

QUÍMICA DE COORDENAÇÃO EM SOLVENTES NÃO AQUOSOS: NÍQUEL EM ETALINA

Rafaelly de S. Marques^{1*}, Heberth de Paula¹, Othon S. Campos¹

¹Grupo de Estudos em Modelagem Molecular e Atividades Enzimáticas. Universidade Federal do Espírito Santo – Alto Universitário SN, Guararema. CEP 29500-000, Alegre/ES.

*rafaelly.marques@edu.ufes.br

Palavras-Chave: Solvente eutético profundo, dinâmica molecular, química teórica.

Introdução

Nos últimos vinte anos, a literatura química relatou um aumento na pesquisa em solventes não aquosos, mais especificamente os líquidos iônicos, sais cujo ponto de fusão é menor que 100 °C (Abbot, 2014). Os líquidos comuns tais como água ou hexano são compostos predominantemente moleculares e com carga neutra; ao contrário, os líquidos iônicos são, como o nome sugere, compostos de íons. O que faz diminuir o ponto de fusão desses compostos é justamente as propriedades físico-químicas dos íons. Em vez da predominância de cargas coulômbicas totais, os componentes do líquido iônico possuem íons moleculares e as cargas são, portanto, parciais [MacFarlane, 2017]. Neste contexto, é possível variar a composição química e as propriedades físicas do líquido em função da estrutura química desses íons componentes. Por exemplo, podemos discutir a estrutura química do [BMIM]PF₆, ou hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio, líquido iônico largamente utilizado como solvente em reações orgânicas e eletrólito de suporte na redução eletroquímica de CO₂ [Rashtchian, 2010].

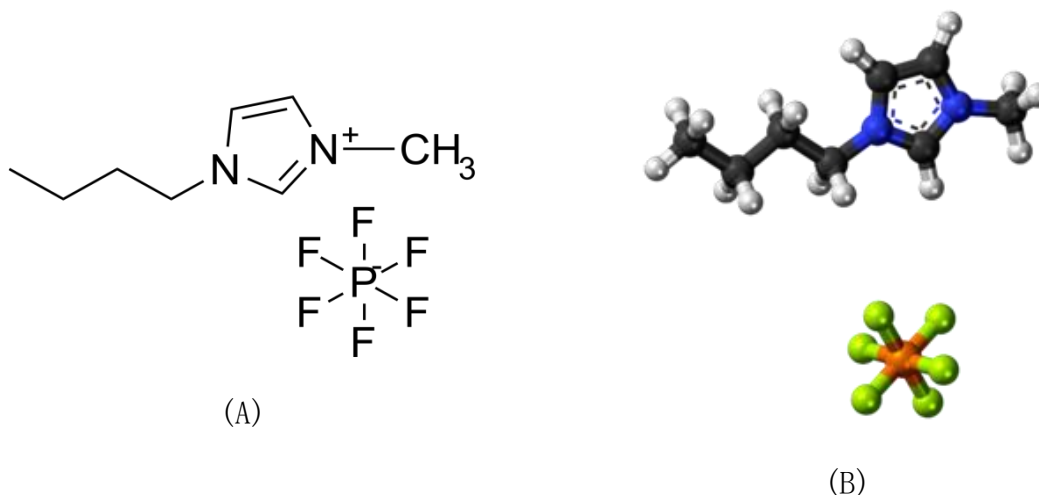


Figura 1 - Estrutura 2D (A) e 3D (B) do [BMIM]PF₆.

Fonte: Wikipedia.

Neste contexto, nos últimos anos um modo relativamente mais fácil de síntese de líquidos iônicos chamado de solventes eutéticos profundos (do inglês deep eutectic solvent, DES) foram apresentados na literatura química. Apresentado por Abbot em 2001 (Abbot, 2001), os solventes eutéticos profundos se valem de ácidos e bases de Lewis ou Brønsted que, ao se misturarem na proporção molar correta, podem formar um líquido tal que o seu ponto de fusão

é constante. Por conta disso, o ponto eutético num diagrama de fases composição versus temperatura nos dá a sua composição (Castellan, 1974).

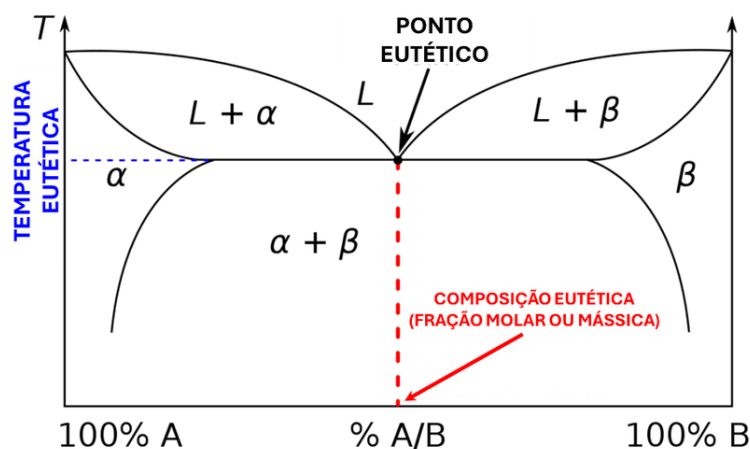


Figura 2 - Esquema de diagrama de fases de um solvente eutético ideal, sendo destacado o seu ponto eutético.

Fonte: os autores.

É importante salientar que os solventes eutéticos, diferentemente dos sais comuns, possuem interações mais fracas, o que o torna um composto quimicamente interessante. Neste sentido, existem pelo menos cinco tipos de solventes eutéticos, todos eles baseados em ligações polares, tais como dipolo-dipolo, ligação de hidrogênio e dispersão de London; os tipos são (Abbot, 2014):

- Tipo 1: sal quaternário de amônio ou sal de fosfônio + cloreto metálico anidro ($\text{Cat} + \text{X} \cdot \alpha \text{MCl}_x$), sendo “ α ” o número de mols do cloreto metálico. Ex.: cloreto de colina (um sal de amônio quaternário, ChCl) com cloreto de zinco, ou $\text{ChCl} \cdot \text{ZnCl}_2$.
- Tipo 2: semelhante ao tipo 1, mas adicionando cloretos metálicos hidratados ($\text{Cat} + \text{X} \cdot z \text{MCl}_x \cdot \beta \text{H}_2\text{O}$) em vez dos anidros, sendo “ β ” o número de mols de água. Ex.: cloreto de colina com cloreto de cobre(II) pentaidratado, ou $\text{ChCl} \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$.
- Tipo 3: semelhante ao tipo 1, mas os cloretos metálicos são substituídos por compostos orgânicos chamadas “doadores de ligações de hidrogênio”, no qual farão este tipo de ligação com o sal de amônio ou sal de fosfônio ($\text{Cat} + \text{X} \cdot \gamma \text{LD}$), sendo “ γ ” o número de mols da molécula. Ex.: cloreto de colina com 2 mol de etilenoglicol (EG, $\text{ChCl} \cdot 2 \text{EG}$).
- Tipo 4: cloretos ou nitratos metálicos hidratados + moléculas consideradas “doadoras de ligações de hidrogênio” ($\text{MCl}_x / \text{M}(\text{NO}_3)_y \cdot \beta \text{H}_2\text{O} \cdot \gamma \text{LD}$). Ex.: cloreto de cromo hexahidratado com um mol de uréia (U, $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{U}$).
- Tipo 5: álcoois aromáticos não-iônicos ou cetonas como “doadores de ligação de hidrogênio” + álcoois ou cetonas não-iônicas heterocíclicas ou alicíclicas + álcoois que serão “receptores da ligação de hidrogênio”. Ex.: Timol (um fenol) + coumarina (lactama, contém um grupo cetona).

Como foi visto, os solventes eutéticos profundos podem ter em sua composição química compostos moleculares com potencial doador e receptor de elétrons. Neste sentido, quando utilizado junto com metais eles podem interagir com os componentes do eutético e formar compostos de coordenação, compostos esses que podem apresentar ou não espécies químicas solvatadas semelhantes às aquelas encontradas em soluções aquosas já conhecidas pelos químicos há décadas, como FeCl_4^- ou NiCl_4^{2-} . Entender a formação desses compostos é crucial para o entendimento das consequências físico-químicas durante reações (eletro)químicas, em termos de fenômenos de transporte (como difusão) e de fenômenos de superfície (como adsorção), e neste sentido este trabalho propõe, a partir de simulações de dinâmica molecular, estruturas químicas de compostos de coordenação em solventes eutéticos profundos variando-se a concentração de 1 mmol L^{-1} até 100 mmol L^{-1} , tendo em vista a determinação da estrutura química do suposto complexo em cada concentração,

Material e Métodos


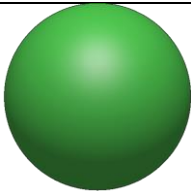
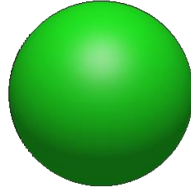
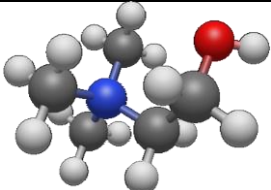
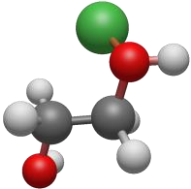
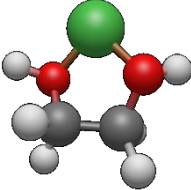
Foi utilizado um computador baseado em plataforma AMD Ryzen 5 com hardware otimizado utilizando distro Linux Kubuntu versão 22.04. Para realização dos experimentos de dinâmica molecular, foi utilizado o pacote Gromacs versão 2025.3 otimizada com CUDA Aware utilizando placa de vídeo Nvidia GeForce 2060. Uma caixa cúbica de solvente com aresta de 17 nm foi montada de modo a condicionar a razão molar do DES etalina, composto de 1 mol de cloreto de colina e 2 mol de etilenoglicol, sendo que 12438 moléculas de etilenoglicol e 4145 moléculas de colina, sendo que o intervalo de concentração de cloreto de níquel(II) variou entre 1 mmol L^{-1} até 100 mmol L^{-1} . A seguir, depois do sistema ter sido minimizado, os experimentos de dinâmica molecular foram realizados realizando-se 4 simulações de 500 ns por dia, perfazendo 2000 ns (ou 2 μs) de simulação. Utilizou-se barômetro de Verlet usando PBC usando ensembles NVT e NPT. Os dados obtidos foram exportados via xmgrace para obtenção de curvas RDF e de cumulação para estudo do complexo obtido nesta simulação. Para a visualização dos prováveis compostos, utilizou-se os dados obtidos das curvas RDF para estimar o raio de solvatação interno, estabelecido entre 3,0 Å e 4,0 Å, utilizando-se o *software* ChimeraX 1.10.01 [referência] para a obtenção das estruturas de níquel em etalina dentro do arquivo .pdb gerado pelo GROMACS.

Resultados e Discussão

A Tabela 1 mostra os modelos moleculares 3D utilizados para identificar os ligantes nos complexos de níquel calculados por dinâmica molecular.

Tabela 1 - Modelos moleculares utilizados neste trabalho.

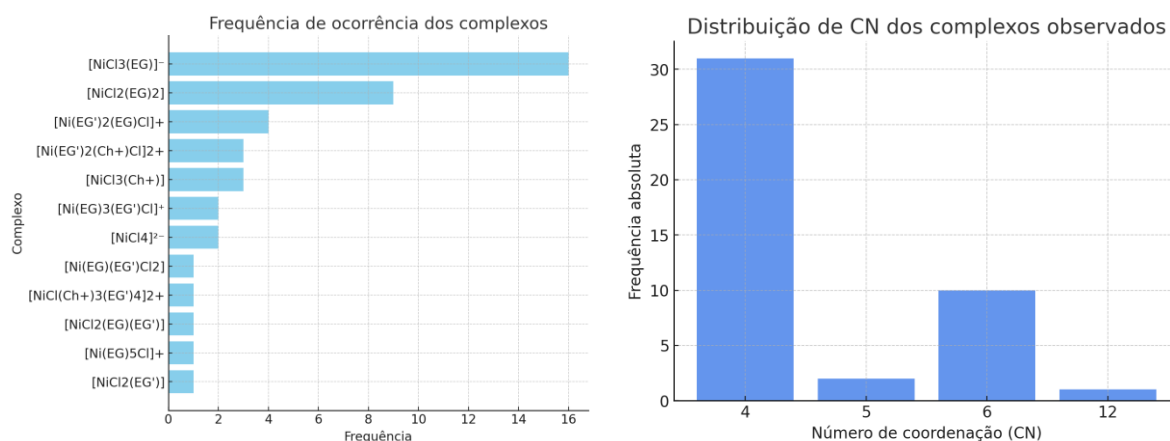
Tipo	Símbolo	Modelo 3D
------	---------	-----------

		64º Congresso Brasileiro de Química 04 a 07 de novembro de 2025 Belo Horizonte - MG
Níquel	Ni	
Cloreto	Cl ⁻	
Colina	Ch ⁺	
Etilenoglicol monodentado	EG	
Etilenoglicol bidentado	EG'	

Fonte: os autores.

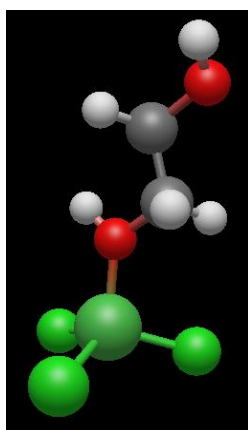
Após a análise dos arquivos .pdb gerados pelo GROMACS, foi possível realizar a contagem de complexos e observar o perfil de complexação do níquel em etalina. A Figura 3 mostra o levantamento estatístico das informações da complexação dos componentes desse solvente eutético.

Figura 3 - Frequência de ocorrência dos complexos de níquel em etalina (A) e perfil de coordenação em função dos ligantes do solvente (B).

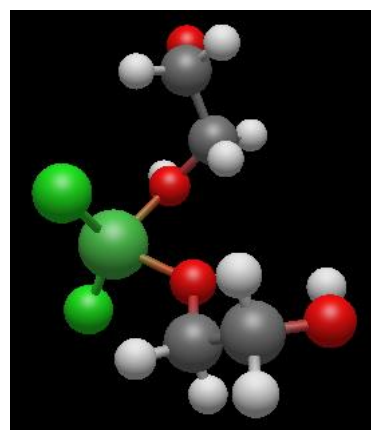


Ao observar os dados da Figura 3A, os complexos majoritários dentro do intervalo de concentração de NiCl_2 1 mmol L^{-1} até 100 mmol L^{-1} foram $[\text{NiCl}_3(\text{EG})]^-$ e $[\text{NiCl}_2(\text{EG})_2]$, ambos complexos tetracoordenados. Também pode-se inferir que os complexos de níquel majoritários possuem EG monodentados, e os complexos bidentados estão em baixa concentração. Além disso, ao analisar o perfil dos ligantes na Figura 3B, observamos que existem outras coordenações além de quatro, mas em quantidade menor. Também, os resultados de dinâmica mostrou casos de complexos binucleares onde o cloreto forma uma ponte com outros dois complexos de níquel, o que justifica a coordenação com 12 ligantes, compostos esses não considerados no cálculo de frequência dos complexos. Além disso, a predominância de complexos tetracoordenados pode ser justificada pelas propriedades físico-químicas da etalina. Uma vez que o solvente eutético é mais viscoso que a água (52 cP da etalina e 1 cP da água), as propriedades de transporte são afetadas, e provavelmente há instabilidades estruturais dos complexos com coordenações maiores que quatro. Para entender melhor esse fenômeno observado nos dados de dinâmica molecular, a Figura 4 mostra as estruturas dos complexos majoritários no sistema calculado.

Figura 4 - Estruturas majoritárias $[\text{NiCl}_3(\text{EG})]^-$ (A) e $[\text{NiCl}_2(\text{EG})_2]$ (B) em um intervalo de 1 mmol L^{-1} até 100 mmol L^{-1}



(A)



(B)

A Figura 4 mostra as duas estruturas mais frequentes nos cálculos de dinâmica molecular. Observa-se que o EG não se encontra bidentado, como pode se esperar de um ligante do tipo. Tais estruturas podem inferir que a estabilidade deste e de outros complexos depende da disponibilidade das ligações de hidrogênio, e essa disponibilidade diminui em função da quelação dos grupos doadores de densidade de carga para o metal. Ainda que haja complexos comuns como NiCl_4^- presente na solução simulada, este se apresenta em uma frequência muito baixa, o que implica dizer que o grupo hidroxila no EG seja um grupo que desloca o cloreto da esfera de coordenação. Logo, as constantes de formação ($\log \beta$) para o EG podem ser maiores do que para Cl^- . Também podemos lançar mão da hipótese de haver outros equilíbrios menos óbvios, como a conversão de EG' para EG em solução, mas este estudo foge do escopo deste trabalho.

Conclusões

Este trabalho propôs a estrutura de prováveis compostos de coordenação utilizando dinâmica molecular de metais de transição em solvente eutético. Utilizando cloreto de níquel e etalina, foi possível observar a frequência de complexos em um intervalo de concentração razoavelmente largo (1 mmol L^{-1} até 100 mmol L), onde também foi constatado que a maioria dos complexos em etalina possui perfil tetracoordenado e com ligantes majoritariamente monodentados.

Agradecimentos

Os autores agradecem a UFES, FINEP e Capes – Código Financeiro 001. Rafaelly de S. Marques agradece a concessão de bolsa UFES

Referências

MACFARLANE, Douglas; KAR, Mega; PRINGLE, Jennifer M. *Fundamentals of ionic liquids: from chemistry to applications*. 2017.

ABBOTT, A. P.; CAPPER, G.; DAVIES, D. L.; MUNRO, H. L.; RASHEED, R. K.; TAMBYRAJAH, V. *Preparation of novel, moisture-stable, Lewis-acidic ionic liquids containing quaternary ammonium salts with functional side chains*. *Chemical Communications*, Cambridge, n. 19, p. 2010-2011, 2001. DOI: 10.1039/B106357J.

WU, Y.; WANG, H.; WANG, C.; ZHANG, J.; WANG, H. *Effect of ionic liquids on the performance of polyamide thin-film composite membranes for forward osmosis*. *Journal of Membrane Science*, v. 364, n. 1-2, p. 317-325, 2010. DOI: 10.1016/j.memsci.2010.06.047.

CASTELLAN, Gilbert W. *Físico-química* (Trad. María Eugenia Costas Basín). Reimpresso. México: Pearson Educación, 1974. 1067 p. ISBN 9684443161.

SMITH, E. L.; ABBOTT, A. P.; RYDER, K. S. *Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications*. *Chemical Reviews*, v. 114, n. 21, p. 11060-11082, 12 nov. 2014. DOI: 10.1021/cr300162p.

ABRAHAM, M.; ALEKSEENKO, A.; ANDREWS, B.; BASOV, V.; BAUER, P.; BIRD, H.; BRIAND, E.; BROWN, A.; DOIJADE, M.; FIORIN, G.; FLEISCHMANN, S.; GORELOV, S.; GOUAILLARD, G.; GRAY, A.; IRRGANG, M. E.; JALALYPOUR, F.;



64º Congresso Brasileiro de Química
04 a 07 de novembro de 2025
Belo Horizonte - MG

JOHANSSON, P.; KUTZNER, C.; ŁAZARSKI, G.; ... LINDAHL, E. *GROMACS 2025.3 Manual (2025.3)*. Zenodo, 2025. DOI: 10.5281/zenodo.16992569