

Análise Teórica do Efeito do Empacotamento do Líquido Iônico BMI-Br

Ana Gabriela C. Oliveira^{a*} (PG), Daví A. C. Ferreira^a (PQ), Kleber C. Mundim^a (PQ)

^a Laboratório de Modelagem de Sistemas Complexos, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Campus Darcy Ribeiro, CP 04478, CEP: 70904-970, Asa Norte - Brasília-DF, Brasil.

*anagabriela.c.oliveira@gmail.com

Palavras-chave: Líquidos Iônicos, Ligação de Hidrogênio, Condutividade Elétrica, DFT

INTRODUÇÃO

A condutividade elétrica, de maneira geral, é dita como uma migração de carga elétrica mediante um gradiente de potencial elétrico.¹ Essa propriedade vem sendo explorada em diversos sistemas moleculares, como os líquidos iônicos (LIs), que por possuírem boa condutividade elétrica são amplamente utilizados em processos eletroquímicos. Os LIs são formados a partir de diferentes combinações de cátions e ânions, e estas influenciam na natureza e efetividade das propriedades físico-químicas, como a condutividade elétrica, e na estrutura molecular destes compostos, resultando em diferentes tipos de interações intermoleculares entre essas combinações, no qual a ligação de hidrogênio (LH) possui um grande impacto.²

MÉTODOS

Neste estudo foram realizados cálculos baseados na Teoria do Funcional de Densidade (DFT) através do Funcional PBE1PBE e base atômica do tipo cc-pVDZ. Objetivando comparar os efeitos da vizinhança molecular, realizamos cálculos para uma cela unitária expandida contendo 1-butil-3-metil-imidazólio brometo (BMI-Br) na forma de tetrâmero, e conservando sua identidade cristalográfica, na forma monomérica onde foi realizada a otimização da geometria. Para a observação desses efeitos de vizinhança molecular, realizamos análises NBO (em andamento) e QTAIM.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na análise do efeito do empacotamento do BMI-Br, na forma tetramérica, foi possível observar uma estabilização da ordem de 23,603 kcal.mol⁻¹ em relação ao monômero. Também foi observado que, em função da simetria de empacotamento, a polarizabilidade do sistema aumenta relativamente do monômero para o tetrâmero (de 111,937 bohr³ para 427,894 bohr³), enquanto que o comportamento inverso é

observado para o momento de dipolo (15,2735D para 2,0354D). Análises QTAIM foram realizadas, tomando como parâmetro de interação a laplaciana de densidade eletrônica ($\nabla^2\rho$) em alguns pontos selecionados, como exposto na Figura 1 (preto para monômero e vermelho para tetrâmero).

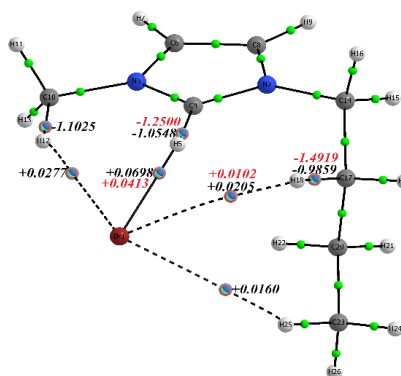


Figura 1. Principais $\nabla^2\rho$ para pontos críticos de ligação no BMIBr monomérico e tetramérico.

Como exposto na Figura 1, o aumento do número de moléculas proporciona uma redução na magnitude da interação entre o par BMI⁺Br⁻, o que indica o caráter deslocalizador da vizinhança molecular e, conseqüentemente, o provável comportamento condutor em fase líquida em sistemas semi-organizados como os LI.

CONCLUSÕES

O aumento de deslocalização nas interações entre os pares BMI⁺Br⁻, do monômero para o tetrâmero, é um indício do comportamento condutor do BMIBr em fase líquida, além de justificar o baixo ponto de fusão desses sais.

AGRADECIMENTOS

CAPES e CNPQ.

¹ Kittel, C., *Introduction to solid state physics*. 8th ed.; Wiley: Hoboken, NJ, 2005; p xix, 680 p.

² Zhang, S., Structures and interactions of ionic liquids. In *Structure and Bonding*, [Online] Springer, Heidelberg, 2014; pp.