

Aspectos Moleculares da Solvatação do Íon Fluoreto em Água e DMSO

Natália M. Silva & Josefredo R. Pliego Jr.

Introdução

O efeito do solvente é essencial na descrição de reações em solução, principalmente reações iônicas. No caso de reações do tipo ion-molécula, é necessário a solubilização de ambos o substrato orgânico e o íon inorgânico. Solventes como água e metanol usualmente tem uma forte solvatação de ânions, tornando sua reatividade muito baixa. A introdução dos solventes apróticos dipolares há mais de 50 anos atrás permitiu a solubilização de sais inorgânicos e dos compostos orgânicos simultaneamente. Ao mesmo tempo, a menor solvatação dos ânions nestes solventes levou a uma maior reatividade destes.¹

Apesar da importância deste efeito bem conhecido dos solventes apróticos dipolares, com sua larga aplicação em química orgânica sintética, e da publicação de escalas de solvatação,^{2,3} os aspectos moleculares da diferença de solvatação de ânions pequenos como o fluoreto em água e DMSO não foi investigada ainda. Neste trabalho foram feitos cálculos de energia em nível MP2 utilizando moléculas de água como solvente prótico e moléculas de dimetilsulfóxido (DMSO) como solvente aprótico dipolar para solvatar o íon fluoreto. Nosso objetivo foi entender a primeira camada de solvatação, que é essencial para descrever reatividade química em solução.⁴

Metodologia

Os complexos formados pelo íon fluoreto e moléculas de água ou DMSO foram investigados em nível ab initio. As geometrias foram otimizadas utilizando o método

MP2 com bases aug-cc-pVDZ. Após otimização de geometria, foram feitos cálculos da energia no ponto, também em nível MP2, mas utilizando uma base mais estendida, aug-cc-pVTZ.

Resultados e Discussões

A energia de interação do íon fluoreto com uma molécula de água é de -31,88 kcal/mol. Com adição de mais moléculas de água, a energia de formação do cluster vai se tornando mais negativa, apesar de que a cada nova molécula adicionada, a energia diminui menos, o que já era esperado. Com 4 moléculas de água, o cluster é estável por -85,05 kcal/mol. As estruturas estão mostradas na Figura 1. Como podemos observar, metade do íon fluoreto fica completamente solvatado por 4 moléculas de água.

Tabela 1: Dados de energia para formação dos clusters do íon Fluoreto com solvente prótico H₂O, e aprótico DMSO, em nível de cálculo MP2/aug-cc-pVTZ//MP2/aug-cc-pVDZ.*

| | □E |
|--|--------|
| F ⁻ (H ₂ O) | -31,88 |
| F ⁻ (H ₂ O) ₂ | -52,34 |
| F ⁻ (H ₂ O) ₃ | -69,27 |
| F ⁻ (H ₂ O) ₄ | -85,05 |
| F ⁻ (CH ₃ SOCH ₃) | -32,79 |
| F ⁻ (CH ₃ SOCH ₃) ₂ | -55,72 |

*Valores em kcal/mol

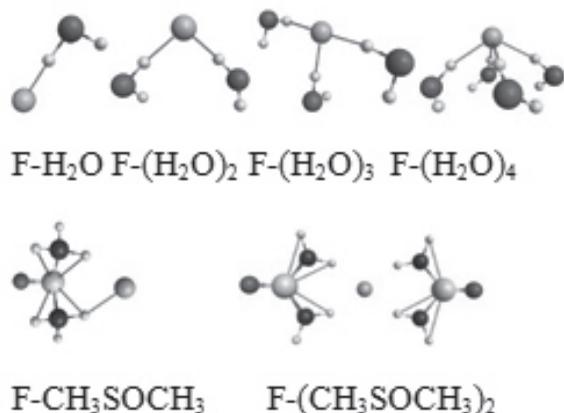


Figura 1: Complexos do íon fluoreto com água e DMSO.

Para complementar a argumentação de que o tamanho das moléculas do solvente tem um papel importante na energia livre de solvatação, observamos que cada um dos clusters com 2 DMSO e 4 águas terão ainda de ser solvatados pelo restante do solvente. Considerando o modelo de Born, cuja energia livre de solvatação por um dielétrico é dada por:

$$\Delta G_{solv} = -\frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{R} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right)$$

notamos que a energia livre de solvatação é inversamente proporcional ao tamanho do íon (R , raio do íon). Ou seja, o cluster de fluoreto com 4 moléculas de água deveria ser melhor solvatado do que com 2 moléculas de DMSO.

Tabela 2: Dados da Análise da Decomposição de Energia (EDA) para os complexos, em nível de cálculo MP2, todos calculados com conjunto de função de base aug-cc-pVTZ.*

| | Eletrostática | Troca-Repulsão | Polarização | Dispersão |
|---------------------|---------------|----------------|-------------|-----------|
| $(H_2O) F^-$ | -44,02 | 40,91 | -26,99 | -1,78 |
| $(H_2O)_2 F^-$ | -72,46 | 57,41 | -33,39 | -3,90 |
| $(H_2O)_3 F^-$ | -96,05 | 67,63 | -35,07 | -5,78 |
| $(H_2O)_4 F^-$ | -117,32 | 74,9 | -32,53 | -10,10 |
| $F^-(CH_3SOCH_3)$ | -40,51 | 33,97 | -22,92 | -3,33 |
| $F^-(CH_3SOCH_3)_2$ | -67,11 | 48,25 | -31,04 | -5,82 |

Com o intuito de compreender melhor a natureza das interações moleculares nestes complexos, fizemos também cálculos EDA (Energy Decomposition Analysis).⁵ A energia eletrostática para o cluster do fluoreto com moléculas de água torna-se cada vez mais negativa ao se adicionar mais moléculas de água, ao passo que sua energia de troca-repulsão torna-se cada vez mais positiva. Entretanto, enquanto a energia eletrostática aumenta por um fator de 2,7, a contribuição de troca-repulsão aumenta por um fator de apenas 1,8. Isto pode ser explicado pelo aumento da distância entre o fluoreto e os hidrogênios, que inicia em 1.414 Å com uma água até 1.713 Å com quatro águas, aliviando assim o termo de troca-repulsão, de curto alcance.

No caso do termo de polarização, que chega a ser 61% da interação eletrostática com uma molécula de água, é evidente a forte polarização da água pelo pequeno íon fluoreto. Este termo apresenta uma variação pequena com o aumento das águas, indo de -27,0 kcal/mol com uma água e atingindo um valor mais negativo com três moléculas de água, -35,07 kcal/mol. Esta contribuição se torna -32,53 kcal/mol com quatro águas. Este mínimo pode ser explicado pelo arranjo das moléculas de água, onde a simetria de quatro águas em torno do fluoreto inibe a polarização maior em uma direção. Além disso, o aumento da distância das moléculas de água ao fluoreto gera um campo elétrico menor nas águas, e portanto, menor polarização. A energia de dispersão segue a tendência esperada de aumentar (mais negativa) com a quantidade de elétrons no sistema.

Nos clusters do fluoreto com moléculas de DMSO, a tendência nas energias é bem mais previsível. Comparando com o cluster de água, vemos que as energias eletrostática e de polarização são de menor magnitude com DMSO, mas os termos de troca-repulsão também. Isto ocorre pelo fato do DMSO ficar bem mais distante do fluoreto do que a água. Por exemplo, no complexo do fluoreto com apenas uma molécula de DMSO a distância hidrogênio-fluoreto é de 1.821 Å e com duas moléculas de DMSO é de 1.929 Å. Como consequência, o termo de troca-repulsão é menor, e os termos eletrostáticos e de polarização são menos negativos.

Conclusão

A interação do íon fluoreto com uma ou duas moléculas de DMSO é mais negativa do que sua interação com uma ou duas moléculas de água, desafiando a visão de que ânions interagem fracamente com DMSO. Entretanto, o fato de a molécula de DMSO ser bem maior do que a molécula de água leva a uma interação mais forte do F⁻ com a primeira camada de solvatação de água do que com a primeira camada de solvatação de DMSO. Como consequência, o fluoreto é muito mais solvatado em meio aquoso do que em DMSO, levando a sua maior reatividade em DMSO.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e a FAPEMIG.

Referências

1. A.J. Parker, Chem. Rev. 69 (1969) 1.
2. J.R. Pliego, E.L.M. Miguel, J. Phys. Chem. B 117 (2013) 5129.
3. R. Pliego Jr, J.M. Riveros, Phys. Chem. Chem. Phys. 4 (2002) 1622.
4. R. Pliego Jr, J. Phys. Chem. B 113 (2009) 505.
5. P. Su, H. Li, J. Chem. Phys. 131 (2009) 014102.

Natália M. Silva* & Josefredo
R. Pliego Jr.

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

*E-mail: natalia.more.silva@gmail.com