



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 por cátions e ânions que apresentam temperaturas de fusão baixas e propriedades físico-químicas únicas. Entretanto, a presença de espécies carregadas não implica que os íons estejam necessariamente livres no meio. As interações eletrostáticas entre cátions e ânions podem favorecer a formação de pares iônicos e agregados, enquanto interações de van der Waals e interações específicas com moléculas do meio também contribuem para a organização microscópica do sistema.

Nesse contexto, o grau de dissociação iônica constitui um parâmetro importante para descrever o comportamento de líquidos iônicos e de suas soluções. Esse parâmetro corresponde à fração de íons dissociados em relação ao número total de espécies iônicas e está relacionado à maneira como o transporte de carga ocorre no sistema. A compreensão da dissociação permite estabelecer uma relação entre a organização molecular e propriedades macroscópicas como condutividade, viscosidade e densidade.

A dissociação iônica resulta de um equilíbrio entre diferentes tipos de interação. Em um líquido iônico puro, as interações coulômbicas entre os íons favorecem a associação, enquanto a agitação térmica e características estruturais das espécies favorecem sua separação. Quando um solvente é introduzido, esse equilíbrio é modificado pela interação do solvente com os íons. A solvatação individual do cátion e do ânion pode reduzir a atração entre espécies de cargas opostas, favorecendo a formação de pares iônicos separados pelo solvente ou de espécies mais fracamente associadas. Assim, a composição do sistema não representa apenas uma mudança na concentração de íons, mas também uma alteração do ambiente molecular em que essas espécies estão inseridas.

A polaridade do solvente é particularmente relevante nesse processo, pois determina sua capacidade de estabilizar espécies carregadas e promover a blindagem das interações eletrostáticas entre cátion e ânion. Além desse efeito, interações específicas entre solvente e íon podem desempenhar papel importante na dissociação. Nordness *et al.* destacam que, em sistemas de líquidos iônicos com solventes, a dissociação depende da combinação entre as propriedades do solvente, a solvatação dos íons e as interações cátion-ânion, sendo a polaridade do solvente um fator importante na modificação do equilíbrio de associação iônica.

O dimetilsulfóxido (DMSO) constitui, nesse sentido, um solvente particularmente interessante. Por apresentar elevada polaridade e caráter aprótico, o DMSO pode interagir de maneira distinta com o cátion e o ânion, modificando a estrutura local das soluções. A combinação entre DMSO e o iodeto de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIM/I) permite investigar como a solvatação e as interações entre as espécies competem com a associação cátion-ânion. A estrutura molecular do líquido iônico estudado neste trabalho é apresentada na Figura 1, com destaque para o carbono C2 do anel imidazólio e o hidrogênio H2, regiões relevantes para as interações do cátion com o ânion iodeto e com o oxigênio do DMSO.

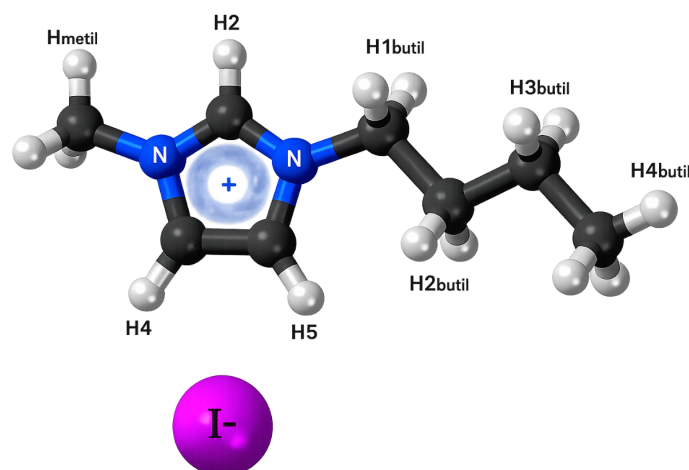


Figura 1 – Estruturas químicas do cátion 1-butil-3-metilimidazólio (BMIM⁺) e do ânion iodeto (I⁻), destacando o carbono C2 do anel imidazólio e o hidrogênio H2, principal sítio de interação com o ânion iodeto e com o oxigênio do DMSO analisado neste trabalho.

A investigação desse sistema é relevante porque propriedades macroscópicas, como densidade ou condutividade, não conseguem descrever isoladamente a organização microscópica responsável pelo comportamento observado. Duas soluções podem apresentar propriedades globais semelhantes e, ainda assim, possuir diferentes distribuições espaciais de



íons, graus de associação e mecanismos de transporte. A dinâmica molecular permite acessar essas características em escala molecular, acompanhando a distribuição espacial das espécies e a evolução temporal de suas interações. Funções de distribuição radial permitem determinar a preferência de aproximação entre diferentes pares de átomos, enquanto números de coordenação fornecem informações sobre a quantidade média de espécies na primeira esfera de vizinhança. A análise de clusters, por sua vez, possibilita identificar a formação de agregados e avaliar como sua ocorrência varia com a composição do sistema.

Dessa forma, o estudo do BMIM/I em DMSO por simulação de dinâmica molecular permite investigar como a composição do sistema modifica o equilíbrio entre associação iônica, solvatação e agregação. Neste trabalho, são investigadas diferentes frações molares de BMIM/I em DMSO, com o objetivo de compreender como essas mudanças na composição influenciam a organização estrutural e o grau 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; 0,15; 0,10 e 0,05. 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 em função da composição das misturas.

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.

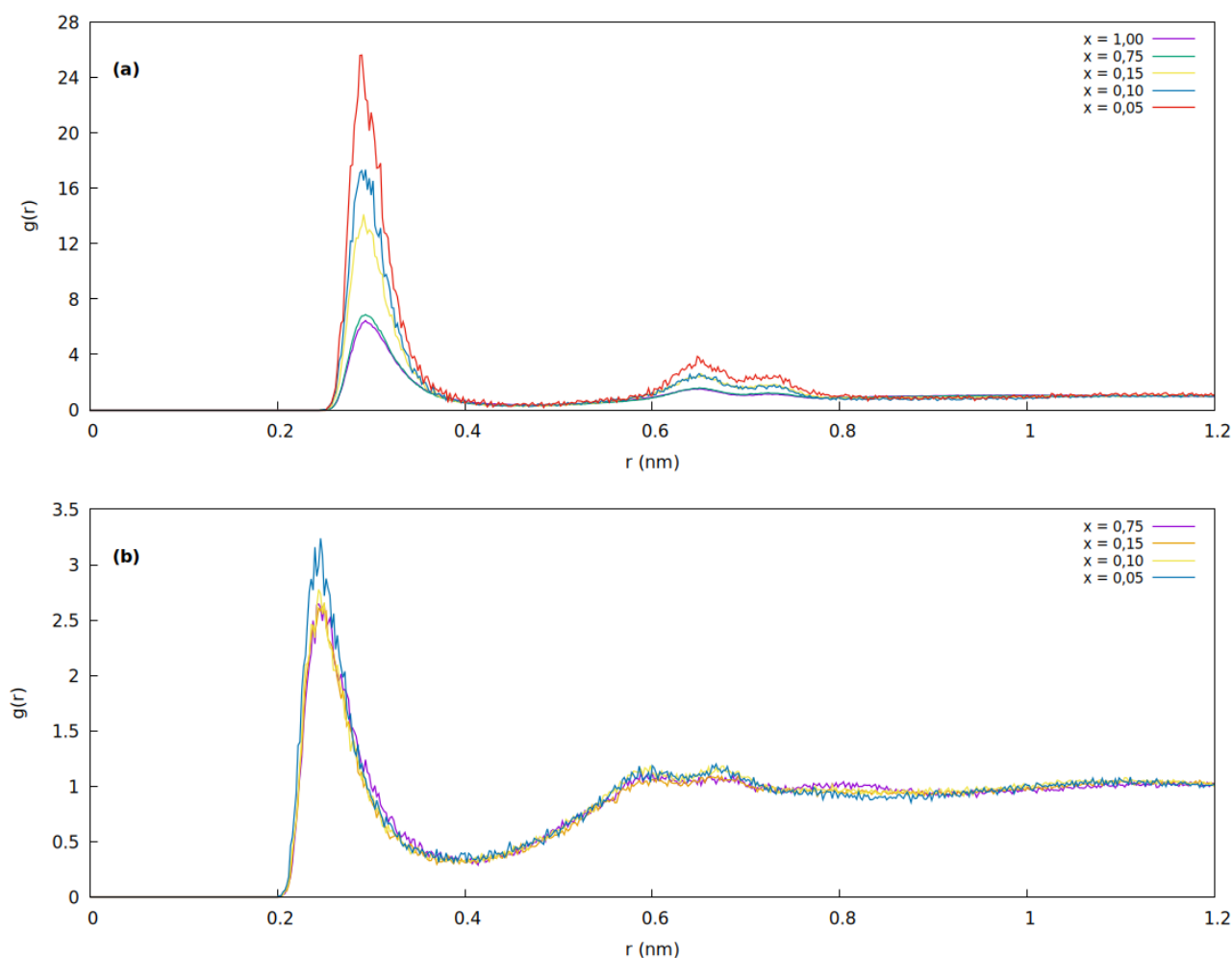


Figura 2 – RDFs entre H2-I⁻ (a) e H2-O(DMSO) (b) para as diferentes frações molares de BMIM/I.



Os números de coordenação obtidos a partir das RDFs evidenciam de forma mais clara a mudança na organização local do cátion com a composição do sistema (Figura 3). À medida que a fração molar de BMIM/I diminui, observa-se uma redução progressiva da coordenação entre H2 e I^- , acompanhada pelo aumento da coordenação entre H2 e o oxigênio do DMSO. Em $x=0,15$, as duas contribuições apresentam valores semelhantes, indicando uma mudança no equilíbrio entre a associação do cátion com o ânion e sua solvatação pelo DMSO. Nas maiores diluições, essa tendência se acentua: em $x=0,05$, a coordenação H2- I^- atinge 0,6, enquanto a coordenação H2-O(DMSO) alcança 1,6. Esses resultados indicam que a redução da concentração de BMIM/I favorece progressivamente a substituição de interações cátion-ânion por interações cátion-solvente, fornecendo evidência estrutural para o aumento do grau de dissociação do líquido iônico.

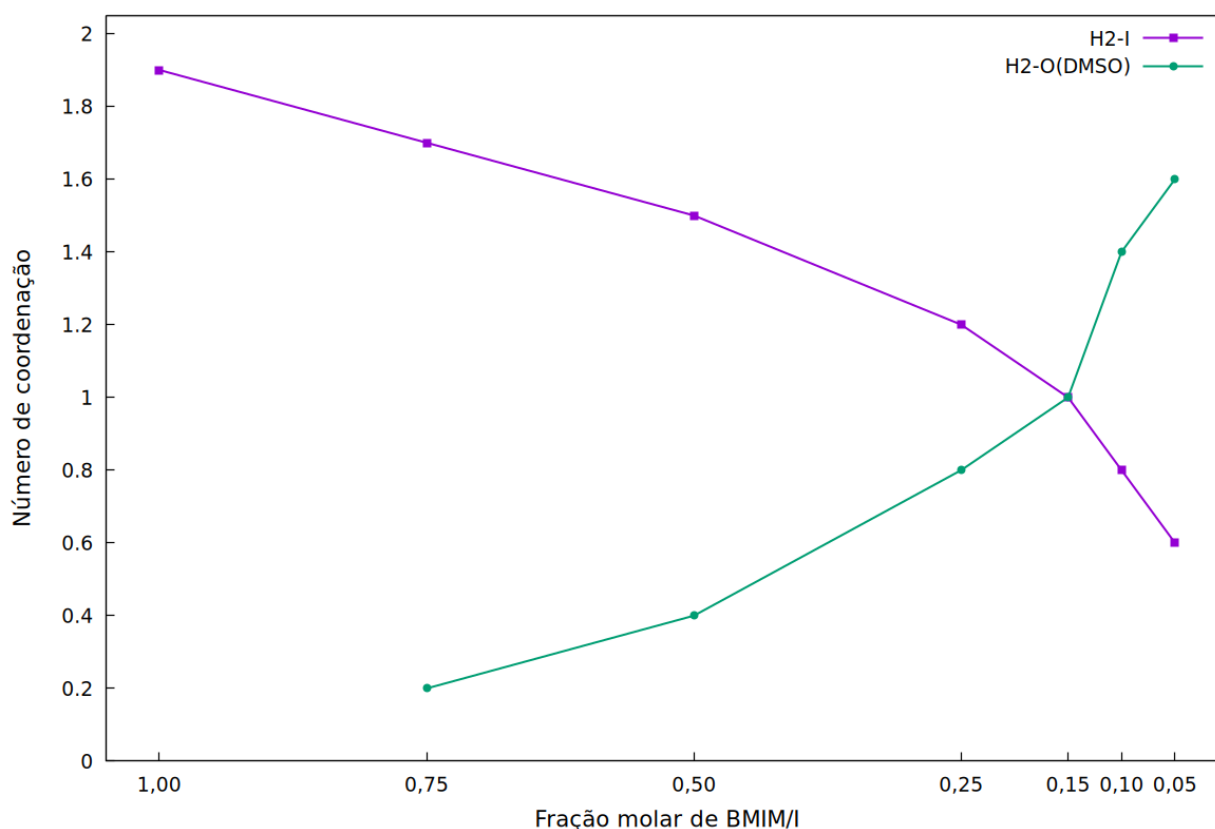


Figura 3 – Números de coordenação H2- I^- e H2-O(DMSO) em função da fração molar de BMIM/I.

A análise de clusters complementa os resultados obtidos pelas RDFs e pelos números de coordenação, evidenciando o efeito do DMSO sobre a associação entre as espécies iônicas (Figura 4). No BMIM/I puro, observa-se elevada associação entre os íons, com formação de estruturas extensas e baixa fração de espécies livres. Com a introdução de DMSO, ocorre a fragmentação dessas estruturas e o aumento da fração de íons livres com a diluição. Para o *cutoff* de 0,29 nm, essa fração aumenta de aproximadamente 30% no BMIM/I puro para 68% em $x=0,05$. Em conjunto com a redução da coordenação H_2-I^- e o aumento da coordenação $H_2-O(DMSO)$, esses resultados indicam que o DMSO compete com as interações cátion-ânion, favorecendo a solvatação das espécies iônicas e a dissociação do BMIM/I.

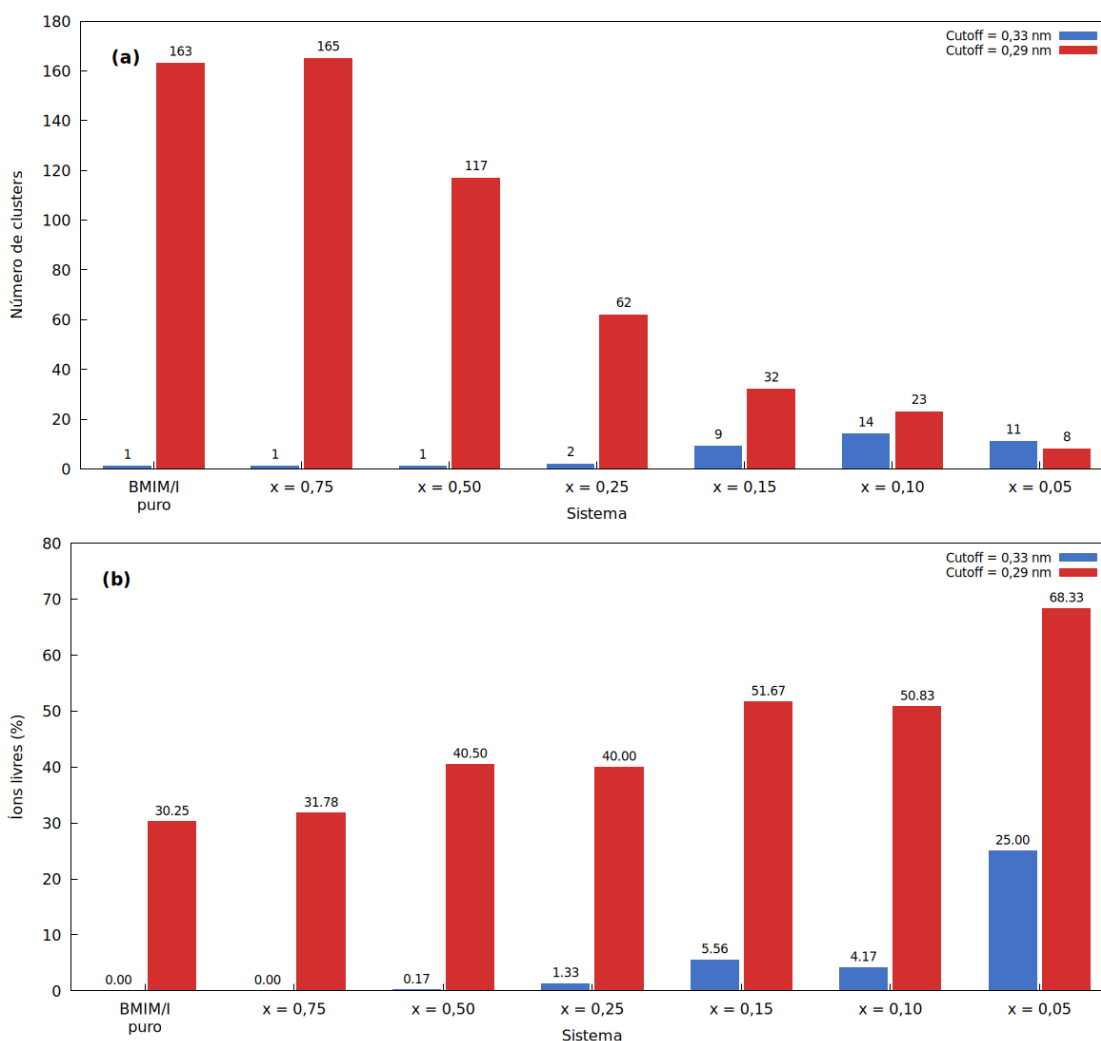


Figura 4 – Resultados da análise de clusters para as misturas BMIM/I–DMSO utilizando critérios de ligação (*cutoff*) de 0,33 e 0,29 nm. (a) Número de clusters e (b) fração de íons livres em função da fração molar de BMIM/I. O critério de 0,33 nm leva à formação de um cluster percolante na maioria dos 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 cátion-solvente. As funções de distribuição radial mostraram a manutenção de uma estruturação local entre H2 e o ânion iodeto, enquanto os números de coordenação evidenciaram a redução da coordenação H2-I⁻ e o aumento da coordenação H2-O(DMSO) com a diluição do líquido iônico. A análise de clusters revelou a fragmentação dos agregados iônicos e o aumento da fração de íons livres nas soluções mais diluídas. Em conjunto, esses resultados indicam que a presença de DMSO favorece a solvatação das espécies iônicas, reduzindo a associação cátion-ânion e promovendo a dissociação parcial do BMIM/I.

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.