

Estrutura e dinâmica do líquido iônico dimetil-etil-metoxietilamônio (MOEN⁺) com o ânion bis(trifluorometanosulfonil)imida (TFSI⁻).

Leonardo J. A. Siqueira* (PQ) e Mauro C. C. Ribeiro(PQ). *siqueira.leo@gmail.com

Laboratório de Espectroscopia Molecular, Instituto de Química, Universidade de São Paulo.

Palavras Chave: Líquido iônico, Dinâmica Molecular, condutividade, coeficiente de difusão, sal de amônio quaternário.

Introdução

Sais fundidos a temperatura ambiente são conhecidos como líquidos iônicos, os quais são formados normalmente por cátions orgânicos volumosos, que diminuem as interações eletrostáticas entre os íons, o que explicaria o abaixamento da temperatura de fusão. Líquidos iônicos aromáticos derivados do cátion N-alkil-N-metil-imidazólio com ânions inorgânicos ou com o ânion TFSI⁻ são os mais investigados experimentalmente ou por simulação computacional, por exemplo, dinâmica molecular (MD). Estudo computacional de líquidos iônicos não aromáticos é menos freqüente, embora estes têm despertado interesse devido à sua potencial aplicação como eletrólitos para baterias, pois apresentam maior estabilidade eletroquímica que os líquidos não-aromáticos.¹ Neste trabalho, realizamos análise da estrutura e dinâmica por MD do líquido iônico com o ânions TFSI⁻ e o cátion não-aromático MOEN⁺ [CH₃OCH₂CH₂N(CH₃)₂CH₂CH₃]⁺.

Resultados e Discussão

Embora sejam íons moleculares, a estrutura do líquido iônico MOEN-TFSI apresenta um padrão de alternância de cargas, quando analisada pelas funções de distribuição radial ($g(r)$) dos centros de massa dos íons, Figura 1. Este padrão é muito semelhante ao observado nas $g(r)$'s calculadas para sais fundidos simples como KCl.

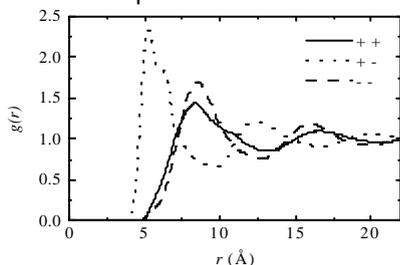


Figura 1. Funções de distribuição radial parciais, utilizando-se os centros de massa de cátion (+) e ânion (-) para MOEN-TFSI a 400 K.

A estrutura local média dos cátions MOEN⁺ é caracterizada pela presença de 6 ânions TFSI⁻, que interagem com o cátion principalmente por um átomo

de oxigênio de cada um dos 6 ânions TFSI⁻. Uma característica bastante incomum em sistemas

iônicos é a interação a distância curta entre íons de cargas iguais, que no líquido iônico MOEN-TFSI aparece devido a interação entre um átomo de oxigênio de um MOEN⁺ com outro, embora pouco freqüente. Efeito relevante da temperatura sobre a estrutura não foi observado.

Diferentemente dos cátions derivados do imidazólio,² os cátions MOEN⁺ não apresentaram dinâmica anisotrópica vibracional, nem translacional, conforme mostraram as densidades de estados vibracionais (DOS) e deslocamento quadrático médio calculados. Dados de espectroscopia do efeito Kerr óptico do líquido iônico pentil-metil-imidazólio com o ânion TFSI⁻,³ mostram que estes ânions apresentam uma banda com máximo de intensidade por volta de 20 cm⁻¹, que também aparece na DOS calculada para os ânions. Funções de correlação reorientacionais do ânion TFSI⁻ mostraram que ao longo do eixo CSNSC a relaxação é mais lenta. Condutividade iônica calculada a 400 K foi de 3,30 mS/cm, enquanto a experimental é 25,1 mS/cm. No entanto, os valores de viscosidade calculadas apresentaram a mesma ordem de grandeza que os valores experimentais.

Conclusões

A estrutura local dos íons é dada principalmente pelo ordenamento de suas cargas formais, assim como os líquidos iônicos aromáticos, porém apresentaram interação a distância curta entre os cátions. As dinâmicas vibracional, reorientacional e translacional dos cátions não apresentaram anisotropia, enquanto os ânions possuem relaxação estrutural mais lento ao longo do eixo de maior inércia. Condutividade e coeficiente de difusão calculados foram menores que os respectivos valores experimentais, apresentando a mesma tendência de simulações de outros líquidos iônicos, cujos modelos não são polarizáveis.

Agradecimentos

FAPESP, CNPQ.

¹ Welton, T., *Chem. Rev.* **1999**, 99, 2071.

² Urahata, S. M., Ribeiro, M. C. C., *J. Chem. Phys.* **2005**, 122, 024511.

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

³ Rajian, J. R., Bartsch, S. Li, R. A., Quitevis, E. L., *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 393, 372.