

Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
**Instituto de Química**  
Química Bacharelado

Leandro Segat Perini

Simulação computacional do comportamento associativo de líquidos iônicos em  
água através de dinâmica molecular

Porto Alegre  
2023

Leandro Segat Perini

**Simulação computacional do comportamento associativo de líquidos iônicos  
em água através de dinâmica molecular**

Trabalho de conclusão de curso como  
requisito parcial à obtenção do título de  
bacharel em Química do Instituto de Química  
da Universidade Federal do Rio Grande do  
Sul.

Orientador: Hubert Karl Stassen

Porto Alegre

2023

## FICHA CATALOGRÁFICA

### CIP - Catalogação na Publicação

Perini, Leandro Segat  
Simulação computacional do comportamento  
associativo de líquidos iônicos em água através de  
dinâmica molecular / Leandro Segat Perini. -- 2023.  
41 f.  
Orientador: Hubert Karl Stassen.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) --  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto  
de Química, Bacharelado em Química, Porto Alegre,  
BR-RS, 2023.

1. Líquido iônico. 2. Anfifílico. 3. Associação. 4.  
Dinâmica molecular. 5. Solução aquosa. I. Stassen,  
Hubert Karl, orient. II. Título.

## FOLHA DE APROVAÇÃO

Leandro Segat Perini

Simulação computacional do comportamento associativo de líquidos iônicos  
em água através de dinâmica molecular

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado como requisito parcial à  
obtenção do título de bacharel em  
Química do Instituto de Química da  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul.  
Orientador: Hubert Karl Stassen

**Aprovada em:** Porto Alegre, 4 de abril de 2023.

BANCA EXAMINADORA:



---

Prof. Dr. Hubert Karl Stassen - Orientador  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS

---

Prof. Dr. Alexandre Hahn Englert  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS

---

Profa. Dra. Cristiane Pontes de Oliveira  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS

## **DEDICATÓRIA**

Este trabalho é dedicado à minha família.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço à minha família pelo apoio incondicional na busca dos meus sonhos, aos meus amigos que compartilharam de diversos momentos do âmbito pessoal e acadêmico na minha jornada e aos bons professores que encontrei durante minha graduação que contribuíram com a minha formação como profissional e como cidadão.

## RESUMO

Líquidos iônicos são caracterizados por serem compostos iônicos líquidos à temperatura ambiente em sua maioria, despertando interesse por apresentarem características como baixa volatilidade, estabilidade térmica em uma ampla faixa de temperaturas e alta versatilidade como solvente por interagirem com compostos polares e apolares. Por apresentarem tais características eles são objetos de estudo em diferentes áreas da ciência e são considerados como solventes verdes. Líquidos iônicos baseados no anel imidazólio, quando apresentam cadeias alquílicas laterais substituintes, apresentam comportamento anfifílico em solução aquosa, comportamento esse que é proveniente da porção polar do cátion (anel imidazólio) e da porção apolar sobre a cadeia alquílica substituinte. Esse tipo de cátion apresenta comportamento associativo em solução aquosa podendo até, em determinadas condições, levar a formação de micelas e vesículas que alteram significativamente as propriedades da solução em questão. Este trabalho teve como objetivo estudar teoricamente o comportamento de quatro líquidos iônicos diferentes em solução aquosa, sendo eles: cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio, cloreto de 1-octil-3-metilimidazólio, cloreto de 1-dodecil-3-metilimidazólio e cloreto de 1-hexadecil-3-metilimidazólio. A metodologia utilizada foi a de dinâmica molecular através de simulações computacionais com o software Gromacs. Sistemas contendo diferentes números de pares iônicos tiveram as interações entre os cátions monitorados e dados de distância mínima de interação e função de distribuição radial foram obtidos. Os resultados obtidos mostram uma tendência não associativa para os cátions 1-butil-3-metilimidazólio e 1-octil-3-metilimidazólio, enquanto para os cátions 1-dodecil-3-metilimidazólio e 1-hexadecil-3-metilimidazólio uma tendência associativa é observada, principalmente para o último. O principal aspecto observado é uma crescente tendência associativa entre os cátions no sistema com o aumento do tamanho da cadeia carbônica lateral.

**Palavras-chave:** Líquidos iônicos. Anfifílico. Associação. Dinâmica molecular. Solução aquosa.

## ABSTRACT

Ionic liquids are characterized as ionic compounds that are liquid at room temperature for the most part. They have drawn interest for presenting other characteristics such as low volatility, thermal stability over a wide temperature range, and high versatility as solvents by interacting with polar and non-polar compounds. Due to these characteristics, they are the subject of studies in different areas of science and are considered as green solvents. Ionic liquids based on the imidazolium ring, when presenting substituent alkyl chains, exhibit amphiphilic behavior in solution. This behavior is due to the polar portion of the cation in the imidazolium ring and the apolar portion on the substituent alkyl chain. This type of molecule exhibits associative behavior in solution and can even, under certain conditions, have the formation of micelles and vesicles that alter the properties of the solution in question. This study examined the behavior of four different ionic liquids in an aqueous solution, namely 1-butyl-3-methylimidazolium chloride, 1-octyl-3-methylimidazolium chloride, 1-dodecyl-3-methylimidazolium chloride, and 1-hexadecyl-3-methylimidazolium chloride. The methodology used was molecular dynamics through computational simulations with Gromacs software. Systems containing different numbers of ionic pairs had the interactions between the cations monitored, and data on minimum interaction distance and radial distribution function were obtained. The results show a non-associative trend for the cations 1-butyl-3-methylimidazolium and 1-octyl-3-methylimidazolium, while for the cations 1-dodecyl-3-methylimidazolium and 1-hexadecyl-3-methylimidazolium, an associative trend is observed, especially for the latter. The main aspect observed is a growing associative tendency between the cations in the system with the increasing size of the lateral alkyl chain.

**Keywords:** Ionic liquids. Amphiphilic. Association. Molecular dynamics. Aqueous solution.



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

1-butil-3-metilimidazólio = 4MI

1-octil-3-metilimidazólio = 8MI

1-dodecil-3-metilimidazólio = 12MI

1-hexadecil-3-metilimidazólio = 16MI

Função de distribuição radial = RDF

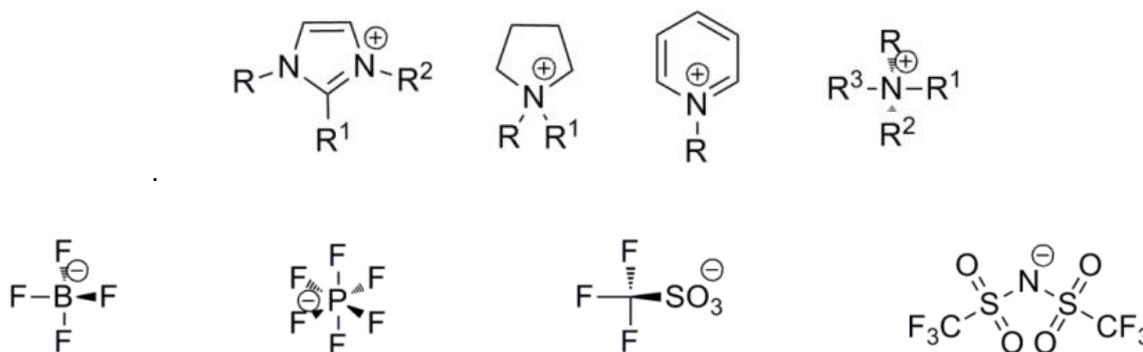
## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>10</b>
<b>2 METODOLOGIA .....</b>	<b>13</b>
<b>3 RESULTADOS.....</b>	<b>17</b>
<b>3.1 SISTEMAS DE 1 PAR IÔNICO .....</b>	<b>17</b>
<b>3.2 SISTEMAS DE 2 PARES IÔNICOS.....</b>	<b>19</b>
<b>3.3 SISTEMAS DE 4 PARES IÔNICOS.....</b>	<b>21</b>
<b>3.4 SISTEMA DE 20 PARES IÔNICOS .....</b>	<b>30</b>
<b>4 DISCUSSÃO .....</b>	<b>32</b>
<b>4.1 SISTEMAS DE 1 PAR IÔNICO .....</b>	<b>32</b>
<b>4.2 SISTEMAS DE 2 PARES IÔNICOS.....</b>	<b>32</b>
<b>4.3 SISTEMASS COM 4 PARES IÔNICOS .....</b>	<b>33</b>
<b>5 CONCLUSÃO .....</b>	<b>36</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>38</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O primeiro líquido iônico relatado na literatura data de 1914, sendo ele o  $[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$  apresentando um ponto de fusão na faixa dos  $12^\circ \text{C}$  [1], e desde então novos períodos de avanço científico e tecnológico na área de líquidos iônicos são observados. Na década de 1970, líquidos iônicos de haloaluminato de alquil piridínio foram explorados [2], posteriormente cátions a base de imidazólio com ânions tetrafluoroborato ou hexafluorofosfato foram obtidos e apresentaram estabilidade na atmosfera sendo um marco importante nos avanços na área [3,4]. De modo genérico, a estrutura dos líquidos iônicos é composta por um cátion orgânico e volumoso e um ânion inorgânico. As combinações mais populares entre cátion e ânion envolvem cátions 1,3 – dialquilimidazólio, N,N – dialquilpirrolidínio, N,N,N – tetraalquilamônio e N – alquilpirridínio. Dentre os ânions mais populares temos o tetrafluoroborato, hexafluoroborato, bis (trifluorometilsulfonil) amida e o triflato. Na figura 1 tem-se uma representação estrutural dos íons mais utilizados na síntese de líquidos iônicos.

**Figura 1:** Cátions acima e ânions abaixo mais utilizados na combinação para obtenção de líquidos iônicos.



As propriedades físico-químicas dos LI's são dependentes da estrutura e natureza dos cátions e ânions combinados para sua obtenção, e por isso um amplo número de líquidos iônicos com diferentes características e propriedades podem ser propostos e modelados. Estudos envolvendo propriedades de líquidos iônicos vem

sendo amplamente desenvolvidos, principalmente sobre o ponto de fusão, viscosidade, condutividade e entalpia de vaporização [5 – 21].

O comportamento de líquidos iônicos na presença de água pode sofrer alterações, resultando em alterações nas suas propriedades e não apresentar a eficácia desejada para uma determinada aplicação [22]. A solubilidade de líquidos iônicos em água é responsabilizada principalmente pelo ânion, porém em determinadas posições, como na superfície líquido-vapor há forte interação dos cátions com a água [23, 24].

Muitos líquidos iônicos apresentam comportamento anfifílico em solução aquosa onde os íons são solutos dispersos no solvente, isso é resultado de possuir na estrutura do cátion uma porção polar com grande afinidade e outra apolar que irá apresentar pouca afinidade com a água. Como consequência dessa anfifilicidade temos a possibilidade de formação de agregados e micelas em solução aquosa, muitos estudos investigaram esse fenômeno sendo utilizadas principalmente técnicas de condutometria e tensão superficial [25-29]. A compreensão mais profunda do comportamento de líquidos iônicos na presença de água se faz necessária para que seu comportamento em sistemas mais complexos, como por exemplo um sistema biológico, possa ser previsto e levado em consideração em uma eventual proposta de modelagem de um líquido iônico para tal aplicação.

O método de dinâmica molecular é uma técnica computacional baseada na resolução numérica das equações de movimento de Newton, e ela é uma ferramenta poderosa onde o comportamento e evolução de sistemas pode ser observado e monitorado em nível atômico. A maior parte dos trabalhos desenvolvidos sobre comportamento de agregação de líquidos iônicos em solução aquosa é desenvolvido por técnicas eletroanalíticas com o objetivo de determinar a concentração de agregação crítica e a concentração micelar crítica. Apesar de apresentar algumas limitações, como o fato de não serem levados em consideração efeitos quânticos, uma vez que a técnica utiliza a resolução das equações clássicas de movimento, a dinâmica molecular pode ser usada como ferramenta para o estudo do comportamento de sistemas relativamente complexos e fornecer de maneira adequada dados a nível atômico sobre o comportamento do sistema em estudo, demandando um menor custo computacional se comparado com outras técnicas computacionais.

Visando o potencial tecnológico dos líquidos iônicos, esse trabalho busca contribuir com o entendimento do comportamento de líquidos iônicos baseados no cátion imidazólio quando em solução aquosa através do método computacional de dinâmica molecular. Outro ponto interessante a se destacar é o fato que a imensa maioria dos trabalhos computacionais desenvolvidos na área utilizam o líquido iônico como solvente e a água como soluto sendo observado o comportamento da água no solvente ao invés de observar o comportamento dos cátions. Como já relatado os líquidos iônicos possuem grande potencial tecnológico e este trabalho busca, através de métodos computacionais, contribuir para uma nova gama de aplicações para os líquidos iônicos baseados no cátion imidazólio e seus derivados para áreas biológicas, farmacêuticas e de biomateriais que vem sendo estudadas por diferentes métodos e técnicas [30, 31,32].

## 2 METODOLOGIA

Quatro líquidos iônicos baseados no anel imidazol com diferentes tamanhos de cadeia carbônica lateral foram estudados em diferentes composições, onde os sistemas são compostos unicamente pelo líquido iônico de interesse na presença de água como solvente. Na tabela 1, os sistemas estudados estão descritos de forma detalhada.

**Tabela 1:** Composição e informações sobre os sistemas estudados, via dinâmica molecular.

Composição dos sistemas				
<b>1-butil-3-metilimidazólio</b>				
Nº de pares iônicos	1	2	4	
Tempo de simulação	20 ns	40 ns	60 ns	
Nº de moléculas de solvente	3985	4615	5929	
Volume da caixa (L)	1,21E-22	1,41E-22	1,82E-22	
Concentração (mol/L)	1,368E-02	2,354E-02	3,654E-02	
<b>1-octil-3-metilimidazólio</b>				
Nº de pares iônicos	1	2	4	
Tempo de simulação	20 ns	40 ns	60 ns	
Nº de moléculas de solvente	5099	7015	8474	
Volume da caixa (L)	1,55E-22	2,13E-22	2,60E-22	
Concentração (mol/L)	1,07E-02	1,56E-02	2,55E-02	
<b>1-dodecil-3-metilimidazólio</b>				
Nº de pares iônicos	1	2	4	
Tempo de simulação	20 ns	40 ns	60 ns	
Nº de moléculas de solvente	5722	12920	7951	
Volume da caixa (L)	1,73E-22	3,94E-22	2,43E-22	
Concentração (mol/L)	9,58E-03	8,42E-03	2,73E-02	
<b>1-hexadecil-3-metilimidazólio</b>				
Nº de pares iônicos	1	2	4	20
Tempo de simulação	20 ns	40 ns	60 ns	70 ns
Nº de moléculas de solvente	6767	7146	8614	15330
Volume da caixa (L)	2,06E-22	2,18E-22	2,63E-22	4,77E-22
Concentração (mol/L)	8,05E-03	1,52E-02	2,52E-02	6,96E-02

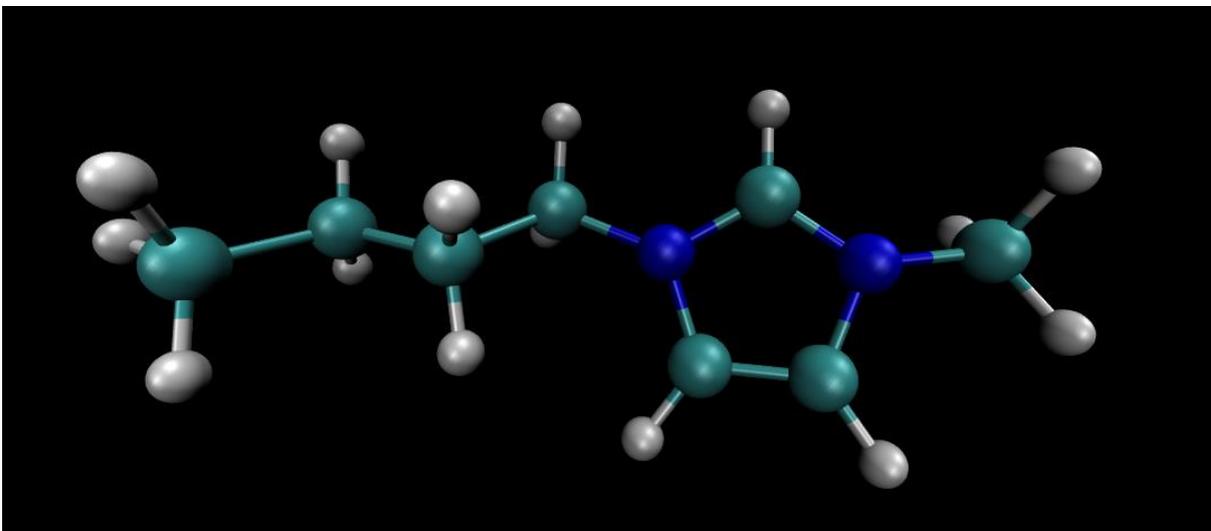
Os sistemas foram estudados através de simulações computacionais de dinâmica molecular e o software utilizado foi o Gromacs [33]. As simulações se deram em um *ensemble* isotérmico-isobárico com temperatura, número de pares iônicos, moléculas de solvente e pressão mantidos constantes. A pressão utilizada foi de 1 bar ajustada com o barostato de Parrinello-Rahman tendo uma constante de acoplamento

de 2,0 picossegundos, a temperatura foi mantida em 298,15 Kelvin através do algoritmo *Velocity-rescaling* com uma constante de acoplamento de 0,1 picossegundos. Todas as ligações químicas foram mantidas, sem quebra ou formação durante as simulações, utilizando condições de contorno periódicas em 3 dimensões com um raio de corte para interações intermoleculares de 1,25 nanômetros e um tratamento pela metodologia *Mesh Ewald* foi utilizado para as interações eletrostáticas de longo alcance.

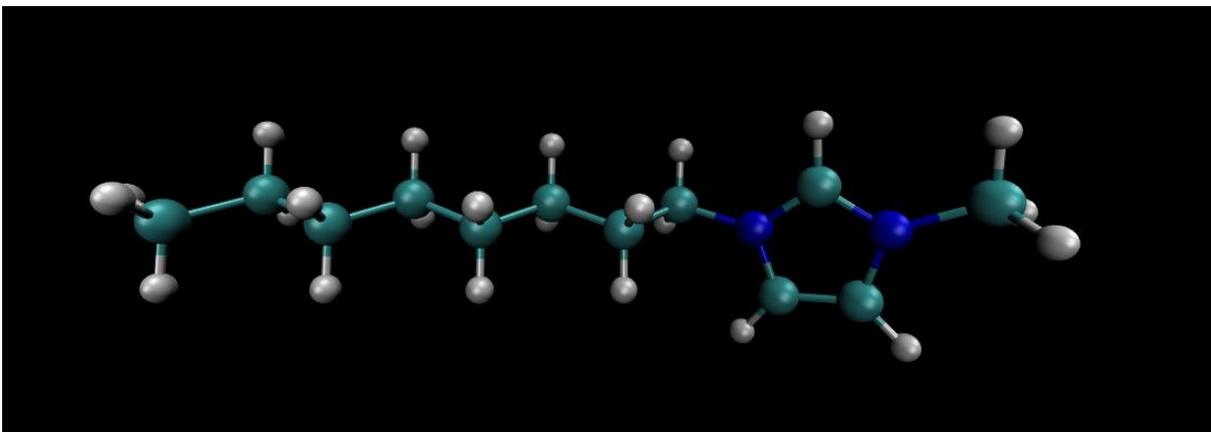
Inicialmente as caixas de simulação foram montadas contendo apenas líquido iônico no vácuo e pequenas simulações foram realizadas até que uma associação inicial entre os cátions fosse observada. Os campos de força utilizados para os líquidos iônicos foram obtidos pela metodologia AMBER [34,35]. Após esta etapa inicial, os sistemas foram solvatados com água com o campo de força TIP3P [36], e então uma etapa de minimização de energia potencial do sistema foi realizada utilizando o algoritmo *Steepest-Descent*. Após minimização energética os sistemas solvatados tiveram seus cátions centralizados na caixa de simulação e as simulações de dinâmica molecular foram iniciadas.

As simulações de dinâmica molecular foram realizadas utilizando o algoritmo padrão do software Gromacs com passo de integração de 0,002 picossegundos. Etapas de 5000000 de passos foram realizadas, resultando em 10 nanossegundos de simulação até atingir o tempo total de simulação para cada sistema com uma verificação de estabilidade e evolução do sistema a cada 10 nanossegundos. Após o término das simulações, os sistemas foram estudados pelo resultado de distância mínima de interação entre cátions, quando possível, onde é monitorada a menor distância entre quaisquer átomos dos cátions e também através da função de distribuição radial (RDF) de determinadas regiões do sistema. A RDF tem como base a probabilidade de encontrar átomos ou partes do sistema em uma determinada distância, essa probabilidade é comparada com a probabilidade de um gás perfeito, a qual é totalmente aleatória. As regiões selecionadas para avaliação das RDF's foram o plano formado pelos três carbonos no anel imidazólio, o carbono terminal presente na cadeia carbônica lateral e os oxigênios presentes nas moléculas de água. Uma análise visual foi feita através do software VMD [37] utilizando os arquivos de trajetória dos sistemas simulados. Uma representação estrutural dos cátions estudados foi feita pelo VMD e está ilustrada nas figuras 2 a 5.

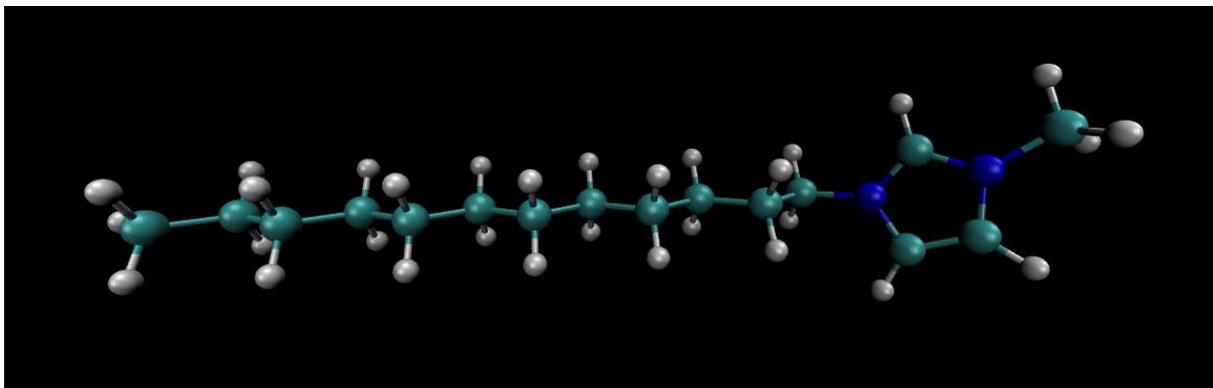
**Figura 2:** Representação estrutural do cátion 4MI.



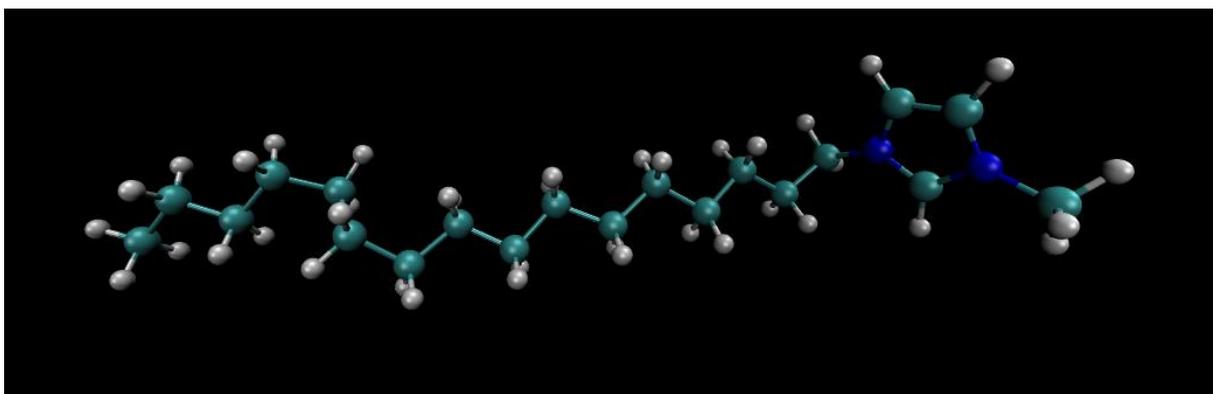
**Figura 3:** Representação estrutural do cátion 8MI.



**Figura 4:** Representação estrutural do cátion 12MI



**Figura 5:** Representação estrutural do cátion 16MI.

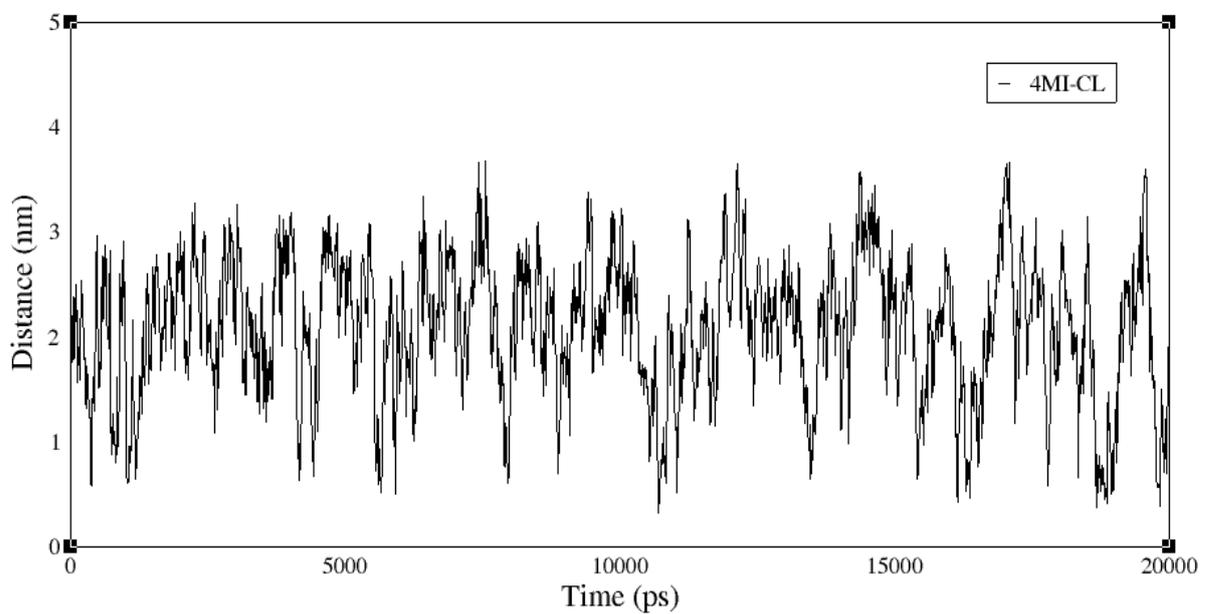


### 3 RESULTADOS

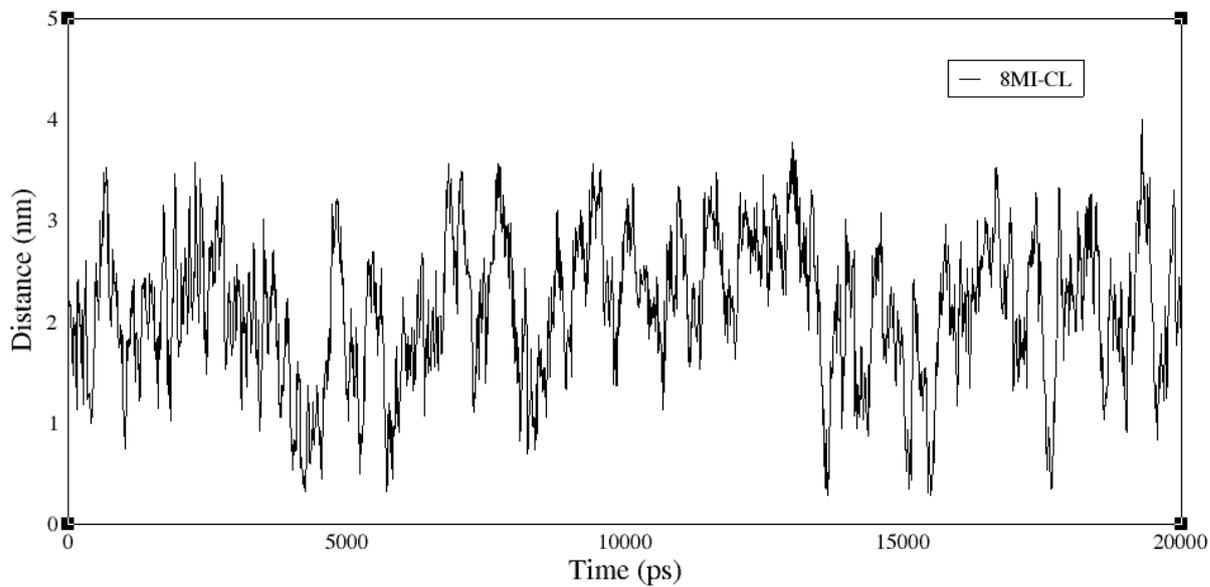
#### 3.1 SISTEMAS DE 1 PAR IÔNICO

Os líquidos iônicos em água foram simulados durante 20 nanossegundos. As figuras 6, 7, 8 e 9 mostram a distância de separação entre cátion e ânion durante o tempo de simulação.

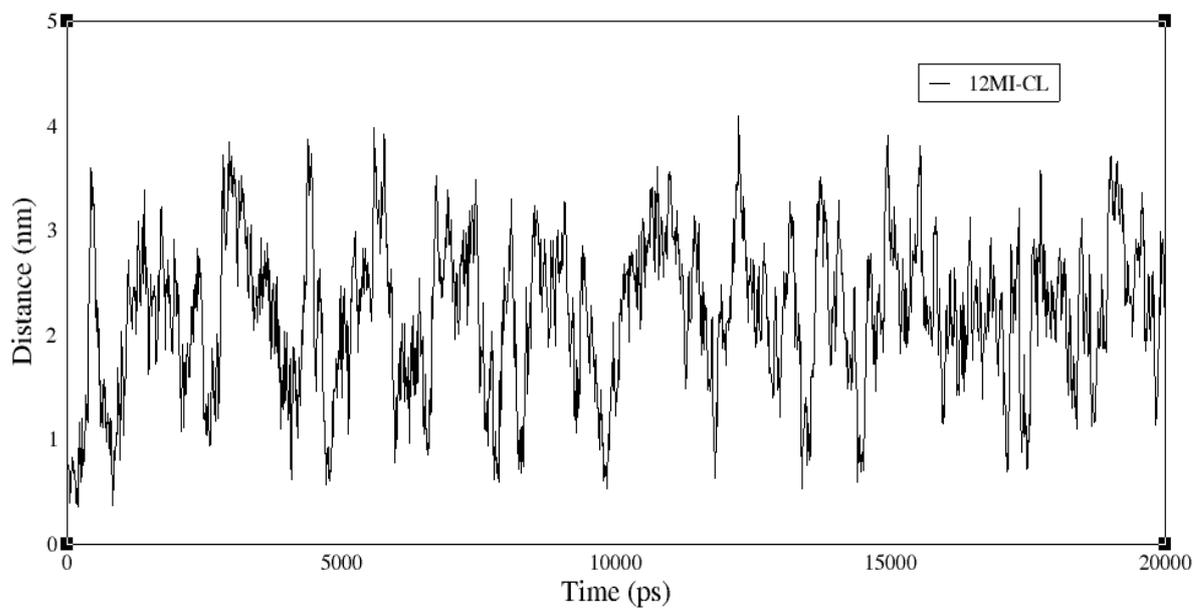
**Figura 6:** Distância mínima entre o cátion 4MI e o ânion Cl<sup>-</sup>.



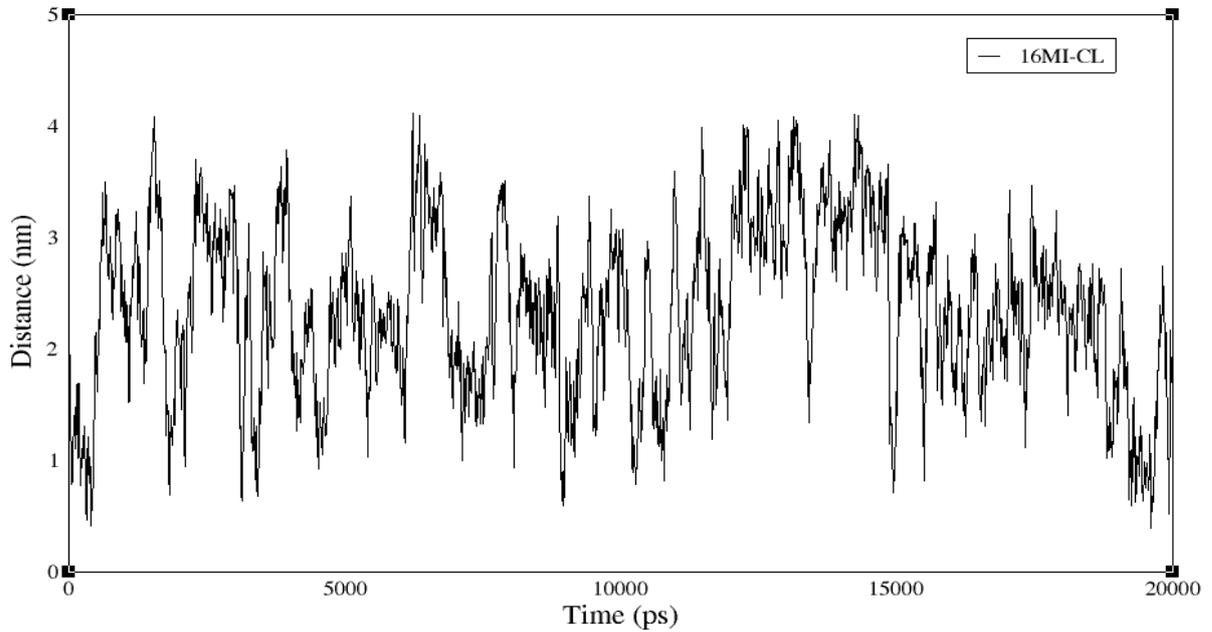
**Figura 7:** Distância mínima entre o cátion 8MI e o ânion  $\text{Cl}^-$ .



**Figura 8:** Distância mínima entre o cátion 12MI e o ânion  $\text{Cl}^-$ .



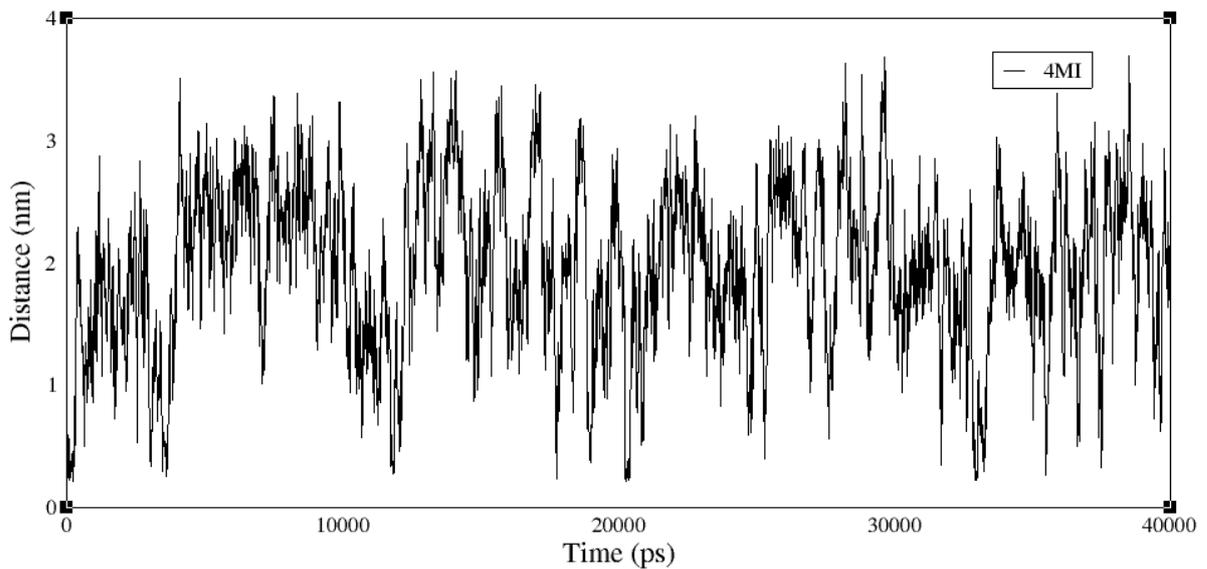
**Figura 9:** Distância mínima entre o cátion 16MI e o ânion Cl<sup>-</sup>.

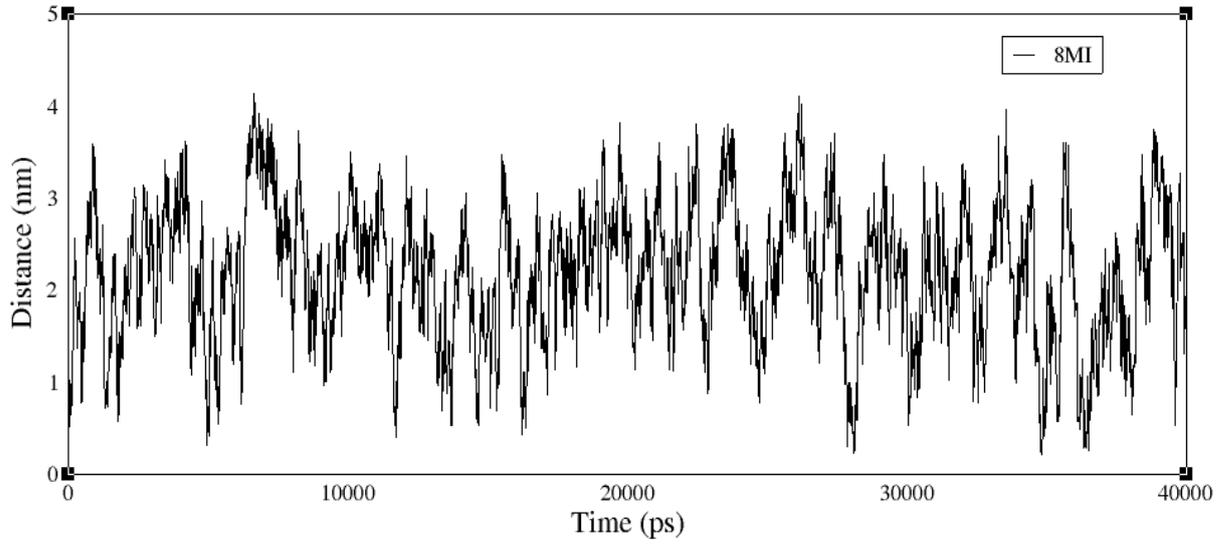
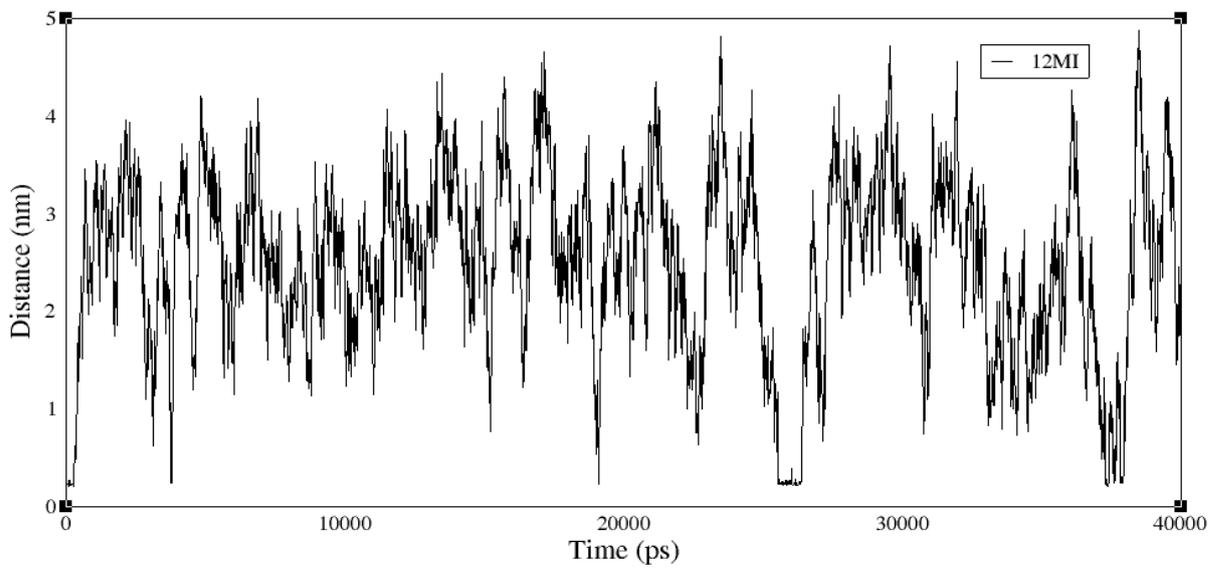


### 3.2 SISTEMAS DE 2 PARES IÔNICOS

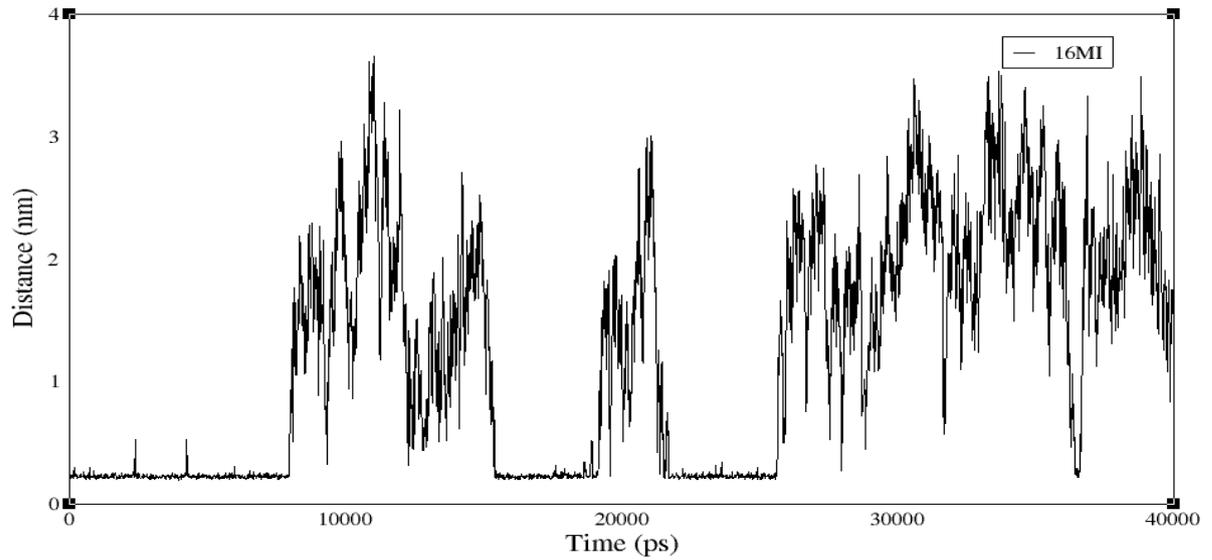
Nas figuras 10 a 13 temos a distância mínima de interação entre os dois cátions presentes no sistema durante o tempo de simulação, esse resultado contabiliza a interação entre quaisquer átomos presentes em ambos os cátions.

**Figura 10:** Distância mínima entre cátions 4MI.



**Figura 11: Distância mínima entre cátions 8MI.****Figura 12: Distância mínima entre cátions 12MI.**

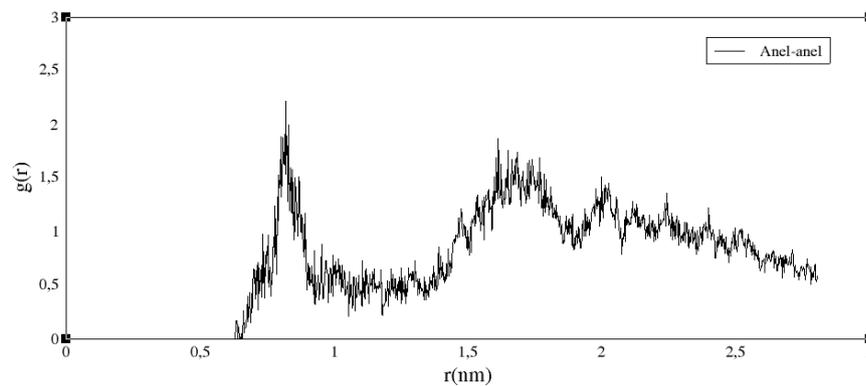
**Figura 13:** Distância mínima entre cátions 16MI.

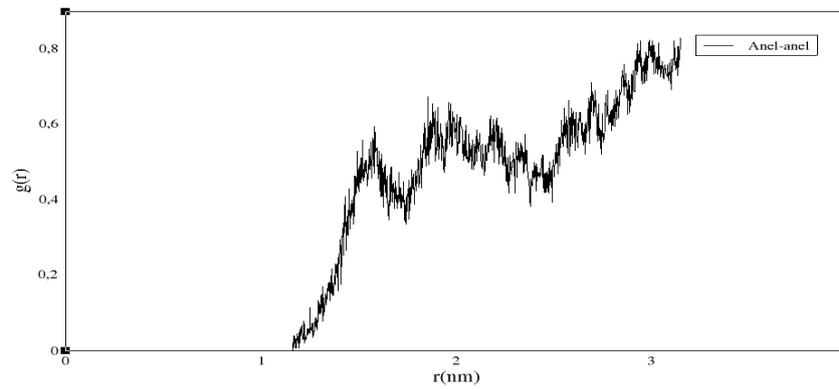
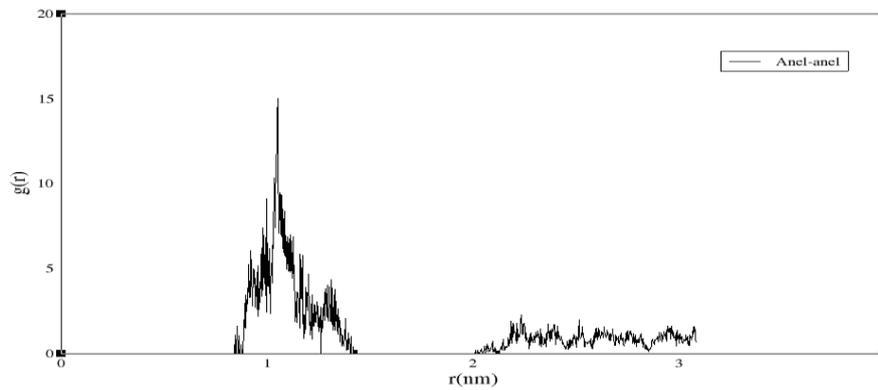
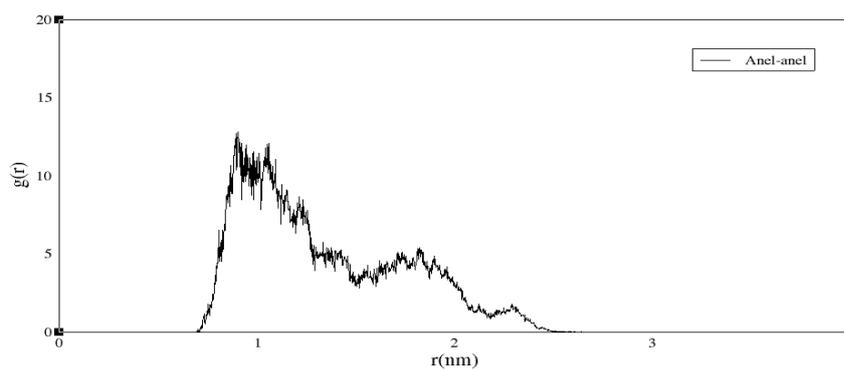


### 3.3 SISTEMAS DE 4 PARES IÔNICOS

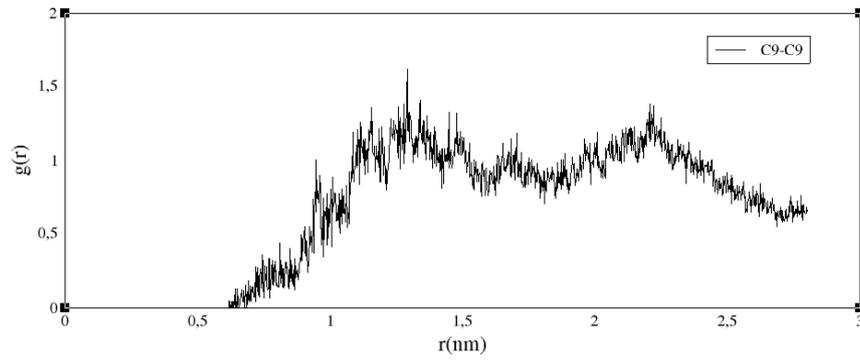
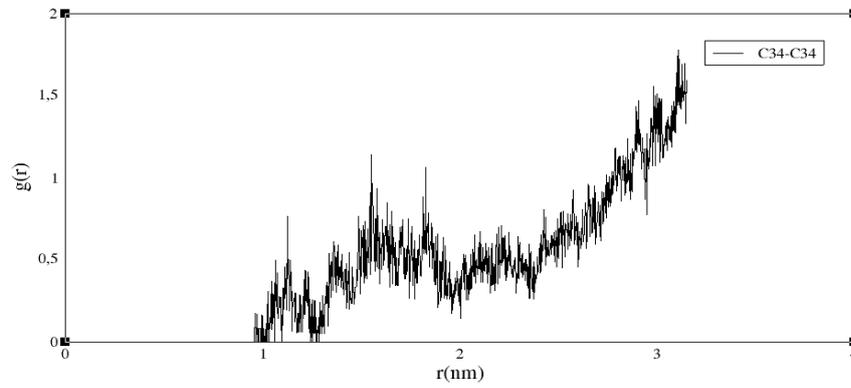
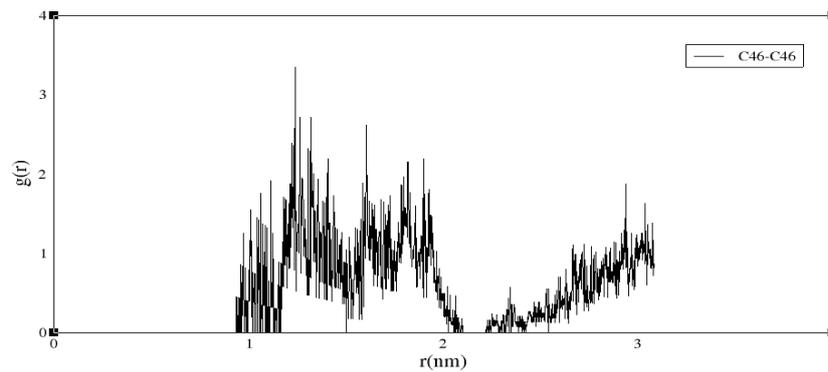
Diferentes monitoramentos de probabilidade e distância de interação podem ser realizados para os sistemas simulados. Utilizando RDF podemos observar nas figuras 13 a 16 a probabilidade de interação entre os planos formados pelos três carbonos presentes no anel imidazólio.

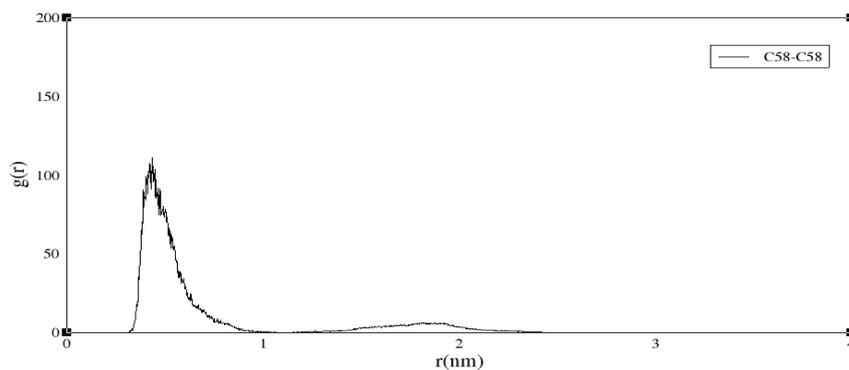
**Figura 11:** RDF entre anéis dos cátions 4MI.



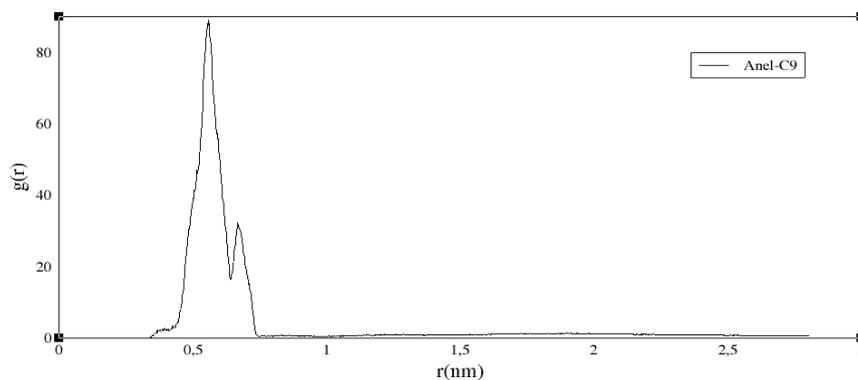
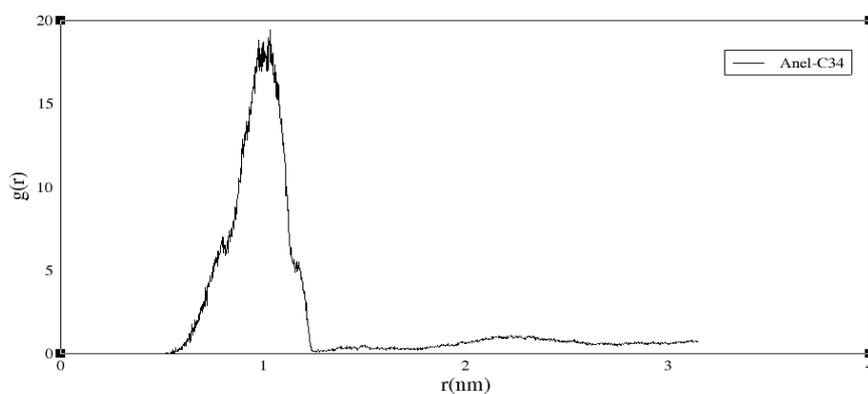
**Figura 12:** RDF entre anéis dos cátions 8MI.**Figura 13:** RDF entre anéis dos cátions 12MI.**Figura 14:** RDF entre anéis dos cátions 16MI.

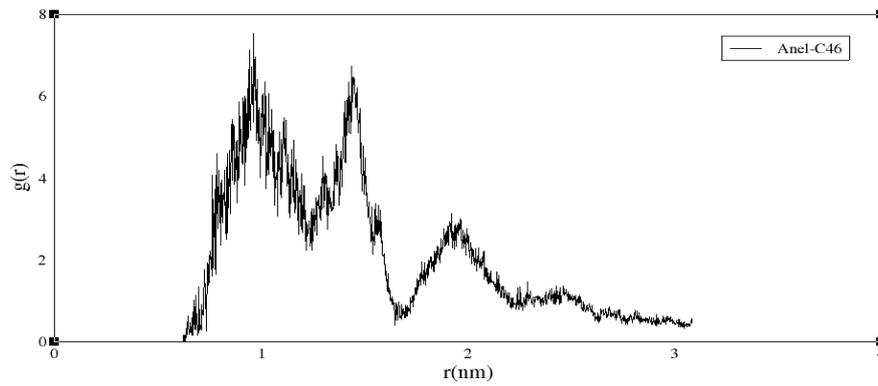
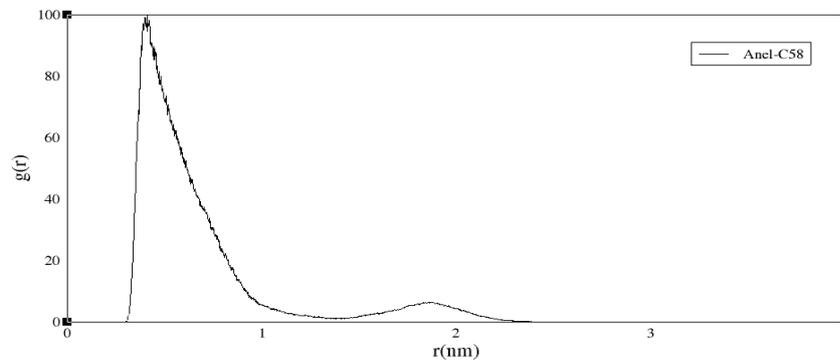
O monitoramento da interação entre as cadeias carbônicas laterais pode ser observado nas figuras 17 a 20.

**Figura 15:** RDF entre carbonos terminais dos cátions 4MI.**Figura 16:** RDF entre carbonos terminais dos cátions 8MI.**Figura 17:** RDF entre carbonos terminais dos cátions 12MI.

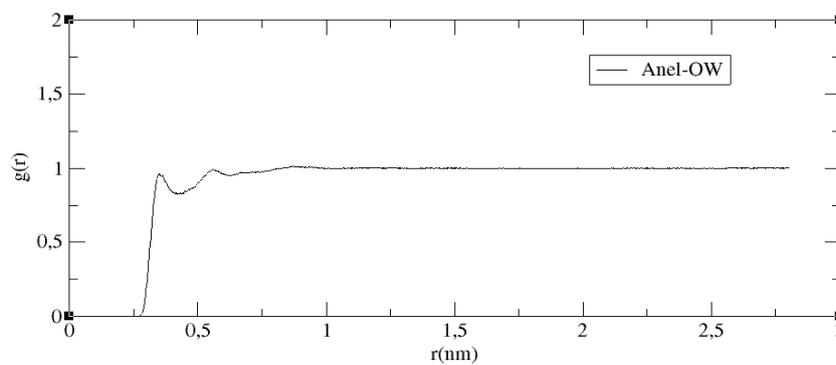
**Figura 18:** RDF entre carbonos terminais dos cátions 16MI.

Nas figuras 21 a 24 tem-se a probabilidade de interação entre o plano do anel imidazólio e o carbono terminal da cadeia lateral.

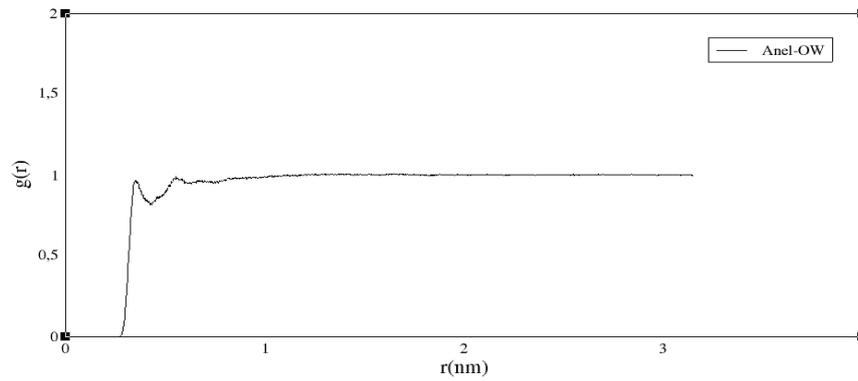
**Figura 19:** RDF entre anéis e carbonos terminais dos cátions 4MI.**Figura 20:** RDF entre anéis e carbonos terminais dos cátions 8MI.

**Figura 21:** RDF entre anéis e carbonos terminais dos cátions 12MI.**Figura 22:** RDF entre anéis e carbonos terminais dos cátions 16MI.

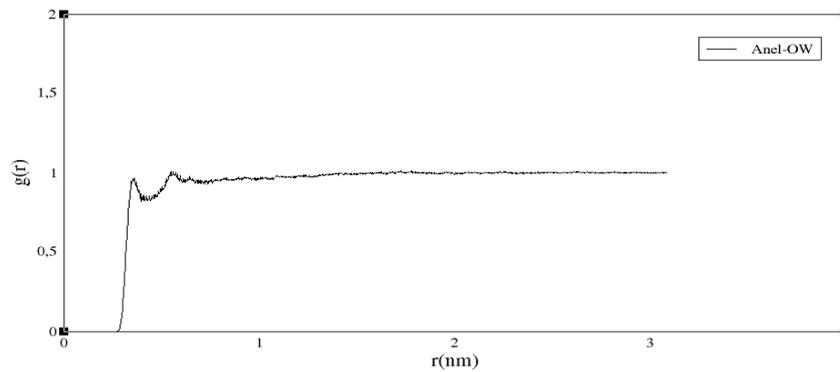
As figuras 25 a 28 mostram as RDF's entre os anéis e o oxigênio da molécula de água.

**Figura 23:** RDF entre anéis e oxigênio da água para cátions 4MI.

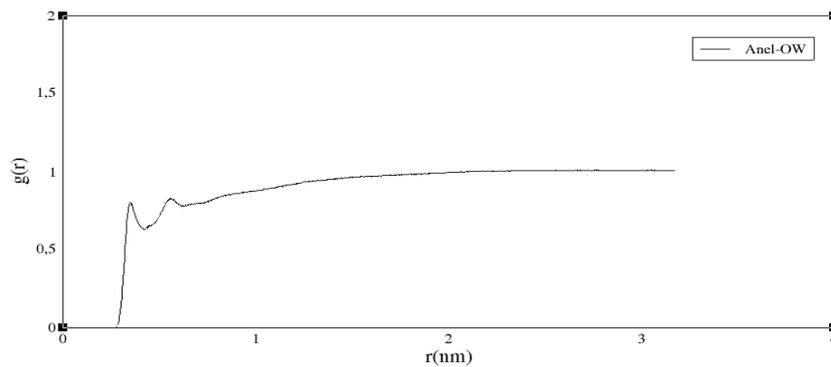
**Figura 24:** RDF entre anéis e oxigênio da água para cátions 8MI.



**Figura 25:** RDF entre anéis e oxigênio da água para cátions 12MI.

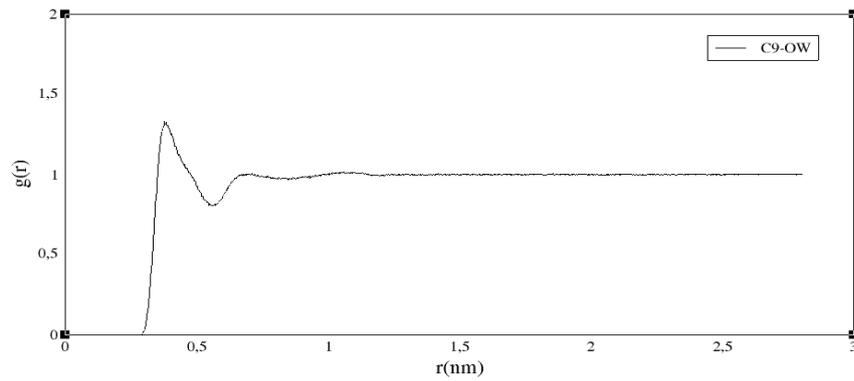


**Figura 26:** RDF entre anéis e oxigênio da água para cátions 16MI.

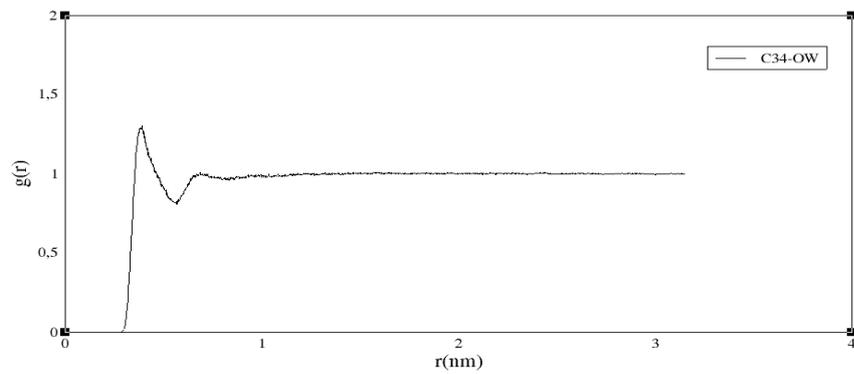


Como último dado para os sistemas contendo 4 pares iônicos temos as RDF's referentes à interação entre os carbonos terminais e o oxigênio da água presente no sistema, nas figuras 29 a 32.

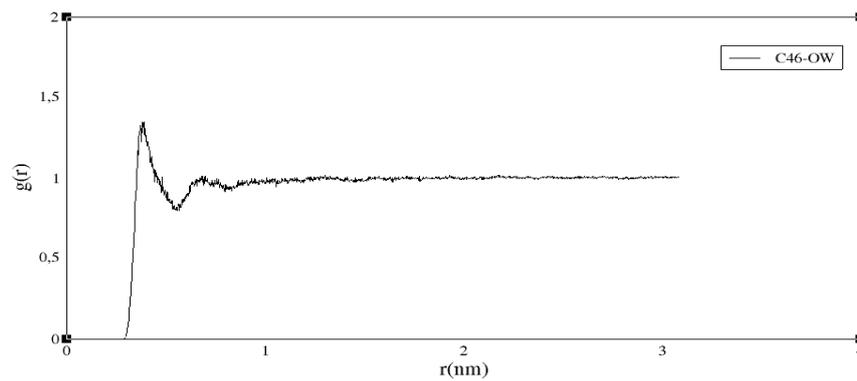
**Figura 27:** RDF entre carbonos terminais e oxigênio da água para cátions 4Ml.



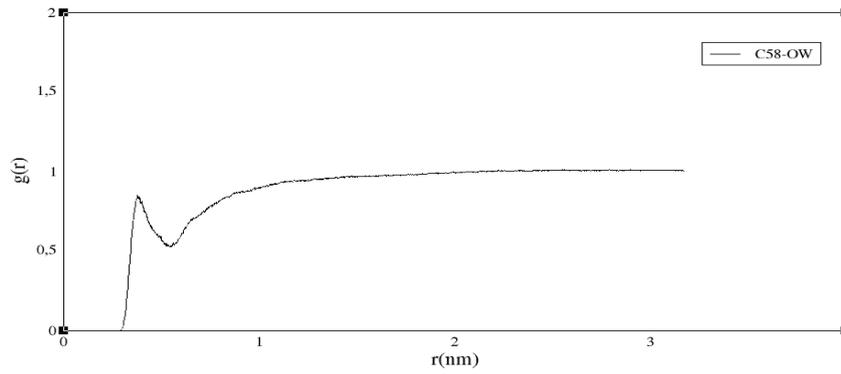
**Figura 28:** RDF entre carbonos terminais e oxigênio da água para cátions 8Ml.



**Figura 29:** RDF para carbonos terminais e oxigênio da água para cátions 12Ml.

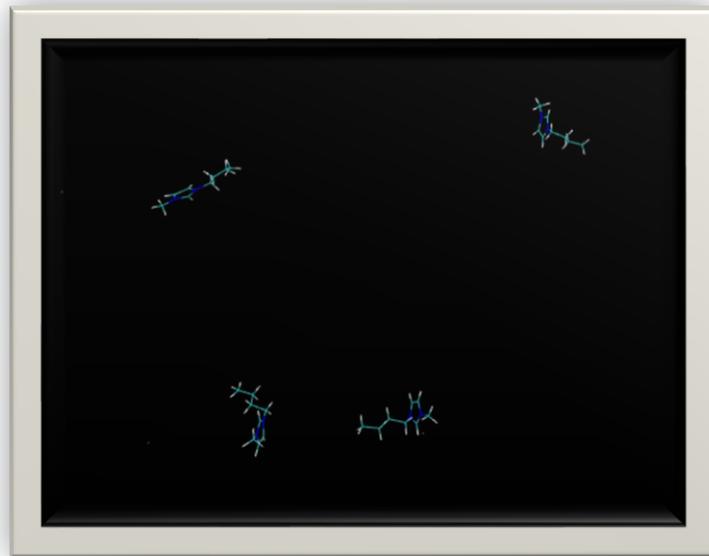


**Figura 30:** RDF para carbonos terminais e oxigênio da água para cátions 16MI.

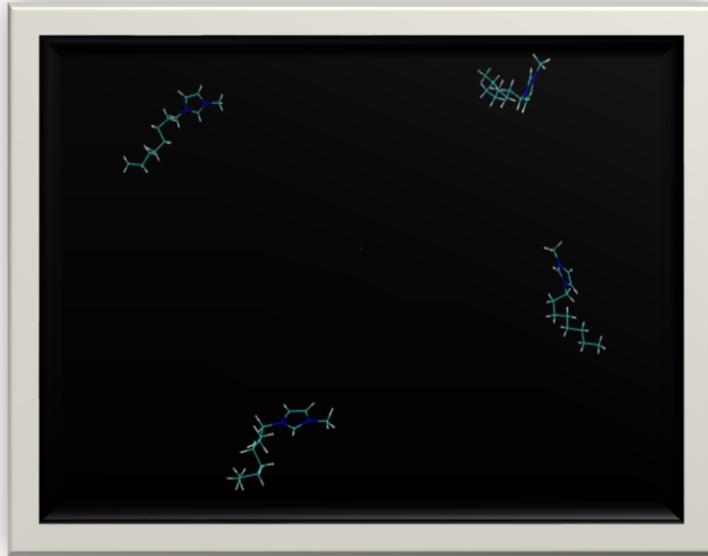


Nas figuras 33 à 36 temos uma representação visual das posições dos sistemas ao final do tempo de simulação.

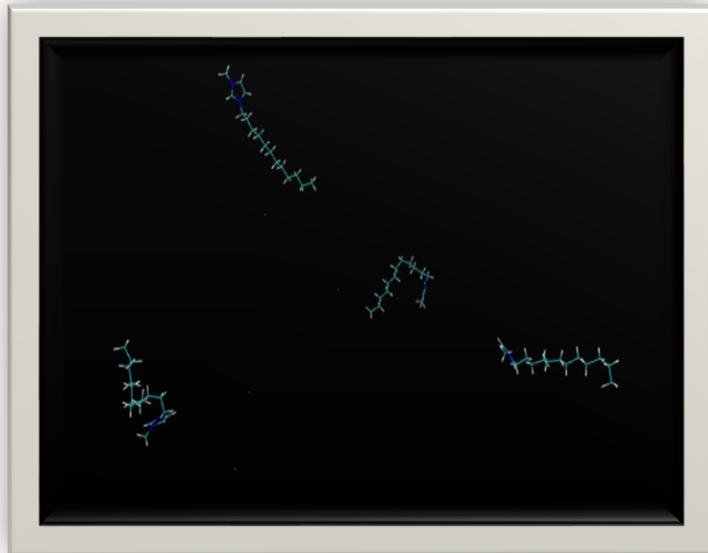
**Figura 31:** Posição do sistema 4MI ao término da simulação.



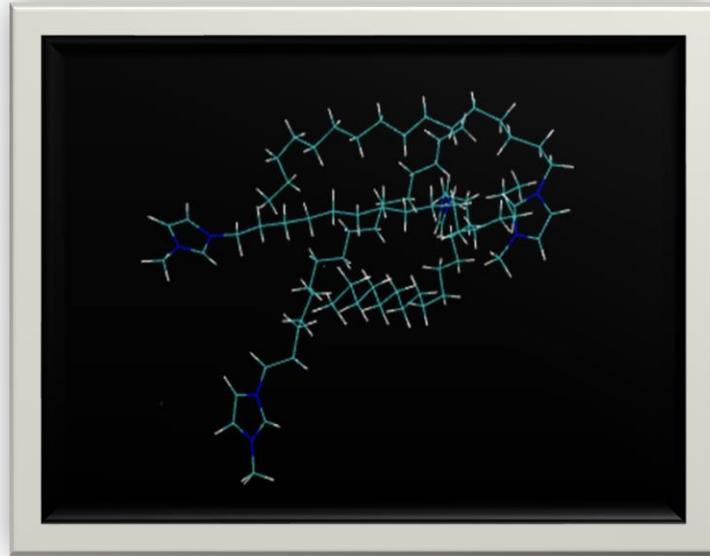
**Figura 32:** Posição do sistema 8MI ao término da simulação.



**Figura 33:** Posição do sistema 12MI ao término da simulação.



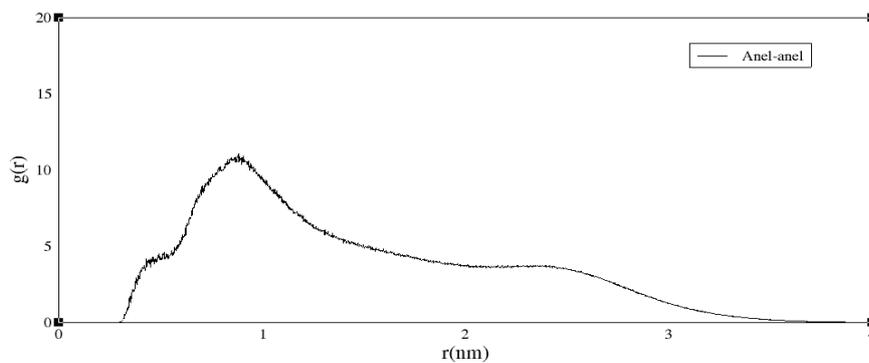
**Figura 34:** Posição do sistema 16MI ao término da simulação.



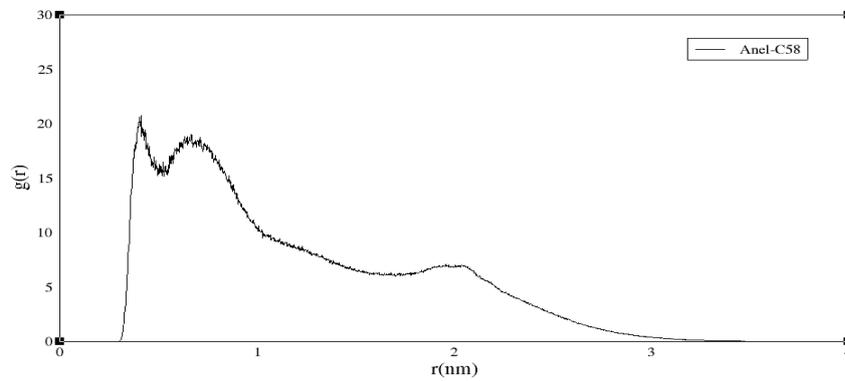
### 3.4 SISTEMA DE 20 PARES IÔNICOS

Dados de RDF de um sistema contendo 20 pares iônicos de 1-metil-3-hexadecilimidazólio, onde os monitoramentos são referentes às interações de porções polares e apolares entre os cátions e entre os cátions e solvent, são mostradas nas figuras 37 a 41.

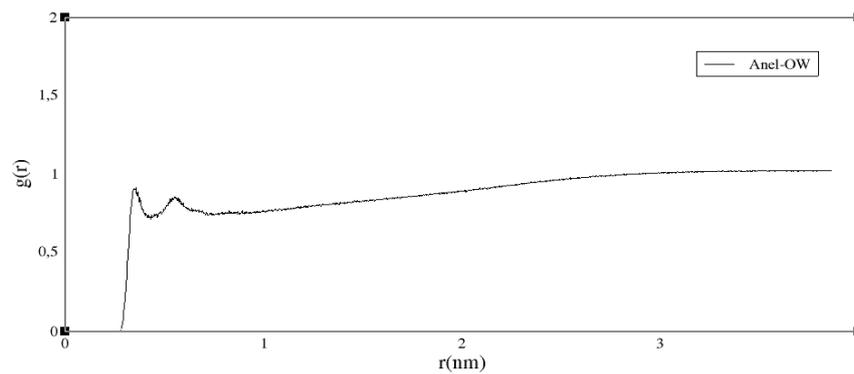
**Figura 35:** RDF para interação entre anéis dos cátions 16MI contendo 20 pares iônicos.



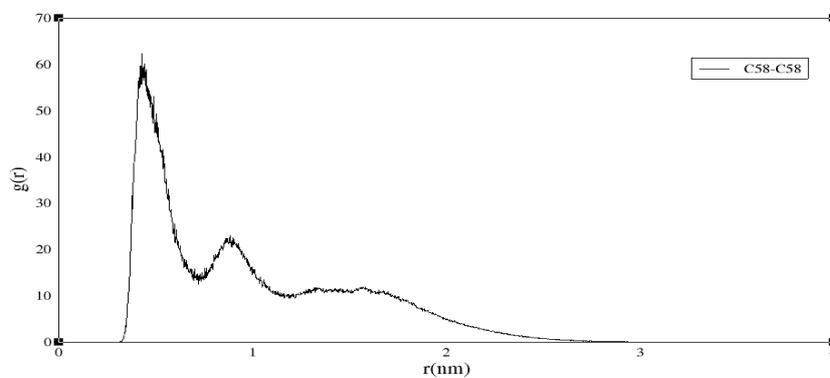
**Figura 36:** RDF para interação entre anéis e carbonos terminais dos cátions 16MI contendo 20 pares iônicos.



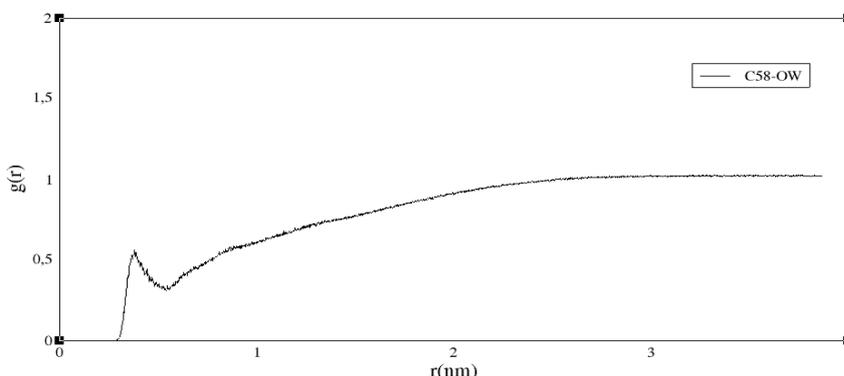
**Figura 37:** RDF para interação entre anéis e oxigênio da água para cátions 16MI contendo 20 pares iônicos.



**Figura 38:** RDF para interações entre carbonos terminais dos cátions 16MI contendo 20 pares iônicos.



**Figura 39:** RDF para interação entre carbonos terminais e oxigênio da água para cátions 16MI contendo 20 pares iônicos.



## 4 DISCUSSÃO

### 4.1 SISTEMAS DE 1 PAR IÔNICO

Nos sistemas contendo apenas um cátion e um ânion cloreto, o objetivo foi avaliar a separação entre os mesmos para que em sistemas mais complexos apenas as interações entre cátions sejam monitoradas e avaliadas. Para todos os sistemas simulados, cátion e ânion se mantêm em movimento pela caixa de simulação apresentando diferentes distâncias mínimas de interação, mas claramente não-associados mantendo em média uma distância de 2 nanômetros, como observado nas figuras 6 a 9. O comportamento observado é conforme o esperado e considerado adequado, uma vez que estamos observando interações entre um cátion, um ânion e moléculas de água, representando uma baixa concentração de soluto.

### 4.2 SISTEMAS DE 2 PARES IÔNICOS

Para sistemas compostos por dois pares iônicos, o monitoramento da distância mínima de interação entre cátions nos fornece uma tendência comportamental dos cátions em solução aquosa. Para os cátions 4MI e 8MI após o início das simulações, onde os cátions saem de uma condição inicial de associação, nenhum comportamento associativo duradouro e estável é observado até o término dos 40 nanossegundos de

simulação nas figuras 10 e 11. Para os cátions 12MI um período de associação estável é observado durante aproximadamente 1 nanossegundo por volta dos 25 nanossegundos de simulação com uma distância de interação mínima de 0,22 nanômetros na figura 12. Como se trata de um sistema com apenas 2 cátions interagindo esse comportamento, por mais que breve, se torna relevante e será explorado para sistemas maiores com maiores possibilidades de interação cátion-cátion. O sistema contendo dois cátions 16MI, na figura 13, se comporta de maneira associada durante boa parte do tempo de simulação, mostrando uma clara tendência associativa entre cátions dessa natureza em solução aquosa.

Levando em consideração uma disputa entre forças repulsivas e atrativas que irão governar a interação entre os cátions, podemos observar que a parte do cátion responsável pelas forças repulsivas (que impedem a associação dos cations) é a mesma para todos os modelos de cátions estudados, sendo essa parte o anel imidazólio presente no cátion com uma característica polar. As forças de London-van der Waals, que são atrativas, são provenientes da cadeia carbônica lateral dos cátions e que tem seu número de carbonos aumentado nos diferentes cátions. Essa cadeia lateral tem características apolares e obviamente com o seu aumento um consequente aumento na magnitude das forças de London-van der Waals é observado. Nos cátions 4MI e 8MI as forças repulsivas aparentam se sobrepor às atrativas, impedindo uma associação duradoura e estável entre cátions, já para o cátion 12MI e principalmente para o 16MI o aumento da cadeia carbônica lateral e consequente fortalecimento das forças de London-van der Waals permitem que os cátions permaneçam de maneira associada por maiores períodos de tempo.

### **4.3 SISTEMAS DE 4 PARES IÔNICOS**

Para os sistemas mais complexos, uma análise direta de distância mínima de interação entre cátions se torna inviável, por isso os sistemas são analisados e interpretados por gráficos de RDF onde temos dados probabilísticos de distâncias de interações. Para uma análise mais detalhada, as interações monitoradas se deram entre os centros de massa do plano formado pelos carbonos presentes no anel, pelo último carbono presente na cadeia lateral substituinte e pelo oxigênio presente na molécula de água. As combinações das probabilidades de interação entre as porções

selecionadas nos permite descrever a configuração especial mais provável que iremos encontrar os cátions interagindo em solução.

A probabilidade de interação entre anéis para 4MI (figura 13) apresenta três distâncias de interação com maiores probabilidades de interação. Quando observado frente à distância mínima de interação para dois cátions 4MI, esse resultado indica um comportamento dinâmico para o sistema com eventuais aproximações e interações em diferentes distâncias, mas sem a presença de uma associação entre cátions efetiva e duradoura. No sistema contendo cátions 8MI a probabilidade de interações entre anéis (figura 14) é crescente com o aumento da distância apresentando probabilidades menores que 1 até a distância máxima do raio de corte para interações intermoleculares demonstrando o comportamento não associativo do sistema causado pelo prevaletimento das forças repulsivas atuantes no sistema.

O suposto comportamento associativo para os cátions 12MI observado nas distâncias mínimas de interação entre cátions para 2 cátions é reforçado pelos resultados de RDF que mostram um pico probabilístico de interação entre anéis em torno de 1 nanômetro de distância (figura 15), quando comparado com os picos de probabilidade do 4MI e 8MI temos uma probabilidade aproximadamente 7 e 15 vezes maior, respectivamente.

O sistema contendo cátions 16MI apresenta um comportamento associativo já esperado, uma vez que o aumento da cadeia lateral reforça as forças de London-van der Waals exercidas pela porção apolar dos cátions. Uma probabilidade máxima de interação anelar é registrada em torno de 1 nanômetro de distância com um comportamento semelhante ao 12MI (figura 16).

Resultados de RDF entre interações do anel com o último carbono da cadeia lateral apresentam resultados semelhantes de probabilidade de interação e distâncias de interação para os cátions 4MI e 16MI, levando em consideração os resultados já discutidos sobre os sistemas e também que o 16MI apresenta cadeia lateral quatro vezes maior que o 4MI é intuitivo atribuir tal resultado a um comportamento associativo duradouro para o sistema de 16MI enquanto para o 4MI o resultado pode ser devido ao comportamento dinâmico do sistema e o menor tamanho do cátion. O sistema 8MI apresenta maior probabilidade de interação em torno de 1 nanômetro de distância porém com probabilidades muito menores se comparado ao sistema 16MI e, seguindo a mesma tendência, os cátions 12MI apresentam baixas probabilidades de interação na faixa de 1 nm. Essa análise de interações e probabilidades deve ser feita com

cautela para que não haja equívoco nas interpretações dos sistemas, já que os resultados a serem comparados podem ser influenciados pela distância do carbono terminal e pelo posicionamento espacial no qual as moléculas estão interagindo.

A interação entre carbonos terminais das cadeias laterais é um resultado crucial referente ao comportamento associativo ou não já que estamos monitorando uma representação da efetividade e magnitude das forças atrativas. O que é observado nas RDF's é um comportamento crescente das probabilidades de interação com o aumento do tamanho da cadeia carbônica lateral, e no caso dos cátions 16MI (figura 20), além de um aumento expressivo nas probabilidades, também temos uma diminuição nas distâncias de interação, resultado esse que indica o claro comportamento associativo do sistema e um aumento na tendência de associação com o crescimento da cadeia alquílica para o conjunto dos cátions estudados.

A observação da interação entre moléculas de solvente e anel e solvente e carbono terminal apresentam um comportamento muito semelhante para todos os cátions tanto em probabilidades de interação quanto em distâncias dessas probabilidades mostrando um padrão de interação entre os cátions e solvente. Uma observação interessante é a diminuição da probabilidade de interação para o carbono terminal do 16MI com a água (figura 32), esse resultado pode ser interpretado como consequência da maior interação entre as cadeias e assim uma diminuição na quantidade de água de moléculas de água entre elas.

Levando em consideração os indicativos de comportamento associativo para o 16MI um sistema mais complexo contendo 20 cátions foi analisado, e inicialmente é observada uma probabilidade de interação se iniciando e uma menor distância, de 0,7 nanômetros para 0,3 nm entre os anéis (figura 37), esse fato pode se dar pelo maior número de moléculas interagindo e ocorrendo uma maior compactação do agregado molecular mostrando que esse aumento na concentração de cátions sobrepõem as forças atrativas ainda mais sobre as forças repulsivas. Quando observamos a interação entre carbonos terminais (figura 40) vemos que a distância inicial de interação se mantém para ambas as configurações do sistema, porém para o sistema de 20 moléculas um segundo pico de probabilidade é observado em 0,9 nanômetros indicando uma possível estrutura organizacional para as moléculas observadas. Com relação às interações entre anel e carbonos terminais o perfil para as curvas de RDF diferem muito, supondo uma interação muito menor para o sistema com maior número de cátions, isso se deve ao fato do maior tamanho de agregado molecular e um certo

nível organizacional espacial nas interações entre as moléculas. Como o sistema de 16MI com 20 moléculas foi simulado por mais tempo e por apresentar melhor estatística o valor da integral de RDF foi obtido par a curva na distância de 0 até 0,72 nanômetros, que é a região do primeiro pico de probabilidade das interações entre carbonos terminais durante o tempo total de simulação, o valor é de 1,68 nos indicando que durante todo tempo de monitoramento cada carbono terminal apresentava 1,68 outros carbonos terminais nas vizinhanças.

Todos os sistemas de 4 cátions foram simulados por 60 nanossegundos e os dados de RDF foram obtidos a partir de 1 nanossegundo de simulação com uma configuração que forneceu maior número de pontos para melhorar a estatística da RDF, configuração essa que seria inviável para o tempo total de simulação pelo tempo e gasto computacional atrelado. Para o sistema com 20 cátions, as RDF's foram obtidas para o tempo total de simulação com a configuração padrão já que pela presença do maior número de cátions a estatística não ficou comprometida. Pelo fato das RDF's terem sido obtidas para uma pequena fração do tempo total de simulação, o comportamento não associativo dos cátions 4MI não fica tão evidente pelo fato de uma eventual aproximação dos mesmos durante o 1 nanossegundo observado, porém a hipótese de comportamento não associativo é suportada pelo resultado de distância mínima entre cátions para os sistemas contendo 2 cátions.

As diferenças observadas entre os sistemas de 16MI com 4 e 20 moléculas pode sugerir uma eventual contribuição da concentração no aumento do caráter associativo dos sistemas.

Toda discussão levantada nesse trabalho foi proposta em conjunto com uma análise visual dos sistemas simulados através dos arquivos de trajetória gerados nas simulações.

## **5 CONCLUSÃO**

Após observada a consistência e estabilidade dos sistemas propostos e também verificar a separação entre cátions e ânions cloreto em solução, os sistemas de 2, 4 e 20 cátions foram avaliados quanto às distâncias de interação entre cátions e entre partes específicas dos mesmos.

Para os cátions 4MI e 8MI é atribuído um comportamento não associativo em solução uma vez não foi observado um período duradouro e consistente na forma associada. Para o cátion 12MI os resultados indicam um possível comportamento associativo para os mesmos, comportamento esse que pode ser mais pronunciado com um aumento da concentração, hipótese essa que é suportada pelos resultados obtidos para os sistemas contendo o cátion 16MI que mostram um claro comportamento associativo em solução e quando em maior concentração apresentam diminuição nas distâncias de interação entre os anéis, interação essa que apresenta forte caráter repulsivo.

De modo geral, o que foi observado no estudo é que o comportamento associativo ou não desses líquidos iônicos em água será o resultado da disputa entre forças repulsivas provenientes do anel (com carga positiva) com as forças atrativas resultantes dos dipolos momentâneos gerados nas cadeias carbônicas apolares. O aumento do tamanho da cadeia lateral resulta em um aumento da contribuição das forças atrativas até o ponto onde essas se sobrepõem às repulsivas e os cátions tendem a se associar, que é o caso dos líquidos iônicos contendo 12 e 16 carbonos na cadeia lateral.

## REFERÊNCIAS

1. Walden P (1914) **Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts**. Bull Acad Imp Sci St Petersburg 8:405–422
2. Li Chum H, Koch VR, Miller LL et al. (1975) **Electrochemical scrutiny of organometallic iron complexes and hexamethylbenzene in a room temperature molten salt**. J Am Chem Soc 97:3264–3265
3. Fuller J, Carlin RT, Long HCD et al. (1994) **Structure of 1-ethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate: model for room temperature molten salts**. J Chem Soc Chem Commun 299–300
4. Wilkes JS, Zaworotko MJ (1992) **Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids**. J Chem Soc Chem Commun 965–967
5. Fredlake CP, Crosthwaite JM, Hert DG et al. (2004) **Thermophysical properties of imidazolium-based ionic liquids**. J Chem Eng Data 49:945–964
6. Raabe G, Köhler J (2008) **Thermodynamical and structural properties of imidazolium based ionic liquids from molecular simulation**. J Chem Phys 128:154509
7. Weingartner H (2008) **Understanding ionic liquids at the molecular level: facts, problems, and controversies**. Angew Chem Int Ed 47:654–670
8. Zhang S, Sun N, He X et al. (2006) **Physical properties of ionic liquids: database and evaluation**. J Phys Chem Ref Data 35:1475–1517

9. Bonhôte P, Dias AP, Papageorgiou N et al. (1996) **Hydrophobic, highly conductive ambient temperature molten salts**. *Inorg Chem* 35:1168–1178
10. Tokuda H, Hayamizu K, Ishii K et al. (2004) **Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids. 1. Variation of anionic species**. *J Phys Chem B* 108:16593–16600
11. McEwen AB, Ngo HL, Lecompte K et al. (1999) **Electrochemical properties of imidazolium salt electrolytes for electrochemical capacitor applications**. *J Electrochem Soc* 146:1687–1697
12. Hyun B, Dzyuba SV, Bartsch RA et al. (2002) **Intermolecular dynamics of room-temperature ionic liquids: femtosecond optical Kerr effect measurements on 1-alkyl-3-methylimidazolium bis((trifluoromethyl)sulfonyl)imides**. *J Phys Chem A* 106:7579–7585
13. Every HA, Bishop AG, Macfarlane D et al. (2004) **Transport properties in a family of dialkylimidazolium ionic liquids**. *Phys Chem Chem Phys* 6:1758–1765
14. Huddleston JG, Visser AE, Reichert WM et al. (2001) **Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation**. *Green Chem* 3:156–164
15. Tsuzuki S, Tokuda H, Hayamizu K et al. (2005) **Magnitude and directionality of interaction in ion pairs of ionic liquids: relationship with ionic conductivity**. *J Phys Chem B* 109:16474–16481
16. Fitchett BD, Knepp TN, Conboy JC (2004) **1-Alkyl-3-methylimidazolium bis(perfluoroalk-ylsulfonyl)imide water-immiscible ionic liquids**. *J Electrochem Soc* 151:E219–E225
17. Macfarlane D, Sun J, Golding JJ et al. (2000) **High conductivity molten salts based on the imide ion**. *Electrochim Acta* 45:1271–1278
18. Hyk W, Caban K, Donten M et al. (2001) **Properties of microlayers of ionic liquids generated at microelectrode surface in undiluted redox liquids. Part II** *J Phys Chem B* 105:6943–6949

19. Earle MJ, Esperanc JMSS, Gilea MA et al. (2006) **The distillation and volatility of ionic liquids**. *Nature* 439:831–834
20. Zaitsau DH, Kabo GJ, Strechan AA et al. (2006) **Experimental vapor pressures of 1-alkyl-3- methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imides and a correlation scheme for estimation of vaporization enthalpies of ionic liquids**. *J Phys Chem A* 110:7303–7306
21. Koddermann T, Paschek D, Ludwig R (2008) **Ionic liquids: dissecting the heat of vaporization**. *Chem Phys Chem* 9:549–555
22. Blanchard LA, Gu ZY, Brennecke JF (2001) **High-pressure phase behavior of ionic liquid/ CO<sub>2</sub> systems**. *J Phys Chem B* 105:2437–2444
23. Rivera-Rubero S, Baldelli S (2004) **Influence of water on the surface of hydrophilic and hydrophobic room-temperature ionic liquids**. *J Am Chem Soc* 126:11788–11789
24. Bhargava BL, Balasubramanian S (2006) **Layering at an ionic liquid–vapor interface: a molecular dynamics simulation study of [bmim][PF<sub>6</sub>]**. *J Am Chem Soc* 128:10073–10078
25. Bowers JP, Butts CJ, Martin PC, Vergara-Gutierrez M (2004) **Aggregation behaviour of aqueous solutions in ionic liquids**. *Langmuir* 20:2191–2198
26. Miskolczy Z, Sebok-Nagy K, Biczok L, Gokturk S (2004) **Aggregation and micelle formation of ionic liquids in aqueous solution**. *Chem Phys Lett* 400:296–300
27. Huddleston JG, Visser AE, Reichert MW, Willauer HD, Broker GA, Rogers RD (2001) **Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation**. *Green Chem* 3:156–164
28. Modaressi A, Sifaoui H, Mielcarz M, Domanska U, Rogalski M (2007) **Influence of the molecular structure on the aggregation of imidazolium ionic liquids in aqueous solutions**. *Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects* 302:181–185
29. Wang J, Wang H, Zhang S, Zhang H, Zhao Y (2007) **Conductivities, volumes, fluorescence, and aggregation behavior of ionic liquids [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>] and [C<sub>n</sub>mim]Br (n = 4, 6, 8, 10, 12) in aqueous solutions**. *J Phys Chem B* 111:6181–6188
30. Clarissa M. L. Schrekker, Yuri C. A. Sokolovicz, Maria G. Raucchi, et al. **Multitask Imidazolium Salt Additives for Innovative Poly(L-lactide) Biomaterials: Morphology Control, Candida spp. Biofilm Inhibition, Human Mesenchymal Stem Cell Biocompatibility, and Skin Tolerance**. American Chemical Society, Applied Materials. Aug 1, 2016.

31. Maria Grazia Raucci, Ines Fasolino, Stella G. Pastore, et al. **Antimicrobial Imidazolium Ionic Liquids for the Development of Minimal Invasive Calcium Phosphate-Based Bionanocomposites**. American Chemical Society, Applied Materials. Dec 1, 2018.
32. Gorgolis, G. & Messina, Elena & Kotsidi, Maria & Staccioli, Maria Paola & Nhuch, Elsa & Di Carlo, Gabriella & Schrekker, Henri & Paterakis, George & Koutroumanis, Nikos & Galiotis, Costas. (2022). **Antifungal Graphene-based Absorbers as Advanced Materials for Preventive Conservation of Cultural Objects**. ChemNanoMat. 8. 10.1002/cnma.202200427.
33. BERENDSEN, Herman J. C.; VAN DER SPOEL, David; VAN DRUNEN, Rachel GROMACS: **A message-passing parallel molecular dynamics implementation**. Computer Physics Communications, v. 91, n. 1–3, p. 43–56, 1995.
34. Jones de Andrade, Elvis S. Böes, and Hubert Stassen J. Phys. Chem. B 2002, 106, 51, 13344–13351: **Computational Study of Room Temperature Molten Salts Composed by 1-Alkyl-3-methylimidazolium Cations Force-Field Proposal and Validation**
35. **A force field for liquid state simulations on room temperature molten salts: 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrachloroaluminate**. J de Andrade, ES Böes, H Stassen The Journal of Physical Chemistry B 106 (14), 3546-3548
36. Jorgensen, William L; Chandrasekhar, Jayaraman; Madura, Jeffry D; Impey, Roger W; Klein, Michael L. **Comparison of simple potential functions for simulating liquid water**. The Journal of Chemical Physics. 1983.
37. Humphrey, William; Dalke, Andrew; Schulten, Klaus (February 1996). "**VMD: Visual molecular dynamics**". *Journal of Molecular Graphics*. 14 (1): 33–38