que é 1,41 vezes o raio do átomo de bromo que forma este soluto esférico.

Se nós considerarmos os resultados obtidos para as distâncias e ângulos das ligações de hidrogênio nos complexos formados entre as moléculas  $\text{CH}_3\text{CN}$  e os ânions, nós podemos concluir que os prótons do solvente AN na primeira camada de solvatação destes ânions estudados ficam localizados numa distância que em média é 1,47 vezes maior do que os raios destes solutos. Portanto, baseado nestas simulações de supermoléculas, nós podemos estabelecer que os centros de carga positiva do solvente na primeira camada de solvatação, estão localizadas nesta distância, o que é representado no modelo de contínuo por um parâmetro do modelo, o fator de escalonamento dos raios atômicos do soluto conforme a equação (3.4), onde neste caso temos  $f = 1,47$ . Comparando-se este fator de escalonamento médio com aquele obtido através das considerações feitas acerca dos resultados das simulações de dinâmica molecular, nós podemos notar que eles diferem por apenas 0,03 unidades, o que representa que este fator de escalonamento é 2,1% maior do que o fator obtido com as simulações de dinâmica molecular. Neste caso, temos a questão das diferenças nas geometrias moleculares do solvente consideradas no cálculo do fator em solução e a geometria molecular do complexo em fase gasosa obtida por cálculo *ab initio*. Com

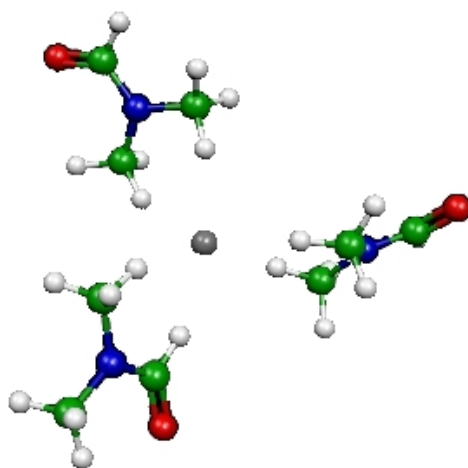


Figura 20: Estrutura do complexo  $[F(DMF)_3]^-$ .

todas as aproximações envolvidas, ainda assim nós obtemos uma boa concordância entre os resultados extraídos das simulações de dinâmica molecular e os resultados das simulações de supermolécula. O aspecto mais importante que devemos destacar é o fato de que as geometrias dos complexos formados com os haletos e as moléculas de AN fornecem o embasamento teórico para as considerações e aproximações feitas em relação ao posicionamento dos átomos na ligação de hidrogênio  $X-H-C$  utilizadas no cálculo da distância  $X-H$  a partir das informações fornecidas pelas funções de distribuição radial  $X-CH_3$ . Nós queremos dizer que os resultados das simulações de supermolécula mostram que é possível considerarmos que os átomos  $X-H-C$  envolvidos na ligação de hidrogênio podem ser considerados como estando alinhados, e assim podemos obter a distância  $X-H$  simplesmente como sendo dada pela diferença entre as distâncias  $X-CH_3$ , fornecidas pelas funções de distribuição radial, e a distância da ligação  $C-H$  no grupo metila da molécula  $CH_3CN$ .

Analisando as distâncias e os ângulos das ligações de hidrogênio nas estruturas dos complexos formados entre os haletos e as moléculas do solvente DMF, conforme os resultados mostrados na tabela 14, nós verificamos que no complexo  $[F(DMF)_3]^-$ , os átomos de hidrogênio dos grupos metila mais próximos do átomo de flúor estão posicionados a uma distância média de 2,083 Å desse átomo central. Os grupos metila em posição oposta ao átomo de oxigênio nas moléculas do solvente  $HCO(CH_3)_2$ , estão posicionados a uma distância média de 3,112 Å do átomo de flúor. O ângulo médio formado entre os átomos  $F-H-C$  é de 157,61°. Assim verificamos que esta geometria também é compatível com as considerações feitas acerca da primeira camada de solvatação do ânion  $F^-$  em DMF. A distância média  $F-H$  é 1,54 vezes maior do que o raio atômico de Pauling do flúor.

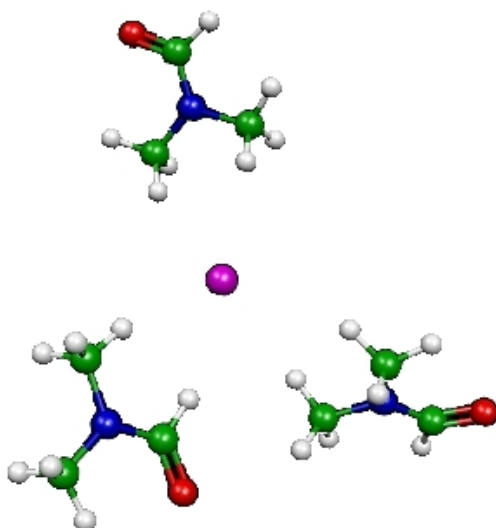


Figura 21: Estrutura do complexo  $[\text{Cl}(\text{DMF})_3]^-$ .

No caso do complexo  $[\text{Cl}(\text{DMF})_3]^-$ , os resultados das simulações de supermolécula nos mostram que os átomos de carbono do grupo metila estão localizados numa distância média de 3,845 Å do átomo de cloro, o que está em excelente concordância com os dados fornecidos pelas simulações de dinâmica molecular, onde observamos a posição do ponto de máximo da função de distribuição radial Cl–CH<sub>3</sub> em 3,867 Å. A distância média Cl–H neste complexo é 2,825 Å, ou seja, 1,56 vezes maior do que o raio de Pauling do átomo de cloro que é 1,81 Å. O ângulo médio Cl–H–C como podemos ver neste complexo é 158,20°.

Os resultados da otimização geométrica do complexo  $[\text{Br}(\text{DMF})_3]^-$ , nos mostram que nesta configuração, os átomos de hidrogênio dos grupos metila nas moléculas de DMF ficam posicionados a uma distância média de 2,997 Å, ou seja, a ligação de hidrogênio Br–H neste complexo tem um comprimento médio que é 1,54 vezes a medida do raio de Pauling do átomo de bromo que é igual a 1,95 Å. O ângulo médio Br–H–C neste complexo mede 140,49°, ou seja, cerca de 20° menor do que nos demais complexos formados com o DMF. Os ângulos X–H–C nos complexos formados com DMF são menores do que 180° porque nestes casos o menor número de moléculas de solvente em torno dos íons faz com que o espaçamento entre as moléculas de solvente seja maior e com isso ocorre uma maior distorção do ângulo das ligações X–H–C.

Se considerarmos que nós estamos simulando as características estruturais da primeira camada de solvatação dos ânions F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> e Br<sup>-</sup> em DMF, nós podemos afirmar que de maneira semelhante ao que observamos na solvatação em AN, na solvatação dos ânions em DMF também ocorre a formação de ligações de hidrogênio entre os

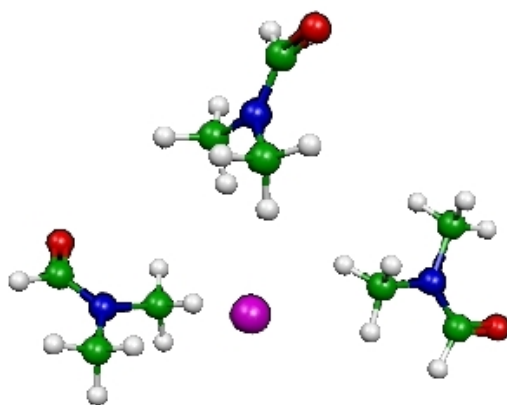


Figura 22: Estrutura do complexo  $[\text{Br}(\text{DMF})_3]^-$ .

ânions e os átomos de hidrogênio dos grupos metila presentes nas moléculas do solvente DMF. Estas ligações de hidrogênio não são tão fortes quanto as ligações que ocorrem entre os ânions e os prótons das moléculas de água, como podemos verificar através dos comprimentos de ligação mostrados na tabela 14. Mas sem dúvida, as ligações de hidrogênio presentes nas soluções dos ânions em AN e DMF desempenham um papel importante no ordenamento das moléculas desses solventes na primeira camada de solvatação dos ânions. Com estes resultados, nós podemos ver que mesmo em solventes classificados como solventes não doadores de ligações de hidrogênio ou solventes polares apróticos, as ligações de hidrogênio podem estar presentes no caso da solvatação de solutos carregados negativamente. Estas ligações de hidrogênio causam uma estruturação peculiar do solvente em torno do soluto que na realidade pode fornecer uma contribuição entrópica importante para a energia livre de solvatação dos solutos iônicos nos solventes AN e DMF.

Se nós fizermos a relação entre a posição média dos prótons do solvente na primeira camada de solvatação dos ânions em DMF, a posição da superfície da cavidade do soluto no modelo de contínuo IEF-PCM, e a relação entre a posição desta interface soluto-solvente com o raio dos solutos, nós temos que em DMF a superfície da cavidade deve ser posicionada a uma distância que é 1,55 vezes o raio atômico de Pauling do respectivo soluto. Através das simulações de dinâmica molecular, nós estabelecemos esta mesma relação como sendo dada pelo fator  $f = 1,52$ . Assim, nós podemos verificar mais uma vez a consistência da escolha de um fator de escalonamento dos raios  $f = 1,52$  para a solvatação de ânions em DMF. As simulações de supermolécula apóiam os resultados obtidos nas simulações de dinâmica molecular e nos ajudam a estabelecer de maneira inequívoca as considerações feitas acerca da estrutura da

Tabela 14: Parâmetros geométricos obtidos nas simulações de supermolécula dos complexos íon-solvente. As distâncias estão expressas em ângstrons e os ângulos em graus.

Complexo	$d(X^- - H)$	$d(X^- - C)$	$a(X^- - H - C)$	fator
$[F(CH_3CN)_6]^-$	2,042	3,130	179,72	1,51
$[Cl(CH_3CN)_6]^-$	2,700	3,767	168,30	1,49
$[Br(CH_3CN)_6]^-$	2,759	3,840	176,80	1,42
$[F(DMF)_3]^-$	2,083	3,112	157,61	1,54
$[Cl(DMF)_3]^-$	2,825	3,845	158,20	1,56
$[Br(DMF)_3]^-$	2,997	3,801	140,49	1,54
$[F(H_2O)_6]^-$	1,896	-	-	1,40
$[Cl(H_2O)_6]^-$	2,621	-	-	1,45
$[Br(H_2O)_6]^-$	2,600	-	-	1,33

primeira camada de solvatação em AN e DMF e que foram utilizadas para estabelecer um fator de escalonamento dos raios atômicos do soluto para ser utilizado como parâmetro no modelo de contínuo IEF-PCM que utilizamos para calcular a energia livre de solvatação dos ânions em AN e DMF neste presente trabalho. Como já dissemos, não é o nosso principal objetivo aqui estudar rigorosamente a estrutura das soluções de ânions em AN e DMF e sim justificar de forma coerente os parâmetros empregados dentro do modelo de contínuo IEF-PCM para o estudo dos aspectos energéticos da solvatação de ânions nestes solventes. Para quem quiser buscar mais detalhes, sugerimos a leitura dos estudos reportados na literatura que utilizam as simulações de supermolécula de íons em AN com metodologias mais refinadas e uma análise dos aspectos referentes a estrutura e energias de interação podem ser encontrados nas refs.<sup>105–107</sup>.

#### 4.2.3 Os Parâmetros de van der Waals

Uma vez que nós estimamos a localização adequada da interface soluto/solvente para os sistemas sob estudo, nós realizamos então o cálculo da energia livre de solvatação para cada um dos ânions do conjunto disponível nas soluções contendo AN e DMF como solventes. Com os fatores de escalonamento dos raios atômicos estabelecidos para a construção das cavidades em cada um dos solventes estudados (AN:  $f = 1,44$  e DMF:  $f = 1,52$ ), nós calculamos as componentes eletrostática e de cavitação da energia livre de solvatação dos ânions em AN e DMF.

Depois de obtidos os valores para estas componentes, nós realizamos a otimização dos coeficientes de van der Waals para cada um dos átomos presentes no conjunto de solutos conforme os procedimentos descritos na seção 3.4.3. Estes coeficientes servem para fazer a relação entre a superfície dos átomos no soluto e a

componente de van der Waals da energia livre de solvatação conforme a equação (3.6). O conjunto de coeficientes de van der Waals  $\xi_k$  para a contribuição dos átomos dos solutos nos respectivos solventes foram estimados através de um procedimento estatístico de minimização da diferença entre a energia de solvatação experimental para cada um dos ânions e a soma das componentes eletrostática e de cavitação calculadas para os respectivos solutos do conjunto, conforme a equação (3.26). Os parâmetros de van der Waals  $\xi_k$  foram então obtidos pelo procedimento de regressão linear múltipla apresentado na seção 3.4.3, seguindo as equações (3.6-3.26), e os resultados assim obtidos são mostrados na tabela 15.

Tabela 15: Parâmetros atômicos de van der Waals  $\xi_i$  (in kcal/molÅ<sup>2</sup>) otimizados para o cálculo do termo de van der Waals na energia de solvatação dos ânions em AN e DMF com os fatores 1,44 e 1,52 respectivamente.

Atomo	$\xi_i$ (AN)	$\xi_i$ (DMF)
H	-0,2337	-0,3488
B	+22,5766	+28,0140
C	-0,2769	-0,4214
N	-0,2098	-0,2888
O	-0,0959	-0,1344
F	-0,4545	-0,9065
S	-0,2596	-0,3422
Cl	-0,2421	-0,3477
Br	-0,2559	-0,3461
I	-0,1059	-0,1847

Estes parâmetros de van der Waals foram então empregados no cálculo da contribuição da energia livre de van der Waals para a energia livre total de solvatação do conjunto de ânions em AN e DMF.

#### 4.2.4 A Energia de Solvatação

Adicionando-se as três contribuições, eletrostática  $\Delta G_{ele}$ , cavitação  $\Delta G_{cav}$  e van der Waals  $\Delta G_{vdW}$ , nós calculamos a energia de solvatação total  $\Delta G_{sol}$  conforme a equação (3.1), para cada um dos ânions nos respectivos solventes AN e DMF, utilizando os fatores de escalonamento obtidos através das simulações de dinâmica molecular (AN:  $f = 1,44$  e DMF:  $f = 1,52$ ).

Os resultados obtidos aplicando-se estes procedimentos no caso das soluções de ânions em AN são mostrados na tabela 16, e para as soluções em DMF, os resultados estão na tabela 17. Assim, o processo de parametrização do modelo IEF-PCM está completo, e com isso, podemos estudar a termodinâmica de solvatação de ânions, incluindo as contribuições eletrostática  $\Delta G_{ele}$  e estérica ( $\Delta G_{cav} + \Delta G_{vdW}$ ) na energia

de solvatação do conjunto de ânions nos solventes estudados.

Tabela 16: Energia livre de Gibbs de solvatação (em kcal/mol) calculada e experimental e as respectivas contribuições para o conjunto de ânions em AN com fator de 1,44.

Anion	$\Delta G_{ele}$	$\Delta G_{cav}$	$\Delta G_{vdW}$	$\Delta G_{solv}^*$ (calc)	$\Delta G_{solv}^*$ (exp)	erro
F <sup>-</sup>	-82,4	2,8	-10,4	-90,0	-90,0	0,0
Cl <sup>-</sup>	-61,5	4,2	-10,0	-67,3	-67,9	+0,6
Br <sup>-</sup>	-57,0	4,8	-12,3	-64,5	-64,5	0,0
I <sup>-</sup>	-52,4	5,5	-6,2	-53,1	-59,0	+5,9
I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-39,5	13,3	-14,7	-40,9	-38,4	-2,5
N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-60,1	6,1	-11,6	-65,6	-65,2	-0,4
CN <sup>-</sup>	-60,6	5,0	-11,5	-67,1	-66,6	-0,5
SCN <sup>-</sup>	-53,7	7,2	-17,0	-63,5	-63,5	0,0
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-57,4	7,1	-6,7	-57,0	-61,0	+4,0
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-52,3	8,9	-8,7	-52,1	-48,5	-3,6
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-62,4	9,2	-14,5	-67,7	-67,4	-0,3
Pic <sup>-</sup>	-43,5	21,6	-30,1	-52,0	-52,4	+0,4
BPh <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-39,4	42,4	1,1	4,1	4,1	0,0
e.m. s/sinal						1,4
e.m. c/sinal						0,3
S.D.						2,3

A correlação entre valores calculados e experimentais obtida com esta parametrização completa é mostrada nas figuras 23 e 24. Agora vamos discutir alguns resultados importantes obtidos com a parametrização completa do PCM aplicado ao estudo da solvatação de ânions.

A média dos desvios absolutos, ou erro médio sem sinal, nos resultados dos cálculos da energia total de solvatação do conjunto de ânions em AN é igual a 1,4 kcal/mol. O erro médio, incluindo o sinal dos desvios individuais, é de 0,3 kcal/mol e o desvio padrão dos resultados é de 2,3 kcal/mol. Os parâmetros estatísticos obtidos para os resultados em DMF mostram um erro médio de 0,1 kcal/mol, um desvio padrão de 2,1 kcal/mol e a média dos desvios absolutos, ou erro médio sem sinal, fica em 1,2 kcal/mol, quando comparamos os resultados obtidos aos respectivos dados experimentais.

Verificando a tabela 16 dos resultados e a figura 23, nós podemos observar que o maior desvio nos resultados comparado aos dados experimentais, ocorre na energia de solvatação dos ânions I<sup>-</sup> e NO<sub>3</sub><sup>-</sup> em AN. Vamos discutir acerca desses desvios na seqüência em que aparecem os ânions no conjunto.

É interessante fazermos alguns comentários acerca dos resultados quanto à magnitude relativa das três contribuições (cavitação, eletrostática e van der Waals) calcu-

Tabela 17: Energia livre de Gibbs de solvatação (em kcal/mol) calculada e experimental e as respectivas contribuições para o conjunto de ânions em DMF com fator de 1,52.

Anion	$\Delta G_{ele}$	$\Delta G_{cav}$	$\Delta G_{vdW}$	$\Delta G_{solv}^*(calc)$	$\Delta G_{solv}^*(exp)$	erro
F <sup>-</sup>	-78,3	4,2	-20,7	-94,8	-94,8	0,0
Cl <sup>-</sup>	-58,4	6,6	-14,3	-66,1	-66,5	+0,4
Br <sup>-</sup>	-54,2	7,4	-16,6	-63,4	-63,4	0,0
I <sup>-</sup>	-49,8	8,6	-10,7	-51,9	-58,1	+6,2
I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-38,8	20,7	-25,7	-43,8	-41,2	-2,6
N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-58,6	9,4	-16,0	-65,2	-65,4	+0,2
CN <sup>-</sup>	-57,8	7,7	-16,8	-66,9	-65,4	-1,5
SCN <sup>-</sup>	-50,1	11,2	-23,6	-62,5	-62,5	0,0
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-51,0	13,6	-12,2	-49,6	-48,0	-1,6
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-59,5	14,2	-21,4	-66,7	-66,2	-0,5
Pic <sup>-</sup>	-41,3	33,2	-43,9	-52,0	-53,1	+1,1
BPh <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-38,8	65,1	-23,6	2,7	2,7	0,0
e.m. s/sinal						1,2
e.m. c/sinal						0,1
S.D.						2,1

ladas para a energia de solvatação dos ânions em AN e DMF. Abaixo nós analisamos paralelamente, os resultados obtidos para a energia de solvatação dos ânions em AN e DMF. Nós também analisamos, em termos de proporções absolutas, as contribuições eletrostáticas e não-eletrostáticas (cavitação e van der Waals) em relação a energia total de solvatação dos ânions em AN e DMF. As tabelas 18 e 19 mostram a energia de solvatação dos ânions particionada nas formas de energia eletrostática ( $\Delta G_{ele}$ ), energia não-eletrostática ( $\Delta G_{cav} + \Delta G_{vdW}$ ), e as suas respectivas contribuições relativas expressas em termos de frações percentais absolutas em relação a energia total de solvatação calculada para os ânions em AN e DMF respectivamente.

Na metodologia adotada nesta etapa do trabalho, o qual chamamos de Metodologia II, nós estamos considerando que as características estruturais da solvatação são aproximadamente as mesmas para todos os solutos em cada um dos solventes onde a solvatação dos ânions está sendo estudada. Baseado nisto é que nós aplicamos um fator de escalonamento dos raios atômicos  $f$ , conforme a equação (3.4), uniforme para todos os solutos do conjunto e definido em cada um dos solventes, conforme os estudos estruturais fornecidos pelos resultados das simulações de dinâmica molecular. Com a atribuição deste fator de escalonamento, e demais parâmetros físicos do solvente, nós calculamos as contribuições eletrostática e de cavitação para os solutos em cada solvente. Com isso, o procedimento de parametrização do modelo IEF-PCM dentro desta segunda metodologia, a Metodologia II, consiste na determinação dos



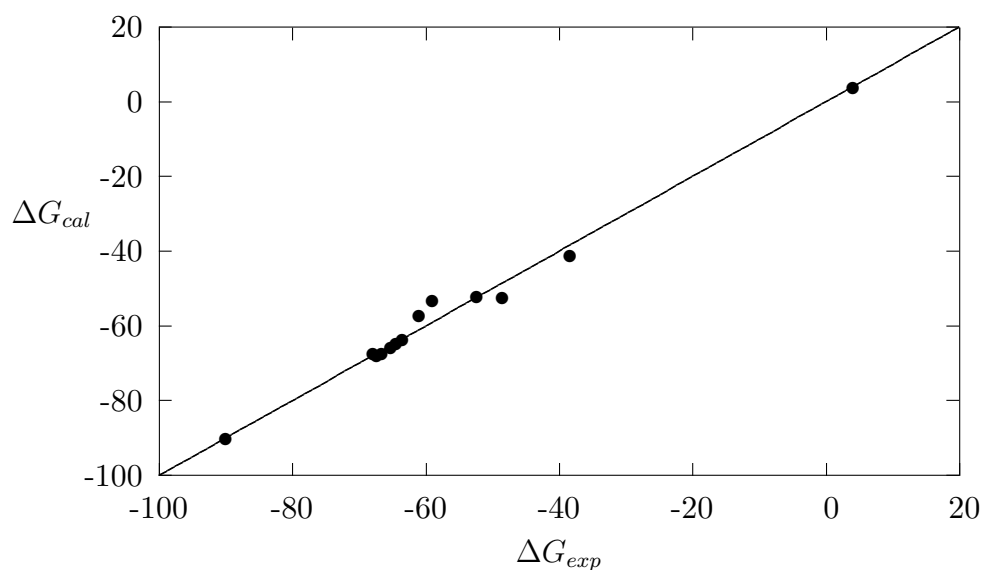


Figura 23: Comparação da energia livre de solvatação (em kcal/mol) calculada  $\Delta G_{cal}$ , e os respectivos dados experimentais  $\Delta G_{exp}$ , para os ânions em AN obtidos com a parametrização completa dos termos. A reta indica a correlação ideal entre os dois conjuntos de dados.

parâmetros empíricos que relacionam a energia de van der Waals, de um soluto num determinado solvente, com as superfícies de cada átomo do soluto efetivamente exposta ao solvente conforme a equação (3.6). E é este procedimento da Metodologia II que faz com que seja importante nós analisarmos cada uma das contribuições para a energia total de solvatação de cada um dos solutos, com a finalidade de verificarmos a consistência dos parâmetros de van der Waals otimizados para os átomos dos solutos em cada um dos solventes onde a solvatação dos ânions está sendo estudada. Além disso, a possibilidade de uma análise individual de cada um dos termos que contribuem para a energia livre de solvatação dos ânions fornece obviamente uma das motivações principais para o estudo teórico da solvatação destas espécies.

Na solvatação do ânion  $F^-$  em AN, nós observamos que 91,5% da energia total de solvatação é proveniente da contribuição eletrostática pura. A energia de van der Waals também contribui com 11,6% em relação a energia total de solvatação deste ânion em AN. Já em DMF, nós observamos que a contribuição eletrostática para a energia de solvatação do ânion  $F^-$  representa 82,6% da energia total de solvatação e a contribuição não-eletrostática, ou estérica, é de 17,4%, sendo que a contribuição da energia de van der Waals em relação a energia total é de 21,8%. A energia de cavitação é pequena em valores absolutos, o que é de se esperar pois ela depende do raio atômico do soluto que neste caso é o menor dos ânions do conjunto e portanto o trabalho de criação da cavidade deve ser o menor dentre os exemplos estudados. Esta observação é importante para verificarmos a consistência dos resultados obtidos

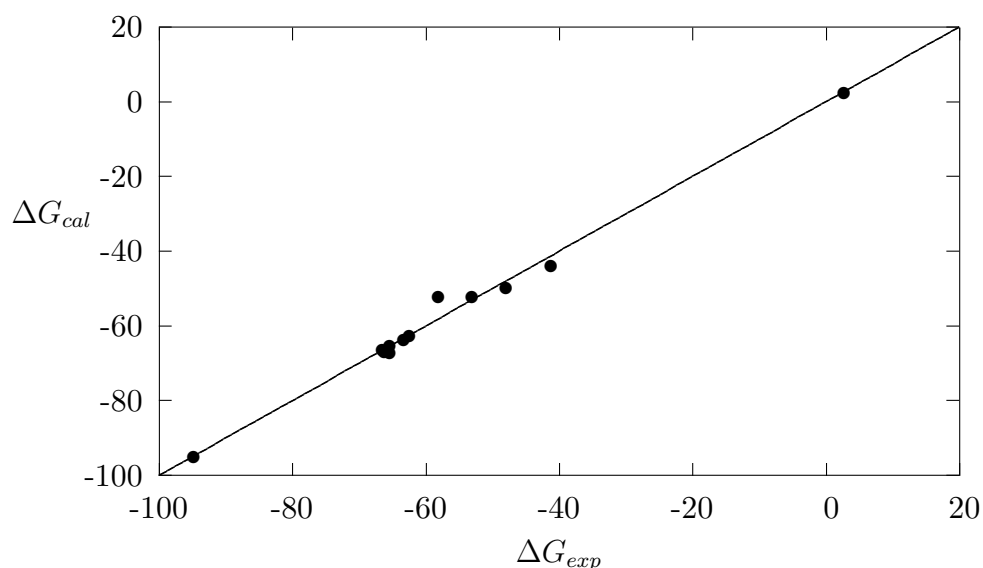


Figura 24: O mesmo que na fig. 23 mas com os resultados obtidos para os ânions em DMF.

para o termo de cavitação.

No caso do ânion  $F^-$ , a energia de solvatação calculada é igualada ao valor experimental com a escolha apropriada do coeficiente de van der Waals que é ajustado de maneira que os resultados para o termo de van der Waals sejam otimizados até atingir-se um valor igual ao experimental para a energia total de solvatação calculada. Como o ânion  $F^-$  é o único membro do conjunto de ânions usado na parametrização que contém o átomo de flúor em sua estrutura, não há contribuição estatística de outros solutos no procedimento de determinação e otimização do parâmetro de van der Waals para este átomo, e portanto o seu ajuste é feito de maneira livre, ou seja, o coeficiente de van der Waals deste átomo é uma variável livre dentro do procedimento de ajuste dos coeficientes no modelo de regressão linear múltipla conforme as equações (3.7-3.24).

Na solução do ânion  $F^-$  em DMF, nós também notamos que o termo eletrostático da energia de solvatação é, em valor absoluto, 4,1 kcal/mol menor do que na solvatação em AN, e como se pode ver, ambos os termos não-eletrostáticos tem uma maior parcela de contribuição relativa na solvatação deste ânion em DMF do que em AN. O coeficiente de van der Waals para o átomo de flúor em DMF e o respectivo valor da energia de van der Waals é aproximadamente duas vezes maior do que em AN. Estes resultados são esperados porque em DMF a cavidade do soluto  $F^-$  possui um raio maior do que em AN, e isso leva à uma energia de interação eletrostática com o solvente que é menor devido à uma interação mais fraca entre as distribuições de carga do soluto e do solvente. E como as constantes dielétricas de ambos os solventes são próximas, as diferenças nas interações eletrostáticas nos dois solventes ocorrem

Tabela 18: Energia livre de Gibbs de solvatação (em kcal/mol) separada em suas contribuições calculadas (eletrostática  $\Delta G_{ele}$ , não-eletrostática  $\Delta G_{ne}$ , van der Waals  $\Delta G_{vdW}$  e cavitação  $\Delta G_{cav}$ ) e as respectivas frações percentuais em relação a energia total de solvatação para o conjunto de ânions em AN com fator de 1,44.

Anion	$\Delta G_{ele}$	$\frac{\Delta G_{ele}}{\Delta G_{sol}^*}$	$\Delta G_{ne}$	$\frac{\Delta G_{ne}}{\Delta G_{sol}^*}$	$\frac{\Delta G_{cav}}{\Delta G_{sol}^*}$	$\frac{\Delta G_{vdW}}{\Delta G_{sol}^*}$
F <sup>-</sup>	-82,4	91,5	-7,6	8,5	3,1	11,6
Cl <sup>-</sup>	-61,5	91,4	-5,8	8,6	6,2	14,8
Br <sup>-</sup>	-57,0	88,4	-7,5	11,6	7,4	19,0
I <sup>-</sup>	-52,4	98,7	-0,7	1,3	10,3	11,6
I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-39,5	96,6	-1,4	3,4	32,5	35,9
N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-60,1	91,6	-5,5	8,4	9,3	17,7
CN <sup>-</sup>	-60,6	90,3	-6,5	9,7	7,4	17,1
SCN <sup>-</sup>	-53,7	84,6	-9,8	15,4	11,4	26,8
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-57,4	100,7	+0,4	0,7	12,4	11,7
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-52,3	100,4	+0,2	0,4	17,1	16,7
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-62,4	92,2	-5,3	7,8	13,6	21,4
Pic <sup>-</sup>	-43,5	83,6	-8,5	16,4	41,5	57,9
BPh <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-39,4	961,0	+43,5	1061,0	1034,1	26,9

por causa das diferenças na polarização do dielétrico que envolve o soluto em função dos diferentes tamanhos definidos para as cavidades dos solutos nos dois solventes. Esta última observação também se aplica no caso da solvatação dos outros ânions do conjunto de solutos.

Os resultados aqui obtidos para a energia de van der Waals estão em concordância com a intuição química de que deve haver uma interação de van der Waals mais intensa com as moléculas de DMF o qual possui dois grupos metila em sua estrutura, comparado com a acetonitrila que possui apenas um, e que portanto podem contribuir mais para as interações dispersivas de van der Waals<sup>51,54,89</sup>.

O caso do ânion Cl<sup>-</sup> é interessante porque o átomo de cloro também está presente no ânion ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> e portanto o parâmetro de van der Waals calculado para o átomo de cloro é compartilhado por mais de um soluto. Este fato nos ajuda na verificação da consistência interna dos resultados otimizados para os parâmetros usados para calcular o termo da energia de van der Waals em mais de um soluto do conjunto. Os resultados obtidos para este ânion são também adequados para o propósito de comparação da magnitude da energia livre de solvatação de um ânion em solventes diferentes e principalmente para analisarmos as suas respectivas componentes eletrostática e estéricas (cavitação e van der Waals).

Na solução do ânion Cl<sup>-</sup> em AN, nós obtivemos uma energia livre de solvatação de -67,3 kcal/mol, valor este que está apenas 0,6 kcal/mol acima do dado experimental.

Tabela 19: Energia livre de Gibbs de solvatação (em kcal/mol) separada em suas contribuições calculadas (eletrostática  $\Delta G_{ele}$ , não-eletrostática  $\Delta G_{ne}$ , van der Waals  $\Delta G_{vdW}$  e cavitação  $\Delta G_{cav}$ ) e as respectivas frações percentuais em relação a energia total de solvatação para o conjunto de ânions em DMF com fator de 1,52.

Anion	$\Delta G_{ele}$	$\frac{\Delta G_{ele}}{\Delta G_{sol}^*}$	$\Delta G_{ne}$	$\frac{\Delta G_{ne}}{\Delta G_{sol}^*}$	$\frac{\Delta G_{cav}}{\Delta G_{sol}^*}$	$\frac{\Delta G_{vdW}}{\Delta G_{sol}^*}$
F <sup>-</sup>	-78,3	82,6	-16,5	17,4	4,4	21,8
Cl <sup>-</sup>	-58,4	88,3	-7,7	11,7	10,0	21,7
Br <sup>-</sup>	-54,2	85,5	-9,2	14,5	11,7	26,2
I <sup>-</sup>	-49,8	95,9	-2,1	4,1	16,6	20,7
I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-38,8	88,6	-5,0	11,4	47,3	58,7
N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-58,6	89,9	-6,6	10,1	14,4	24,5
CN <sup>-</sup>	-57,8	86,4	-9,1	13,6	11,5	25,1
SCN <sup>-</sup>	-50,1	80,2	-12,4	19,8	17,9	37,7
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-51,0	102,8	+1,4	2,8	27,4	24,6
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-59,5	89,2	-7,2	10,8	21,3	32,1
Pic <sup>-</sup>	-41,3	79,4	-10,7	20,6	63,8	84,4
BPh <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-38,8	1437,0	+41,5	1537,0	2411,1	874,1

Em DMF, a energia de solvatação calculada é de -66,1 kcal/mol, o que resulta num desvio de 0,4 kcal/mol. Estes resultados podem ser considerados excelentes, dado que a incerteza no valor experimental da energia de solvatação deste ânion fica na faixa de  $\pm 7$  kcal/mol<sup>63</sup>. Se compararmos as contribuições individuais para a energia livre de solvatação deste ânion, podemos ver que a maior contribuição fica por conta do termo eletrostático que representa aproximadamente 90% da energia total de solvatação do ânion Cl<sup>-</sup> tanto em AN quanto em DMF. O trabalho de cavitação e o termo referente à energia de interação repulsiva-dispersiva de van der Waals possuem sinais opostos e quando adicionados resultam num ganho de -5,8 kcal/mol na energia de solvatação em AN e -7,7 kcal/mol em DMF, o que significa que aproximadamente 10% da energia correspondente às interações que favorecem (termo negativo na energia livre de Gibbs) a solvatação do ânion cloreto nos solventes estudados, são provenientes dos efeitos estéricos. Então estes resultados nos ajudam a confirmar a hipótese inicial, utilizada na primeira proposta de parametrização relatada neste trabalho, a Metodologia I, de que o processo de solvatação dos íons é dominado pelas interações eletrostáticas íon-solvente. Estas observações são também válidas para o caso do ânion Br<sup>-</sup> que apresenta resultados semelhantes quanto ao particionamento das contribuições para a energia total de solvatação.

É também importante analisarmos os resultados obtidos para os ânions I<sup>-</sup> e I<sub>3</sub><sup>-</sup>, pois temos mais uma vez o exemplo de um mesmo átomo que está presente em dois solutos diferentes, e assim nós podemos avaliar a eficiência e a consistência

da metodologia que estamos utilizando para modelar a energia de van der Waals destes ânions. É importante porque neste caso, nós temos um exemplo de um soluto não-esférico, o  $I_3^-$ , que se diferencia portanto dos solutos ideais representados pelos ânions haletos monoatômicos esféricos que foram utilizados como protótipos para a determinação do fator de escalonamento dos raios atômicos  $f$ , utilizado no modelo de contínuo IEF-PCM que estamos adotando.

A energia de solvatação calculada para o ânion  $I^-$  em AN apresenta um desvio de 5,9 kcal/mol, e no caso da solvatação em DMF, nós observamos um desvio de 6,2 kcal/mol nos resultados teóricos em relação aos respectivos valores experimentais. Estes são os maiores desvios encontrados nos resultados para todo o conjunto de ânions em ambos os solventes. Vamos analisar estes desvios juntamente com a análise dos resultados obtidos para o ânion  $I_3^-$ .

Nos resultados obtidos para o ânion  $I_3^-$ , nós observamos que ainda que esta molécula seja estruturalmente diferente dos quatro primeiros solutos do conjunto, as contribuições para a energia total de solvatação seguem aproximadamente o mesmo particionamento que foi observado no caso dos quatro primeiros ânions haletos. Mais uma vez, o termo eletrostático é o termo dominante, e neste caso, a energia eletrostática é praticamente igual a energia total de solvatação do ânion  $I_3^-$  em AN e DMF. Os termos estéricos são aproximadamente de mesma grandeza e de sinais opostos gerando uma soma pequena, e portanto contribuem pouco para o valor total da energia de solvatação do ânion  $I_3^-$  nestes solventes. O desvio apresentado pelo valor calculado para a energia total de solvatação é de  $-2,5$  kcal/mol em AN e de  $-2,6$  kcal/mol em DMF. Para avaliarmos este resultado é bom mencionarmos que o ânion  $I_3^-$  é um íon hidrofóbico e que a diferença entre a energia de solvatação em água e em AN é de  $-3,6$  kcal/mol, como pode ser verificado na tabela 1, e também na tabela 2, onde vemos que a energia de transferência entre água e DMF é de  $-6,4$  kcal/mol<sup>61</sup>. Portanto, os resultados obtidos nos cálculos teóricos podem ser considerados bons porque além do desvio ser pequeno em termos absolutos, nós conseguimos reproduzir a tendência qualitativa de que a solvatação do ânion  $I_3^-$  é mais favorável nos solventes orgânicos AN e DMF do que em água. O que nós queremos dizer é que com a aplicação da Metodologia II, nós obtivemos energias de solvatação em AN e DMF que possuem valores mais negativos do que os valores experimentais para a energia de solvatação do ânion  $I_3^-$  em água, demonstrando assim que esta metodologia é capaz de fornecer resultados em concordância com as observações experimentais de que o ânion  $I_3^-$  tem maior afinidade com estes solventes orgânicos em comparação com a sua interação com água, evidenciado pelo valor negativo da variação da energia livre de Gibbs do processo de transferência do soluto  $I_3^-$  entre as fases aquosa e orgânica.

No caso dos resultados obtidos para o ânion  $I^-$  em AN e DMF, nós também podemos fazer uma avaliação destes resultados comparando-se a grandeza dos desvios

nos valores da energia com as energias de transferência deste ânion da água para a AN e da água para o DMF que são respectivamente 4,0 kcal/mol e 4,9 kcal/mol, conforme os dados contidos nas tabelas 1 e 2. Neste caso verificamos que os desvios nos resultados da energia livre de solvatação do ânion  $I^-$  são maiores do que as energias de transferência deste ânion entre a água e os solventes orgânicos AN ou DMF. Mas o fato importante que destacamos é o sinal destes desvios. Em ambos os solventes AN e DMF, os resultados obtidos para a energia de solvatação do ânion  $I^-$  mostram valores menos negativos do que os respectivos dados experimentais. Assim, se tivéssemos que avaliar qualitativamente o processo de transferência do íon  $I^-$  entre água e os solventes orgânicos AN e DMF, nós poderíamos afirmar corretamente de que a energia de solvatação na fase orgânica é menos negativa do que na fase aquosa, ainda que quantitativamente os resultados superestimam o aumento da energia livre de solvatação nas fases orgânicas aqui representadas por AN e DMF.

Estes resultados, juntamente com os resultados obtidos para o ânion  $I_3^-$ , demonstram que existe consistência na hipótese de que podemos descrever o comportamento dos ânions não-esfréricos com os mesmos parâmetros correspondentes à estrutura do solvente em torno dos solutos e da interface soluto/solvente, determinados através das simulações de dinâmica molecular realizadas para o caso das soluções dos ânions haletos nos solventes estudados. Ou seja, embora o fator de escalonamento dos raios, nesta segunda proposta de parametrização, tenha sido obtido através do estudo da estrutura das soluções de apenas quatro exemplos do conjunto de solutos, os resultados demonstram que as conclusões obtidas sobre a estrutura da primeira camada de solvatação dos quatro ânions haletos nos solventes estudados, podem ser estendidas também para o caso dos solutos iônicos mais complexos. Tais afirmações, são baseadas somente nas observações referentes a consistência interna dos resultados obtidos para as energias de solvatação do conjunto de solutos, e devem ser confirmadas ou não, por estudos mais aprofundados acerca da estrutura destas soluções líquidas de cada um dos ânions do conjunto apresentado. No presente trabalho, o que mais nos interessa são os resultados obtidos com a parametrização e aplicação do modelo PCM no estudo dos aspectos energéticos da solvatação de ânions nos solventes orgânicos AN e DMF.

A justificativa para os desvios observados na energia de solvatação calculada para os solutos contendo o átomo de iodo na sua estrutura, principalmente o caso do íon  $I^-$ , vem do fato de que na metodologia empregada na determinação dos parâmetros de van der Waals da equação (3.6), nós estamos considerando, por aproximação, que os átomos de iodo em ambos os solutos seguem um comportamento ideal em que um único parâmetro de van der Waals ( $\xi_I$ ) determinado para o átomo de iodo, é capaz de modelar a energia das interações de van der Waals soluto-solvente em solutos diferentes ( $I^-$  e  $I_3^-$ ), contendo o mesmo átomo em diferentes ambientes químicos. Estas

considerações são necessárias quando temos por objetivo alcançar resultados satisfatórios numa modelagem teórica da solvatação ao mesmo tempo em que buscamos adicionar a menor quantidade possível de parâmetros empíricos na construção desse modelo.

Os parâmetros para o cálculo da energia de van der Waals foram otimizados através de uma metodologia estatística que faz uma média das contribuições dos átomos em todos os solutos do conjunto, dentro da suposição básica de que estas contribuições sejam uniformes nos diferentes solutos. Esta suposição favorece o método estatístico empregado na otimização dos parâmetros. Nós sabemos que esta hipótese não é estritamente correta, mas produz bons resultados, principalmente no caso da solvatação de íons, onde a contribuição da energia de van der Waals não representa a parcela mais importante para a energia total de solvatação. Também é interessante notar que a termodinâmica de solvatação do ânion  $I^-$ , tanto em AN quanto DMF é ainda melhor descrita por um termo eletrostático puro como foi feito na primeira parte deste trabalho, na Metodologia I, empregando os raios de Pauling, onde os desvios observados foram de 1,5 kcal/mol em AN e  $-0,6$  kcal/mol em DMF.

Em resumo, na análise dos resultados obtidos para os ânions  $I^-$  e  $I_3^-$ , observamos que estes resultados possuem uma exatidão suficiente para que avaliemos qualitativamente a diferença na energia de solvatação, quando transfere-se estes ânions da água para AN ou DMF. Portanto também seria possível estimar a mudança na reatividade destes ânions quando se troca o solvente de água para AN ou DMF de acordo com os estudos reportados por Parker<sup>4,5</sup> sobre a relação existente entre a variação da energia de solvatação de um ânion em diferentes solventes e a mudança na reatividade destas espécies quando solvatadas em diferentes solventes.

Os resultados obtidos para a energia de solvatação do ânion  $N_3^-$  em AN e DMF, apresentam erros de  $-0,4$  e  $0,2$  kcal/mol respectivamente. Como a energia de transferência deste ânion da água para AN ou DMF fica na faixa de  $8,6$  a  $8,8$  kcal/mol, os desvios representam menos do que 5% da energia de transferência, o que demonstra a ótima qualidade dos resultados obtidos para a energia de solvatação deste ânion nos dois solventes. Estes resultados estão em concordância quantitativa com os dados experimentais e também possibilitariam estudar as diferenças nas propriedades do ânion  $N_3^-$  relacionadas com o efeito da mudança do solvente.

A análise das contribuições de cada termo para a energia total de solvatação do ânion  $N_3^-$  segue o mesmo perfil dos ânions haletos, com o termo eletrostático contribuindo com aproximadamente 90% da energia total, e os termos de cavitação e van der Waals com contribuições percentuais comparáveis com aquelas observadas para o caso do ânion  $Br^-$  em AN ou em DMF. O ânion  $N_3^-$  representa mais um caso onde verifica-se o sucesso da aplicação desta metodologia de cálculo da energia de solvatação, pois temos neste ânion um exemplo de soluto não-esférico contendo o

elemento nitrogênio que também está presente nas estruturas de outros ânions do conjunto como o  $\text{CN}^-$  e o picrato. Os excelentes resultados apresentados para este ânion demonstram a consistência dos parâmetros de van der Waals obtidos no procedimento de otimização utilizado dentro do modelo de regressão linear múltipla adotado conforme as equações (3.6-3.26).

Nos resultados obtidos nos cálculos da energia de solvatação do ânion  $\text{CN}^-$  em AN e DMF, nós podemos observar mais uma vez que o termo eletrostático é o que fornece a maior contribuição relativa para a energia total de solvatação do íon, com 90,3% da energia de solvatação calculada em AN e 86,4% da energia total em DMF. A diferença absoluta entre a energia total de solvatação e o termo eletrostático é de 6,5 kcal/mol em AN e de 9,1 kcal/mol em DMF.

O desvio apresentado pela energia total de solvatação do ânion  $\text{CN}^-$  em relação ao dado experimental em AN é de apenas  $-0,5$  kcal/mol. Em DMF o desvio é de  $-1,5$  kcal/mol. A razão para este desvio em DMF parece ser uma superestimativa da contribuição do termo da energia de van der Waals para a energia total de solvatação deste ânion em DMF. Podemos verificar na tabela 19 que a energia de van der Waals contribui com uma fração percentual absoluta de 25,1% do valor total da energia de solvatação, o que aparentemente é um valor superestimado se nós considerarmos o mesmo termo no caso do íon triatômico  $\text{N}_3^-$  que fica num valor bastante próximo.

A energia livre de transferência do ânion  $\text{CN}^-$  de água para AN é igual a 8,4 kcal/mol, e de água para DMF é igual a 9,6 kcal/mol. Também sabemos que a incerteza na energia livre de hidratação deste ânion é de  $\pm 5$  kcal/mol<sup>63</sup>. Então os resultados obtidos neste presente trabalho podem ser considerados de grau quantitativo no cálculo da energia livre de solvatação pois os erros apresentados em qualquer das metodologias de parametrização são bem menores do que o intervalo de incerteza dos dados experimentais fornecidos pela literatura citada. Estes resultados obtidos para o ânion  $\text{CN}^-$ , que é um íon importante nos estudos de reatividade, também atestam a qualidade, a consistência e a generalidade da metodologia de parametrização apresentada neste trabalho.

A primeira observação acerca dos resultados obtidos para a solvatação do ânion  $\text{SCN}^-$  em AN e DMF, é que a energia de van der Waals tem uma contribuição relativamente grande para a energia total de solvatação deste ânion em ambos os solventes. De acordo com os parâmetros obtidos para a relação energia/superfície, fornecidos pelos coeficientes de van der Waals da tabela 15, nós podemos observar que tal magnitude desta contribuição é devida ao átomo de enxofre que tem um coeficiente de van der Waals de magnitude próxima a dos coeficientes para os átomos de carbono e de nitrogênio, mas a sua superfície exposta ao solvente é bem maior do que a dos demais átomos devido ao seu raio e sua posição na estrutura molecular do ânion. Isto faz com que a sua contribuição para a energia de van der Waals seja dominante e



resulte numa proporção maior do que a observada em outros íons como o  $\text{N}_3^-$  e o  $\text{CN}^-$ .

O átomo de enxofre está presente somente na estrutura do ânion  $\text{SCN}^-$ , e então o coeficiente de van der Waals para este átomo é ajustado livremente para um valor que resulte na energia de solvatação experimental para o ânion em questão. Portanto, na realidade fica difícil avaliarmos o significado físico dos parâmetros de van der Waals obtidos para o átomo de enxofre neste procedimento de otimização, pois o conjunto não possui outros ânions contendo enxofre para compararmos a qualidade dos parâmetros obtidos.

Na primeira parte deste trabalho, onde nós descrevemos a energia de solvatação por um termo eletrostático puro, nós observamos que o ânion  $\text{SCN}^-$  não fica bem descrito por aquela modelagem simplificada. Nós afirmamos que o problema observado nos resultados para a energia de solvatação deste ânion era causado pela não inclusão explícita do termo referente à energia de van der Waals. Portanto, os resultados apresentados por esta segunda proposta de parametrização, que incluem os termos estéricos explicitamente, nos ajudam a apoiar a idéia de que a energia de van der Waals pode representar uma parcela significativa da energia total de solvatação do ânion  $\text{SCN}^-$  em AN ou DMF. Isto é verdade se considerarmos que os resultados obtidos para os termos individuais da energia de solvatação deste ânion estão corretos.

Nos resultados obtidos para o ânion  $\text{NO}_3^-$ , observamos um erro igual a 4,0 kcal/mol na energia de solvatação calculada em AN, este que é o segundo maior desvio absoluto observado nos resultados obtidos para o conjunto de ânions em AN. Neste caso, nós podemos notar que o valor da componente eletrostática da energia de solvatação fica apenas 3,6 kcal/mol acima do valor experimental da energia total de solvatação do ânion  $\text{NO}_3^-$  em AN. A energia eletrostática calculada é maior, em valor absoluto, do que a energia total de solvatação. A energia de van der Waals calculada é de -6,7 kcal/mol e não é suficiente para compensar o trabalho de cavitação, sendo que a soma destas duas contribuições não-eletrostáticas resulta num valor positivo de 0,4 kcal/mol.

Nestes resultados obtidos para o ânion  $\text{NO}_3^-$ , a energia de cavitação e a energia de van der Waals quase que se cancelam mutuamente, pois possuem valores similares mas sinais opostos. Quanto ao erro observado, podemos atribuí-lo à uma descrição não muito boa no termo de van der Waals, o qual deveria fornecer uma contribuição mais negativa para que o valor da energia total de solvatação ficasse mais próximo do valor experimental. Essa afirmação acerca da fonte do erro, baseia-se na observação dos resultados obtidos com a primeira metodologia de parametrização, a Metodologia I, onde nós obtivemos resultados bastante satisfatórios, com um desvio de apenas 2% relativo à energia de solvatação do ânion  $\text{NO}_3^-$ . E como na Metodologia I consideramos somente o termo eletrostático, podemos então afirmar que não temos problemas para

obter corretamente o valor da contribuição eletrostática para a energia de solvatação do ânion  $\text{NO}_3^-$ . Então nos resta atribuir o erro ao termo de van der Waals, que é visivelmente subestimado quando comparamos o seu valor absoluto com os valores obtidos para este termo no caso dos outros solutos, tais como  $\text{N}_3^-$ ,  $\text{CN}^-$  e  $\text{SCN}^-$ . De qualquer forma, o erro de 4,0 kcal/mol é menor do que a incerteza na determinação da energia experimental de hidratação do ânion  $\text{NO}_3^-$  que é de  $\pm 5$  kcal/mol<sup>63</sup>, e portanto podemos concluir que atingimos uma boa concordância com os dados experimentais nos resultados obtidos para energia de solvatação do ânion  $\text{NO}_3^-$  em AN.

A análise dos resultados obtidos para a energia de solvatação e suas respectivas contribuições individuais para os ânions em AN e DMF, indicam que na maioria dos casos a contribuição eletrostática é predominante em termos relativos da energia total. Isso indica que na maior parte dos casos é possível obter uma boa modelagem da termodinâmica de solvatação dos ânions utilizando-se somente o termo eletrostático, desde que seja otimizado convenientemente o fator de escalonamento dos raios atômicos  $f$ , ou seja, desde que seja definido adequadamente uma cavidade efetiva para os ânions em cada um dos solventes. Essa afirmação é feita baseada no fato de que os desvios observados nos resultados obtidos quando utilizamos a Metodologia I em conjunto com os raios de Pauling, são comparáveis aos desvios obtidos com a aplicação da Metodologia II, onde foram incluídos também os termos estéricos referentes à energia de cavitação e de van der Waals. Mas é claro que ainda assim, a parametrização completa realizada dentro da Metodologia II, fornece um modelo mais realístico do processo de solvatação, pois inclui de forma explícita as contribuições estéricas e além disso nos permite estimar a magnitude das diferentes interações soluto/solvente, e também comparar estes efeitos nas soluções dos ânions em diferentes solventes.

Um soluto para o qual dedicamos bastante espaço na discussão dos resultados apresentados com a aplicação da Metodologia I é o ânion perclorato ( $\text{ClO}_4^-$ ). Então aqui dentro da discussão dos resultados da Metodologia II, este soluto também tem um espaço importante, pois como vimos na seção 4.1.2, os dados experimentais para a energia de hidratação deste ânion variam num grande intervalo dependendo da fonte. Portanto, os resultados dos cálculos teóricos da energia de solvatação do íon  $\text{ClO}_4^-$  são importantes porque podem ajudar a resolver esse problema experimental da determinação da energia de solvatação.

A energia de solvatação calculada para o ânion  $\text{ClO}_4^-$ , com a aplicação da Metodologia II em AN é de  $-52,1$  kcal/mol. Este valor é 3,6 kcal/mol mais negativo do que o respectivo valor experimental. Na solvatação deste íon em DMF, obtivemos com a aplicação da Metodologia II, uma energia livre de solvatação com um erro negativo de 1,6 kcal/mol. Em ambos os solventes, o desvio se dá na direção de valores mais negativos. Além disso, nós observamos que a contribuição eletrostática é, em valores absolutos, maior do que a própria energia total de solvatação do ânion  $\text{ClO}_4^-$  em

ambos os solventes, AN e DMF. Por isso, é possível que os desvios negativos observados sejam resultantes de um valor superestimado do termo correspondente à energia de interação eletrostática ( $\Delta G_{ele}$ ), de maneira semelhante ao que observamos na seção 4.1.2, onde discutimos os resultados da aplicação da Metodologia I. O termo da energia de cavitação ( $\Delta G_{cav}$ ) e de van der Waals  $\Delta G_{vdW}$ , possuem valores absolutos próximos, e por terem sinais opostos fornecem uma contribuição na forma da energia estérica total ( $\Delta G_{cav} + \Delta G_{vdW}$ ) de 0,2 kcal/mol, o que representa uma fração de apenas 0,4% da energia de solvatação calculada em AN. Em DMF, a energia não-eletrostática ( $\Delta G_{cav} + \Delta G_{vdW}$ ) é igual a 1,4 kcal/mol e representa 1,4% da energia total de solvatação calculada para o ânion  $\text{ClO}_4^-$ . Em todo o conjunto de solutos em AN e DMF, estas são as menores contribuições relativas dos termos estéricos para a energia total de solvatação. Analisando-se de maneira individual as contribuições estéricas, nós verificamos que o termo de van der Waals segue a mesma tendência observada nos resultados obtidos para os outros solutos, com uma contribuição de 10-20% do valor total da energia de solvatação em termos absolutos no caso da solvatação em AN, e 20-30% na solvatação deste íon em DMF. Estes dados reforçam a idéia de que pode haver algum problema na modelagem da parte eletrostática da energia de solvatação do ânion  $\text{ClO}_4^-$ , ou então voltamos a mencionar a questão da confiabilidade dos dados experimentais para a energia de hidratação deste íon, como nós discutimos anteriormente na seção 4.1.2, onde apresentamos os resultados da Metodologia I.

No caso do ânion  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ , nós obtivemos um resultado para a energia livre de solvatação em AN que é apenas 0,3 kcal/mol menor do que o valor experimental. E na solução deste ânion em DMF, o valor calculado para a energia de solvatação fica 0,5 kcal/mol abaixo do respectivo dado experimental. Estes resultados podem ser considerados em ótima concordância com os dados experimentais pois os erros relativos apresentados são menores do que 1%. A incerteza experimental na energia de solvatação em meio aquoso para este ânion também fica na faixa de  $\pm 5$  kcal/mol, e a energia de transferência entre a água e os solventes orgânicos é de aproximadamente 15 kcal/mol. Portanto com os resultados obtidos neste trabalho, seria possível prever quantitativamente as variações na energia de solvatação quando se transfere este ânion da fase aquosa para as fases orgânicas estudadas, e os efeitos das propriedades do solutos que acompanham essa mudança de meio. Estes resultados são importantes porque o ânion  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  é um ânion orgânico que aparece em diversos processos químicos, e então com os resultados fornecidos por este trabalho, nós sabemos que é possível reproduzir com grande exatidão, a termodinâmica de solvatação deste ânion nas soluções em AN e DMF. Se nós analisarmos as componentes da energia de solvatação do ânion  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ , nós podemos notar que em DMF, as contribuições da energia de cavitação e de van der Waals são maiores do que em AN, como foi observado também para os demais ânions. Para o ânion  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ , a

soma das contribuições estéricas representa 7,8% da energia total de solvatação em AN, e uma parcela de 10,8% da energia total de solvatação em DMF. Ou seja, embora este ânion seja maior e de maior complexidade estrutural, ele também segue a tendência geral observada para os ânions pequenos, como os haletos, o  $N_3^-$ , ou o  $CN^-$ , onde a maior contribuição para a energia total de solvatação vem da parte eletrostática, se considerarmos o particionamento da energia nos termos eletrostático e não-eletrostático ou estérico.

Agora vamos tratar dos resultados obtidos para um dos ânions mais importantes do conjunto, o ânion picrato. Este é um dos ânions mais importantes do ponto de vista deste estudo teórico porque possui dezoito átomos em sua estrutura molecular que é composta dos elementos H, C, N e O, e portanto este ânion se constitui num bom teste de qualidade, capacidade e consistência da Metodologia II, na modelagem do processo de solvatação dos ânions. Se a Metodologia II é capaz de fornecer resultados bons para a energia de solvatação do ânion picrato, então é provável que também forneça bons resultados para toda uma classe de ânions derivados do fenol e do ácido benzóico que são íons semelhantes na estrutura e distribuição de carga.

Os resultados obtidos nos cálculos da energia de solvatação do ânion picrato ( $Pic^-$ ), são importantes porque eles representam uma exceção quanto ao particionamento dos termos que contribuem para a energia total de solvatação, quando comparamos com o comportamento dos demais ânions analisados até agora. Nós vimos na primeira parte deste trabalho, onde utilizamos somente o termo eletrostático para descrever a solvatação, que não é possível modelarmos corretamente a termodinâmica de solvatação deste ânion, utilizando somente a contribuição da energia eletrostática. Com a aplicação da Metodologia II no cálculo da energia de solvatação do ânion  $Pic^-$  em AN e DMF, nós podemos verificar que o termo eletrostático na realidade contribui com 83,6% da energia livre total de solvatação calculada em AN, e 79,4% em DMF, o que representa a menor contribuição eletrostática relativa observada nos resultados de todo o conjunto dos ânions.

Como era esperado, considerando-se as propriedades moleculares do ânion picrato, a inclusão das contribuições não-eletrostáticas é muito importante para a modelagem correta da solvatação deste ânion. Na solução do ânion  $Pic^-$  em AN e DMF, a energia de cavitação adicionada à energia livre de van der Waals equivale a 16,4% da energia total de solvatação deste ânion em AN e 20,6% em DMF. Como vimos, no caso dos ânions mais simples, constituídos de uma menor quantidade de átomos, a contribuição estérica (a soma de cavitação e van der Waals) representa algo em torno de 10-15% da energia total de solvatação. Se nós observarmos somente a contribuição de van der Waals, que é igual a  $-30,1$  kcal/mol em AN e  $-43,9$  kcal/mol em DMF, nós podemos ver que em termos absolutos estas são as maiores energias de van der Waals observadas de todos os solutos estudados. A energia de van der Waals

representa uma fração de 57,9% da energia total de solvatação em AN e 84,4% em DMF. Portanto, existe uma contribuição significativa das interações dispersivas soluto-solvente que favorece a solvatação do ânion picrato em AN e DMF. A diferença que se observa entre os dois solventes na solvatação deste ânion é que na solução em DMF, a energia livre de cavitação é 11,6 kcal/mol maior do que em AN. Mas a soma da energia de cavitação e de van der Waals em ambos os solventes é próxima. O que ocorre, como nos demais casos, é que o termo de van der Waals é bem maior, em valores absolutos, na solvatação em DMF.

Como a energia de transferência do íon  $\text{Pic}^-$ , da água para o DMF é igual a  $-1,7$  kcal/mol, ainda é possível verificar-se qualitativamente, através destes resultados teóricos para a energia de solvatação, que a solvatação do ânion picrato é mais favorável em DMF do que em água, pois o erro de 1,1 kcal/mol no resultado para a energia total de solvatação ainda é menor do que a energia de transferência. Teoricamente nós podemos afirmar que a energia de solvatação do ânion picrato em DMF é 0,6 kcal/mol mais negativa do que em água.

No caso da solvatação do  $\text{Pic}^-$  em AN, o erro é de apenas 0,4 kcal/mol e portanto seria possível prever teoricamente o comportamento hidrofóbico do picrato, na transferência deste ânion entre água e AN, pois a energia livre de transferência medida experimentalmente é de  $-1,0$  kcal/mol como se pode ver na tabela 1.

Não é difícil entendermos o comportamento hidrofóbico do ânion picrato que é devido à presença do anel aromático na sua estrutura que faz com que ele tenha maior afinidade pela fase orgânica, como é evidenciado pelo sinal negativo da energia livre de transferência entre a água e os respectivos solventes orgânicos<sup>66</sup>. Portanto mais um dos pontos favoráveis observados nos resultados obtidos com a aplicação da Metodologia II é a habilidade desta metodologia de reproduzir a energia de solvatação de ânions com tal complexidade como o picrato com a qualidade demonstrada pelos desvios relativamente pequenos dos resultados teóricos comparados com os respectivos dados experimentais. Além disso, a aplicação desta metodologia é capaz de fornecer resultados que permitem prever o comportamento hidrofóbico<sup>66</sup> de um ânion orgânico como é o caso do ânion picrato.

O ânion  $\text{BPh}_4^-$  é um outro exemplo de ânion orgânico que tem uma energia livre de solvatação que é menor em solventes orgânicos como AN e DMF do que em meio aquoso. Para este ânion, a energia livre de solvatação calculada com os parâmetros otimizados dentro da Metodologia II é igual aos respectivos valores experimentais da energia de solvatação em AN e em DMF. Isso acontece porque o átomo de boro está presente somente neste soluto e o procedimento de parametrização faz com que o coeficiente de van der Waals para este átomo em cada um dos solventes estudados seja ajustado livremente até que a energia calculada reproduza exatamente os respectivos dados experimentais. Portanto, não seria prudente tentar atribuir um significado físico

aos parâmetros de van der Waals para o átomo de boro obtidos neste procedimento. Se nós tentarmos atribuir algum significado físico para estes coeficientes otimizados para o átomo de boro, seria que este átomo contribui com uma interação de van der Waals fortemente repulsiva na solvatação do ânion  $\text{BPh}_4^-$ . Mas seria necessário incluir mais exemplos de solutos contendo o átomo de boro em suas estruturas moleculares a fim de avaliarmos a real contribuição deste átomo para a solvatação em AN e DMF.

Como é esperado considerando-se as dimensões do ânion  $\text{BPh}_4^-$ , a energia de cavitação desse ânion é a maior energia de cavitação observada em todo o conjunto de resultados, tanto em AN quanto em DMF. Isto se deve ao volume molecular deste ânion o que implica num trabalho relativamente grande para construir a cavidade deste soluto em qualquer um destes solventes.

A contribuição eletrostática para a energia de solvatação de um soluto carregado num solvente polar é sempre uma quantidade negativa. No caso do ânion  $\text{BPh}_4^-$ , a contribuição eletrostática para a energia de solvatação em AN é igual a  $-39,4$  kcal/mol, o que representa, em termos absolutos, a menor energia eletrostática em todo o conjunto de resultados. Na solvatação do  $\text{BPh}_4^-$  em DMF, nós também observamos que a energia eletrostática, igual a  $-38,8$  kcal/mol é o mais alto valor observado juntamente com o termo eletrostático para o ânion  $\text{I}_3^-$  neste solvente. Como a superfície da cavidade gerada para o ânion  $\text{BPh}_4^-$  é relativamente extensa, quando comparada com as cavidades dos demais solutos do conjunto, a densidade de carga superficial é menor e obtém-se uma menor energia de interação eletrostática soluto-solvente.

A energia de van der Waals calculada para o ânion  $\text{BPh}_4^-$  em AN é  $1,1$  kcal/mol, o que indica uma contribuição repulsiva para a energia total de solvatação. Em DMF, a contribuição de van der Waals para a energia de solvatação é igual a  $-23,6$  kcal/mol, indicando uma interação dispersiva favorável à solvatação do ânion  $\text{BPh}_4^-$  nesse solvente. A contribuição estérica total ( $\Delta G_{cav} + \Delta G_{vdW}$ ) é similar na solvatação em ambos os solventes, com  $43,5$  kcal/mol em AN e  $41,5$  kcal/mol em DMF. Esta pequena diferença nas contribuições estéricas calculadas, é resultante da diferença nas energias de solvatação do ânion  $\text{BPh}_4^-$  em AN e DMF, sendo que a solvatação desse ânion em DMF é menos desfavorável do que em AN como indica o valor de  $2,7$  kcal/mol para a energia de solvatação em DMF comparado com  $4,1$  kcal/mol para a energia de solvatação em AN.

Em geral, as contribuições dos termos da energia de cavitação e de van der Waals são sempre maiores em DMF do que em AN, mas essa diferença é mais intensa no caso da energia de solvatação dos ânions  $\text{F}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{I}_3^-$  e nos ânions estruturalmente mais complexos  $\text{Pic}^-$  e  $\text{BPh}_4^-$ . É importante notar que ainda que estamos utilizando um modelo de contínuo para representar as propriedades do solvente, a diferença nos coeficientes de van der Waals obtidos no processo de parametrização adotado na Me-

metodologia II torna possível a simulação das diferenças físico-químicas nas interações soluto-solvente para cada um dos ânions e solventes que foram estudados no presente trabalho, como é demonstrado na análise dos resultados que foi apresentada nesta seção.

## 5 CONCLUSÃO

No presente trabalho, nós apresentamos propostas de parametrização do modelo de contínuo IEF-PCM para o estudo da solvatação de ânions monovalentes em AN e DMF.

Na primeira proposta, que aqui designamos de Metodologia I, nós apresentamos a otimização do tamanho da cavidade molecular do soluto baseada na aproximação que considera a energia de solvatação como sendo completamente descrita através de um termo eletrostático puro, conforme a equação (3.2). Dentro dos procedimentos adotados na Metodologia I, nós realizamos um teste para determinar qual o conjunto de raios atômicos, os raios de Bondi<sup>33</sup> ou os raios de Pauling<sup>34</sup>, fornece os melhores resultados na aplicação da Metodologia I ao cálculo da energia de solvatação dos ânions. Lembrando que dentro da proposta da Metodologia I, o processo de parametrização do modelo de contínuo IEF-PCM, consiste unicamente na otimização do fator de escalonamento dos raios atômicos que define o tamanho da cavidade dos solutos conforme a equação (3.4).

Então, julgando-se pela qualidade dos resultados obtidos com a aplicação da Metodologia I no cálculo da energia livre de solvatação dos ânion, a escolha dos raios atômicos de Pauling, juntamente com os fatores de escalonamento iguais a 1,30 e 1,27 em AN e DMF respectivamente, é a opção que fornece os melhores resultados.

Os raios atômicos de Pauling foram também adotados nos estudos realizados dentro de uma segunda proposta de metodologia o qual chamamos de Metodologia II. Nesta segunda proposta de metodologia de parametrização do modelo IEF-PCM para o cálculo da energia de solvatação de ânions, a definição da cavidade do soluto foi feita com o auxílio das informações obtidas nas simulações de dinâmica molecular e de supermolécula. Com as informações obtidas acerca da estrutura do solvente na primeira camada de solvatação dos ânions, nós definimos os fatores de escalonamento dos raios atômicos nesta segunda metodologia. Os fatores assim definidos são iguais a 1,44 para a solvatação dos ânions em AN e 1,52 para a solvatação dos ânions tendo o DMF como solvente. Nesta segunda metodologia, incluímos no cálculo da energia total de solvatação, além energia eletrostática, também os termos estéricos, a energia de cavitação e de van der Waals. Para isto, nós realizamos a otimização



dos coeficientes de van der Waals que relacionam a área do soluto com a contribuição da energia de van der Waals para a energia total de solvatação conforme a equação (3.6), de acordo com os procedimentos apresentados na seção 3.4.3.

Os resultados da aplicação das duas metodologias no cálculo da energia de solvatação dos ânions são comparados com os dados experimentais, e mostram que para a maior parte dos ânions estudados é uma boa aproximação considerarmos que a energia de solvatação possa ser representada por um termo de energia eletrostática, desde que sejam definidos fatores efetivos de escalonamento dos raios, ou seja, um tamanho de cavidade efetiva para a descrição eletrostática da solvatação dos ânions. Nos casos apresentados neste trabalho, as cavidades efetivas definidas dentro da Metodologia I são um pouco menores do que aquelas definidas na Metodologia II, através das simulações de dinâmica molecular das soluções de ânions em AN e DMF.

Os procedimentos de parametrização descritos na seção 3, incluíram ânions de diferentes tamanhos (de 1 até 45 átomos) e contendo diversos tipos de átomos nas suas estruturas (H, B, C, N, O, F, S, Cl, Br e I). O modelo de contínuo IEF-PCM otimizado conforme os procedimentos apresentados na seção 3, foi aplicado no cálculo da energia livre de Gibbs de solvatação de um conjunto de treze ânions em AN e de doze ânions em DMF, dentro da Metodologia II. Os maiores desvios apresentados nos resultados dos cálculos utilizando a primeira metodologia, foram atribuídos à aproximação simplificada que não inclui explicitamente a contribuição dos termos não-eletrostáticos para a energia total de solvatação e também aos problemas experimentais envolvidos nos procedimentos de determinação de algumas quantidades termodinâmicas tais como as energias de transferência dos ânions entre a fase aquosa e a fase orgânica.

Nós observamos que com a aplicação da Metodologia II, onde incluímos os termos de cavitação e de van der Waals no processo de parametrização e no cálculo da energia total de solvatação, a maior parte dos desvios nos resultados encontrados inicialmente são removidos, principalmente no caso dos ânions perclorato, acetato, picrato e tetrafenilborato. E a análise dos termos que contribuem para a energia total de solvatação destes ânions mostra que nestes casos a contribuição dos termos estéricos é relativamente mais importante do que no caso dos ânions inorgânicos menores. Portanto a modelagem correta do processo de solvatação destes ânions deve incluir os termos de cavitação e de van der Waals para que a descrição da termodinâmica de solvatação destes ânions seja feita corretamente, pois neste caso a contribuição estérica não pode ser incluída implicitamente através da definição de uma cavidade molecular efetiva que compense através de um termo eletrostático efetivo a não inclusão dos termos não eletrostáticos no cálculo da energia total de solvatação. No caso do ânion  $\text{BPh}_4^-$ , a descrição correta da energia total de solvatação somente é possível com a inclusão explícita da energia de cavitação e de van der Waals, pois a energia

de solvatação desse ânion tem um valor positivo que não pode ser reproduzido pelo termo eletrostático que sempre assume um valor negativo. Portanto o cálculo da energia de solvatação dos ânions deste tipo somente é possível dentro da Metodologia II, onde incluímos o trabalho que cavitação, que é um termo sempre positivo dentro do cálculo da energia total de solvatação.

Este estudo também se mostra importante como um método de cálculo de grandezas termodinâmicas associadas com a solvatação de íons que pode servir de auxílio na revisão e julgamento da coerência dos dados obtidos experimentalmente. O modelo IEF-PCM assim parametrizado, nos permite calcular com exatidão as energias de solvatação de ânions em AN e DMF, e combinando-se tais resultados com os dados da energia de hidratação destes ânions, nós podemos estimar a energia de transferência destes ânions entre água e os solventes orgânicos aqui estudados. Com isso também é possível fazermos uma previsão da mudança que ocorre nas propriedades dos solutos com a mudança do solvente<sup>5</sup>. Portanto, o modelo assim parametrizado também está pronto para ser empregado nos estudos dos processos químicos onde a termodinâmica de solvatação dos ânions desempenha um papel importante na descrição dos sistemas contendo AN ou DMF como solventes.

## REFERÊNCIAS

1. Alexander, R.; Ko, E. C. F.; Parker, A. J.; Broxton, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5049.
2. Dilling, W. L. *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 1045.
3. Rao, C. N. R.; Singh, S.; Senthilnathan, V. P. *Chem. Soc. Rev.* **1976**, *5*, 297.
4. Reichardt, C. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*; VCH: New York, 1990.
5. Parker, A. J. *Chem. Rev.* **1969**, *69*, 1.
6. Miller, J.; Parker, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 117.
7. Allen, M.; Tildesley, D. J. *Computer Simulation of Liquids*; Clarendon: Oxford, 1987.
8. Pullman, A.; Pullman, B. *Q. Rev. Biophys.* **1975**, *7*, 505.
9. Tomasi, J.; Persico, M. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2027.
10. Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2161.
11. Gonçalves, P. F. B.; Stassen, H. *J. Comput. Chem.* **2001**, *23*, 706.
12. Luque, F. J.; Negre, M. J.; Orozco, M. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 4386.
13. Miertus, S.; Scrocco, E.; Tomasi, J. *Chem. Phys.* **1981**, *55*, 177.
14. Miertus, S.; Tomasi, J. *Chem. Phys.* **1982**, *65*, 239.
15. Pascual-Ahuir, J. L.; Silla, E.; Tomasi, J.; Bonaccorsi, R. *J. Comput. Chem.* **1987**, *8*, 778.
16. Cancès, E.; Mennucci, B.; Tomasi, J. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 3032.
17. Cancès, E.; Mennucci, B. *J. Math. Chem.* **1998**, *23*, 309.

18. Orozco, M.; Luque, F. J. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 4187.
19. Luque, F. J.; Curutchet, C.; Muñoz-Muriedas, J.; Bidon-Chanal, A.; Soteras, I.; Morreale, A.; Gelpí, J. L.; Orozco, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 3827.
20. Luque, F. J.; Zhang, Y.; Alemán, C.; Bachs, M.; Gao, J.; Orozco, M. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 4269.
21. Luque, F. J.; Alemán, C.; Bachs, M.; Orozco, M. *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 806.
22. Curutchet, C.; Orozco, M.; Luque, F. J. *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 1180.
23. Orozco, M.; Luque, F. J. *Chem. Phys.* **1994**, *182*, 237.
24. Pliego Jr, J. R.; Riveros, J. M. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *355*, 543.
25. Weissermel, K.; Arpe, H. J. *Industrial Organic Chemistry*; VCH: Weinheim, 1993.
26. Ben-Naim, A. *Solvation Thermodynamics*; Plenum: New York, 1987.
27. Rivail, J. L.; Rinaldi, D. *Chem. Phys.* **1976**, *18*, 233.
28. Rivail, J. L.; Terryn, B. *J. Chem. Phys.* **1982**, *78*, 1.
29. Rinaldi, D.; Ruiz-Lopez, M. F.; Rivail, J. L. *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 834.
30. Huron, M. J.; Claverie, P. *J. Phys. Chem.* **1974**, *78*, 1853.
31. Pascual-Ahuir, J. L.; Silla, E. *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 1047.
32. Silla, E.; Tuñón, I. *J. Comput. Chem.* **1991**, *12*, 1077.
33. Bondi, A. *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
34. Pauling, L. *Proc. Roy. Soc. (London)* **1927**, *A114*, 181.
35. Uhlig, H. H. *J. Phys. Chem.* **1937**, *41*, 1215.
36. Tuñón, I.; Silla, E.; Pascual-Ahuir, J. L. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *203*, 289.
37. Sinanoglu, O. *J. Chem. Phys.* **1981**, *75*, 463.
38. Pierotti, R. A. *Chem. Rev.* **1976**, *76*, 717.
39. Reiss, H. *Adv. Chem. Phys.* **1965**, *9*, 1.
40. Irija, M.; Nagayama, K.; Hirata, F. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *207*, 430.
41. Langlet, J.; Claverie, P.; Caillet, J.; Pullman, A. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 1617.

42. Böttcher, C. J. F. *Theory of Electric Polarisation*; Elsevier: Amsterdam, 1952.
43. Kirkwood, J. G. *J. Chem. Phys.* **1934**, *2*, 351.
44. Onsager, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 1486.
45. Brebbia, C. A. *The Boundary Element Method for Engineers*; Pentech Press: Plymouth, 1978.
46. Hackbusch, W. *Integral Equations*; Birkhauser: Boston, 1995.
47. Mennucci, B.; Cancès, E.; Tomasi, J. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 10506.
48. Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cancès, E. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1999**, *464*, 211.
49. Cammi, R.; Tomasi, J. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 7495.
50. Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry*; Dover: New York, 1996.
51. Langbein, D. *Theory of van der Waals Attraction*; Springer-Verlag: New York, 1974.
52. Floris, F. M.; Tomasi, J. *J. Comp. Chem.* **1989**, *10*, 616.
53. Gray, C. G.; Gubbins, K. E. *Theory of Molecular Fluids, Vol.1: Fundamentals*; Clarendon Press: Oxford, 1984.
54. Floris, F. M.; Tomasi, J.; Pascual-Ahuir, J. L. *J. Comp. Chem.* **1991**, *12*, 784.
55. Floris, F. M.; Tani, A.; Tomasi, J. *J. Chem. Phys.* **1993**, *169*, 11.
56. Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8305.
57. Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8552.
58. Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 3257.
59. Cramer, C. J.; Lynch, G. C.; Hawkins, G. D.; Truhlar, D. G.; AMSOL 4.0, *QCPE Bull.* **1993**, *13*, 78.
60. Gogonea, V.; Osawa, E. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1994**, *311*, 305.
61. Marcus, Y. *Pure & Appl. Chem.* **1983**, *55*, 977.
62. Marcus, Y. *Pure & Appl. Chem.* **1985**, *57*, 1103.
63. Florian, J.; Warshel, A. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 5583.
64. Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6109.

65. Marcus, Y. *Biophys. Chem.* **1994**, *51*, 2995.
66. Kusakabe, S.; Arai, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 581.
67. Ben-Naim, A. *J. Phys. Chem.* **1978**, *82*, 792.
68. Schmidt, M. W.; Baldrige, K. K.; Boatz, J. A.; Elbert, S. T.; Gordon, M. S.; Jensen, J. H.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K. A.; Su, S. J.; Windus, T. L.; Dupuis, M.; Montgomery, J. A. *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1347.
69. Colominas, C.; Luque, F. J.; Teixidó, J.; Orozco, M. *Chem. Phys.* **1999**, *240*, 253.
70. Cossi, M.; Mennucci, B.; Cammi, R. *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 57.
71. Mennucci, B.; Tomasi, J. *J. Chem. Phys.* **1996**, *106*, 5151.
72. Riddick, J. A.; Bunger, W. B. *Organic Solvents Physical Properties and Methods of Purification*; John Wiley & Sons: New York, 1986.
73. Frisch, M. J. *et al. Gaussian 98, Revision A.9, Manual Version 6.1*; Gaussian, Inc.: Pittsburg, 1998.
74. Edward, J. T. *J. Chem. Ed.* **1997**, *47*, 261.
75. Fast, P. L.; Liotard, D. A.; Rinaldi, D.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *GAMESOL version 3.0*; University of Minnesota: Minneapolis, 2001.
76. Li, J.; Zhu, T.; Hawkings, G. D.; Winget, P.; Liotard, D. A.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *Theor. Chem. Acc.* **1999**, *103*, 9.
77. Lyubartsev, A. P.; Laaksonen, A. *Comput. Phys. Comm.* **2000**, *128*, 565.
78. Edwards, D. M. F.; Madden, P. A.; McDonald, I. R. *Mol. Phys.* **1984**, *51*, 1141.
79. Baaden, M. *Etudes de molécules extractantes en solution et aux interfaces liquide-liquide: aspects structuraux et mécanistiques des effets de synergie. Thèse Docteur Université Louis Pasteur de Strasbourg*; Université Louis Pasteur de Strasbourg: Strasbourg, 2000.
80. Jorgensen, W. L.; Swenson, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 569.
81. McDonald, N. A.; Duffy, E. M.; Jorgensen, W. L.; Swenson, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5104.
82. Tuckerman, M.; Berne, B. J. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 1990.

83. S. Nosé, *Mol. Phys.* **1984**, *23*, 327.
84. Ryckaert, J. P.; Ciccotti, G.; Berendsen, H. J. C. *J. Comput. Phys.* **1977**, *23*, 327.
85. Montgomery, D. C.; Runger, G. C. *Applied Statistics and Probability for Engineers*; John Wiley & Sons: New York, 1999.
86. Marcus, Y. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, *87*, 2995.
87. Abraham, M. H.; Liszi, J. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1978**, *74*, 1604.
88. Tanford, C. *The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes*; John Wiley: New York, 1980.
89. Morreale, A.; Gelpí, J. L.; Luque, F. J.; Orozco, M. *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 1610.
90. Marcus, Y. *Electrochim. Acta* **1998**, *44*, 91.
91. Gomaá, E. A. *Thermochim. Acta* **1989**, *142*, 19.
92. Gulaboski, R.; Mirčeski, V.; Scholz, F. *Electrochem. Commun.* **2002**, *4*, 277.
93. Marcus, Y. *Z. Naturforsch.* **1995**, *50a*, 51.
94. Loring, J. S.; Fawcett, W. R. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 3608.
95. James, D. W.; Mayes, R. E. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 637.
96. Barthel, J.; Bachhuber, K.; Buchner, R. *Z. Naturforsch.* **1995**, *50a*, 65.
97. Osakai, T.; Ogata, A.; Ebina, K. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 8341.
98. Mejías, J. A.; Hamad, S.; Lago, S. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 9872.
99. Born, M. *Z. Phys.* **1920**, *1*, 45.
100. Bockris, J.; Reddy, A. K. N. *Modern Electrochemistry: An Interdisciplinary Area, vol. 1*; Plenum: New York, 1973.
101. Babu, C. S.; Lim, C. L. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *310*, 225.
102. Richardi, J.; Fries, P. H.; Krienke, H. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 4079.
103. Lide, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; CRC Press: Boca Raton, 1995.
104. Renugopalakrishnan, V.; Madrid, G.; Cuevas, G.; Hagler, A. T. *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)* **2000**, *112*, 35.

105. Nguyen, T. V.; Peslherbe, G. H. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 1540.
106. Ayala, R.; Martinez, J. M.; Pappalardo, R. R.; Marcos, E. S. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 2799.
107. Grégoire, G.; Brenner, V.; Millié, P. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 5204.