



Estudo do grau de dissociação do iodeto de 1-butil-3-metilimidazólio em misturas com dimetilsulfóxido por simulação de dinâmica molecular

Hubert K. Stassen ¹; Marcos V. Bergamin ¹

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil.
marcos.bergamin@gmail.com

Palavras-Chave: Líquidos iônicos; Solvatação; Agregação iônica.

Introdução

Líquidos iônicos são sais constituídos exclusivamente por íons que permanecem líquidos em temperaturas próximas à ambiente e apresentam propriedades como baixa pressão de vapor, elevada estabilidade térmica e alta capacidade de solvatação. Apesar de serem formados apenas por espécies iônicas, esses materiais não se encontram necessariamente totalmente dissociados na fase líquida, podendo formar pares iônicos e agregados transitórios em decorrência da competição entre interações eletrostáticas, forças de van der Waals e interações direcionais. O grau de associação entre cátions e ânions influencia diretamente a organização estrutural desses sistemas e, consequentemente, suas propriedades físico-químicas.

Entre os líquidos iônicos baseados em imidazólio, o iodeto de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIM/I) destaca-se pela forte interação entre o cátion imidazólio e o ânion iodeto (Figura 1), favorecida pela elevada polarizabilidade do iodeto e pela maior acidez do hidrogênio ligado ao carbono C2 do anel imidazólio. Essas características promovem a formação de pares iônicos e agregados, tornando o sistema um modelo interessante para investigar fenômenos de associação e dissociação iônica.

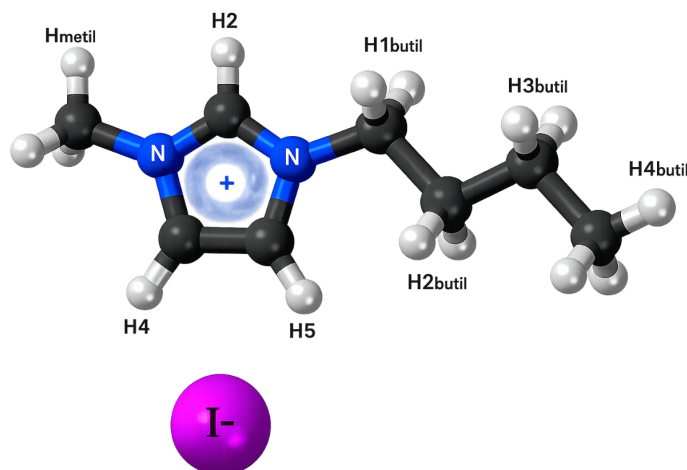


Figura 1 – Estruturas químicas do cátion 1-butil-3-metilimidazólio (BMIM⁺) e do ânion iodeto (I⁻), destacando o carbono C2 do anel imidazólio e o hidrogênio H2, principal sítio de interação com o ânion iodeto e com o oxigênio do DMSO analisado neste trabalho.

A adição de solventes polares apróticos, como o dimetilsulfóxido (DMSO), constitui uma estratégia para modificar a organização estrutural de líquidos iônicos. Devido à sua elevada polaridade e capacidade de solvatação, o DMSO compete com as interações cátion-ânion, favorecendo interações íon-solvente e alterando o equilíbrio entre espécies associadas e dissociadas. Embora diversos estudos tenham investigado misturas de líquidos iônicos e solventes moleculares, a influência da composição de misturas BMIM/I-DMSO sobre o grau de dissociação ainda não está completamente esclarecida.

Nesse contexto, este trabalho teve como objetivo investigar a influência da fração molar de BMIM/I sobre o grau de dissociação em misturas com DMSO por meio de simulações de dinâmica molecular. Para isso, foram empregadas funções de distribuição radial, números de coordenação e análise de clusters, buscando correlacionar alterações na organização estrutural microscópica com a tendência de dissociação do líquido iônico.

Material e Métodos

As simulações de dinâmica molecular foram realizadas utilizando o pacote GROMACS 2023.5. O cátion 1-butil-3-metilimidazólio (BMIM⁺) foi descrito pelo campo de força proposto por Andrade, Bões e Stassen, baseado no protocolo AMBER, enquanto o ânion iodeto (I⁻) foi representado pelos parâmetros padrão desse campo de força. Para o dimetilsulfóxido (DMSO) foram empregados parâmetros do *General Amber Force Field* (GAFF).



Foram estudados sistemas contendo DMSO puro, BMIM/I puro, um par iônico BMIM/I em DMSO e misturas BMIM/I–DMSO com frações molares de BMIM/I iguais a 0,75; 0,50; 0,25. As estruturas iniciais foram submetidas à minimização de energia, seguida por etapas de equilíbrio nos ensembles NVT e NPT a 298,15 K e 1 bar, sendo posteriormente realizadas simulações de produção para obtenção das trajetórias utilizadas nas análises estruturais.

A caracterização estrutural foi realizada por meio de funções de distribuição radial (RDFs) e números de coordenação, empregados para investigar as interações cátion–ânion e íon–solvente. Adicionalmente, foi realizada análise de clusters, permitindo avaliar o grau de agregação das espécies iônicas e investigar a influência da composição das misturas sobre a dissociação do líquido iônico.

Resultados e Discussão

As funções de distribuição radial (RDFs) evidenciam que a composição das misturas exerce influência significativa sobre a organização estrutural do sistema. A Figura 2 apresenta as RDFs entre o hidrogênio H2 do cátion BMIM⁺ e o ânion iodeto, bem como entre H2 e o oxigênio do DMSO. Observa-se que a redução da fração molar de BMIM/I promove um aumento da intensidade do primeiro pico da RDF H2–I[–], indicando que a interação entre H2 e o iodeto permanece a interação local preferencial mesmo em sistemas mais diluídos. Em contrapartida, as RDFs H2–O(DMSO) apresentam apenas pequenas variações, sugerindo que a adição de DMSO altera principalmente a população relativa de espécies na primeira camada de solvatação, efeito que é evidenciado de forma mais direta pelos números de coordenação.

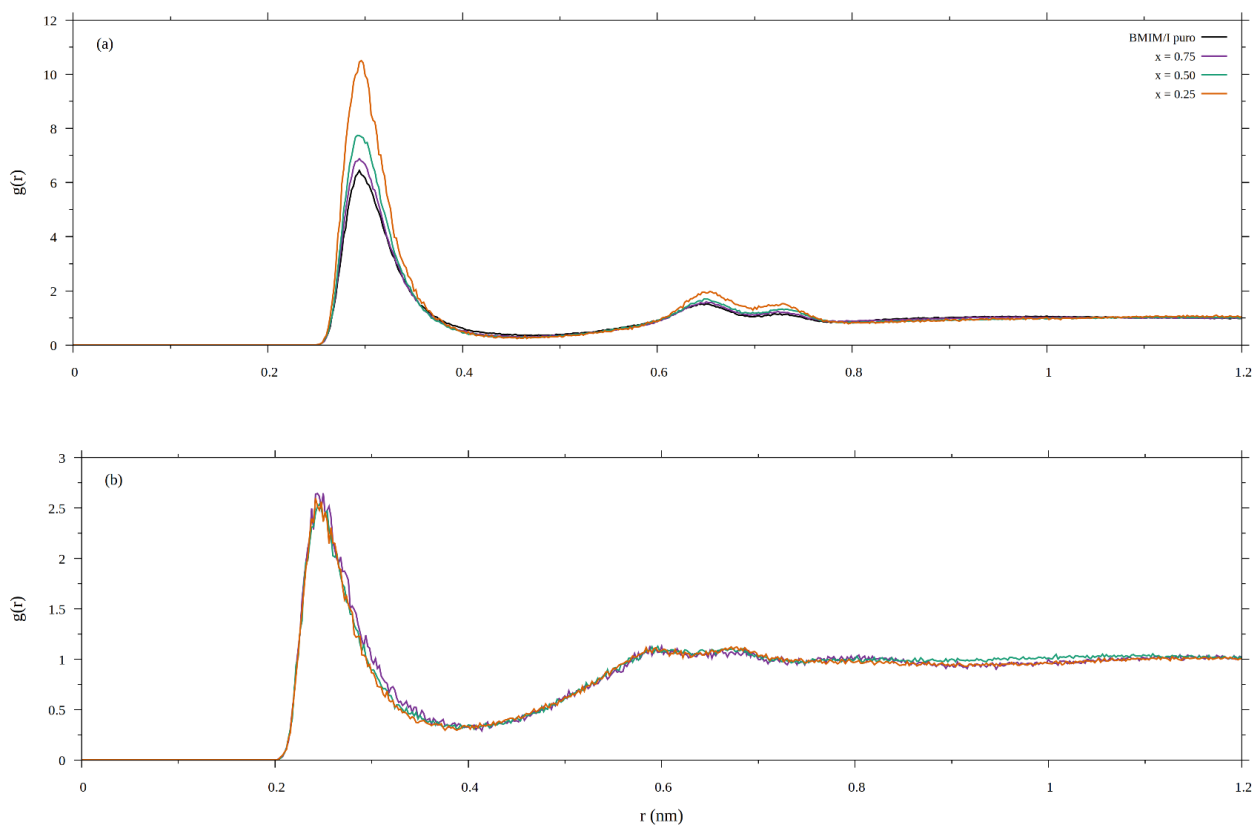


Figura 2 – RDFs entre H2-I⁻ (a) e H2-O(DMSO) (b) para as diferentes frações molares de BMIM/I.

Os números de coordenação obtidos a partir das RDFs corroboram essa tendência (Figura 3). À medida que aumenta a quantidade de DMSO na mistura, o número de coordenação entre H2 e I⁻ diminui de 1,9 para 1,2, enquanto o número de coordenação entre H2 e o oxigênio do DMSO aumenta de cerca de 0,2 para 0,8. Esses resultados demonstram que a diminuição da concentração do líquido iônico favorece a substituição progressiva de interações cátion-ânion por interações íon-solvente, indicando aumento da tendência à dissociação parcial do sistema.

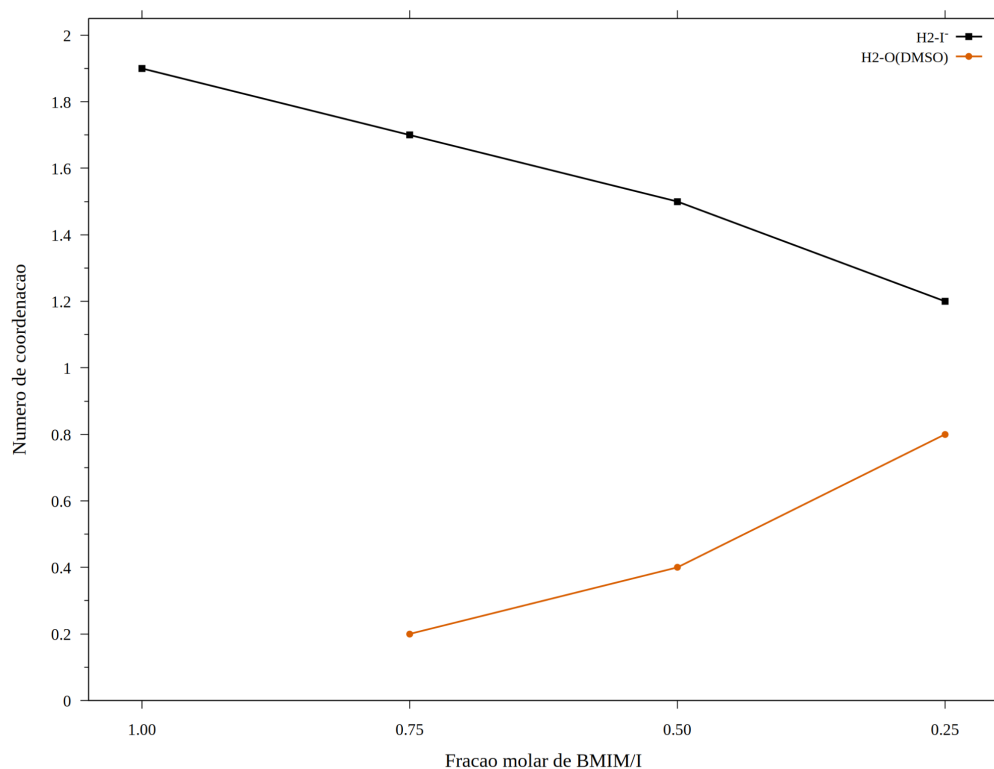


Figura 3 – Números de coordenação H2-I⁻ e H2-O(DMSO) em função da fração molar de BMIM/I.

A análise de clusters reforça as conclusões obtidas pelas análises estruturais. Conforme mostrado na Figura 4, sistemas contendo maior proporção de DMSO apresentam maior fragmentação e menor associação entre cátions e ânions. Esses resultados indicam que a solvatação promovida pelo DMSO dificulta a formação de estruturas extensas, favorecendo a presença de espécies menos associadas. Em conjunto, as análises de RDF, números de coordenação e clusters evidenciam que o DMSO modifica significativamente a microestrutura das misturas BMIM/I–DMSO, promovendo maior grau de dissociação do líquido iônico à medida que sua concentração diminui.

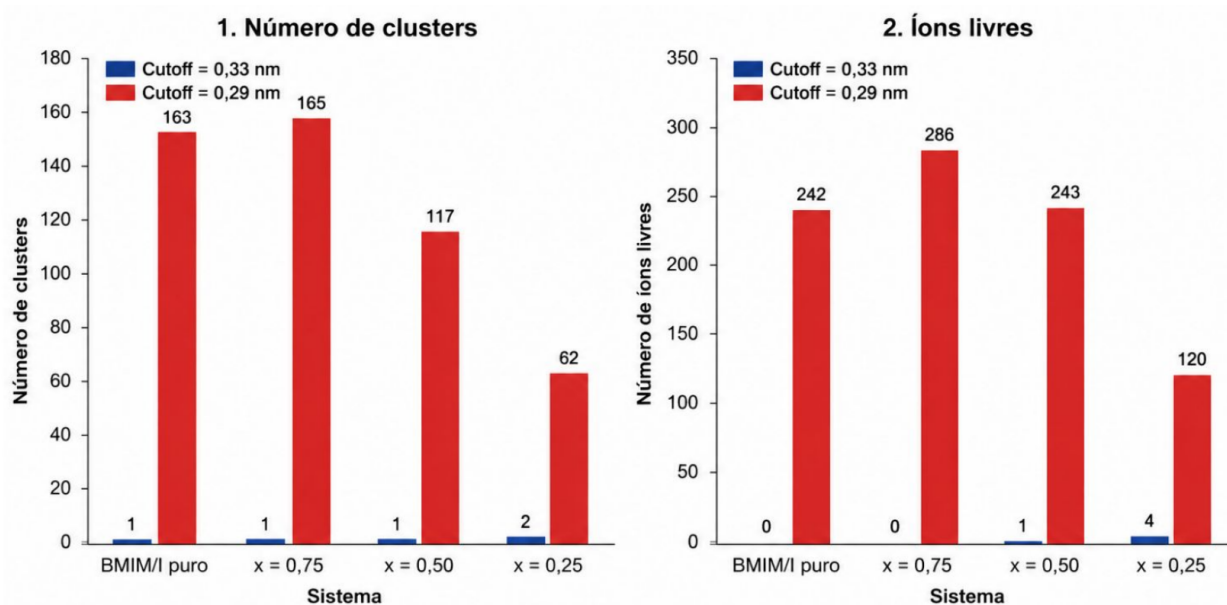


Figura 4 – Resultados da análise de clusters para as misturas BMIM/I–DMSO utilizando critérios de ligação (*cutoff*) de 0,33 e 0,29 nm. (1) Número de clusters e (2) número de íons livres em função da fração molar de BMIM/I. O critério de 0,33 nm leva à formação de um cluster percolante na maioria dos sistemas, enquanto o critério de 0,29 nm evidencia a fragmentação dos agregados iônicos e permite identificar um maior número de íons livres.

Conclusões

Os resultados demonstraram que o DMSO exerce influência significativa sobre a organização estrutural das soluções de BMIM/I, modificando o equilíbrio entre interações cátion–ânion e íon–solvente. As funções de distribuição radial mostraram que a interação entre H2 e o ânion iodeto permanece localmente preferencial mesmo com a adição de DMSO, enquanto os números de coordenação evidenciaram a redução do número médio de íons iodeto e o aumento da coordenação por moléculas de DMSO na primeira camada de solvatação do cátion. A análise de clusters revelou maior fragmentação dos agregados iônicos e aumento do número de íons livres com o aumento da concentração de DMSO. Em conjunto, esses resultados demonstram que o aumento da concentração de DMSO favorece a dissociação parcial do BMIM/I e modifica sua organização estrutural microscópica, atingindo o objetivo proposto neste trabalho.



Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Hubert Karl Stassen pela orientação, ao Grupo de Química Teórica da UFRGS pelo apoio científico para o desenvolvimento deste trabalho e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio à formação de recursos humanos e ao fortalecimento da pesquisa científica no Brasil.

Referências

HAYES, R.; WARR, G. G.; ATKIN, R. Structure and Nanostructure in Ionic Liquids. **Chem. Rev.**, 115(13), 6357–6426, 2015.

NORDNESS, O.; BRENNECKE, J. F. Ion Dissociation in Ionic Liquids and Ionic Liquid Solutions. **Chem. Rev.**, 120(23), 12873–12902, 2020.

DE ANDRADE, J.; BÖES, E. S.; STASSEN, H. Computational Study of Room Temperature Molten Salts Composed by 1-Alkyl-3-Methylimidazolium Cations: Force-Field Proposal and Validation. **J. Phys. Chem. B**, 106, 13344–13351, 2002.

WANG, J.; WOLF, R. M.; CALDWELL, J. W.; KOLLMAN, P. A.; CASE, D. A. Development and Testing of a General AMBER Force Field. **J. Comput. Chem.**, 25, 1157–1174, 2004.

ABRAHAM, M. J.; MURTOLA, T.; SCHULZ, R.; PÁLL, S.; SMITH, J. C.; HESS, B.; LINDAHL, E. GROMACS: High Performance Molecular Simulations through Multi-Level Parallelism from Laptops to Supercomputers. **SoftwareX**, 1–2, 19–25, 2015.