

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Instituto de Química - Departamento de Físico-Química

Grupo de Química Teórica

**Líquidos Iônicos:
Desenvolvimento de Campo de
Força e Estudo das Propriedades
Físicas e Estruturais**

Jones de Andrade

Tese realizada sob a orientação do Prof. Dr. Hubert Stassen e apresentada ao Instituto de Química da UFRGS, em preenchimento final dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Química.

Porto Alegre, dia 16 de Janeiro do Ano de 2008.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

JONES DE ANDRADE

Tese apresentada em preenchimento final dos requisitos
para a obtenção do grau de Doutor em Química.

Prof. Dr. Hubert K. Stassen
Orientador

Porto Alegre, dia 16 de Janeiro do Ano de 2008.

Declaração de Autoria

A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor Jones de Andrade no período entre (março de 2004) e (fevereiro de 2008), no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Professor Doutor Hubert K. Stassen. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Alexandre Diehl

Dra. Crestina S. Consorti

Prof. Dr. Paulo F. B. Gonçalves

Prof. Dr. Mauro C. C. Ribeiro

Prof. Dr. Hubert K. Stassen

Doutorando Jones de Andrade

**Em memória da Lady,
que me ensinou o
verdadeiro sentido da palavra
“Lealdade”. (1989-2004)**

“Se você viver cem anos, eu quero viver cem anos
menos um dia, assim nunca terei de viver sem você”

Winnie Pooh

“O verdadeiro amigo é aquele que aparece quando o resto do mundo desaparece”

“A amizade é um espírito em dois corpos”

Mencius

“Se você morrer antes de mim, pergunte se pode
levar um amigo”

Stone Temple Pilots

“Os amigos são a forma de Deus cuidar de nós”

“Se todos os meus amigos tivessem que pular de uma ponte,
eu não pularia com eles; eu estaria no fundo para pegá-los”

“Todos ouvem o que você diz. Os amigos escutam o que você
fala. Os melhores amigos prestam atenção ao que você não diz”

“Meu pai costumava dizer sempre que quando você morrer, se tiver
(feito) cinco amigos verdadeiros, então você teve uma vida notável”

Lee Iacocca

“Segure um verdadeiro amigo com ambas as mãos”

Provérbio Nigeriano

“Um amigo é alguém que sabe a canção de seu coração
e pode cantá-la quando você tiver esquecido a letra”

Agradecimentos

1. Ao Professor Hubert Karl Stassen, pelo apoio, amizade, orientação, paciência e, também, por ter me aceitado como seu aluno;
2. Aos amigos de ontem, hoje e sempre, pelo apoio constante, que me ajudaram a resistir, sobreviver e nunca desistir ante aos inúmeros desafios e situações que a própria vida me fez enfrentar, ao ponto de me fazer desejar “abandonar o jogo” nos mais diversos dos seus âmbitos, seja profissional ou mesmo sentimental; a todos, o meu mais que sincero **“MUITO OBRIGADO”**;
3. Um agradecimento ainda mais especial aos melhores amigos que tenho na Terra, eternos confidentes: Flávia Monteiro (Flavinha), Míriam Weizenmann (Miroca), Patrícia Hickmann (Paty) e Sandro Borges (Mickey): **“QUE A FORÇA ESTEJA SEMPRE CONOSCO!”**;
4. Aos colegas de laboratório, de ontem e hoje, dos quais não podem deixar de ser citados Elvis S. Böes, Daniela da Silva, Elisa Biejscki, Lucas Bourscheidt, Paulo Netz, Paulo Gonçalves, Raquel Leviski, Silvia Dani e William Kelbert.
5. Ao meu colega de trabalho e colaborador em todas horas, cálculos e simulações, Elvis S. Böes, a quem eu devo muitas conversas, aulas de Química Teórica, planos mirabolantes e “horas de cálculo”;
6. Aos inúmeros professores das mais diversas correntes que quero destacar pela importância e influência na minha formação, a qual se mostrou várias vezes principalmente fora do ambiente de “sala de aula”, dentre os quais se destacaram: Edite Araújo, Maria Regina do Amaral, Alexandre e Carmem Diehl, Hubert Karl Stassen, Jairton Dupont e Tânia Salgado;
7. A UFRGS, por nunca ter deixado de lado seu ideal de formação democrática, sendo assim acessível a todos pelo seu mérito, **conforme dita a própria “Declaração Universal dos Direitos do Homem”**;
8. A todos os meus familiares, que sempre contribuíram, de uma forma ou de outra;
9. Aos meus sogros, cunhados, enfim, toda a família da minha esposa, pela mais que singela torcida;
10. A meus primeiros, segundos e terceiros pais, cuja ordem jamais importará: Méris e Marcolino, Janete e Gilberto, Maria José e Antônio; Bem como para minha irmã, Geovana de Andrade (Gel), e pra Lady (Ladyinha, que Deus a tenha num pátio bem grande e cheio de grama);
11. Por fim, a minha esposa, Keila Fraga Portal, que suportou sozinha os piores momentos causados pela finalização desta Tese: Simplesmente, **Eu Te Amo**.

Publicações Geradas desta Tese

1. de Andrade, J. ; Böes, E. S.; Stassen, H. In *ACS Symposium Series 2001 – Ionic Liquids IIIA: Fundamentals, Progress, Challenges, and Opportunities - Properties and Structure* Rogers, R. D. (Edt.); Seddon, K. R. (Edt.);
2. de Andrade, J. ; Böes, E. S.; Stassen, H. *Liquid Phase Structure of Dialkylimidazolium Ionic Liquids form Computer Simulations* (aceito para publicação);
3. de Andrade, J. ; Böes, E. S.; Stassen, H. *Alkyl Chain Size Effects Over Macroscopic Physical and Physical-Chemical Properties of Ionic Liquids – A Microscopic Point of View from Molecular Dynamics Simulation Studies* (em escrita);
4. de Andrade, J. ; Böes, E. S.; Stassen, H. *Non-Spherical Organic Anions Based Ionic Liquids – Physical Properties and Structural Analysis by Molecular Dynamics Simulation Studies* (em escrita);
5. de Andrade, J. ; Böes, E. X.; Stassen, H. *EMI-F·nHF Ionic Liquids Simulations – Free Anion Cluster Forming Force-Field Validation and Physical Chemical and Structural Properties Study* (em escrita).

Sumário

1. Introdução	1
2. Fundamentação Teórica	7
<u>2.1. Química Limpa</u>	<u>9</u>
2.1.1. Histórico dos Líquidos Iônicos (ILs)	12
2.1.1.1. <i>A Química Computacional aplicada aos Líquidos Iônicos (ILs) - Histórico</i>	14
2.1.2. Classificação dos Líquidos Iônicos (ILs)	17
<u>2.2. Química Computacional</u>	<u>19</u>
2.2.1. Quântica X Clássica	20
2.2.2. Mecânica X Dinâmica (e Monte Carlo!)	21
2.2.3. Dinâmica Molecular de Líquidos	24
2.2.3.1. <i>Os Raios de Corte e as Condições de Contorno Periódico</i>	28
2.2.4. O Campo de Força e a Metodologia AMBER	30
2.2.4.1. <i>Potencial de Estiramento de Ligação</i>	34
2.2.4.2. <i>Potencial de Deformação Angular</i>	35
2.2.4.3. <i>Potencial Torcional de Diedros Próprios e Impróprios</i>	36
2.2.4.4. <i>Potenciais Não-Ligados: Interações de Van-der-Waals e Eletrostáticas</i>	37
2.2.5. Descrição do Potencial Eletrostático das Moléculas – Cargas Atômicas RESP	38
2.2.6. O Cálculo das Interações Eletrostáticas	43
2.2.6.1. <i>Somatório de Ewald</i>	44
2.2.6.2. <i>O “Smooth Particle Mesh Ewald” (SPME)</i>	54
2.2.6.3. <i>Outros Métodos</i>	57
2.2.7. Cálculo das Propriedades Macroscópicas	58
2.2.7.1. <i>Propriedades Termodinâmicas</i>	59
2.2.7.2. <i>Propriedades Estruturais</i>	59
2.2.7.3. <i>Propriedades Dinâmicas</i>	61
3. Objetivos	65
4. Metodologia Empregada	69
<u>4.1. Programas e Métodos Computacionais Empregados</u>	<u>71</u>
<u>4.2. Modelagem dos Cátions dos Líquidos Iônicos Estudados</u>	<u>74</u>
4.2.1. Analogia Básica com a Histidina Protonada	74
4.2.2. Cálculo das Cargas Atômicas Pontuais	76
<u>4.3. Modelagem dos Ânions dos Líquidos Iônicos Estudados</u>	<u>76</u>
4.3.1. Seleção dos Parâmetros dos Potenciais de van-der-Waals Empregados	77
4.3.2. Desenvolvimento Inicial dos Parâmetros Intramoleculares Faltantes	77

4.3.3. Cálculo das Cargas Atômicas Pontuais	78
<u>4.4. Escolha dos Íons e Solventes Estudados</u>	<u>79</u>
5. Resultados e Discussão	83
<u>5.1. Programas Desenvolvidos</u>	<u>85</u>
5.1.1. Análise de Trajetórias	85
<u>5.2. Parametrização e Validação Básica dos Campos de Força dos ILs</u>	<u>86</u>
5.2.1. O Cálculo das Ordens de Ligação do Anel Imidazólio	88
5.2.2. Modelagem e Parâmetros Desenvolvidos	89
5.2.2.1. <i>Cátions Tipo Dialquimidazólio</i>	89
5.2.2.2. <i>Ânions Estudados</i>	98
5.2.3. O Potencial Eletrostático Modelado	105
5.2.3.1. <i>Modelagem do Potencial Eletrostático dos Ânions</i>	105
5.2.3.2. <i>Modelagem do Potencial Eletrostático dos Cátions</i>	107
5.2.4. As Conformações de Mínimo Energético	109
5.2.4.1. <i>Geometrias e Conformações dos Ânions</i>	110
5.2.4.2. <i>Geometrias e Conformações dos Cátions</i>	114
5.2.5. Análise dos Modos Normais (NMA) de Vibração dos Íons	120
5.2.5.1. <i>Modos Normais de Vibração dos Cátions</i>	120
5.2.5.2. <i>Modos Normais de Vibração dos Ânions</i>	125
<u>5.3. Propriedades Físicas Macroscópicas dos Solventes</u>	<u>133</u>
5.3.1. Propriedades Termodinâmicas	133
5.3.1.1. <i>Energia Interna dos Líquidos</i>	134
5.3.1.2. <i>Densidades</i>	137
5.3.2. Propriedades Dinâmicas	139
5.3.2.1. <i>A Difusão Anômala Modelada por Interação aos Pares para os Íons dos ILs</i>	141
<u>5.4. A Estrutura em Fase Líquida dos ILs</u>	<u>147</u>
5.4.1. Das Análises Estruturais e Sistemas de Coordenadas Locais	147
5.4.1.1. <i>Os Sistemas de Coordenadas Locais Empregados</i>	148
5.4.1.2. <i>As Funções de Distribuição Radial (RDFs) Empregadas</i>	151
5.4.1.3. <i>As Funções de Distribuição Espacial (SDFs) Empregadas</i>	152
5.4.1.4. <i>As Funções de Correlação Orientacional (OCFs) Empregadas</i>	156
5.4.1.5. <i>As Funções de Densidade Espacial Tridimensional (3D-SDFs) Empregadas</i>	157
5.4.1.6. <i>Do Estudo da Formação de Clusters em Fase Líquida nos ILs do Grupo 3</i>	158
5.4.2. Líquidos Iônicos Compostos por Ânions do Grupo 1: Tetraédricos	160
5.4.2.1. <i>Estruturação Cátion-Cátion</i>	160
5.4.2.2. <i>Estruturação Ânion-Ânion</i>	171
5.4.2.3. <i>Estruturação Cátion-Ânion</i>	175

5.4.2.4. <i>As Ligações de Hidrogênio</i>	185
5.4.2.5. <i>A Estruturação dos ILs Compostos por Ânions Tetraédricos como um Todo</i>	194
5.4.2.6. <i>Os Reflexos da Estruturação Total nas Outras Propriedades dos ILs</i>	195
5.4.3. <i>Líquidos Iônicos Compostos por Ânions do Grupo 2: Orgânicos</i>	196
5.4.3.1. <i>Estruturação Cátion-Cátion</i>	197
5.4.3.2. <i>Estruturação Ânion-Ânion</i>	209
5.4.3.3. <i>Estruturação Cátion-Ânion</i>	217
5.4.3.4. <i>As Ligações de Hidrogênio</i>	231
5.4.3.5. <i>A Estruturação dos ILs Compostos por Ânions Orgânicos como um Todo</i>	245
5.4.3.6. <i>Os Reflexos da Estruturação Total nas Outras Propriedades dos ILs</i>	247
5.4.4. <i>Líquidos Iônicos Compostos por Ânions do Grupo 3: “Complexos”</i>	248
5.4.4.1. <i>Estruturação Cátion-Cátion</i>	249
5.4.4.2. <i>Estruturação Cátion-Ânion</i>	258
5.4.4.3. <i>As Ligações de Hidrogênio Cátion-Ânion e Cátion-Ligante</i>	269
5.4.4.3. <i>As Ligações de Hidrogênio Ânion-Ligante</i>	278
5.4.4.5. <i>A Estruturação dos ILs Compostos por Ânions “Complexos” como um Todo</i>	285
5.4.4.6. <i>Os Reflexos da Estruturação Total nas Outras Propriedades dos ILs</i>	286
6. Conclusões Finais	289
7. Bibliografia Empregada	293
8. Anexos	307
<u>7.1. Anexo A1 - Correções de Longa Distância</u>	<u>309</u>
<u>7.2. Anexo A2 - Comparação de Diversos Campos de Força</u>	<u>312</u>
<u>7.3. Anexo A3 - Metodologia AMBER para o Desenvolvimento de Parâmetros</u>	<u>313</u>
<u>7.4. Anexo A4 - Resolução da Equação de Poisson para uma Função de Densidade de Carga δ</u>	<u>315</u>
<u>7.5. Anexo A5 - Da Normalização das SDFs</u>	<u>316</u>
<u>7.6. Anexo A6 - Análise dos Modos Normais de Vibração do Cátion BMI⁺</u>	<u>318</u>

Lista de Figuras

1. (a) Cátion N-Etilpiridínio, com contra-íons da família dos cloroalumínio, desenvolvidos em 1948; (b) Cátion N-*n*-Butilpiridínio, com contra-íons da família dos cloroalumínio, desenvolvidos em 1970. 12
2. Estrutura dos cátions da família dos dialquilimidazólio, com contra-íons da família dos cloroalumínio, desenvolvidos em 1982. 13
3. Estrutura básica dos cátions da família dos dialquilimidazólio, com contra-íons diversos, desenvolvidos a partir de 1992. 14
4. Esquemática do funcionamento geral dos métodos de Monte Carlo (MC). 23
5. Esquemática do funcionamento geral do algoritmo *Leap-Frog* Verlet em simulações de Dinâmica Molecular (MD). 27
6. Desenho esquemático representando a replicação da caixa de simulação em duas direções em função da “Condição de Contorno Periódico” (PBC) aplicada. 28
7. Desenho esquemático representando a aplicação de condição de “Minimum Image Conventium” num dado ponto. 29
8. Desenho esquemático representando a aplicação do raio de corte (R_{corte}) a partir de uma dada partícula. 30
9. Esquemática gráfica do particionamento de contribuições eletrostáticas segundo o Somatório de Ewald. 46
10. Seleção atômica da modelagem AMBER da histidina protonada. 75
11. (a) Seleção atômica da modelagem básica do anel imidazólio; (b) Seleção atômica complementar dos átomos e parâmetros dos cátions estudados. 75
12. Numeração (a) genérica (IUPAC) dos átomos dos cátions estudados utilizada neste trabalho; (b) dos diversos substituintes alquila em R_1 utilizados neste trabalho, exemplificada para o cátion EMI^+ . 88
13. Seleção atômica da modelagem AMBER da histidina protonada. 89
14. Seleção de átomos (nomenclatura AMBER) empregada para os substituintes alquila na seleção dos parâmetros a serem empregados. 90
15. (a) Seleção de átomos (nomenclatura AMBER) empregada para a escolha de parâmetros envolvendo apenas os átomos do anel imidazólio, com exceção da ligação entre os átomos C4 e C5; (b) Seleção 1 de átomos (nomenclatura AMBER) empregada para a escolha de parâmetros. 91
16. Seleção de átomos (nomenclatura AMBER) empregada para a escolha de parâmetros envolvendo as ligações entre o anel imidazólio e os átomos dos substituintes alquilas, bem como da ligação entre os átomos C4 e C5 (Seleção 2). 92

17. Seleção 2 de átomos e cargas atômicas pontuais empregados nos cátions **(a)** EMI⁺; **(b)** PMI⁺; **(c)** BMI⁺; **(d)** MMI⁺. 97
18. Seleção de átomos e suas cargas atômicas pontuais empregada nos íons/moléculas **(a)** AlCl₄⁻; **(b)** BF₄⁻; **(c)** H₃C-CO₂⁻; **(d)** F₃C-CO₂⁻; **(e)** H₃C-SO₃⁻; **(f)** F₃C-SO₃⁻; **(g)** H₃C-O-SO₃⁻; **(h)** F₃C-O-SO₃⁻; **(i)** F⁻; **(j)** HF. 102
19. Evolução dos momentos de dipolo dos ânions com a modificação dos grupamentos eletrodadores. **(a)** Terminação CH₃; **(b)** Terminação CF₃. 107
20. Evolução dos momentos de dipolo dos cátions com o aumento do tamanho da cadeia de substituinte alquila R₁. 109
21. Representação gráfica da evolução da densidade molar dos ILs compostos por ânions **(a)** do grupo 1 como função do tamanho da cadeia R₁; **(b)** do grupo 2 como função do número de átomos de oxigênio do ânion; e **(c)** do grupo 3 em função da composição em HF do IL. 139
22. Gráfico do $\log_{10}(\text{MSD})$ versus $\log_{10}(\text{tempo})$ para os **(a)** cátions e **(b)** ânions de ILs compostos de ânions do grupo 1, mostrando o efeito do substituinte alquila no comportamento difusivo simulado. 143
23. Gráfico do $\log_{10}(\text{MSD})$ versus $\log_{10}(\text{tempo})$ para os **(a)** cátions e **(b)** ânions de ILs compostos de ânions do grupo 1, mostrando o efeito da mudança do ânion no comportamento difusivo simulado. 144
24. Gráfico do $\log_{10}(\text{MSD})$ versus $\log_{10}(\text{tempo})$ para os **(a)** cátions e **(b)** ânions, mostrando o efeito da mudança dos ânions do grupo 2 no comportamento difusivo simulado. 145
25. Gráfico do $\log_{10}(\text{MSD})$ versus $\log_{10}(\text{tempo})$ para os **(a)** cátions e **(b)** ânions, mostrando o efeito da mudança da composição em HF do IL no comportamento difusivo simulado. 146
26. Gráfico do $\log_{10}(\text{MSD})$ versus $\log_{10}(\text{tempo})$ para os ligantes HF, mostrando o efeito da mudança da composição em HF do IL no comportamento difusivo simulado. 146
27. Desenho esquemático da definição: **(a)** dos eixos x e y do sistema de coordenadas local dos cátions; **(b)** do eixo z (em função da posição do segundo carbono de R₁) do sistema de coordenadas local dos cátions. 148
28. Desenho esquemático da definição dos eixos x, y e z do sistema de coordenadas local dos ânions tetraédricos. 149
29. Representação gráfica do segundo sistema de coordenadas local (centrado na metila) para ânions orgânicos, aplicado aos ânions tipo: **(a)** X₃C-CO₂⁻, **(b)** X₃C-SO₃⁻ e **(c)** X₃C-O-SO₃⁻, onde (X = H, F). 150
30. Representação gráfica do segundo sistema de coordenadas local (centrado no grupamento eletrodador) para ânions orgânicos, aplicado aos ânions tipo: **(a)** X₃C-CO₂⁻, **(b)** X₃C-SO₃⁻ e **(c)** X₃C-O-SO₃⁻, onde (X = H, F). 151
31. **(a)** Desenho esquemático da casca esférica onde a medição da função num dado r e o volume para a normalização são medidos; **(b)** Uma RDF típica. 152

32. (a) Desenho esquemático dos “anéis concêntricos” onde a medição da função num dado r e dois para θ , e do o volume da normalização, são medidos; (b) Uma SDF típica, com r apresentado na abcissa, θ na ordenada e o valor da função na cota. 153
33. (a) Gráfico em curvas de nível em coordenadas polares (r, θ) da mesma SDF apresentada na figura 32b, com r apresentado na abcissa e θ na ordenada; (b) Gráfico em curvas de nível em coordenadas cartesianas (x, y) da mesma SDF apresentada na figura 32b, com x apresentado na abcissa e y na ordenada. 154
34. Desenho esquemático descrevendo a definição de uma $SDF_{YX}(r, \theta)$ em função dos eixos e da posição da partícula medida (no caso, um ânion) para mostrar o caso de contribuição para a região de ângulo (a) 0° - 180° e (b) 180° - 360° . 155
35. (a) Uma OCF típica, com r apresentado na abcissa e θ na ordenada; (b) Desenho esquemático descrevendo a definição de uma OCF_X entre dois cátions dialquilimidazólio, conforme o sistema de coordenadas locais definido para este trabalho (vide Capítulo 5.4.1.1). 157
36. (a) Desenho esquemático de uma “secção cartesiana” onde a região da medição da função e do volume da normalização é efetuada; (b) Uma 3D-SDF típica. 158
37. Resultados para um IL típico do grupo $EMI \cdot F \cdot nHF$ ($n = 1,0, 2,0, 2,3, 3,0$): (a) Maior cluster aniônico típico $(F \cdot (HF)_5)^-$, encontrado em todas as composições, e (b) Apresentação típica de uma RDF entre os átomos de flúor do F^- e de hidrogênio do HF, rankeada até o sétimo par em distância. 159
38. RDFs, apropriadamente deslocadas no eixo das ordenadas, medidas entre as origens dos sistemas locais de coordenadas e os centros geométricos dos anéis dos cátions dos seis ILs compostos de ânions tetraédricos, ordenadas de forma a indicar o (a) efeito do ânion e o (b) efeito do substituinte alquila em R_1 . 161
39. 3D-SDFs (em vermelho) medidas entre as origens dos sistemas de coordenadas dos cátions dos seis ILs compostos de ânions tetraédricos, dos ILs: (a) $MMI \cdot AlCl_4$, (b) $EMI \cdot AlCl_4$, (c) $PMI \cdot AlCl_4$, (d) $BMI \cdot AlCl_4$, (e) $EMI \cdot BF_4$, (f) $BMI \cdot BF_4$. As regiões de densidade populacional apresentadas representam populações iguais ou maiores que 1,7, com exceção do $BMI \cdot AlCl_4$ (39d), onde representam populações maiores ou iguais a 1,6. 163

40. SDF_{ZX} (abscissas e ordenadas em Å) medidas entre as origens dos sistemas de coordenadas dos cátions dos seis ILs compostos de ânions tetraédricos, em conjunto com as suas respectivas SDFs “rankeadas”: **(A0)** total $MMI \cdot AlCl_4$, **(B0)** total $EMI \cdot AlCl_4$, **(C0)** total $PMI \cdot AlCl_4$, **(D0)** total $BMI \cdot AlCl_4$, **(E0)** total $EMI \cdot BF_4$, **(F0)** total $BMI \cdot BF_4$, **(A1)** par mais próximo do $MMI \cdot AlCl_4$, **(B1)** par mais próximo do $EMI \cdot AlCl_4$, **(C1)** par mais próximo do $PMI \cdot AlCl_4$, **(D1)** par mais próximo do $BMI \cdot AlCl_4$, **(E1)** par mais próximo do $EMI \cdot BF_4$, **(F1)** par mais próximo do $BMI \cdot BF_4$, **(A2)** segundo par mais próximo do $MMI \cdot AlCl_4$, **(B2)** segundo par mais próximo do $EMI \cdot AlCl_4$, **(C2)** segundo par mais próximo do $PMI \cdot AlCl_4$, **(D2)** segundo par mais próximo do $BMI \cdot AlCl_4$, **(E2)** segundo par mais próximo do $EMI \cdot BF_4$, **(F2)** segundo par mais próximo do $BMI \cdot BF_4$. 165
41. SDF_{ZY} (abscissas e ordenadas em Å) medidas entre as origens dos sistemas de coordenadas dos cátions dos seis ILs compostos de ânions tetraédricos, em conjunto com as suas respectivas SDFs “rankeadas”: **(A0)** total $MMI \cdot AlCl_4$, **(B0)** total $EMI \cdot AlCl_4$, **(C0)** total $PMI \cdot AlCl_4$, **(D0)** total $BMI \cdot AlCl_4$, **(E0)** total $EMI \cdot BF_4$, **(F0)** total $BMI \cdot BF_4$, **(A1)** par mais próximo do $MMI \cdot AlCl_4$, **(B1)** par mais próximo do $EMI \cdot AlCl_4$, **(C1)** par mais próximo do $PMI \cdot AlCl_4$, **(D1)** par mais próximo do $BMI \cdot AlCl_4$, **(E1)** par mais próximo do $EMI \cdot BF_4$, **(F1)** par mais próximo do $BMI \cdot BF_4$, **(A2)** segundo par mais próximo do $MMI \cdot AlCl_4$, **(B2)** segundo par mais próximo do $EMI \cdot AlCl_4$, **(C2)** segundo par mais próximo do $PMI \cdot AlCl_4$, **(D2)** segundo par mais próximo do $BMI \cdot AlCl_4$, **(E2)** segundo par mais próximo do $EMI \cdot BF_4$, **(F2)** segundo par mais próximo do $BMI \cdot BF_4$. 166
42. SDF_{YZ} (abscissas e ordenadas em Å) medidas entre as origens dos sistemas de coordenadas dos cátions dos seis ILs compostos de ânions tetraédricos, em conjunto com as suas respectivas SDFs “rankeadas”: **(A0)** total $MMI \cdot AlCl_4$, **(B0)** total $EMI \cdot AlCl_4$, **(C0)** total $PMI \cdot AlCl_4$, **(D0)** total $BMI \cdot AlCl_4$, **(E0)** total $EMI \cdot BF_4$, **(F0)** total $BMI \cdot BF_4$, **(A1)** par mais próximo do $MMI \cdot AlCl_4$, **(B1)** par mais próximo do $EMI \cdot AlCl_4$, **(C1)** par mais próximo do $PMI \cdot AlCl_4$, **(D1)** par mais próximo do $BMI \cdot AlCl_4$, **(E1)** par mais próximo do $EMI \cdot BF_4$, **(F1)** par mais próximo do $BMI \cdot BF_4$, **(A2)** segundo par mais próximo do $MMI \cdot AlCl_4$, **(B2)** segundo par mais próximo do $EMI \cdot AlCl_4$, **(C2)** segundo par mais próximo do $PMI \cdot AlCl_4$, **(D2)** segundo par mais próximo do $BMI \cdot AlCl_4$, **(E2)** segundo par mais próximo do $EMI \cdot BF_4$, **(F2)** segundo par mais próximo do $BMI \cdot BF_4$. 167

43. OCF_Z (abscissa em Å, ordenada em graus) medidas entre as origens dos sistemas de coordenadas dos cátions dos seis ILs compostos de ânions tetraédricos, em conjunto com as suas respectivas OCFs “rankeadas”: **(A0)** total MMI·AlCl₄, **(B0)** total EMI·AlCl₄, **(C0)** total PMI·AlCl₄, **(D0)** total BMI·AlCl₄, **(E0)** total EMI·BF₄, **(F0)** total BMI·BF₄, **(A1)** par mais próximo do MMI·AlCl₄, **(B1)** par mais próximo do EMI·AlCl₄, **(C1)** par mais próximo do PMI·AlCl₄, **(D1)** par mais próximo do BMI·AlCl₄, **(E1)** par mais próximo do EMI·BF₄, **(F1)** par mais próximo do BMI·BF₄, **(A2)** segundo par mais próximo do MMI·AlCl₄, **(B2)** segundo par mais próximo do EMI·AlCl₄, **(C2)** segundo par mais próximo do PMI·AlCl₄, **(D2)** segundo par mais próximo do BMI·AlCl₄, **(E2)** segundo par mais próximo do EMI·BF₄, **(F2)** segundo par mais próximo do BMI·BF₄. 168
44. OCF_X (abscissa em Å, ordenada em graus) medidas entre as origens dos sistemas de coordenadas dos cátions dos seis ILs compostos de ânions tetraédricos, em conjunto com as suas respectivas OCFs “rankeadas”: **(A0)** total MMI·AlCl₄, **(B0)** total EMI·AlCl₄, **(C0)** total PMI·AlCl₄, **(D0)** total BMI·AlCl₄, **(E0)** total EMI·BF₄, **(F0)** total BMI·BF₄, **(A1)** par mais próximo do MMI·AlCl₄, **(B1)** par mais próximo do EMI·AlCl₄, **(C1)** par mais próximo do PMI·AlCl₄, **(D1)** par mais próximo do BMI·AlCl₄, **(E1)** par mais próximo do EMI·BF₄, **(F1)** par mais próximo do BMI·BF₄, **(A2)** segundo par mais próximo do MMI·AlCl₄, **(B2)** segundo par mais próximo do EMI·AlCl₄, **(C2)** segundo par mais próximo do PMI·AlCl₄, **(D2)** segundo par mais próximo do BMI·AlCl₄, **(E2)** segundo par mais próximo do EMI·BF₄, **(F2)** segundo par mais próximo do BMI·BF₄. 169
45. OCF_Y (abscissa em Å, ordenada em graus) medidas entre as origens dos sistemas de coordenadas dos cátions dos seis ILs compostos de ânions tetraédricos, em conjunto com as suas respectivas OCFs “rankeadas”: **(A0)** total MMI·AlCl₄, **(B0)** total EMI·AlCl₄, **(C0)** total PMI·AlCl₄, **(D0)** total BMI·AlCl₄, **(E0)** total EMI·BF₄, **(F0)** total BMI·BF₄, **(A1)** par mais próximo do MMI·AlCl₄, **(B1)** par mais próximo do EMI·AlCl₄, **(C1)** par mais próximo do PMI·AlCl₄, **(D1)** par mais próximo do BMI·AlCl₄, **(E1)** par mais próximo do EMI·BF₄, **(F1)** par mais próximo do BMI·BF₄, **(A2)** segundo par mais próximo do MMI·AlCl₄, **(B2)** segundo par mais próximo do EMI·AlCl₄, **(C2)** segundo par mais próximo do PMI·AlCl₄, **(D2)** segundo par mais próximo do BMI·AlCl₄, **(E2)** segundo par mais próximo do EMI·BF₄, **(F2)** segundo par mais próximo do BMI·BF₄. 170
46. RDFs, apropriadamente deslocadas no eixo das ordenadas, medidas entre os átomos centrais dos ânions dos seis ILs compostos de ânions tetraédricos, ordenadas de forma a indicar o **(a)** efeito do ânion e o **(b)** efeito do substituinte alquila em R₁. 172
47. RDFs, apropriadamente deslocadas no eixo das ordenadas, medidas entre os átomos externos dos ânions dos seis ILs compostos de ânions tetraédricos, ordenadas de forma a indicar o **(a)** efeito do ânion e o **(b)** efeito do substituinte alquila em R₁. 173

48. RDFs, apropriadamente deslocadas no eixo das ordenadas, medidas entre as origens dos sistemas locais de coordenadas dos cátions e os átomos internos dos ânions dos seis ILs compostos de ânions tetraédricos, ordenadas de forma a indicar o **(a)** efeito do ânion e o **(b)** efeito do substituinte alquila em R_1 . 176
49. 3D-SDFs (em azul) medidas entre as origens dos sistemas de coordenadas dos cátions e os átomos centrais dos ânions dos seis ILs compostos de ânions tetraédricos, dos ILs: **(a)** $MMI \cdot AlCl_4$, **(b)** $EMI \cdot AlCl_4$, **(c)** $PMI \cdot AlCl_4$, **(d)** $BMI \cdot AlCl_4$, **(e)** $EMI \cdot BF_4$, **(f)** $BMI \cdot BF_4$. Em todos os casos as regiões de densidade populacional apresentadas representam populações iguais ou maiores que 2,5. 178
50. 3D-SDFs (em vermelho) medidas a partir dos sistemas de coordenadas locais dos ânions em direção às origens do sistemas de coordenadas locais dos cátions dos seis ILs compostos de ânions tetraédricos, dos ILs: **(a)** $MMI \cdot AlCl_4$, **(b)** $EMI \cdot AlCl_4$, **(c)** $PMI \cdot AlCl_4$, **(d)** $BMI \cdot AlCl_4$, **(e)** $EMI \cdot BF_4$, **(f)** $BMI \cdot BF_4$. Em todos os casos as regiões de densidade populacional apresentadas representam populações iguais ou maiores que 2,5. 179
51. SDF_{YX} (abscissas e ordenadas em Å) medidas a partir das origens dos sistemas de coordenadas dos cátions em direção aos átomos internos dos ânions dos seis ILs compostos de ânions tetraédricos, em conjunto com as suas respectivas SDFs “rankeadas”: **(A0)** total $MMI \cdot AlCl_4$, **(B0)** total $EMI \cdot AlCl_4$, **(C0)** total $PMI \cdot AlCl_4$, **(D0)** total $BMI \cdot AlCl_4$, **(E0)** total $EMI \cdot BF_4$, **(F0)** total $BMI \cdot BF_4$, **(A1)** par mais próximo do $MMI \cdot AlCl_4$, **(B1)** par mais próximo do $EMI \cdot AlCl_4$, **(C1)** par mais próximo do $PMI \cdot AlCl_4$, **(D1)** par mais próximo do $BMI \cdot AlCl_4$, **(E1)** par mais próximo do $EMI \cdot BF_4$, **(F1)** par mais próximo do $BMI \cdot BF_4$, **(A2)** segundo par mais próximo do $MMI \cdot AlCl_4$, **(B2)** segundo par mais próximo do $EMI \cdot AlCl_4$, **(C2)** segundo par mais próximo do $PMI \cdot AlCl_4$, **(D2)** segundo par mais próximo do $BMI \cdot AlCl_4$, **(E2)** segundo par mais próximo do $EMI \cdot BF_4$, **(F2)** segundo par mais próximo do $BMI \cdot BF_4$. 180
52. SDF_{YZ} (abscissas e ordenadas em Å) medidas a partir das origens dos sistemas de coordenadas dos cátions em direção aos átomos internos dos ânions dos seis ILs compostos de ânions tetraédricos, em conjunto com as suas respectivas SDFs “rankeadas”: **(A0)** total $MMI \cdot AlCl_4$, **(B0)** total $EMI \cdot AlCl_4$, **(C0)** total $PMI \cdot AlCl_4$, **(D0)** total $BMI \cdot AlCl_4$, **(E0)** total $EMI \cdot BF_4$, **(F0)** total $BMI \cdot BF_4$, **(A1)** par mais próximo do $MMI \cdot AlCl_4$, **(B1)** par mais próximo do $EMI \cdot AlCl_4$, **(C1)** par mais próximo do $PMI \cdot AlCl_4$, **(D1)** par mais próximo do $BMI \cdot AlCl_4$, **(E1)** par mais próximo do $EMI \cdot BF_4$, **(F1)** par mais próximo do $BMI \cdot BF_4$, **(A2)** segundo par mais próximo do $MMI \cdot AlCl_4$, **(B2)** segundo par mais próximo do $EMI \cdot AlCl_4$, **(C2)** segundo par mais próximo do $PMI \cdot AlCl_4$, **(D2)** segundo par mais próximo do $BMI \cdot AlCl_4$, **(E2)** segundo par mais próximo do $EMI \cdot BF_4$, **(F2)** segundo par mais próximo do $BMI \cdot BF_4$. 181

53. SDF_{ZY} (abscissas e ordenadas em Å) medidas a partir das origens dos sistemas de coordenadas dos cátions em direção aos átomos internos dos ânions dos seis ILs compostos de ânions tetraédricos, em conjunto com as suas respectivas SDFs “rankeadas”: **(A0)** total $MMI \cdot AlCl_4$, **(B0)** total $EMI \cdot AlCl_4$, **(C0)** total $PMI \cdot AlCl_4$, **(D0)** total $BMI \cdot AlCl_4$, **(E0)** total $EMI \cdot BF_4$, **(F0)** total $BMI \cdot BF_4$, **(A1)** par mais próximo do $MMI \cdot AlCl_4$, **(B1)** par mais próximo do $EMI \cdot AlCl_4$, **(C1)** par mais próximo do $PMI \cdot AlCl_4$, **(D1)** par mais próximo do $BMI \cdot AlCl_4$, **(E1)** par mais próximo do $EMI \cdot BF_4$, **(F1)** par mais próximo do $BMI \cdot BF_4$, **(A2)** segundo par mais próximo do $MMI \cdot AlCl_4$, **(B2)** segundo par mais próximo do $EMI \cdot AlCl_4$, **(C2)** segundo par mais próximo do $PMI \cdot AlCl_4$, **(D2)** segundo par mais próximo do $BMI \cdot AlCl_4$, **(E2)** segundo par mais próximo do $EMI \cdot BF_4$, **(F2)** segundo par mais próximo do $BMI \cdot BF_4$. 182
54. SDF_{YX} (abscissas e ordenadas em Å) medidas a partir das origens dos sistemas de coordenadas dos ânions em direção às origens dos cátions dos seis ILs compostos de ânions tetraédricos, em conjunto com as suas respectivas SDFs “rankeadas”: **(A0)** total $MMI \cdot AlCl_4$, **(B0)** total $EMI \cdot AlCl_4$, **(C0)** total $PMI \cdot AlCl_4$, **(D0)** total $BMI \cdot AlCl_4$, **(E0)** total $EMI \cdot BF_4$, **(F0)** total $BMI \cdot BF_4$, **(A1)** par mais próximo do $MMI \cdot AlCl_4$, **(B1)** par mais próximo do $EMI \cdot AlCl_4$, **(C1)** par mais próximo do $PMI \cdot AlCl_4$, **(D1)** par mais próximo do $BMI \cdot AlCl_4$, **(E1)** par mais próximo do $EMI \cdot BF_4$, **(F1)** par mais próximo do $BMI \cdot BF_4$, **(A2)** segundo par mais próximo do $MMI \cdot AlCl_4$, **(B2)** segundo par mais próximo do $EMI \cdot AlCl_4$, **(C2)** segundo par mais próximo do $PMI \cdot AlCl_4$, **(D2)** segundo par mais próximo do $BMI \cdot AlCl_4$, **(E2)** segundo par mais próximo do $EMI \cdot BF_4$, **(F2)** segundo par mais próximo do $BMI \cdot BF_4$. 184
55. RDFs $H2 \cdots X$ (onde $X = Cl$ ou F), apropriadamente deslocadas no eixo das ordenadas, dos seis ILs compostos de ânions tetraédricos, ordenadas de forma a indicar o **(a)** efeito do ânion e o **(b)** efeito do substituinte alquila em R_1 . 186
56. RDFs $H4 \cdots X$ (onde $X = Cl$ ou F), apropriadamente deslocadas no eixo das ordenadas, dos seis ILs compostos de ânions tetraédricos, ordenadas de forma a indicar o **(a)** efeito do ânion e o **(b)** efeito do substituinte alquila em R_1 . 188
57. RDFs $H5 \cdots X$ (onde $X = Cl$ ou F), apropriadamente deslocadas no eixo das ordenadas, dos seis ILs compostos de ânions tetraédricos, ordenadas de forma a indicar o **(a)** efeito do ânion e o **(b)** efeito do substituinte alquila em R_1 . 190
58. 3D-SDFs medidas de $H2 \cdots X$, $H4 \cdots X$ e $H5 \cdots X$ (onde $X = Cl$ ou F) ao redor dos cátions dos ILs: **(a)** $MMI \cdot AlCl_4$, **(b)** $EMI \cdot AlCl_4$, **(c)** $PMI \cdot AlCl_4$, **(d)** $BMI \cdot AlCl_4$, **(e)** $EMI \cdot BF_4$, **(f)** $BMI \cdot BF_4$. Em todos os casos as regiões de densidade populacional apresentadas representam populações iguais ou maiores que 2,0. 192

59. SDF_{YX} (abscissas e ordenadas em Å) medidas a partir das origens dos sistemas de coordenadas dos cátions em direção aos átomos externos dos ânions (Cl ou F) dos seis ILs compostos de ânions tetraédricos, em conjunto com as suas respectivas SDFs “rankeadas”: (A0) total MMI·AlCl₄, (B0) total EMI·AlCl₄, (C0) total PMI·AlCl₄, (D0) total BMI·AlCl₄, (E0) total EMI·BF₄, (F0) total BMI·BF₄, (A1) par mais próximo do MMI·AlCl₄, (B1) par mais próximo do EMI·AlCl₄, (C1) par mais próximo do PMI·AlCl₄, (D1) par mais próximo do BMI·AlCl₄, (E1) par mais próximo do EMI·BF₄, (F1) par mais próximo do BMI·BF₄, (A2) segundo par mais próximo do MMI·AlCl₄, (B2) segundo par mais próximo do EMI·AlCl₄, (C2) segundo par mais próximo do PMI·AlCl₄, (D2) segundo par mais próximo do BMI·AlCl₄, (E2) segundo par mais próximo do EMI·BF₄, (F2) segundo par mais próximo do BMI·BF₄. 193
60. Figura esquemática descrevendo a estruturação geral dos ILs com ânion (a) AlCl₄⁻ e (b) BF₄⁻. 194
61. RDFs, apropriadamente deslocadas no eixo das ordenadas, medidas entre as origens dos sistemas de coordenadas dos cátions dos seis ILs compostos de ânions orgânicos: (a) EMI·H₃C-CO₂, (b) EMI·F₃C-CO₂, (c) EMI·H₃C-SO₃, (d) EMI·F₃C-SO₃, (e) EMI·H₃C-SO₄, (f) EMI·F₃C-SO₄. 198
62. 3D-SDFs (em vermelho) medidas entre as origens dos sistemas de coordenadas dos cátions dos seis ILs compostos de ânions orgânicos, dos ILs (a) EMI·H₃C-CO₂, (b) EMI·F₃C-CO₂, (c) EMI·H₃C-SO₃, (d) EMI·F₃C-SO₃, (e) EMI·H₃C-SO₄, (f) EMI·F₃C-SO₄. Em todos os casos as regiões de densidade populacional apresentadas representam populações iguais ou maiores que 1,7. 200
63. SDF_{ZX} (abscissas e ordenadas em Å) medidas entre as origens dos sistemas de coordenadas dos cátions dos seis ILs compostos de ânions tetraédricos, em conjunto com as suas respectivas SDFs “rankeadas”: (A0) total EMI·H₃C-CO₂, (B0) total EMI·F₃C-CO₂, (C0) total EMI·H₃C-SO₃, (D0) total EMI·F₃C-SO₃, (E0) total EMI·H₃C-SO₄, (F0) total EMI·F₃C-SO₄, (A1) par mais próximo do EMI·H₃C-CO₂, (B1) par mais próximo do EMI·F₃C-CO₂, (C1) par mais próximo do EMI·H₃C-SO₃, (D1) par mais próximo do EMI·F₃C-SO₃, (E1) par mais próximo do EMI·H₃C-SO₄, (F1) par mais próximo do EMI·F₃C-SO₄, (A2) segundo par mais próximo do EMI·H₃C-CO₂, (B2) segundo par mais próximo do EMI·F₃C-CO₂, (C2) segundo par mais próximo do EMI·H₃C-SO₃, (D2) segundo par mais próximo do EMI·F₃C-SO₃, (E2) segundo par mais próximo do EMI·H₃C-SO₄, (F2) segundo par mais próximo do EMI·F₃C-SO₄. 202

- 64.** SDF_{ZY} (abscissas e ordenadas em Å) medidas entre as origens dos sistemas de coordenadas dos cátions dos seis ILs compostos de ânions tetraédricos, em conjunto com as suas respectivas SDFs “rankeadas”: **(A0)** total EMI·H₃C-CO₂, **(B0)** total EMI·F₃C-CO₂, **(C0)** total EMI·H₃C-SO₃, **(D0)** total EMI·F₃C-SO₃, **(E0)** total EMI·H₃C-SO₄, **(F0)** total EMI·F₃C-SO₄, **(A1)** par mais próximo do EMI·H₃C-CO₂, **(B1)** par mais próximo do EMI·F₃C-CO₂, **(C1)** par mais próximo do EMI·H₃C-SO₃, **(D1)** par mais próximo do EMI·F₃C-SO₃, **(E1)** par mais próximo do EMI·H₃C-SO₄, **(F1)** par mais próximo do EMI·F₃C-SO₄, **(A2)** segundo par mais próximo do EMI·H₃C-CO₂, **(B2)** segundo par mais próximo do EMI·F₃C-CO₂, **(C2)** segundo par mais próximo do EMI·H₃C-SO₃, **(D2)** segundo par mais próximo do EMI·F₃C-SO₃, **(E2)** segundo par mais próximo do EMI·H₃C-SO₄, **(F2)** segundo par mais próximo do EMI·F₃C-SO₄. **203**
- 65.** SDF_{YZ} (abscissas e ordenadas em Å) medidas entre as origens dos sistemas de coordenadas dos cátions dos seis ILs compostos de ânions tetraédricos, em conjunto com as suas respectivas SDFs “rankeadas”: **(A0)** total EMI·H₃C-CO₂, **(B0)** total EMI·F₃C-CO₂, **(C0)** total EMI·H₃C-SO₃, **(D0)** total EMI·F₃C-SO₃, **(E0)** total EMI·H₃C-SO₄, **(F0)** total EMI·F₃C-SO₄, **(A1)** par mais próximo do EMI·H₃C-CO₂, **(B1)** par mais próximo do EMI·F₃C-CO₂, **(C1)** par mais próximo do EMI·H₃C-SO₃, **(D1)** par mais próximo do EMI·F₃C-SO₃, **(E1)** par mais próximo do EMI·H₃C-SO₄, **(F1)** par mais próximo do EMI·F₃C-SO₄, **(A2)** segundo par mais próximo do EMI·H₃C-CO₂, **(B2)** segundo par mais próximo do EMI·F₃C-CO₂, **(C2)** segundo par mais próximo do EMI·H₃C-SO₃, **(D2)** segundo par mais próximo do EMI·F₃C-SO₃, **(E2)** segundo par mais próximo do EMI·H₃C-SO₄, **(F2)** segundo par mais próximo do EMI·F₃C-SO₄. **204**
- 66.** OCF_Z (abscissa em Å, ordenada em graus) medidas entre as origens dos sistemas de coordenadas dos cátions dos seis ILs compostos de ânions tetraédricos, em conjunto com as suas respectivas OCFs “rankeadas”: **(A0)** total EMI·H₃C-CO₂, **(B0)** total EMI·F₃C-CO₂, **(C0)** total EMI·H₃C-SO₃, **(D0)** total EMI·F₃C-SO₃, **(E0)** total EMI·H₃C-SO₄, **(F0)** total EMI·F₃C-SO₄, **(A1)** par mais próximo do EMI·H₃C-CO₂, **(B1)** par mais próximo do EMI·F₃C-CO₂, **(C1)** par mais próximo do EMI·H₃C-SO₃, **(D1)** par mais próximo do EMI·F₃C-SO₃, **(E1)** par mais próximo do EMI·H₃C-SO₄, **(F1)** par mais próximo do EMI·F₃C-SO₄, **(A2)** segundo par mais próximo do EMI·H₃C-CO₂, **(B2)** segundo par mais próximo do EMI·F₃C-CO₂, **(C2)** segundo par mais próximo do EMI·H₃C-SO₃, **(D2)** segundo par mais próximo do EMI·F₃C-SO₃, **(E2)** segundo par mais próximo do EMI·H₃C-SO₄, **(F2)** segundo par mais próximo do EMI·F₃C-SO₄. **205**

- 67.** OCF_X (abscissa em Å, ordenada em graus) medidas entre as origens dos sistemas de coordenadas dos cátions dos seis ILs compostos de ânions tetraédricos, em conjunto com as suas respectivas OCFs “rankeadas”: **(A0)** total EMI·H₃C-CO₂, **(B0)** total EMI·F₃C-CO₂, **(C0)** total EMI·H₃C-SO₃, **(D0)** total EMI·F₃C-SO₃, **(E0)** total EMI·H₃C-SO₄, **(F0)** total EMI·F₃C-SO₄, **(A1)** par mais próximo do EMI·H₃C-CO₂, **(B1)** par mais próximo do EMI·F₃C-CO₂, **(C1)** par mais próximo do EMI·H₃C-SO₃, **(D1)** par mais próximo do EMI·F₃C-SO₃, **(E1)** par mais próximo do EMI·H₃C-SO₄, **(F1)** par mais próximo do EMI·F₃C-SO₄, **(A2)** segundo par mais próximo do EMI·H₃C-CO₂, **(B2)** segundo par mais próximo do EMI·F₃C-CO₂, **(C2)** segundo par mais próximo do EMI·H₃C-SO₃, **(D2)** segundo par mais próximo do EMI·F₃C-SO₃, **(E2)** segundo par mais próximo do EMI·H₃C-SO₄, **(F2)** segundo par mais próximo do EMI·F₃C-SO₄. **207**
- 68.** OCF_Y (abscissa em Å, ordenada em graus) medidas entre as origens dos sistemas de coordenadas dos cátions dos seis ILs compostos de ânions tetraédricos, em conjunto com as suas respectivas OCFs “rankeadas”: **(A0)** total EMI·H₃C-CO₂, **(B0)** total EMI·F₃C-CO₂, **(C0)** total EMI·H₃C-SO₃, **(D0)** total EMI·F₃C-SO₃, **(E0)** total EMI·H₃C-SO₄, **(F0)** total EMI·F₃C-SO₄, **(A1)** par mais próximo do EMI·H₃C-CO₂, **(B1)** par mais próximo do EMI·F₃C-CO₂, **(C1)** par mais próximo do EMI·H₃C-SO₃, **(D1)** par mais próximo do EMI·F₃C-SO₃, **(E1)** par mais próximo do EMI·H₃C-SO₄, **(F1)** par mais próximo do EMI·F₃C-SO₄, **(A2)** segundo par mais próximo do EMI·H₃C-CO₂, **(B2)** segundo par mais próximo do EMI·F₃C-CO₂, **(C2)** segundo par mais próximo do EMI·H₃C-SO₃, **(D2)** segundo par mais próximo do EMI·F₃C-SO₃, **(E2)** segundo par mais próximo do EMI·H₃C-SO₄, **(F2)** segundo par mais próximo do EMI·F₃C-SO₄. **208**
- 69.** RDFs, apropriadamente deslocadas no eixo das ordenadas, medidas entre os grupamentos eletrodoadores e eletorreceptores dos ânions dos seis ILs compostos de ânions orgânicos, ordenadas de forma a indicar a estruturação **(A)** X₃C (H, F) - X₃C (H, F) e dos **(B)** grupamentos eletrodoadores principais (CO₂⁻, SO₃⁻ e SO₄⁻) entre si. **(1)** EMI·H₃C-CO₂, **(2)** EMI·F₃C-CO₂, **(3)** EMI·H₃C-SO₃, **(4)** EMI·F₃C-SO₃, **(5)** EMI·H₃C-SO₄, **(6)** EMI·F₃C-SO₄. **210**
- 70.** RDFs, apropriadamente deslocadas no eixo das ordenadas, medidas entre os grupamentos eletrodoadores e eletorreceptores dos ânions dos seis ILs compostos de ânions orgânicos, ordenadas de forma a indicar a estruturação de X₃C (H, F) ao redor do grupamento eletrodoador principal (CO₂⁻, SO₃⁻ e SO₄⁻). **(a)** EMI·H₃C-CO₂, **(b)** EMI·F₃C-CO₂, **(c)** EMI·H₃C-SO₃, **(d)** EMI·F₃C-SO₃, **(e)** EMI·H₃C-SO₄, **(f)** EMI·F₃C-SO₄. **212**

71. 3D-SDFs (em verde) medidas entre as origens dos sistemas de coordenadas dos ânions (do primeiro tipo, vide Capítulo 5.4.1.1) e os átomos de X dos grupamentos X_3C ($X = H, F$) dos ânions dos seis ILs compostos de ânions orgânicos, dos ILs (a) $EMI \cdot H_3C \cdot CO_2$, (b) $EMI \cdot F_3C \cdot CO_2$, (c) $EMI \cdot H_3C \cdot SO_3$, (d) $EMI \cdot F_3C \cdot SO_3$, (e) $EMI \cdot H_3C \cdot SO_4$, (f) $EMI \cdot F_3C \cdot SO_4$. Em todos os casos as regiões de densidade populacional apresentadas representam populações iguais ou maiores que 1,45. 214
72. SDF_{YX} (abscissas e ordenadas em Å) medidas entre as origens dos sistemas de coordenadas (do primeiro tipo, vide Capítulo 5.4.1.1) dos ânions dos seis ILs compostos de ânions orgânicos e os átomos X ($X = H, F$) do grupamento X_3C dos ânions, em conjunto com as suas respectivas SDFs “rankeadas”: (A0) total $EMI \cdot H_3C \cdot CO_2$, (B0) total $EMI \cdot F_3C \cdot CO_2$, (C0) total $EMI \cdot H_3C \cdot SO_3$, (D0) total $EMI \cdot F_3C \cdot SO_3$, (E0) total $EMI \cdot H_3C \cdot SO_4$, (F0) total $EMI \cdot F_3C \cdot SO_4$, (A1) par mais próximo do $EMI \cdot H_3C \cdot CO_2$, (B1) par mais próximo do $EMI \cdot F_3C \cdot CO_2$, (C1) par mais próximo do $EMI \cdot H_3C \cdot SO_3$, (D1) par mais próximo do $EMI \cdot F_3C \cdot SO_3$, (E1) par mais próximo do $EMI \cdot H_3C \cdot SO_4$, (F1) par mais próximo do $EMI \cdot F_3C \cdot SO_4$, (A2) segundo par mais próximo do $EMI \cdot H_3C \cdot CO_2$, (B2) segundo par mais próximo do $EMI \cdot F_3C \cdot CO_2$, (C2) segundo par mais próximo do $EMI \cdot H_3C \cdot SO_3$, (D2) segundo par mais próximo do $EMI \cdot F_3C \cdot SO_3$, (E2) segundo par mais próximo do $EMI \cdot H_3C \cdot SO_4$, (F2) segundo par mais próximo do $EMI \cdot F_3C \cdot SO_4$. 216
73. RDFs, apropriadamente deslocadas no eixo das ordenadas, medidas entre as origens dos sistemas locais de coordenadas dos cátions e os grupamentos eletrodoadores e eletrorreceptores dos ânions dos seis ILs compostos de ânions orgânicos, mostrando as funções ao redor do (a) X_3C (H, F) e do (b) grupamento eletrodoador principal (CO_2^- , SO_3^- e SO_4^-). 218
74. 3D-SDFs (em verde) medidas entre as origens dos sistemas de coordenadas dos cátions e os grupamentos X_3C ($X = H$ ou F) dos ânions dos seis ILs compostos de ânions orgânicos, dos ILs (a) $EMI \cdot H_3C \cdot CO_2$, (b) $EMI \cdot F_3C \cdot CO_2$, (c) $EMI \cdot H_3C \cdot SO_3$, (d) $EMI \cdot F_3C \cdot SO_3$, (e) $EMI \cdot H_3C \cdot SO_4$, (f) $EMI \cdot F_3C \cdot SO_4$. Em todos os casos as regiões de densidade populacional apresentadas representam populações iguais ou maiores que 2,5. 220
75. 3D-SDFs (em azul) medidas entre as origens dos sistemas de coordenadas dos cátions e as terminações características (YO_n^- , $Y = C$ ou X , $n = 0, 1$ ou 2) dos ânions dos seis ILs compostos de ânions orgânicos, dos ILs (a) $EMI \cdot H_3C \cdot CO_2$, (b) $EMI \cdot F_3C \cdot CO_2$, (c) $EMI \cdot H_3C \cdot SO_3$, (d) $EMI \cdot F_3C \cdot SO_3$, (e) $EMI \cdot H_3C \cdot SO_4$, (f) $EMI \cdot F_3C \cdot SO_4$. Em todos os casos as regiões de densidade populacional apresentadas representam populações iguais ou maiores que 2,5. 221
76. 3D-SDFs (em vermelho) medidas entre as origens dos sistemas de coordenadas dos ânions (do segundo tipo, vide Capítulo 5.4.1.1) e dos cátions dos seis ILs compostos de ânions orgânicos, dos ILs (a) $EMI \cdot H_3C \cdot CO_2$, (b) $EMI \cdot F_3C \cdot CO_2$, (c) $EMI \cdot H_3C \cdot SO_3$, (d) $EMI \cdot F_3C \cdot SO_3$, (e) $EMI \cdot H_3C \cdot SO_4$, (f) $EMI \cdot F_3C \cdot SO_4$. Em todos os casos as regiões de densidade populacional apresentadas representam populações iguais ou maiores que 2,5. 222

77. SDF_{YX} (abscissas e ordenadas em Å) medidas a partir das origens dos sistemas de coordenadas dos cátions em direção aos grupamentos X_3C ($X = H, F$) dos ânions dos seis ILs compostos de ânions orgânicos, em conjunto com as suas respectivas SDFs “rankeadas”: **(A0)** total $EMI \cdot H_3C \cdot CO_2$, **(B0)** total $EMI \cdot F_3C \cdot CO_2$, **(C0)** total $EMI \cdot H_3C \cdot SO_3$, **(D0)** total $EMI \cdot F_3C \cdot SO_3$, **(E0)** total $EMI \cdot H_3C \cdot SO_4$, **(F0)** total $EMI \cdot F_3C \cdot SO_4$, **(A1)** par mais próximo do $EMI \cdot H_3C \cdot CO_2$, **(B1)** par mais próximo do $EMI \cdot F_3C \cdot CO_2$, **(C1)** par mais próximo do $EMI \cdot H_3C \cdot SO_3$, **(D1)** par mais próximo do $EMI \cdot F_3C \cdot SO_3$, **(E1)** par mais próximo do $EMI \cdot H_3C \cdot SO_4$, **(F1)** par mais próximo do $EMI \cdot F_3C \cdot SO_4$, **(A2)** segundo par mais próximo do $EMI \cdot H_3C \cdot CO_2$, **(B2)** segundo par mais próximo do $EMI \cdot F_3C \cdot CO_2$, **(C2)** segundo par mais próximo do $EMI \cdot H_3C \cdot SO_3$, **(D2)** segundo par mais próximo do $EMI \cdot F_3C \cdot SO_3$, **(E2)** segundo par mais próximo do $EMI \cdot H_3C \cdot SO_4$, **(F2)** segundo par mais próximo do $EMI \cdot F_3C \cdot SO_4$. 223
78. SDF_{YZ} (abscissas e ordenadas em Å) medidas a partir das origens dos sistemas de coordenadas dos cátions em direção aos grupamentos X_3C ($X = H, F$) dos ânions dos seis ILs compostos de ânions orgânicos, em conjunto com as suas respectivas SDFs “rankeadas”: **(A0)** total $EMI \cdot H_3C \cdot CO_2$, **(B0)** total $EMI \cdot F_3C \cdot CO_2$, **(C0)** total $EMI \cdot H_3C \cdot SO_3$, **(D0)** total $EMI \cdot F_3C \cdot SO_3$, **(E0)** total $EMI \cdot H_3C \cdot SO_4$, **(F0)** total $EMI \cdot F_3C \cdot SO_4$, **(A1)** par mais próximo do $EMI \cdot H_3C \cdot CO_2$, **(B1)** par mais próximo do $EMI \cdot F_3C \cdot CO_2$, **(C1)** par mais próximo do $EMI \cdot H_3C \cdot SO_3$, **(D1)** par mais próximo do $EMI \cdot F_3C \cdot SO_3$, **(E1)** par mais próximo do $EMI \cdot H_3C \cdot SO_4$, **(F1)** par mais próximo do $EMI \cdot F_3C \cdot SO_4$, **(A2)** segundo par mais próximo do $EMI \cdot H_3C \cdot CO_2$, **(B2)** segundo par mais próximo do $EMI \cdot F_3C \cdot CO_2$, **(C2)** segundo par mais próximo do $EMI \cdot H_3C \cdot SO_3$, **(D2)** segundo par mais próximo do $EMI \cdot F_3C \cdot SO_3$, **(E2)** segundo par mais próximo do $EMI \cdot H_3C \cdot SO_4$, **(F2)** segundo par mais próximo do $EMI \cdot F_3C \cdot SO_4$. 224
79. SDF_{ZY} (abscissas e ordenadas em Å) medidas a partir das origens dos sistemas de coordenadas dos cátions em direção aos grupamentos X_3C ($X = H, F$) dos ânions dos seis ILs compostos de ânions orgânicos, em conjunto com as suas respectivas SDFs “rankeadas”: **(A0)** total $EMI \cdot H_3C \cdot CO_2$, **(B0)** total $EMI \cdot F_3C \cdot CO_2$, **(C0)** total $EMI \cdot H_3C \cdot SO_3$, **(D0)** total $EMI \cdot F_3C \cdot SO_3$, **(E0)** total $EMI \cdot H_3C \cdot SO_4$, **(F0)** total $EMI \cdot F_3C \cdot SO_4$, **(A1)** par mais próximo do $EMI \cdot H_3C \cdot CO_2$, **(B1)** par mais próximo do $EMI \cdot F_3C \cdot CO_2$, **(C1)** par mais próximo do $EMI \cdot H_3C \cdot SO_3$, **(D1)** par mais próximo do $EMI \cdot F_3C \cdot SO_3$, **(E1)** par mais próximo do $EMI \cdot H_3C \cdot SO_4$, **(F1)** par mais próximo do $EMI \cdot F_3C \cdot SO_4$, **(A2)** segundo par mais próximo do $EMI \cdot H_3C \cdot CO_2$, **(B2)** segundo par mais próximo do $EMI \cdot F_3C \cdot CO_2$, **(C2)** segundo par mais próximo do $EMI \cdot H_3C \cdot SO_3$, **(D2)** segundo par mais próximo do $EMI \cdot F_3C \cdot SO_3$, **(E2)** segundo par mais próximo do $EMI \cdot H_3C \cdot SO_4$, **(F2)** segundo par mais próximo do $EMI \cdot F_3C \cdot SO_4$. 225

- 80.** SDF_{YX} (abscissas e ordenadas em Å) medidas a partir das origens dos sistemas de coordenadas dos cátions em direção às terminações características (CO₂⁻ e SO₃⁻) dos ânions dos seis ILS compostos de ânions orgânicos, em conjunto com as suas respectivas SDFs “rankeadas”: **(A0)** total EMI·H₃C-CO₂, **(B0)** total EMI·F₃C-CO₂, **(C0)** total EMI·H₃C-SO₃, **(D0)** total EMI·F₃C-SO₃, **(E0)** total EMI·H₃C-SO₄, **(F0)** total EMI·F₃C-SO₄, **(A1)** par mais próximo do EMI·H₃C-CO₂, **(B1)** par mais próximo do EMI·F₃C-CO₂, **(C1)** par mais próximo do EMI·H₃C-SO₃, **(D1)** par mais próximo do EMI·F₃C-SO₃, **(E1)** par mais próximo do EMI·H₃C-SO₄, **(F1)** par mais próximo do EMI·F₃C-SO₄, **(A2)** segundo par mais próximo do EMI·H₃C-CO₂, **(B2)** segundo par mais próximo do EMI·F₃C-CO₂, **(C2)** segundo par mais próximo do EMI·H₃C-SO₃, **(D2)** segundo par mais próximo do EMI·F₃C-SO₃, **(E2)** segundo par mais próximo do EMI·H₃C-SO₄, **(F2)** segundo par mais próximo do EMI·F₃C-SO₄. **227**
- 81.** SDF_{YZ} (abscissas e ordenadas em Å) medidas a partir das origens dos sistemas de coordenadas dos cátions em direção às terminações características (CO₂⁻ e SO₃⁻) dos ânions dos seis ILS compostos de ânions orgânicos, em conjunto com as suas respectivas SDFs “rankeadas”: **(A0)** total EMI·H₃C-CO₂, **(B0)** total EMI·F₃C-CO₂, **(C0)** total EMI·H₃C-SO₃, **(D0)** total EMI·F₃C-SO₃, **(E0)** total EMI·H₃C-SO₄, **(F0)** total EMI·F₃C-SO₄, **(A1)** par mais próximo do EMI·H₃C-CO₂, **(B1)** par mais próximo do EMI·F₃C-CO₂, **(C1)** par mais próximo do EMI·H₃C-SO₃, **(D1)** par mais próximo do EMI·F₃C-SO₃, **(E1)** par mais próximo do EMI·H₃C-SO₄, **(F1)** par mais próximo do EMI·F₃C-SO₄, **(A2)** segundo par mais próximo do EMI·H₃C-CO₂, **(B2)** segundo par mais próximo do EMI·F₃C-CO₂, **(C2)** segundo par mais próximo do EMI·H₃C-SO₃, **(D2)** segundo par mais próximo do EMI·F₃C-SO₃, **(E2)** segundo par mais próximo do EMI·H₃C-SO₄, **(F2)** segundo par mais próximo do EMI·F₃C-SO₄. **228**
- 82.** SDF_{ZY} (abscissas e ordenadas em Å) medidas a partir das origens dos sistemas de coordenadas dos cátions em direção às terminações características (CO₂⁻ e SO₃⁻) dos ânions dos seis ILS compostos de ânions orgânicos, em conjunto com as suas respectivas SDFs “rankeadas”: **(A0)** total EMI·H₃C-CO₂, **(B0)** total EMI·F₃C-CO₂, **(C0)** total EMI·H₃C-SO₃, **(D0)** total EMI·F₃C-SO₃, **(E0)** total EMI·H₃C-SO₄, **(F0)** total EMI·F₃C-SO₄, **(A1)** par mais próximo do EMI·H₃C-CO₂, **(B1)** par mais próximo do EMI·F₃C-CO₂, **(C1)** par mais próximo do EMI·H₃C-SO₃, **(D1)** par mais próximo do EMI·F₃C-SO₃, **(E1)** par mais próximo do EMI·H₃C-SO₄, **(F1)** par mais próximo do EMI·F₃C-SO₄, **(A2)** segundo par mais próximo do EMI·H₃C-CO₂, **(B2)** segundo par mais próximo do EMI·F₃C-CO₂, **(C2)** segundo par mais próximo do EMI·H₃C-SO₃, **(D2)** segundo par mais próximo do EMI·F₃C-SO₃, **(E2)** segundo par mais próximo do EMI·H₃C-SO₄, **(F2)** segundo par mais próximo do EMI·F₃C-SO₄. **229**

- 83.** SDF_{YX} (abscissas e ordenadas em Å) medidas a partir das origens dos sistemas de coordenadas dos ânions (do segundo tipo, vide Capítulo 5.4.1.1) em direção as origens dos cátions dos seis ILs compostos de ânions orgânicos, em conjunto com as suas respectivas SDFs “rankeadas”: **(A0)** total EMI·H₃C-CO₂, **(B0)** total EMI·F₃C-CO₂, **(C0)** total EMI·H₃C-SO₃, **(D0)** total EMI·F₃C-SO₃, **(E0)** total EMI·H₃C-SO₄, **(F0)** total EMI·F₃C-SO₄, **(A1)** par mais próximo do EMI·H₃C-CO₂, **(B1)** par mais próximo do EMI·F₃C-CO₂, **(C1)** par mais próximo do EMI·H₃C-SO₃, **(D1)** par mais próximo do EMI·F₃C-SO₃, **(E1)** par mais próximo do EMI·H₃C-SO₄, **(F1)** par mais próximo do EMI·F₃C-SO₄, **(A2)** segundo par mais próximo do EMI·H₃C-CO₂, **(B2)** segundo par mais próximo do EMI·F₃C-CO₂, **(C2)** segundo par mais próximo do EMI·H₃C-SO₃, **(D2)** segundo par mais próximo do EMI·F₃C-SO₃, **(E2)** segundo par mais próximo do EMI·H₃C-SO₄, **(F2)** segundo par mais próximo do EMI·F₃C-SO₄. **230**
- 84.** RDFs H2...X (onde X = H, F ou O) , apropriadamente deslocadas no eixo das ordenadas, dos seis ILs compostos de ânions orgânicos, ordenadas de forma a mostrar a coordenação ao redor do **(a)** X₃C (H, F) e do **(b)** grupamento eletrodoador principal (CO₂⁻ e SO₃⁻). **232**
- 85.** RDFs H4...X (onde X = H, F ou O) , apropriadamente deslocadas no eixo das ordenadas, dos seis ILs compostos de ânions orgânicos, ordenadas de forma a mostrar a coordenação ao redor do **(a)** X₃C (H, F) e do **(b)** grupamento eletrodoador principal (CO₂⁻ e SO₃⁻). **234**
- 86.** RDFs H5...X (onde X = H, F ou O) , apropriadamente deslocadas no eixo das ordenadas, dos seis ILs compostos de ânions orgânicos, ordenadas de forma a mostrar a coordenação ao redor do **(a)** X₃C (H, F) e do **(b)** grupamento eletrodoador principal (CO₂⁻ e SO₃⁻). **236**
- 87.** RDFs Hn...O (onde n = 2, 4 ou 5) , apropriadamente deslocadas no eixo das ordenadas, dos seis ILs compostos de ânions orgânicos, ordenadas de forma a mostrar a coordenação ao redor do átomo de oxigênio em ponte. **238**
- 88.** 3D-SDFs (em verde) medidas de H2...X, H4...X e H5...X (onde X = H ou F) ao redor dos cátions dos ILs **(a)** EMI·H₃C-CO₂, **(b)** EMI·F₃C-CO₂, **(c)** EMI·H₃C-SO₃, **(d)** EMI·F₃C-SO₃, **(e)** EMI·H₃C-SO₄, **(f)** EMI·F₃C-SO₄. Em todos os casos as regiões de densidade populacional apresentadas representam populações iguais ou maiores que 1,7. **239**
- 89.** 3D-SDFs (em azul) medidas de H2...X, H4...X e H5...X (onde X = O terminal) ao redor dos cátions dos ILs **(a)** EMI·H₃C-CO₂, **(b)** EMI·F₃C-CO₂, **(c)** EMI·H₃C-SO₃, **(d)** EMI·F₃C-SO₃, **(e)** EMI·H₃C-SO₄, **(f)** EMI·F₃C-SO₄. Em todos os casos as regiões de densidade populacional apresentadas representam populações iguais ou maiores que 2,5. **240**
- 90.** 3D-SDFs (em azul) medidas de H2...X, H4...X e H5...X (onde X = O_{ponte} do grupamento SO₄⁻) ao redor dos cátions dos ILs **(a)** EMI·H₃C-SO₄, **(b)** EMI·F₃C-SO₄. Em todos os casos as regiões de densidade populacional apresentadas representam populações iguais ou maiores que 2,5. **241**

91. SDF_{YX} (abscissas e ordenadas em Å) medidas a partir das origens dos sistemas de coordenadas dos cátions em direção aos átomos X dos grupamentos X_3C ($X = H$ ou F) dos ânions dos seis ILs compostos de ânions orgânicos, em conjunto com as suas respectivas SDFs “rankeadas”: (A0) total EMI- H_3C-CO_2 , (B0) total EMI- F_3C-CO_2 , (C0) total EMI- H_3C-SO_3 , (D0) total EMI- F_3C-SO_3 , (E0) total EMI- H_3C-SO_4 , (F0) total EMI- F_3C-SO_4 , (A1) par mais próximo do EMI- H_3C-CO_2 , (B1) par mais próximo do EMI- F_3C-CO_2 , (C1) par mais próximo do EMI- H_3C-SO_3 , (D1) par mais próximo do EMI- F_3C-SO_3 , (E1) par mais próximo do EMI- H_3C-SO_4 , (F1) par mais próximo do EMI- F_3C-SO_4 , (A2) segundo par mais próximo do EMI- H_3C-CO_2 , (B2) segundo par mais próximo do EMI- F_3C-CO_2 , (C2) segundo par mais próximo do EMI- H_3C-SO_3 , (D2) segundo par mais próximo do EMI- F_3C-SO_3 , (E2) segundo par mais próximo do EMI- H_3C-SO_4 , (F2) segundo par mais próximo do EMI- F_3C-SO_4 . 242
92. SDF_{YX} (abscissas e ordenadas em Å) medidas a partir das origens dos sistemas de coordenadas dos cátions em direção aos átomos de oxigênio dos grupamentos terminais (CO_2^- e SO_3^-) dos ânions dos seis ILs compostos de ânions orgânicos, em conjunto com as suas respectivas SDFs “rankeadas”: (A0) total EMI- H_3C-CO_2 , (B0) total EMI- F_3C-CO_2 , (C0) total EMI- H_3C-SO_3 , (D0) total EMI- F_3C-SO_3 , (E0) total EMI- H_3C-SO_4 , (F0) total EMI- F_3C-SO_4 , (A1) par mais próximo do EMI- H_3C-CO_2 , (B1) par mais próximo do EMI- F_3C-CO_2 , (C1) par mais próximo do EMI- H_3C-SO_3 , (D1) par mais próximo do EMI- F_3C-SO_3 , (E1) par mais próximo do EMI- H_3C-SO_4 , (F1) par mais próximo do EMI- F_3C-SO_4 , (A2) segundo par mais próximo do EMI- H_3C-CO_2 , (B2) segundo par mais próximo do EMI- F_3C-CO_2 , (C2) segundo par mais próximo do EMI- H_3C-SO_3 , (D2) segundo par mais próximo do EMI- F_3C-SO_3 , (E2) segundo par mais próximo do EMI- H_3C-SO_4 , (F2) segundo par mais próximo do EMI- F_3C-SO_4 . 243
93. SDF_{YX} (abscissas e ordenadas em Å) medidas a partir das origens dos sistemas de coordenadas dos cátions em direção aos átomos oxigênio em ponte dos ânions dos dois ILs compostos de ânions do tipo $X_3C-O-SO_3^-$, em conjunto com as suas respectivas SDFs “rankeadas”: (A0) total EMI- H_3C-SO_4 , (B0) total EMI- F_3C-SO_4 , (A1) par mais próximo do EMI- H_3C-SO_4 , (A1) par mais próximo EMI- F_3C-SO_4 , (A2) segundo par mais próximo do EMI- H_3C-SO_4 , (B2) segundo par mais próximo do EMI- F_3C-SO_4 . 244
94. Figura esquemática descrevendo a estruturação geral dos ILs com ânions do orgânicos (a) “*living-chain-polymers*” com agrupamento apolar duplo, (b) estruturação ao redor de um agrupamento apolar triplo e (c) “*living-chain-polymers*” com reagrupamento de cátions e ânions. 246
95. RDFs, apropriadamente deslocadas no eixo das ordenadas, medidas entre as origens dos sistemas de coordenadas dos cátions dos seis ILs compostos de ânions “complexos”, ordenadas de forma a indicar o efeito da composição em HF do IL. 249

96. 3D-SDFs (em vermelho) medidas entre as origens dos sistemas de coordenadas dos cátions dos seis ILs compostos de ânions “complexos”, dos ILs (a) EMI-F-1,0HF, (b) EMI-F-2,0HF, (c) EMI-F-2,3HF, (d) EMI-F-3,0HF, (e) EMI-F. Em todos os casos as regiões de densidade populacional apresentadas representam populações iguais ou maiores que 1,6. 251
97. SDF_{ZX} (abscissas e ordenadas em Å) medidas entre as origens dos sistemas de coordenadas dos cátions dos seis ILs compostos de ânions “complexos”, em conjunto com as suas respectivas SDFs “rankeadas”: (A0) total EMI-F-1,0HF, (B0) total EMI-F-2,0HF, (C0) total EMI-F-2,3HF, (D0) total EMI-F-3,0HF, (E0) total EMI-F, (A1) par mais próximo do EMI-F-1,0HF, (B1) par mais próximo do EMI-F-2,0HF, (C1) par mais próximo do EMI-F-2,3HF, (D1) par mais próximo do EMI-F-3,0HF, (E1) par mais próximo do EMI-F, (A2) segundo par mais próximo do EMI-F-1,0HF, (B2) segundo par mais próximo do EMI-F-2,0HF, (C2) segundo par mais próximo do EMI-F-2,3HF, (D2) segundo par mais próximo do EMI-F-3,0HF, (E2) segundo par mais próximo do EMI-F. 252
98. SDF_{ZY} (abscissas e ordenadas em Å) medidas entre as origens dos sistemas de coordenadas dos cátions dos seis ILs compostos de ânions “complexos”, em conjunto com as suas respectivas SDFs “rankeadas”: (A0) total EMI-F-1,0HF, (B0) total EMI-F-2,0HF, (C0) total EMI-F-2,3HF, (D0) total EMI-F-3,0HF, (E0) total EMI-F, (A1) par mais próximo do EMI-F-1,0HF, (B1) par mais próximo do EMI-F-2,0HF, (C1) par mais próximo do EMI-F-2,3HF, (D1) par mais próximo do EMI-F-3,0HF, (E1) par mais próximo do EMI-F, (A2) segundo par mais próximo do EMI-F-1,0HF, (B2) segundo par mais próximo do EMI-F-2,0HF, (C2) segundo par mais próximo do EMI-F-2,3HF, (D2) segundo par mais próximo do EMI-F-3,0HF, (E2) segundo par mais próximo do EMI-F. 253
99. SDF_{YZ} (abscissas e ordenadas em Å) medidas entre as origens dos sistemas de coordenadas dos cátions dos seis ILs compostos de ânions “complexos”, em conjunto com as suas respectivas SDFs “rankeadas”: (A0) total EMI-F-1,0HF, (B0) total EMI-F-2,0HF, (C0) total EMI-F-2,3HF, (D0) total EMI-F-3,0HF, (E0) total EMI-F, (A1) par mais próximo do EMI-F-1,0HF, (B1) par mais próximo do EMI-F-2,0HF, (C1) par mais próximo do EMI-F-2,3HF, (D1) par mais próximo do EMI-F-3,0HF, (E1) par mais próximo do EMI-F, (A2) segundo par mais próximo do EMI-F-1,0HF, (B2) segundo par mais próximo do EMI-F-2,0HF, (C2) segundo par mais próximo do EMI-F-2,3HF, (D2) segundo par mais próximo do EMI-F-3,0HF, (E2) segundo par mais próximo do EMI-F. 254

- 100.** OCF_Z (abscissa em Å, ordenada em graus) medidas entre as origens dos sistemas de coordenadas dos cátions dos seis ILs compostos de ânions tetraédricos, em conjunto com as suas respectivas OCFs “rankeadas”: **(A0)** total EMI·F·1,0HF, **(B0)** total EMI·F·2,0HF, **(C0)** total EMI·F·2,3HF, **(D0)** total EMI·F·3,0HF, **(E0)** total EMI·F, **(A1)** par mais próximo do EMI·F·1,0HF, **(B1)** par mais próximo do EMI·F·2,0HF, **(C1)** par mais próximo do EMI·F·2,3HF, **(D1)** par mais próximo do EMI·F·3,0HF, **(E1)** par mais próximo do EMI·F, **(A2)** segundo par mais próximo do EMI·F·1,0HF, **(B2)** segundo par mais próximo do EMI·F·2,0HF, **(C2)** segundo par mais próximo do EMI·F·2,3HF, **(D2)** segundo par mais próximo do EMI·F·3,0HF, **(E2)** segundo par mais próximo do EMI·F. **255**
- 101.** OCF_X (abscissa em Å, ordenada em graus) medidas entre as origens dos sistemas de coordenadas dos cátions dos seis ILs compostos de ânions tetraédricos, em conjunto com as suas respectivas OCFs “rankeadas”: **(A0)** total EMI·F·1,0HF, **(B0)** total EMI·F·2,0HF, **(C0)** total EMI·F·2,3HF, **(D0)** total EMI·F·3,0HF, **(E0)** total EMI·F, **(A1)** par mais próximo do EMI·F·1,0HF, **(B1)** par mais próximo do EMI·F·2,0HF, **(C1)** par mais próximo do EMI·F·2,3HF, **(D1)** par mais próximo do EMI·F·3,0HF, **(E1)** par mais próximo do EMI·F, **(A2)** segundo par mais próximo do EMI·F·1,0HF, **(B2)** segundo par mais próximo do EMI·F·2,0HF, **(C2)** segundo par mais próximo do EMI·F·2,3HF, **(D2)** segundo par mais próximo do EMI·F·3,0HF, **(E2)** segundo par mais próximo do EMI·F. **256**
- 102.** OCF_Y (abscissa em Å, ordenada em graus) medidas entre as origens dos sistemas de coordenadas dos cátions dos seis ILs compostos de ânions “complexos”, em conjunto com as suas respectivas OCFs “rankeadas”: **(A0)** total EMI·F·1,0HF, **(B0)** total EMI·F·2,0HF, **(C0)** total EMI·F·2,3HF, **(D0)** total EMI·F·3,0HF, **(E0)** total EMI·F, **(A1)** par mais próximo do EMI·F·1,0HF, **(B1)** par mais próximo do EMI·F·2,0HF, **(C1)** par mais próximo do EMI·F·2,3HF, **(D1)** par mais próximo do EMI·F·3,0HF, **(E1)** par mais próximo do EMI·F, **(A2)** segundo par mais próximo do EMI·F·1,0HF, **(B2)** segundo par mais próximo do EMI·F·2,0HF, **(C2)** segundo par mais próximo do EMI·F·2,3HF, **(D2)** segundo par mais próximo do EMI·F·3,0HF, **(E2)** segundo par mais próximo do EMI·F. **257**
- 103.** RDFs, apropriadamente deslocadas no eixo das ordenadas, medidas entre as origens dos sistemas locais de coordenadas dos cátions e os átomos de flúor dos seis ILs compostos de ânions “complexos”, ordenadas de forma a indicar a distribuição ao redor dos átomos de flúor **(a)** do fluoreto (F⁻) e **(b)** do HF. **259**
- 104.** 3D-SDFs (em azul) medidas entre as origens dos sistemas de coordenadas dos cátions e os átomos de flúor do fluoreto (F⁻) dos cinco ILs compostos de ânions “complexos”: **(a)** EMI·F·1,0HF, **(b)** EMI·F·2,0HF, **(c)** EMI·F·2,3HF, **(d)** EMI·F·3,0HF, **(e)** EMI·F. Em todos os casos as regiões de densidade populacional apresentadas representam populações iguais ou maiores que 3,5. **261**

- 105.** 3D-SDFs (em verde) medidas entre as origens dos sistemas de coordenadas dos cátions e os átomos de flúor do HF dos quatro ILs compostos de ânions “complexos”: **(a)** EMI·F·1,0HF, **(b)** EMI·F·2,0HF, **(c)** EMI·F·2,3HF, **(d)** EMI·F·3,0HF. Em todos os casos as regiões de densidade populacional apresentadas representam populações iguais ou maiores que 2,25. 262
- 106.** SDF_{YX} (abscissas e ordenadas em Å) medidas a partir das origens dos sistemas de coordenadas dos cátions em direção aos átomos de flúor dos fluoretos (F) dos cinco ILs compostos de ânions “complexos”, em conjunto com as suas respectivas SDFs “rankeadas”: **(A0)** total EMI·F·1,0HF, **(B0)** total EMI·F·2,0HF, **(C0)** total EMI·F·2,3HF, **(D0)** total EMI·F·3,0HF, **(E0)** total EMI·F, **(A1)** par mais próximo do EMI·F·1,0HF, **(B1)** par mais próximo do EMI·F·2,0HF, **(C1)** par mais próximo do EMI·F·2,3HF, **(D1)** par mais próximo do EMI·F·3,0HF, **(E1)** par mais próximo do EMI·F, **(A2)** segundo par mais próximo do EMI·F·1,0HF, **(B2)** segundo par mais próximo do EMI·F·2,0HF, **(C2)** segundo par mais próximo do EMI·F·2,3HF, **(D2)** segundo par mais próximo do EMI·F·3,0HF, **(E2)** segundo par mais próximo do EMI·F. 263
- 107.** SDF_{YZ} (abscissas e ordenadas em Å) medidas a partir das origens dos sistemas de coordenadas dos cátions em direção aos átomos de flúor dos fluoretos (F) dos cinco ILs compostos de ânions “complexos”, em conjunto com as suas respectivas SDFs “rankeadas”: **(A0)** total EMI·F·1,0HF, **(B0)** total EMI·F·2,0HF, **(C0)** total EMI·F·2,3HF, **(D0)** total EMI·F·3,0HF, **(E0)** total EMI·F, **(A1)** par mais próximo do EMI·F·1,0HF, **(B1)** par mais próximo do EMI·F·2,0HF, **(C1)** par mais próximo do EMI·F·2,3HF, **(D1)** par mais próximo do EMI·F·3,0HF, **(E1)** par mais próximo do EMI·F, **(A2)** segundo par mais próximo do EMI·F·1,0HF, **(B2)** segundo par mais próximo do EMI·F·2,0HF, **(C2)** segundo par mais próximo do EMI·F·2,3HF, **(D2)** segundo par mais próximo do EMI·F·3,0HF, **(E2)** segundo par mais próximo do EMI·F. 264
- 108.** SDF_{ZY} (abscissas e ordenadas em Å) medidas a partir das origens dos sistemas de coordenadas dos cátions em direção aos átomos de flúor dos fluoretos (F) dos cinco ILs compostos de ânions “complexos”, em conjunto com as suas respectivas SDFs “rankeadas”: **(A0)** total EMI·F·1,0HF, **(B0)** total EMI·F·2,0HF, **(C0)** total EMI·F·2,3HF, **(D0)** total EMI·F·3,0HF, **(E0)** total EMI·F, **(A1)** par mais próximo do EMI·F·1,0HF, **(B1)** par mais próximo do EMI·F·2,0HF, **(C1)** par mais próximo do EMI·F·2,3HF, **(D1)** par mais próximo do EMI·F·3,0HF, **(E1)** par mais próximo do EMI·F, **(A2)** segundo par mais próximo do EMI·F·1,0HF, **(B2)** segundo par mais próximo do EMI·F·2,0HF, **(C2)** segundo par mais próximo do EMI·F·2,3HF, **(D2)** segundo par mais próximo do EMI·F·3,0HF, **(E2)** segundo par mais próximo do EMI·F. 265

- 109.** SDF_{YX} (abscissas e ordenadas em Å) medidas a partir das origens dos sistemas de coordenadas dos cátions em direção aos átomos de flúor das moléculas de HF dos quatro ILs compostos de ânions “complexos”, em conjunto com as suas respectivas SDFs “rankeadas”: **(A0)** total EMI·F·1,0HF, **(B0)** total EMI·F·2,0HF, **(C0)** total EMI·F·2,3HF, **(D0)** total EMI·F·3,0HF, **(A1)** par mais próximo do EMI·F·1,0HF, **(B1)** par mais próximo do EMI·F·2,0HF, **(C1)** par mais próximo do EMI·F·2,3HF, **(D1)** par mais próximo do EMI·F·3,0HF, **(A2)** segundo par mais próximo do EMI·F·1,0HF, **(B2)** segundo par mais próximo do EMI·F·2,0HF, **(C2)** segundo par mais próximo do EMI·F·2,3HF, **(D2)** segundo par mais próximo do EMI·F·3,0HF. **266**
- 110.** SDF_{YZ} (abscissas e ordenadas em Å) medidas a partir das origens dos sistemas de coordenadas dos cátions em direção aos átomos de flúor das moléculas de HF dos quatro ILs compostos de ânions “complexos”, em conjunto com as suas respectivas SDFs “rankeadas”: **(A0)** total EMI·F·1,0HF, **(B0)** total EMI·F·2,0HF, **(C0)** total EMI·F·2,3HF, **(D0)** total EMI·F·3,0HF, **(A1)** par mais próximo do EMI·F·1,0HF, **(B1)** par mais próximo do EMI·F·2,0HF, **(C1)** par mais próximo do EMI·F·2,3HF, **(D1)** par mais próximo do EMI·F·3,0HF, **(A2)** segundo par mais próximo do EMI·F·1,0HF, **(B2)** segundo par mais próximo do EMI·F·2,0HF, **(C2)** segundo par mais próximo do EMI·F·2,3HF, **(D2)** segundo par mais próximo do EMI·F·3,0HF. **267**
- 111.** SDF_{ZY} (abscissas e ordenadas em Å) medidas a partir das origens dos sistemas de coordenadas dos cátions em direção aos átomos de flúor das moléculas de HF dos quatro ILs compostos de ânions “complexos”, em conjunto com as suas respectivas SDFs “rankeadas”: **(A0)** total EMI·F·1,0HF, **(B0)** total EMI·F·2,0HF, **(C0)** total EMI·F·2,3HF, **(D0)** total EMI·F·3,0HF, **(A1)** par mais próximo do EMI·F·1,0HF, **(B1)** par mais próximo do EMI·F·2,0HF, **(C1)** par mais próximo do EMI·F·2,3HF, **(D1)** par mais próximo do EMI·F·3,0HF, **(A2)** segundo par mais próximo do EMI·F·1,0HF, **(B2)** segundo par mais próximo do EMI·F·2,0HF, **(C2)** segundo par mais próximo do EMI·F·2,3HF, **(D2)** segundo par mais próximo do EMI·F·3,0HF. **268**
- 112.** RDFs H2...F, apropriadamente deslocadas no eixo das ordenadas, dos cinco ILs compostos de ânions “complexos”, ordenadas de forma a indicar a distribuição ao redor dos átomos de flúor **(a)** do fluoreto (F) e **(b)** do HF, em conjunto com as RDFs “rankeadas” respectivas. **270**
- 113.** RDFs H4...F, apropriadamente deslocadas no eixo das ordenadas, dos cinco ILs compostos de ânions “complexos”, ordenadas de forma a indicar a distribuição ao redor dos átomos de flúor **(a)** do fluoreto (F) e **(b)** do HF, em conjunto com as RDFs “rankeadas” respectivas. **272**
- 114.** RDFs H5...F, apropriadamente deslocadas no eixo das ordenadas, dos cinco ILs compostos de ânions “complexos”, ordenadas de forma a indicar a distribuição ao redor dos átomos de flúor **(a)** do fluoreto (F) e **(b)** do HF, em conjunto com as RDFs “rankeadas” respectivas. **275**

- 115.** RDFs $F_F \cdots H_{HF}$, apropriadamente deslocadas no eixo das ordenadas, dos quatro ILs compostos de ânions “complexos” com composição não-nula de HF, em conjunto com as RDFs “rankeadas” respectivas. **279**
- 116.** RDFs $F_F \cdots F_{HF}$, apropriadamente deslocadas no eixo das ordenadas, dos quatro ILs compostos de ânions “complexos” com composição não-nula de HF, em conjunto com as RDFs “rankeadas” respectivas. **282**
- 117.** RDFs $H_{HF} \cdots H_{HF}$, apropriadamente deslocadas no eixo das ordenadas, dos quatro ILs compostos de ânions “complexos” com composição não-nula de HF, em conjunto com as RDFs “rankeadas” respectivas. **284**
- 118.** Figura esquemática descrevendo a estruturação geral dos ILs com ânions “complexos”. Em vermelho os planos dos anéis dos cátions, em azul os fluoretos e dispersos em verde as regiões ocupadas pelas moléculas de ligante HF que se coordenam aos fluoretos. **286**

Lista de Tabelas

I.	Lista de propriedades dinâmicas e suas respectivas variáveis dinâmicas.	63
II.	Cátions e ânions cujos parâmetros foram desenvolvidos para este estudo.	80
III.	Condutividade elétrica (κ) e viscosidade cinemática (η) experimentais em cada estado termodinâmico dos ILs estudados (em termos da temperatura T e da densidade ρ).	81
IV.	Resultados das ordens das ligações dos cátions estudados, calculados por NBOA sob nível de teoria HF/6-31G(d).	88
V.	Parâmetros dos estiramentos de ligação empregados nos cátions modelados, nomeados segundo a Seleção 1, bem como a sua origem.	93
VI.	Parâmetros das deformações angulares dos ângulos de ligação empregados nos cátions modelados, nomeados segundo a Seleção 1, bem como a sua origem.	94
VII.	Diedros próprios empregados para os cátions modelados e seus parâmetros de torção, nomeados segundo a Seleção 1, bem como a sua origem.	95
VIII.	Diedros impróprios empregados para os cátions modelados e seus parâmetros de torção, nomeados segundo a Seleção 1, bem como a sua origem.	96
IX.	Parâmetros dos potenciais de Lennard-Jones para as interações de VDW dos átomos dos cátions utilizados neste trabalho, bem como a sua origem.	97
X.	Classificação dos grupos de ânions de ILs estudados neste trabalho.	98
XI.	Parâmetros dos potenciais de Lennard-Jones para as interações de VDW dos átomos dos ânions utilizados neste trabalho, bem como a sua origem.	101
XII.	Parâmetros dos potenciais para os estiramentos das ligações dos ânions estudados desenvolvidos para este trabalho.	103
XIII.	Parâmetros dos potenciais para as deformações angulares dos ânions estudados desenvolvidos para este trabalho.	104
XIV.	Parâmetros dos potenciais para as rotações de diedros dos ânions estudados desenvolvidos para este trabalho.	105
XV.	Momentos de dipolo calculados por QM e pela modelagem de cargas utilizada neste trabalho, bem como os desvios observados e valores de χ^2 e RRMS calculados para os ânions estudados.	106
XVI.	Momentos de dipolo calculados por QM e pela modelagem de cargas utilizada neste trabalho, bem como os desvios observados e valores de χ^2 e RRMS calculados para os ânions estudados.	108
XVII.	Principais comprimentos de ligação dos ânions estudados, calculados por QM, MM e MD e obtidos experimentalmente* quando disponíveis.	111

XVIII.	Principais ângulos de ligação dos ânions estudados por QM, MM e MD.	112
XIX.	Ângulos diedros dos ânions estudados, calculados por QM, MM e MD*.	113
XX.	Distâncias Interatômicas (Å) dos cátions, calculados por QM e MM.	115
XXI.	Comprimentos de ligação (Å) do EMI ⁺ e do BMI ⁺ por MM e MD na fase líquida com ambos os ânions, e medidos por difração de raios-X em fase cristalina.	116
XXII.	Principais ângulos de ligação dos cátions (°) estudados por QM e MM.	117
XXIII.	Principais ângulos de ligação (°) do EMI ⁺ e do BMI ⁺ por MM e MD em fase líquida com ambos os ânions estudados, e medidos experimentalmente por difração de raios-X na fase cristalina.	118
XXIV.	Principais ângulos diedros dos cátions (°) estudados por QM e MM.	119
XXV.	Principais ângulos diedros (°) do EMI ⁺ e do BMI ⁺ por MM e MD em fase líquida com ambos os ânions estudados, e medidos experimentalmente por difração de raios-X na fase cristalina.	119
XXVI.	Resultados de NMA do cátion MMI ⁺ em cm ⁻¹ .	121
XXVII.	Resultados de NMA do cátion EMI ⁺ em cm ⁻¹ .	122
XXVIII.	Resultados de NMA do cátion PMI ⁺ em cm ⁻¹ .	123
XXIX.	Resultados de NMA e de espectroscopias de infravermelho (IR) e Raman do cátion EMI ⁺ em cm ⁻¹ .	124
XXX.	Resultados de NMA dos ânions do grupo 1 (tetraédricos) em cm ⁻¹ .	126
XXXI.	Resultados de NMA dos ânions do tipo X ₃ C-CO ₂ ⁻ (X = H, F) em cm ⁻¹ .	126
XXXII.	Resultados de NMA dos ânions do tipo X ₃ C-SO ₃ ⁻ (X = H, F) em cm ⁻¹ .	127
XXXIII.	Resultados de NMA dos ânions do tipo X ₃ C-O-SO ₃ ⁻ (X = H, F) em cm ⁻¹ .	128
XXXIV.	Lista dos desvios máximos e médios observados para os NMAs dos ânions do grupo 2, apresentados nas Tabelas XXXI, XXXII e XXXIII.	129
XXXV.	Resultados de ajuste de cargas RESP e de medidas de NBOA para os ânions do grupo 3 e moléculas F ⁻ e HF.	130
XXXVI.	Resultados de NMA dos ânions do tipo F(HF) _n ⁻ (n = 1, 2 e 3) em cm ⁻¹ .	131
XXXVII.	Resultados de NMA dos ânions do tipo F(HF) _n ⁻ (n = 4 e 5) em cm ⁻¹ .	132
XXXVIII.	Entalpias de vaporização (obtidas pela equação 55) e energias internas calculadas dos ILs estudados e outros líquidos para comparação.	135
XXXIX.	μ _{RESP} , cargas atômicas específicas (Q _{term} , Q _{mid} e Q _{e-doador} , referindo-se respectivamente à carga dos átomos de hidrogênio ou flúor, do oxigênio em ponte nos compostos do tipo X ₃ C-O-SO ₃ ⁻ , e dos outros átomos de oxigênio), n° de grupamentos eletro-doadores e U _{inter} dos ânions do grupo 2 e seus respectivos ILs.	136
XL.	Densidades experimentais (ρ _{exp}), calculadas (ρ _{simu}) e o desvio observado para os ILs estudados.	138

XXI.	Fatores exponenciais a tempos curto (β_{curto}) e longo (β_{longo}) e coeficientes de autodifusão aparente (D_{ap})* dos cátions, ânions e ligantes em cada um dos ILs simulados.	142
XXII.	Principais dados das RDFs entre os centros dos anéis dos cátions dos ILs compostos por ânions tetraédricos.	162
XXIII.	Principais dados das RDFs entre os átomos centrais dos ânions dos ILs compostos por ânions tetraédricos.	173
XXIV.	Principais dados das RDFs entre os átomos externos dos ânions dos ILs compostos por ânions tetraédricos.	174
XXV.	Principais dados das RDFs entre as origens dos sistemas de coordenadas dos cátions e os átomos internos dos ânions dos ILs compostos por ânions tetraédricos.	176
XXVI.	Principais dados das RDFs H2...X dos ILs compostos por ânions tetraédricos.	186
XXVII.	Principais dados das RDFs H4...X dos ILs compostos por ânions tetraédricos.	188
XXVIII.	Principais dados das RDFs H5...X dos ILs compostos por ânions tetraédricos.	191
XXIX.	Principais dados das RDFs entre as origens dos sistemas de coordenadas dos cátions dos ILs compostos por ânions orgânicos.	199
L.	Principais dados das RDFs entre os grupamentos eletrodoadores e eletrorreceptores dos ânions dos ILs compostos por ânions orgânicos.	211
LI.	Principais dados das RDFs entre os grupamentos eletrodoadores e eletrorreceptores dos ânions dos ILs compostos por ânions orgânicos.	213
LII.	Principais dados das RDFs entre as origens dos sistemas de coordenadas dos cátions e os grupamentos eletrodoadores principais dos ânions dos ILs compostos por ânions orgânicos.	218
LIII.	Principais dados das RDFs H2...O _{e-doador} dos ILs compostos por ânions orgânicos.	233
LIV.	Principais dados das RDFs H4...O _{e-doador} dos ILs compostos por ânions orgânicos.	235
LV.	Principais dados das RDFs H5...O _{e-doador} dos ILs compostos por ânions orgânicos.	237
LVI.	Principais dados das RDFs entre as origens dos sistemas de coordenadas dos cátions dos ILs compostos por ânions “complexos”.	250
LVII.	Principais dados das RDFs entre as origens dos sistemas de coordenadas dos cátions e os átomos de flúor do fluoreto (F) dos ILs compostos por ânions “complexos”.	259
LVIII.	Principais dados das RDFs entre as origens dos sistemas de coordenadas dos cátions e os átomos de flúor do HF dos ILs compostos por ânions “complexos”.	260
LIX.	Principais dados das RDFs H2...F (onde F provém do F ⁻) dos ILs compostos por ânions “complexos”.	271
LX.	Principais dados das RDFs H2...F (onde F provém do HF) dos ILs compostos por ânions “complexos”.	271
LXI.	Principais dados das RDFs H4...F (onde F provém do F ⁻) dos ILs compostos por ânions “complexos”.	273

LXII.	Principais dados das RDFs $H4 \cdots F$ (onde F provém do HF) dos ILs compostos por ânions “complexos”.	274
LXIII.	Principais dados das RDFs $H5 \cdots F$ (onde F provém do F^-) dos ILs compostos por ânions “complexos”.	276
LXIV.	Principais dados das RDFs $H5 \cdots F$ (onde F provém do F^-) dos ILs compostos por ânions “complexos”.	276
LXV.	Principais dados das RDFs $F_F \cdots H_{HF}$ dos ILs compostos por ânions “complexos”, integradas frente à densidade de átomos de flúor do ligante HF.	281
LXVI.	Principais dados das RDFs $F_F \cdots F_{HF}$ dos ILs compostos por ânions “complexos”.	283
LXVII.	Principais dados das RDFs $H_{HF} \cdots H_{HF}$ dos ILs compostos por ânions “complexos”.	284

Abreviaturas, Acrônimos e Siglas Empregadas

3D-FFT	“Transformada Rápida de Fourier em três dimensões”, do inglês “3-Dimension Fast Fourier Transform”.
3D-FT	“Transformada de Fourier em três dimensões”, do inglês “3-Dimension Fourier Transform”.
3D-SDF	“Função de Densidade Espacial Tridimensional”, do inglês “3-Dimension Spatial Density Function”.
AA	Abreviatura de “All Atom”; refere-se a classificação de campos de força que incluem todos os átomos em centros de interação isolados na modelagem; Oposto de “UA”.
AMBER	Campo de força ou pacote de programas de simulação; do inglês, “Assisted Model Building with Energy Refinement”.
BMI⁺	Cátion 1- <i>n</i> -butil-3-metilimidazólio.
CHARMm	Campo de força ou pacote de programas de simulação; do inglês, “Chemistry at HARvard Macromolecular Mechanics”.
CHARMm22	Campo de força modelo 22 do CHARMm.
CHELPG	Modelo de ajuste de cargas; “Cargas de potenciais eletrostáticos usando método de rede”, do inglês “Charges from ELectrostatic Potentials using a Grid based method”.
DFT	“Teoria do Funcional de Densidade”, do inglês “Density Functional Theory”.
DMA	Modelo de ajuste de cargas; “Análise Distribuída em Multipolos”, do inglês “Distributed Multipole Analysis”.
EMI⁺	Cátion 1- <i>n</i> -etil-3-metilimidazólio.
EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, de “Environmental Protection Agency”.
ESP	Modelo de ajuste de cargas; “Ajuste ao Potencial Eletrostático”, do inglês “ElectroStatic Potential fit”.
FFT	Transformada Rápida de Fourier, do inglês “Fast Fourier Transform”.
FT	Transformada de Fourier, do inglês “Fourier Transform”.
HF	Dois significados: refere-se ao método de Hartee-Fock-Rootan, ou à molécula de ácido fluorídrico.
IFT	Transformada Inversa de Fourier, do inglês “Inverse Fourier Transform”.
IL	Líquido Iônico, do inglês “Ionic Liquid”.
IUPAC	União Internacional da Química, do inglês “International Union for Purê and Applied Chemistry”.

“living-chain-polymer”	Forma de estruturação caracterizada pelo encadeamento de vários cátions e ânions na forma de uma “cadeia polimérica de alta labilidade”.
LJ	Lennard Jones, Potencial de.
MC	Monte Carlo, Método de.
MD	Dinâmica Molecular, do inglês “Molecular Dynamics”.
MEP	Potencial Eletrostático Molecular, do inglês “Molecular Electrostatic Potential”.
MM	Mecânica Molecular.
MM2	Campo de Força.
MMI⁺	Cátion 1,3-dimetilimidazólio.
MSD	Deslocamento Médio Quadrático, do inglês “Mean Square Displacement”.
NBOA	Análise das Ordens de Ligação, do inglês “Normal Bond Order Analysis”.
NEMD	Dinâmica Molecular de não-equilíbrio, do inglês “non-Equilibrium Molecular Dynamics”.
NMA	Análise dos Modos Normais, do inglês “Normal Mode Analysis”.
NpT	<i>Ensemble</i> Isobárico-Isotérmico, abreviatura formada pelas constantes do sistema em questão: número de partículas (N), pressão (p) e temperatura (T).
NVE	<i>Ensemble</i> Microcanônico, abreviatura formada pelas constantes do sistema em questão: número de partículas (N), volume (V) e energia (E).
NVT	<i>Ensemble</i> Canônico, abreviatura formada pelas constantes do sistema em questão: número de partículas (N), volume (V) e temperatura (T).
OCF	Função de Correlação Orientacional, do inglês “Orientation Correlation Function”.
OPLS	Campo de Força; do inglês, “Optimized Potential for Liquid Simulations”.
OPLS-AA	Versão AA do OPLS.
P3M	PPM
PBC	Condição de Contorno Periódico, do inglês “Periodic Boundary Condition”
PME	Método de cálculo do potencial eletrostático da família do Somatório de Ewald, do inglês “Particle-Mesh Ewald”.
PMI⁺	Cátion 1- <i>n</i> -propil-3-metilimidazólio.
PPPM	Método de cálculo do potencial eletrostático da família do Somatório de Ewald, do inglês “Particle-Particle Particle-Mesh”.
QM	Mecânica Quântica, do ingles “Quantum Mechanics”.
QMD	Dinâmica Molecular Quântica, do inglês “Quantum Molecular Dynamics”.
RDF	Função de Distribuição Radial, do inglês “Radial Distribution Function”.
RESP	Modelo de ajuste de cargas; “Ajuste Restrito ao Potencial Eletrostático”, do inglês “Restrained ElectroStatic Potential fit”.
RF	Campo de Reação, do inglês “Reaction Field”

RRMS	Desvio Médio Quadrático Relativo, de “Relative Root Mean Square”.
RTIL	Sinônimo de IL, de “Room Temperature Ionic Liquid”.
RTMS	Sinônimo de IL, de “Room Temperature Molten Salt”.
sc	Super-crítico, estado.
SDF	Função de Distribuição Espacial, do inglês “Spatial Distribution Function”.
SMP	Multiprocessamento Simétrico, de “Symmetric Multi-Processing”.
SPC	Modelo clássico para água.
SPME	Método de cálculo do potencial eletrostático da família do Somatório de Ewald, do inglês “Smooth Particle-Mesh Ewald”.
TCF	Função de Correlação Temporal, do inglês “Time Correlation Function”.
TIP3P	Modelo clássico para água.
UA	Abreviatura de “United Atoms”; refere-se a classificação de campos de força que “combinam” diferentes átomos num só centro de interação na modelagem; Oposto de “AA”.
US	Estados Unidos, de “United States”.
VDW	van-der-Waals, Interações de.

Resumo

Este estudo descreve a simulação de líquidos iônicos (ILs) baseados nos cátions tipo dialquilimidazólio por técnicas clássicas. Uma metodologia foi desenvolvida a partir da metodologia oficial AMBER na geração dos parâmetros do seu campo de força. Esse campo de força foi validado frente a diversas propriedades: dados da estrutura de equilíbrio (validada contra resultados experimentais e de cálculos de mecânica quântica, doravante “QM”), modos normais de vibração (validada contra resultados experimentais e de QM), momento de dipolo elétrico (validada contra resultados de QM), energia interna do sistema (considerada válida pela observação experimental de *quasi*-não-volatilidade para os ILs) e densidade (validada contra resultados experimentais). Um profundo estudo estrutural se segue, com resultados bastante significativos, permitindo uma boa avaliação da ordenação do sistema. Esse se deu no que diz respeito à formação de ligações de hidrogênio entre os cátions e ânions, ao “empilhamento” dos planos dos anéis imidazólio dos cátions, quantificação da formação de clusters aniônicos no caso dos ILs do tipo EMI·F·nHF e também levou à indicações da possibilidade de formação de estruturação do tipo “*living-chain-polymer*”. Estabeleceram-se também propostas de organização geral nesses ILs, e em torno das mesmas estabeleceram-se conexões entre a estrutura e as propriedades físicas simuladas dos ILs. A única fragilidade do modelo se deu na modelagem dinâmica dos ILs, fato esse atualmente característico na literatura para potenciais aos pares aplicados a esses sistemas.

Abstract

The present work describes simulation studies of ionic liquids (ILs) composed by dialkylimidazolium cations by classical techniques. From the official AMBER protocol for the generation of new force field parameters, a methodology for liquid state simulations was developed. This force field was validated against several properties: structural data (validated against experimental measurements and quantum mechanical, from now on “QM”, calculations), vibration normal modes (validated against experimental measurements and QM calculations), electric dipole moment (validated against QM calculations), internal energy (validated by the experimental observation of the IL’s *quasi*-non-volatility character) and density (validated against experimental measurements). It follows a detailed discussion of structural particularities, which revealed impressive results, permitting a clear evaluation of the ordering in the systems concerning the cation-anion hydrogen bonding, cation-cation imidazolium ring stacking, a quantitative study of the anionic clusters formation in the case of the EMI·F·nHF ILs and the possibility of formation of “*living-chain-polymers*” type structures. Some generic organization patterns were proposed for each studied IL group, followed by discussions concerning the relation between these generic patterns and the simulated physical properties when applicable. The only weakness of the model is related to ILs’ dynamical behavior, exhibiting the nowadays typical and well-known disparity from the use of classical pair potentials in ILs simulations.

1. Introdução

Durante o século passado, a preocupação ambiental originada no meio acadêmico saiu pelos seus portões e convenceu parte considerável do grande público da importância da questão. Infelizmente, apenas no final do mesmo século essa preocupação começou a entrar eficientemente no círculo de discussão de empresários, governos e economistas. Mais por pressão popular (seja pelos clientes de uns, seja pelos eleitores de outros) que por conscientização propriamente dita.

Essa pressão surtiu resultados. Como resultado desse fenômeno, o final do século passado culminou com uma “explosão popular” por mais respeito ao meio ambiente⁽¹⁻⁴⁾. A resposta governamental dos mais diversos países foi dada no sentido de endurecer cada vez mais a legislação sobre os mais diversos ramos da economia, com o intuito de tentar conter a destruição do meio ambiente⁽¹⁻⁴⁾. Entre esses ramos econômicos, têm-se a Indústria; e nessa, a Indústria Química que foi, talvez, a mais fortemente atingida pelo enrijecimento das legislações. Isso levou, por fim, não ao surgimento, mas finalmente ao incentivo real de praticamente um ramo da química que já deixava de ser novo, conhecido por “*Green Chemistry*”, ou “Química Limpa”.⁽¹⁻⁴⁾

O resultado óbvio foi a necessidade da inclusão de novos conceitos na sua produção por parte da indústria: não apenas o lucro interessava na sua forma básica, mas também evitar os prejuízos. Seja à marca da empresa, que afastaria os clientes de que necessitava; seja na forma de multas pela degradação ambiental que a mesma ocasionasse, que aumentaria os custos de produção; ou mesmo pela perda de matéria-prima e desperdício de reagentes, meios reacionais, etapas de processo ou mesmo energia empregada que implicavam simultaneamente em menor produtividade e maior contaminação e prejuízo ambiental.

Esses conceitos formam a base da Química Limpa. São elas a chamada “economia de átomos”, reciclagem e reutilização tanto dos reagentes no meio do processo quanto do produto final, contenção de substâncias envolvidas nos processos químicos (a maioria dos solventes orgânicos utilizados, por exemplo, são extremamente danosos e voláteis, além de ser extremamente difícil a sua completa remoção das águas residuais que deixam a indústria), desenvolvimento de processos que empregassem condições menos violentas, entre outros.⁽¹⁻⁴⁾

Diversas novas linhas de pesquisa acadêmica surgiram com o objetivo de fazer frente a essa nova necessidade tão emergencial quanto crescente. A pesquisa por novos solventes e meios reacionais foi e é uma das que imperou; diversas alternativas emergiram, desde o simples não uso de solventes em reação⁽⁵⁾, aos mais diversos novos solventes, tais quais os solventes perfluorados⁽⁶⁾, os fluidos supercríticos⁽⁷⁾ e os líquidos iônicos⁽⁸⁾, entre outros.

Os chamados líquidos iônicos (ILs, de “*Ionic Liquids*”, chamados também de RTMSs, de “*Room Temperature Molten Salts*”, ou RTILs, de “*Room Temperature Ionic Liquids*”) mostraram-se uma das mais interessantes alternativas em função de suas diversas propriedades, as quais ocorrem numa raríssima combinação. Entre essas propriedades, destacam-se a sua não-volatilidade ou *quasi*-não-volatilidade⁽⁹⁻¹⁰⁾ (anulando problemas de armazenamento) e o fato de serem bons solventes para os mais diversos compostos, tanto polares quanto apolares⁽¹¹⁾. Também deve ser incluída aqui a sua habilidade para química bifásica, especialmente no âmbito da catálise, quando empregado em conjunto com outros solventes: a miscibilidade diferencial com outros solventes em função da temperatura⁽¹²⁾, e a capacidade de aprisionar determinadas moléculas dentro de sua fase líquida, praticamente sem fração alguma particionada na fase não-iônica.⁽¹³⁾ Essa última propriedade é de suma importância para as aplicações em catálise heterogênea, por exemplo, ao permitir o planejamento de catalisadores específicos que apresentarão baixa perda ao longo do processo.

Naturalmente, mesmo essa classe de solvente apresenta ainda características adversas. Por exemplo, os ILs apresentam uma quimicamente clara e óbvia toxicidade ambiental em caso de perda.⁽¹⁴⁾ Porém, a *quasi*-não-volatilidade (que doravante será chamada simplesmente de “não-volatilidade”) dos ILs facilita em muito a sua armazenagem e reduz as chances de perda por evaporação ou derramamento acidental.

Essas e outras propriedades aumentaram enormemente o interesse acadêmico por tais substâncias, como pode ser facilmente acompanhado pela literatura científica. Em contrapartida, o interesse no âmbito teórico mostrou-se extremamente pequeno durante a maior parte do tempo, começando a crescer apenas nos últimos anos⁽¹⁵⁻⁴¹⁾ (virtualmente, apenas após o ano 2000). Anteriormente, apenas estudos de ordem de mecânica quântica (QM) são encontrados na literatura.⁽¹⁵⁻⁴¹⁾ Após esse ponto, chegou-se ao período atual no qual os estudos de QM continuam e se tornam ainda mais complexos que os estudos primários pré-2000, mas são acompanhados de muitas publicações de estudos de mecânica molecular (MM)^(15,41) ou dinâmica molecular clássica (MD)⁽¹⁵⁻⁴¹⁾. Nos últimos anos, mesmo estudos por simulação de Monte Carlo (MC)⁽¹⁷⁾ ou de dinâmica quântica (QMD)⁽³⁸⁾ começam a aparecer na literatura.

Com relação a essas metodologias, as duas primeiras (QM e MM) tratam preferencialmente uma molécula ou íon isolado; ao passo que as técnicas consequentes, entre as quais a MD, tratam de sistemas compostos de “N” moléculas interagindo num determinado estado termodinâmico. As outras três técnicas devem ser comparadas: de um lado, MC não

permite, de forma simples, a obtenção de informações dinâmicas do sistema, uma vez que o seu algoritmo básico de funcionamento não emprega a integração de equações de movimento. Por outro lado, se ambas as MDs (clássica, MD, e quântica, QMD) integram as equações de movimento, o tratamento quântico da QMD apresenta um custo computacional ainda fortemente significativo, mesmo levando-se em conta os últimos avanços da Ciência e Engenharia da Computação tanto ao nível de Hardware como de Software (claramente advogado pelo salto de performance observado nos últimos anos em ambos os níveis), de tal forma que não deve ser esperado que essa última possa ser empregada em larga escala pelo menos até o final da década. Assim, a escolha de metodologia preferida nos estudos que surgiram e que passaram a tomar parte da literatura científica foi pela MD, a qual também é a principal técnica empregada neste trabalho.

Sendo uma técnica clássica, aproximações clássicas das interações intra e intermoleculares precisavam ser criadas e estabelecidas para os ILs. Assim, tomaram forma diversas propostas de expansão dos campos de força estabelecidos para que eles permitissem o apropriado estudo desses sistemas. Essas expansões, ou parametrizações específicas, permitiram que simulações desses solventes nas mais diversas combinações, com outros solventes ou outros solutos, fossem efetuadas e estudadas por meio das técnicas vigentes, sem a necessidade de uma total recriação dos parâmetros para esses sistemas específicos.

Em pesquisas anteriormente desenvolvidas, o autor deste trabalho já tinha desenvolvido e parametrizado a expansão do campo de força AMBER para emprego com alguns poucos íons componentes de ILs formados por cátions da família dos dialquilimidazólios.⁽²⁵⁻²⁸⁾ Neste trabalho, expandiu-se a parametrização de tal forma que não cobrisse apenas os dois ânions originais, mas agora uma lista total de doze ânions que supriram o estudo de um total de dezessete ILs de interesse da Química Limpa frente aos seis originais.

Assim sendo, o objetivo central deste trabalho foi utilizar a metodologia desenvolvida nas pesquisas anteriores para expandir a aplicabilidade do campo de força proposto para novos ILs, seguido de sua validação frente a dados experimentais e por fim de estudos microscópicos mais amplos de suas propriedades físicas e estruturais.

2. Fundamentação Teórica

2.1. Química Limpa

O conceito de “Química Limpa” deriva diretamente do conceito de “Desenvolvimento Sustentado”, apenas aplicado diretamente às atividades envolvidas pela Ciência da Química. “Desenvolvimento Sustentado”, segundo a definição das Nações Unidas em 1987 pela Comissão Brundtland, pode ser definido como a “capacidade de suprir as necessidades do presente sem comprometer a habilidade das gerações futuras de suprir as suas próprias necessidades”⁽¹⁻⁴⁾.

Uma segunda definição que apoiaria o surgimento da “Química Limpa” viria de uma sociedade sueca, a “*Natural Step*”, a qual definiria as 4 condições básicas de “sustentabilidade”⁽¹⁻⁴⁾:

1. Materiais provenientes da crosta da Terra não devem ter as suas quantidades aumentadas de forma sistemática na natureza;
2. Compostos persistentes produzidos pela sociedade também não devem ter as suas quantidades aumentadas na natureza de forma sistemática;
3. Os ciclos naturais da Terra não devem ser deteriorados de forma sistemática;
4. O uso dos recursos naturais deve ser efetuado de forma justa e eficiente de forma a suprir as necessidades humanas.

Finalmente, em 1990, a Agência de Proteção ambiental Americana (“EPA”, de “*US Environmental Protection Agency*”) definiu o termo “*Green Chemistry*” (em português, tradução não-literal como “Química Limpa”) para “*promover inovações nas tecnologias da Química que reduzissem ou eliminassem o uso ou geração de substâncias danosas no desenvolvimento, na produção e no uso de produtos químicos*”⁽¹⁻⁴⁾. Ao mesmo tempo, foram criados os chamados 12 Princípios da Química Limpa⁽¹⁻⁴⁾, com o objetivo de guiar as pesquisas na direção desse objetivo:

1. **Prevenção da Geração de Resíduos:** Evitar a geração de um resíduo é preferível à eliminação o mesmo;
2. **Economia de Átomos:** Os métodos sintéticos devem ser desenvolvidos de tal forma que seja maximizada a incorporação de todos os materiais (átomos) empregados ao longo do processo no produto final;

- 3. Síntese de Produtos Menos Perigosos:** Sempre que possível, os métodos sintéticos devem ser desenvolvidos para usar e gerar substâncias que possuam baixa ou nenhuma toxicidade à sociedade ou ao meio-ambiente;
- 4. Desenvolvimento de Produtos Mais Seguros:** Os produtos devem ser desenvolvidos focando o cumprimento da função desejada ao mesmo tempo em que a sua toxicidade seja minimizada;
- 5. Eliminação do Uso de Solventes e Auxiliares de Reação:** O uso de solventes ou auxiliares de reação deve ser evitado sempre que possível e, quando não, devem ser ou ser empregados de forma inócua;
- 6. Eficiência Energética:** As exigências energéticas dos processos devem ser consideradas como parte do processo químico, bem como o custo ambiental e econômico para sua geração, e minimizadas ao máximo. O emprego de processos cujas condições de reação se dêem sob temperatura e pressão ambiente é, portanto, preferível;
- 7. Uso de Recursos Renováveis:** Os recursos empregados nos processos devem ser preferivelmente renováveis, sempre que técnica e economicamente possível;
- 8. Eliminação da Formação de Derivados:** Formação de derivados (emprego de grupos de proteção, mudanças temporárias dos processos químicos e físicos, etc.) desnecessários deve ser evitada (ou pelo menos minimizada) sempre que possível, pois esses passos reacionais extras aumentam o uso de reagentes, consumo energético e a geração de resíduos pelo processo;
- 9. Catálise:** Reagentes catalíticos, o mais seletivos possível, são superiores a reagentes estequiométricos;
- 10. Desenvolvimento de Produtos Auto-Degradáveis:** Os produtos químicos devem ser, sempre que possível, desenvolvidos de tal forma que, ao término da execução de sua função, se auto-degradem em produtos inócuos, implicando assim na sua não-persistência;
- 11. Prevenção de Poluição em Tempo-Real:** Os métodos analíticos devem ser desenvolvidos de tal forma que permitam o monitoramento e controle dos processos em tempo-real, de forma a evitar a formação das substâncias danosas mais do que apenas atestar a sua presença uma vez formadas;

12. Prevenção Inerente de Acidentes: Os processos devem ser desenvolvidos de tal modo que as substâncias e a forma como as mesmas são empregadas nos processos minimizem o risco de acidentes, incluindo aí vazamentos, explosões e incêndios.

O desenvolvimento de novos solventes, os quais permitam seguir o 5º Princípio, e que tenham propriedades que auxiliem para que as diretrizes dos outros Princípios sejam seguidas é, portanto, bastante interessante sob essa óptica.

Dentre as classes de solventes mais promissoras sob pesquisa para atingir tais objetivos, se destacam os líquidos iônicos (ILs), os solventes perfluorados (PFSs) e os fluídos supercríticos (sc). Somente trataremos neste trabalho do primeiro grupo.

Os ILs são talvez uma das classes mais famosas de “solventes limpos”, basicamente em função de uma propriedade intrigante: são líquidos não-voláteis⁽⁹⁾ (ou *quasi*-não-voláteis, como será discutido a seguir). Apesar de essa propriedade ter caído por terra à muito pouco tempo, uma vez que alguns poucos ILs puderam ser destilados para fins de purificação⁽¹⁰⁾, essa propriedade continua sendo importante por dois motivos: em apenas poucos ILs esse processo se mostrou bem sucedido, e mesmo nesses foi efetuado sob condições extremas e em baixíssima quantidade. Dessa forma, eliminando-se essas exceções e concentrando-se na característica geral de não-volatilidade, apenas essa propriedade por si só já coloca os ILs em acordo com o 1º, o 5º e, principalmente, o 12º princípios: os riscos de perda por mau-uso ou acidente de um componente não-volátil são enormemente reduzidas.

Além disso, devem-se listar várias outras propriedades: propriedades fortemente dependentes do par cátion-ânion empregado, permitindo assim o desenvolvimento de uma combinação otimizada especificamente para um determinado processo (em acordo com o 4º Princípio); capacidade de aprisionamento de moléculas na sua fase líquida (favorecendo o 9º Princípio); absolutamente insolúveis em CO₂ supercrítico⁽⁴²⁾, mas altamente solúveis ao mesmo⁽⁴²⁾, permitindo assim em muitos casos uma via de extração absolutamente limpa do produto final (em acordo com o 5º e o 7º Princípios); solubilidade diferenciada de uma gama considerável de substâncias⁽⁴³⁾, além de esta solubilidade variar consideravelmente com as condições reacionais (em concordância com o 5º e o 8º Princípios)⁽¹²⁾; dentre muitas outras.

Naturalmente, os ILs não representam o “*Santo Graal*” da Química Limpa. Diversos processos ainda não são possíveis de serem efetuados com grande rendimento nesse meio, alguns reagentes tem solubilidade bastante reduzida nos mesmos, e a toxicidade dos ILs em caso de derramamento seria absolutamente indiscutível. Por outro lado, a propriedade de não-

volatilidade dos mesmos reduz consideravelmente as chances e as necessidades de preocupações nesse campo ao diminuir significativamente as preocupações com a formação de resíduos.

Essa classe de solventes, possuidora de propriedades tão diferentes, será estudada neste trabalho, focando o esclarecimento de suas propriedades macroscópicas em função de suas características microscópicas, por meio das ferramentas da Química Computacional que serão apresentadas no capítulo 2.2. Os capítulos 2.1.1 e 2.1.2 seguintes entrarão mais a fundo no histórico e na classificação dos ILs.

2.1.1. Histórico dos Líquidos Iônicos (ILs)

O descobrimento dos primeiros sais que fossem líquidos a temperatura ambiente remonta o ano de 1914⁽⁴⁴⁾, com a descoberta e posterior síntese do $[\text{Et-NH}_3]^+[\text{NO}_3]^-$. Estudos da época determinaram um ponto de fusão da ordem de 12°C e uma pequena higroscopicidade.

O assunto permaneceu mais como uma curiosidade, de pouca aplicação e menor interesse, até a década de 1980, período o qual se caracterizou por poucos estudos envolvendo esses sistemas. Nesse grande ínterim, poucos estudos foram efetuados: os líquidos envolvendo os ânions da família dos cloroaluminatos foram inicialmente desenvolvidos em 1948 (cátions tipo N-etilpiridínio, Figura 1a), como banhos para eletrodeposição de alumínio^(45,46). Na década de 1970, aprofundamentos na mesma área de aplicação foram realizados pelos grupos de Osteryoung *et al*^(47,48) e Hussey *et al*⁽⁴⁹⁾ (sais baseados principalmente no cátion N-butilpiridínio, Figura 1b).

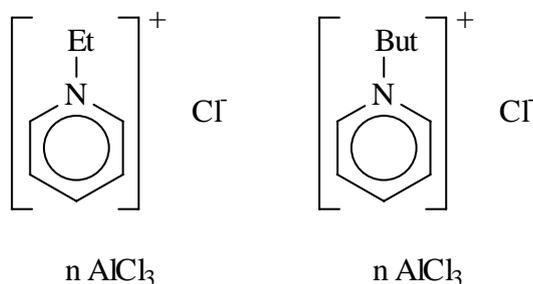


Figura 1: (a) Cátion N-Etilpiridínio, com contra-íons da família dos cloroaluminatos, desenvolvidos em 1948; (b) Cátion N-n-Butilpiridínio, com contra-íons da família dos cloroaluminatos, desenvolvidos em 1970. $n > 0$.

A década de 1980 tornou-se importante por ser quando se iniciou o uso desses líquidos como solventes e meios reacionais, especialmente para estudos envolvendo complexos metálicos⁽⁵⁰⁻⁵²⁾. Os primeiros estudos eletroquímicos e espectroscópicos de complexos nesses meios ocorreram nessa década^(53,54). O ano de 1982 marca o início do uso dos cátions dialquilimidazólio (Figura 2) no *design* dos RTILs.⁽¹⁸⁾ É interessante lembrar que a seleção desses novos cátions partiu de estudos teóricos de QM semi-empírico, visando obter cátion com uma menor reatividade (ou uma maior janela eletrolítica) frente ao alumínio.⁽¹⁸⁾ No fim dessa década, iniciou-se o estudo desses líquidos como meio reacional e até mesmo catalisadores para reações de síntese orgânica (especialmente para reações de Friedel-Crafts)⁽⁵⁵⁾. Também mostraram-se excelentes para reações de substituição nucleofílica aromática (nesse caso, os sais empregados eram haletos de alquil-fosforados fundidos)⁽⁵⁶⁾.

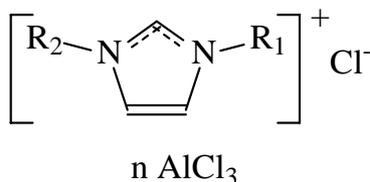


Figura 2: Estrutura dos cátions da família dos dialquilimidazólio, com contra-íons da família dos cloroalumínio, desenvolvidos em 1982. $n \in \mathbb{R}$.

Se a década de 1980 mostrou-se importantíssima nesse campo, a década de 1990 foi decisiva para o crescimento dos estudos nessa área. Em 1990, os primeiros estudos envolvendo esses líquidos como solventes para catálise homogênea de metais de transição foram efetuados em reações de dimerização de propeno.⁽⁵⁷⁾ Estudos envolvendo a polimerização de eteno com catalisadores de Ziegler-Natta seguiram, bem como diversos estudos no mesmo campo, ampliando-lhe o leque de aplicações.⁽⁵⁸⁾

Porém, o grande impulso para as pesquisas surgiu no ano de 1992. Até aquele momento, os principais e melhores resultados vinham de líquidos baseados nos ânions da família dos cloroaluminatos. Porém o uso desse ânion resultava num defeito comum a todos esses RTILs: instabilidade ante a reações de hidrólise, de forma que estes eram sensíveis à umidade do ar.^(43,59-61) Nesse ano, foram desenvolvidos os primeiros líquidos não-sensíveis à umidade, graças à ascensão de novos ânions como, a princípio, o BF_4^- ⁽⁶²⁾, seguido quase que imediatamente pelo uso do PF_6^- ⁽⁶³⁾ (Figura 3). A partir deste ponto estendeu-se o leque de pesquisas envolvendo os líquidos iônicos para os mais diversos campos: o aperfeiçoamento

da estrutura do cátion, seguindo como base esqueletos já conhecidos, mas alterando as suas substituições (desenvolvimento dos sais compostos do cátion 1-*n*-butil-3-metilimidazólio BMI⁺ (18,64), por exemplo); novos ânions passaram a ser utilizados (ver Figura 3), desde simples acetatos⁽⁶⁵⁾ e sulfatos⁽⁶⁶⁾, incluindo suas formas fluoradas^(65,66) e até ânions mais complexos, como os BPh₄⁻⁽⁶⁷⁾, BFPh₃⁻⁽⁶⁷⁾, (CF₃-SO₂)₃C⁻⁽⁶⁸⁾ e (CF₃-SO₂)₂N⁻⁽⁶⁸⁾; e estudos envolvendo as propriedades desses novos ILs, bem como suas mais diversas aplicações, dentro e fora da síntese química.

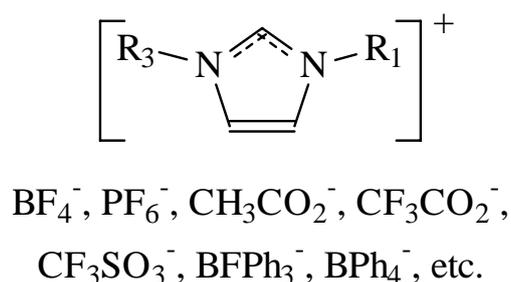


Figura 3: Estrutura básica dos cátions da família dos dialquilimidazólio, com contra-íons diversos, desenvolvidos a partir de 1992.

A superação da grande fragilidade no uso desses solventes, que era basicamente a sua sensibilidade à água^(43,59-61), permitiu o grande *boom* observado nas pesquisas nessa área na década passada. Assim, suas outras propriedades importantes como não-volatilidade^(9,10,43), imiscibilidade com um grande número de solventes orgânicos⁽⁴³⁾, relativamente baixa viscosidade⁽⁴³⁾ e a hidrofobicidade de alguns e uma pequena higroscopicidade de outros⁽⁴³⁾, ficaram em evidência. A sua habilidade para solubilizarem muitos compostos orgânicos e inorgânicos de forma específica e controlada, e uma alta estabilidade química contra meios reacionais fortes, além da grande estabilidade térmica e eletroquímica, não podem ser esquecidas.⁽⁴³⁾ Também devem ser citados os seus diagramas de fase com relação a outros solventes, inclusive com a água^(69,70) e fluidos supercríticos⁽⁷¹⁻⁷³⁾, medidos apenas nos últimos anos, e que acenam na direção da ampliação ainda maior das suas aplicações em catálise heterogênea^(43,59-61).

2.1.1.1. A Química Computacional aplicada aos Líquidos Iônicos (ILs) – Histórico

A aplicação das técnicas da Química Computacional no estudo de ILs, por mais que seja intrínseca à sua história desde o desenvolvimento dos cátions do tipo dialquilimidazólio

em 1982, foi durante muito tempo bastante reduzida. Neste capítulo, pretende-se sumarizar e apresentar descrições rápidas desses estudos precursores.

O primeiro estudo computacional historicamente importante de ILs é o trabalho original propondo o emprego de cátions do tipo dialquilimidazólio como alternativa aos cátions *N*-alquil-piridínicos na busca de uma estabilidade eletroquímica maior. Esse trabalho consistiu de um estudo sistemático de diversas propostas de cátions por métodos Semi-Empíricos, até concluir que essa nova classe de cátions levaria às melhorias de propriedades desejadas.⁽¹⁸⁾

Após esse estudo, poucos estudos ao longo das décadas de 1980 e 1990 são encontrados na literatura, todos relativos à cálculos de mecânica quântica (QM) segundo principalmente métodos *ab Initio*. Estes focavam as interações cátion-ânion (tanto objetivando o esclarecimento da presença ou não de ligações de hidrogênio nessas interações, ou relacionando com a estrutura em fase líquida) e em propriedades espectroscópicas dos ILs. Estudos semi-empíricos dos pares de cátions e ânions também foram reportados. Ao longo da década de 2000 outros cálculos de ordem de QM também foram publicados.⁽³³⁾

Porém, apesar do crescente interesse experimental sobre os ILs em fase líquida, nenhum estudo envolvendo simulações dos mesmos surgiu na literatura anteriormente ao ano 2001. Após esse ano, porém, houve uma considerável explosão de interesse por esses sistemas também dentro do campo da Química Computacional.

As primeiras simulações desses sistemas, levando em conta os anos das primeiras publicações na literatura, foram iniciadas no ano 2000. Um dos primeiros modelos a aparecer na literatura foi desenvolvido por Hanke e Lynden-Bell^(21,22). Nesse trabalho, os autores compararam modelagens de moléculas rígidas (tanto UA, “*united atom*”, quanto AA, “*all-atom*”). Em ambos os modelos estudados, as interações de van-der-Waals (VDW) foram modeladas segundo potencial de Buckingham⁽⁷⁴⁾, ao passo que as cargas atômicas segundo o modelo DMA (do inglês “*Distributed Multipole Analysis*”, tradução livre para “Análise Distribuída em Expansão Multipolar”)⁽⁷⁵⁾, calculadas por MP2//6-31G(d,p). O estudo original desenvolveu esse potencial para os cátions 1,3-dimetilimidazólio (MMI⁺) e 1-etil-3-metilimidazólio (EMI⁺), e para os ânions cloreto (Cl⁻) e hexafluorofato (PF₆⁻). O mesmo campo de força foi posteriormente empregado pelos autores em simulações de misturas de MMI·Cl e benzeno⁽²³⁾ e no cálculo dos potenciais químicos de diversas moléculas teste dissolvidas em ILs⁽²⁴⁾.

Um segundo grupo de modelagens originais baseou-se no campo de força OPLS de Jorgensen *et al.*⁽⁷⁶⁾ O primeiro estudo envolvendo essa linha publicado na literatura foi

efetuado por Maginn e Morrow⁽²⁹⁾. Seu estudo focou uma ampla gama de propriedades, mas apenas do IL composto pelo cátion 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI⁺) e pelo ânion PF₆⁻. Similarmente ao trabalho desenvolvido por Lynden-Bell e Hanke^(21,22), duas “versões” da modelagem, uma UA e outra AA, são apresentadas no estudo. As cargas atômicas neste trabalho são cargas do tipo CHELPG (do inglês “*Charges from Electrostatic Potentials using a Grid based method*”, tradução livre para “Cargas derivadas de Potenciais Eletrostáticos através de método de ‘Rede’”)⁽⁷⁷⁾ calculadas num nível de teoria HF//6-31G(d), e foram empregadas em simulações de MC⁽⁷⁸⁾.

Ainda baseando-se no campo de força OPLS-AA⁽⁷⁶⁾, temos o trabalho desenvolvido por Berne e Margulis⁽³⁰⁾ novamente para o IL BMI·PF₆, cuja principal diferença está no tipo de cargas empregadas: no lugar das cargas atômicas do tipo CHELPG⁽⁷⁷⁾ empregadas por Maginn e Morrow⁽²⁹⁾, empregaram-se cargas atômicas do tipo ESP (do inglês “*Electrostatic Potential fit*”, tradução livre para “ajuste ao Potencial Eletrostático”)⁽⁷⁹⁾ calculadas em HF//6-31G(d,p).

Um terceiro grupo de potenciais e campos de força originais baseou-se no campo de força CHARMM22⁽⁸⁰⁾. Também desenvolvido por Maginn e Brenecke⁽³¹⁾ para o IL BMI·PF₆, novamente empregava cargas atômicas do tipo CHELPG⁽⁷⁷⁾, mas agora calculadas em B3LYP//6-311+G(d).

O quarto grupo de campos de força originais baseia-se no campo de força AMBER⁽⁸¹⁾. Os primeiros estudos publicados envolvendo essa linha de trabalho foram desenvolvidos por de Andrade, Böes e Stassen a partir de 2000, e as primeiras publicações remontam 2002.⁽²⁵⁻²⁸⁾ Seguindo ao máximo as definições do protocolo estabelecido no desenvolvimento dos parâmetros do campo de força AMBER original^(81,82), e empregando analogias com o aminoácido protonado histidina, desenvolveu-se um campo de força consideravelmente amplo e facilmente expansível, que contemplava não apenas os cátions MMI⁺, EMI⁺ e BMI⁺, já apresentados acima, mas também o cátion 1-*n*-propil-3-metilimidazólio (PMI⁺), bem como os ânions tetracloroaluminato (AlCl₄⁻) e tetrafluorborato (BF₄⁻). O modelo de cargas empregado, de forma a manter a concordância com a metodologia AMBER original, é o RESP (do inglês “*Restrained ESP*”, tradução livre para “ESP Restrito”)^(83,84) empregando HF//6-31G(d). É esse campo de força original que este trabalho de doutorado propôs-se a estender.

Seguindo a mesma linha de empregar os campos de força AMBER⁽⁸¹⁾ como base, temos ainda os trabalhos de Canongia Lopes, Deschamps e Pádua⁽³⁴⁻³⁷⁾, no qual empregou-se a mistura de campos de força oficialmente conhecida como OPLS-AA/AMBER no

desenvolvimento de seus parâmetros. Nos seus estudos, ânions Cl^- , PF_6^- e nitrato (NO_3^-), em conjunto com cátions 1-alkil-3-metilimidazólio empregando cadeias alquila metila, etila, *n*-butila, *n*-hexila e *n*-dodecila⁽³⁴⁻³⁷⁾ foram estudados. Também empregou cargas do tipo CHELPG⁽⁷⁷⁾, porém calculadas segundo MP2/cc-pVTZ//HF/6-31G(d).

Um quinto grupo de potenciais mais recente é baseado no campo de força GROMOS96 43A1⁽⁸⁵⁾. Desenvolvido por Micaelo *et al*⁽³²⁾ para os ILs BMI·NO₃ e BMI·PF₆, emprega também o modelo de cargas atômicas RESP^(83,84) sob HF//6-31G(d).

Naturalmente, diversos estudos posteriores continuaram surgindo na literatura, referentes a estudos pelas técnicas da Química Computacional dos ILs. Esta lista não é proposta como definitiva mas principalmente um “guia histórico” para referências de grande importância no campo. Significativas mudanças de paradigma no campo surgidas nos últimos anos devem ser citadas, como o emprego de técnicas de QMD⁽³⁸⁾ no estudo dos ILs e, principalmente, a introdução de termos referentes a polarização⁽³⁹⁾, bem como de simplificações que “mimetizam” a transferência de carga entre os íons⁽⁴⁰⁾ na descrição dos potenciais (estes últimos de suma importância, dada a melhoria significativa na descrição dinâmica dos sistemas). Metodologias do tipo “*Coarse-Grained*” (Tradução livre para “Alta Granularidade”, referindo-se a modelos de potencial aplicados a campos de força que empregam abstrações amplas de grupamentos atômicos, objetivando a redução do custo computacional associado)⁽⁸⁶⁾, aplicados para maiores tamanhos de sistemas e/ou tempos mais longos de simulação também têm sido reportados na literatura⁽⁴¹⁾.

2.1.2. Classificação dos Líquidos Iônicos

Os chamados ILs podem ser classificados em várias famílias, de acordo com o seu cátion ou o seu ânion. No caso do cátion, conforme pode ser observado no Capítulo 2.1, existem diversas famílias, desde os compostos derivados da piridina (com cátions tipo N-alkil-piridínio⁽⁴⁵⁻⁴⁹⁾) e do imidazol (cátions tipo 1,3-dialquilimidazólio^(18,64), nos quais se enfoca este trabalho), até cátions mais simples, das classes dos alquilamônio⁽⁴⁴⁾ e alquilfosfônios⁽⁵⁶⁾.

Como o objeto principal de estudo deste trabalho são os ILs compostos de cátions da família dos 1,3-dialquilimidazólio, torna-se necessário realizar uma breve introdução de sua classificação frente às diversas classes básicas de ânions geralmente descritas na literatura.

Essas famílias são basicamente quatro: os ânions haleto, metálicos, não-metálicos e orgânicos.

Os ânions haleto são os mais simples. Usando como contra-íon um ânion tipo fluoreto, cloreto, brometo ou iodeto, apresentam poucas propriedades de interesse devido ao seu alto ponto de fusão⁽⁸⁷⁾ e dessa forma não são classificados como ILs. Apesar disso, devido ao fato de serem muito empregados na literatura, especialmente em medições por difração de raios-X no estado cristalino (várias das quais utilizadas aqui para validação do campo de força; ver Capítulo 4.3.2), são citados neste trabalho. Porém, a menos da validação do campo de força desenvolvido aqui, frente à conformação mínima de energia dos cátions, os sais desta família não são objeto de estudo deste trabalho.^(88,89) A exceção dessa afirmação toma forma no emprego do IL EMI-F neste estudo, cuja inclusão se dá por razões totalmente alheias a esta discussão.

A segunda família de ânions é a dos chamados “ânions metálicos”. São compostos do tipo $M_aX_b^{-n}$, onde “M” refere-se a um átomo metálico, como alumínio, zinco, rubídio, etc., e o “X” refere-se ao haleto ligado, geralmente cloro ou bromo. Os mais importantes componentes dessa família são os cloroaluminatos, $Al_aCl_b^{-b+3a}$. Durante anos, essa família de ânions governou a literatura, o que acabou resultando no grande número de dados experimentais disponíveis para eles (esse fato explica o grande interesse demonstrado neste estudo pelos ILs dessa família).^(18,43,55,57-61,89) Isso só se reverteu na década de 1980, quando ânions que formassem ILs resistentes ao ar e à umidade (uma vez que a alta reatividade é exatamente a fraqueza comum a todos os líquidos dessa família) foram desenvolvidos (os ânions de ILs resistentes ao ar e à umidade são classificados nas duas famílias seguintes)^(62,63). Sobre essa família, ainda, são descritos na literatura compostos mistos, nos quais alguns dos átomos de halogênio do ânion são substituídos por substituintes alquila, dependendo da aplicação desejada.⁽⁵⁹⁾ Por fim, esses ânions apresentam a propriedade de formação e interconversão de “clusters” de composições variadas, além da decomposição em sais inorgânicos e haleto simples, os quais permanecem em equilíbrio no líquido (por exemplo, dois ânions do tipo $AlCl_4^-$ podem reorganizar-se em um $Al_2Cl_7^-$ e um Cl^- , ou decompor-se em $AlCl_3$ e Cl^-)⁽⁹⁰⁻⁹⁴⁾.

Os menores ânions da família dos não-metálicos são bastante semelhantes aos compostos mais simples da família dos metálicos, uma vez que se mostram como um átomo central ligado a átomos de haleto. Na verdade, eles caracterizam-se por átomos não-metálicos circundados por ligantes do tipo haleto (fluoretos, cloretos, etc.)^(62,63), alquilas (metil, etil, propil, etc.)⁽⁹⁵⁾ e/ou arilas (fenil, etc.)⁽⁶⁷⁾ Porém, como a ligação entre o ligante e o

átomo central tem um caráter covalente e não iônico, esses ânions não apresentam a propriedade de interconversão observada nos metálicos. Além disso, não mostram a reatividade frente ao ar e à água observada nos ILs compostos de ânions metálicos^(62,63). Foi nessa família que pela primeira vez se observou essa propriedade, com os ânions PF_6^- ⁽⁶³⁾ e BF_4^- ⁽⁶²⁾. Além desses, devem ser citados os ânions AsF_6^- ⁽⁶⁸⁾, SbF_6^- ⁽⁶⁸⁾, BFPh_3^- ⁽⁶⁷⁾, BPh_4^- ⁽⁶⁷⁾ e $\text{B}(n\text{-But})_4^-$ ⁽⁹⁵⁾.

A última família de ânions descrita na literatura científica é formada por diversas bases conjugadas das mais diversas classes de compostos orgânicos, como ácidos carboxílicos, amidas, sulfatos, sulfonatos e alcoóis. Assim como a família dos ânions não-metálicos, não apresentam reatividade frente ao ar e/ou à água, nem a propriedade de interconversão apresentadas pelos ânions da família dos ânions metálicos.^(60,96) Os exemplos mais comuns dos membros deste grupo são RTILs compostos de ânions como $\text{H}_3\text{C-COO}^-$ ⁽⁹⁶⁾, $\text{F}_3\text{C-COO}^-$ ⁽⁶⁰⁾, $\text{H}_3\text{C-SO}_3^-$ ⁽⁹⁶⁾, $\text{F}_3\text{C-SO}_3^-$ ⁽⁶⁰⁾, entre outros.

2.2. Química Computacional

A chamada “Química Computacional” e a “Química Teórica” são usualmente tratadas como sinônimos. Dado o parentesco entre ambas, tal seria absolutamente esperado. Entretanto, podemos estabelecer uma diferenciação simples de ambas: a Química Teórica concentra-se principalmente no desenvolvimento de métodos matemáticos que permitam obter informações de sistemas químicos; a Química Computacional, por outro lado, caracteriza-se mais pela implementação computacional e emprego de tais métodos do que pelo seu desenvolvimento. A confusão se mostra clara principalmente devido ao fato de que muitas vezes o químico teórico é um químico computacional também, que não só desenvolve os métodos, como os implementa e testa. Exceções devem ser consideradas nos campos de interesse exclusivos de cada um: a verificação da aplicabilidade de um algoritmo específico concerne exclusivamente ao campo de ação de um Químico Computacional, ao passo que o desenvolvimento de uma nova teoria de líquidos é *a priori* um objeto de estudo exclusivo do Químico Teórico.

Neste trabalho, nos concentramos principalmente na implementação e aplicação (em especial esta segunda) de métodos já existentes em sistemas onde eles ainda não haviam sido aplicados, e a interpretação dos resultados decorrentes, do que no desenvolvimento de novos

métodos matemáticos. No decorrer deste capítulo focaremos na descrição dos métodos que embasam (ou aparentados com estes) os estudos aqui apresentados.

2.2.1. Quântica X Clássica

A primeira, mais básica e conhecida divisão que se pode dar para a área da Química Computacional é quanto ao embasamento teórico que sustenta os cálculos e simulações. São eles fundamentados nos princípios mais básicos da quântica? Com algum nível de aproximação? Ou, por alguma razão, fundamentados em uma aproximação clássica específica?

Uma fundamentação clássica naturalmente introduz erros quando se tratam sistemas da dimensão de moléculas. Ainda assim, para a maioria das aplicações e tomando-se os cuidados necessários, como a inclusão de um mínimo de contribuições apropriadamente escolhidas e parametrizadas, é possível obter-se resultados de qualidade excepcional mesmo com todas as restrições inerentes ao emprego da física clássica ou newtoniana.⁽⁹⁷⁾

Por outro lado, o embasamento quântico nos níveis de precisão que justifiquem o seu emprego implica na contrapartida um custo computacional considerável. Métodos Semi-Empíricos não fornecem a precisão e resolução de dados numa magnitude suficientemente maior que os resultados clássicos para que o seu uso seja justificado, pelo menos não no que condiz aos estudos deste trabalho. Na outra ponta, métodos *ab Initio* (sejam simples métodos Hartree-Fock, suas possíveis correções de Correlação Eletrônica ou mesmo o DFT) fornecem resultados de uma precisão excelente, porém ao preço, conforme já citado, de um custo computacional muito maior.⁽⁹⁷⁻⁹⁹⁾

Essa diferença é facilmente justificada, já que, em primeira instância, as aproximações clássicas ignoram a existência de elétrons, considerando cada átomo como um ponto de massa onde atuam diversos potenciais. A simplificação decorrente no problema é direta: numa modelagem clássica, a dependência da complexidade de cálculo cresce como o número de átomos, quaisquer que sejam eles, enquanto que numa modelagem quântica essa mesma complexidade cresce com o número de elétrons. Além disso, as modelagens clássicas crescem em complexidade com N^2 (onde “N” neste caso refere-se ao número de átomos), ao passo que as modelagens quânticas, dependendo da teoria empregada, crescem em função de pelo menos N^3 e N^4 (onde “N” neste caso refere-se ao número de funções de onda descrevendo os

elétrons) no caso das técnicas da Teoria do Funcional de Densidade (DFT, do inglês “*Density Functional Theory*”) e Hartree Fock (HF), respectivamente.⁽⁹⁷⁻⁹⁹⁾

Nesse caso, chega-se à seguinte questão de relação custo-benefício: como maximizar a precisão e minimizar o custo computacional? Essa questão, por razões óbvias, somente se aplica dado que não se objetive estudar algum problema que se encontre fora do escopo das capacidades dos métodos quânticos ou clássicos. Dado isso, tradicionalmente a resposta se concentra na precisão com que os parâmetros dos potenciais clássicos (de baixo custo) reproduzem os resultados experimentais, de tal forma que a parametrização era efetuada frente aos dados experimentais.

O aprimoramento de hardware e software nas últimas décadas, e especialmente nos últimos anos, originou dois fenômenos: de um lado, a popularização cada vez maior dos cálculos *ab Initio* em detrimento dos semi-empíricos e clássicos; segundo, o emprego dos resultados destes na parametrização tanto dos métodos semi-empíricos quanto dos potenciais clássicos ou campos de força, como serão doravante chamados. Essa “nova” forma de parametrização, empregada pela primeira vez no campo de força AMBER^(81,82) no qual se baseiam as propostas de modelagem de potencial para os líquidos aqui apresentados, é o que norteou este estudo.

2.2.2. Mecânica X Dinâmica (e Monte Carlo)

Na seção anterior (2.2.1) compararam-se as conseqüências de uma escolha da forma da modelagem de um problema com a profundidade e adequação da teoria ao sistema. Além disso, também foi dito que nos últimos anos a modelagem semi-empírica e clássica tem caído em desuso frente às diversas metodologias *ab Initio* da quântica, principalmente em função dos aprimoramentos da área da informática (os quais levaram a um “boom” de performance nos últimos anos e uma forte redução dos custos associada). Dessa forma, justifica-se a questão: *Por que as metodologias ab Initio ainda não representam a totalidade dos estudos?* Ou, de outra forma: *Por que as metodologias Clássicas e Semi-Empíricas ainda são populares?*

Neste capítulo tais fatos serão justificados. Se, por um lado, o aumento considerável e cada vez mais acelerado do potencial de cálculo dos computadores empregados nos mais diversos segmentos da economia é inegável, a ponto de que cálculos antes impensáveis fora de um supercomputador de alguns ou vários milhões de dólares poderem ser facilmente efetuados num computador pessoal de poucos milhares de reais, ainda existem e sempre vão

existir problemas suficientemente complexos para exigir maiores aproximações. Assim, o aumento da performance dos computadores, se por um lado permite que problemas maiores possam ser tratados de forma mais profunda, permite também que problemas anteriormente impossíveis de serem tratados em tempo viável possam agora ser tratados, ainda que com o emprego de maiores aproximações, numa corrida aparentemente sem fim entre a performance de hardware e a complexidade das metodologias e dos sistemas estudados.

Assim sendo, para sistemas suficientemente grandes, a modelagem proporcionada pelos cálculos *ab Initio* é, infelizmente, impensável. Existem basicamente três tipos de problemas que facilmente se enquadram nesse cenário atualmente:

1. Moléculas muito grandes;
2. Moléculas com muitos elétrons;
3. Muitas moléculas interagindo.

Nos dois primeiros casos, o estudo se dá ou por meio da chamada Mecânica Molecular Clássica (MM) ou da Mecânica Molecular Quântica. Ao se ter apenas uma ou poucas moléculas, não há interesse na forma como elas interagem, apenas como elas próprias se “organizam” no espaço. Quando não se recai em nenhum dos dois casos limite supracitados, empregam-se os métodos de QM *ab Initio*; quando isso acontece, empregam-se métodos Semi-Empíricos ou, em última instância quando a complexidade do sistema ainda é excessiva, MM.

No terceiro caso temos claramente várias moléculas interagindo. Nesse caso, podemos, por exemplo, estar interessados em como essas se “acomodariam” uma com relação às outras, dadas condições ideais. Nesse caso, novamente estaríamos tratando de mecânica.

Porém, existem técnicas poderosas, que permitem não obter como resposta apenas a informação de como o sistema tende a ficar, mas sim de como ele se arranja e rearranja ao longo do espaço de fases e do tempo. No primeiro caso, temos os métodos de Monte-Carlo (MC)^(78,100-102), e em ambos, a Dinâmica Molecular (MD)^(78,100-102). Novamente, ambos os casos têm versões clássicas e quânticas a semelhança da mecânica, mas rapidamente se nota que devido ao seu foco ser em sistemas constituídos de muitas moléculas que o custo computacional das versões quânticas rapidamente se torna exagerado para a grande maioria dos casos consideráveis.

Os métodos MC^(78,100,101) e da MD^(78,100-102) se diferenciam num ponto claro: os métodos MC^(78,100,101) não integram as equações de movimento de Newton, obtendo apenas as “configurações acessíveis” das moléculas dentro do espaço de fase, portanto sem informações

temporais. Seus algoritmos de operação geralmente se baseiam na geração de um novo estado acessível, por exemplo a partir da aplicação de um movimento aleatório sobre uma molécula do sistema em estudo, seguido da verificação se tal movimento seria energeticamente aceitável ou permitido. Uma esquematização do algoritmo de operação de um programa de simulação por MC^(78,100-102) é apresentado na Figura 4.

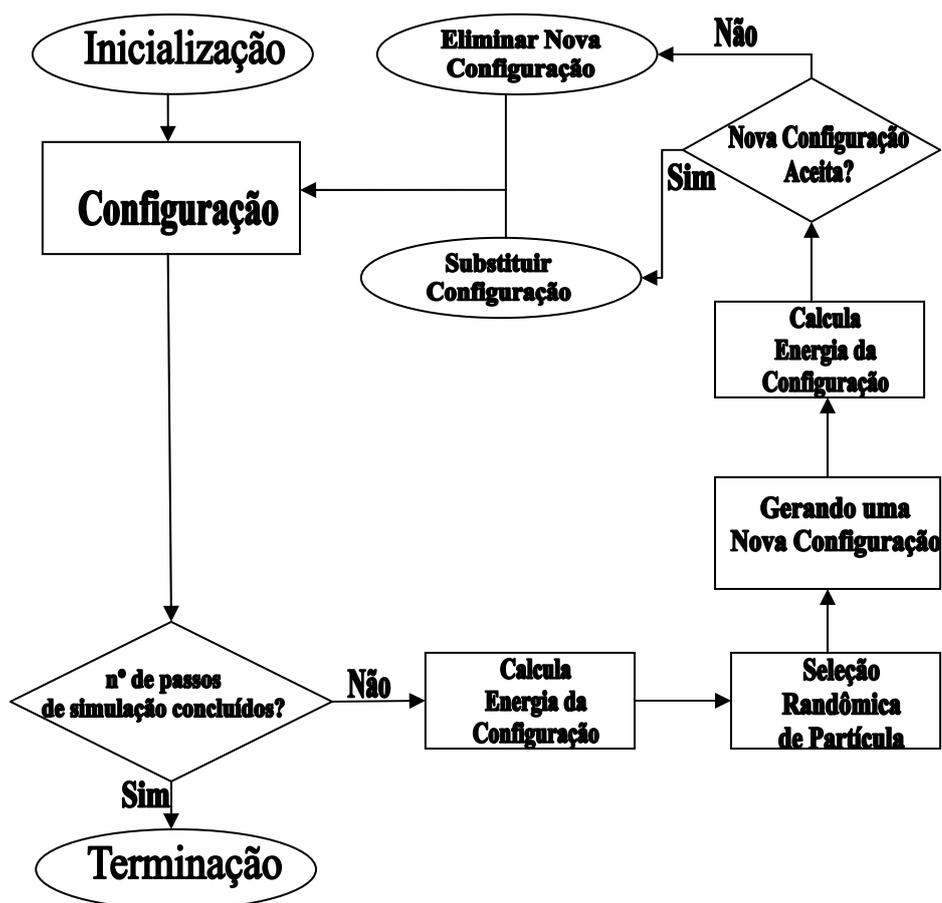


Figura 4: Esquema de funcionamento geral dos métodos de Monte Carlo (MC).

Já a MD^(78,100-102) explicitamente efetua a integração das equações de movimento de Newton, permitindo assim obter também informações de ordem temporal sobre o sistema (para maiores detalhes sobre esta técnica, refira-se ao Capítulo 2.2.3). Dado o interesse em obter o máximo de informações (incluindo a caracterização dinâmica dos RTILs) pelo menor custo, para uma validação frente ao maior número possível de propriedades macroscópicas, a escolha pela MD^(78,100-102) neste estágio se tornou óbvia.

No presente trabalho, empregamos métodos de QM^(97,98) para parametrizar as extensões do campo de força AMBER^(81,82) que serão apresentadas, as quais foram testadas e validadas

frente a dados da própria QM⁽⁹⁷⁻⁹⁹⁾ (ou experimentais quando disponível), através do emprego das mesmas tanto em cálculos de MM⁽⁹⁷⁾ quanto de MD^(78,100-102).

2.2.3. Dinâmica Molecular de Líquidos

Basicamente, numa modelagem clássica os líquidos podem ser considerados simplesmente como conjuntos de moléculas regidas pelas leis de movimento (newtonianas, lagrangianas ou hamiltonianas) aplicadas em cada átomo dessas moléculas. Assim, um sistema de “ N ” átomos, onde “ \vec{r}_i ” é a posição da partícula “ i ”, “ \vec{v}_i ” a sua velocidade, “ \vec{p}_i ” o seu momento, “ \vec{a}_i ” a sua aceleração e “ \vec{F}_i ” a força a ela relacionada, “ m_i ” a massa do átomo e “ U ” a superfície de potencial, deve apenas respeitar:

$$\vec{v}_i = \frac{d\vec{r}_i}{dt} = \frac{\vec{p}_i}{m_i}, \quad (1)$$

$$\frac{d\vec{p}_i}{dt} = -\frac{\partial \mathcal{U}(\vec{r}^N)}{\partial \vec{r}_i} = \vec{F}_i = m_i \vec{a}_i, \quad (2)$$

onde $i = 1, 2, 3, \dots, N$ (partículas).

Logo, chega-se a um interessante dilema que envolve toda a Dinâmica Molecular. Tecnicamente, tem-se a necessidade de, para cada uma das N partículas, calcular os três componentes de velocidade e os três componentes de força. Isso equivale a $3N$ resoluções, que partem de $3N$ condições iniciais. Porém, os componentes de força empregados na definição da aceleração e assim da velocidade são definidos aos pares de partículas, resultando em $9N(N-3)/2$ componentes. Considerando-se inicialmente sistemas macroscópicos, os quais tem da ordem de 10^{23} partículas, tal tipo de cálculo fica virtualmente impossível, mesmo para os mais avançados computadores. Analiticamente falando, o problema também ficaria impossível devido à necessidade de especificar-se 10^{23} condições iniciais para o sistema, necessárias para a resolução das equações. Além disso, a própria magnitude da complexidade do potencial total U do sistema (o qual, como visto, seria dependente e crescente numa ordem de N^2) cresceria a níveis inalcançáveis computacionalmente. Nesse sentido, segue-se a estratégia de utilizar sistemas pequenos, com

um reduzido número de partículas, da ordem de 10^2 a 10^3 (em sistemas biológicos esse número atinge facilmente 10^5 partículas), de forma a tornar factíveis tais cálculos.⁽¹⁰⁰⁻¹⁰²⁾

Também é importante lembrar que a “Lei da Conservação da Energia” é respeitada pelo sistema simulado, o que o torna mais fisicamente próximo da realidade. Desse modo, o somatório das energias potencial e cinética do sistema e do modelo passa a ser uma constante. A energia cinética de uma partícula (E_i^{kin}) é dada pela expressão da mecânica clássica. Já a energia potencial (U) será utilizada na forma dada pelo campo de força empregado^(81,82) (para maiores informações no campo de força utilizado, veja o Capítulo 2.2.4). Deve ser lembrado, porém, que no caso de *ensembles* diferentes do microcanônico (“NVE”, referindo-se às constantes: número de partículas, volume e energia do sistema), o Lagrangiano estendido implica na presença das contribuições energéticas do termostato e do barostato.

A integração das equações diferenciais de movimento apresenta os mais diversos algoritmos, uma vez que devem ser efetuadas numericamente (em função da limitação intrínseca derivada do fato de ser um problema de N -corpos). Um dos mais eficientes, tanto na reprodutibilidade dos resultados quanto em tempo computacional gasto, é uma variante do Algoritmo de Verlet, o *Leap-Frog* Verlet⁽¹⁰⁰⁻¹⁰²⁾. Deste ponto em diante, será mostrado sucintamente o funcionamento desse algoritmo específico, utilizado neste trabalho. Outros algoritmos de integração das equações de movimento (inclusive o Verlet original) não serão apresentados neste trabalho, mas podem ser encontrados nas referências 100 e 101.

Para deduzir o algoritmo *Leap-Frog* Verlet parte-se inicialmente da definição da velocidade da partícula nos meio-passos temporais anterior ($t-\delta t/2$) e seguinte ($t+\delta t/2$) ao atual da simulação (t), em função das suas posições atual (t), futura ($t+\delta t$) e passada ($t-\delta t$), conforme apresentado nas expressões (3) e (4) a seguir. A expressão (4) pode ser rearranjada na forma mostrada em (5), resultando na expressão que permite a atualização das posições das partículas ao fim do passo de integração como função exclusivamente das coordenadas atuais e da velocidade da partícula daqui a meio passo temporal de integração.

$$v\left(t - \frac{\delta t}{2}\right) = \frac{r(t) - r(t - \delta t)}{\delta t} \quad (3)$$

$$v\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) = \frac{r(t + \delta t) - r(t)}{\delta t} \quad (4)$$

$$r(t + \delta t) = \left[v\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) \cdot \delta t \right] + r(t) \quad (5)$$

A questão passa agora ao cálculo exatamente da velocidade que a partícula deverá atingir em meio passo temporal de integração. Para efetuar essa dedução, parte-se inicialmente da expressão das expansões de Taylor para a posição da partícula tanto a um passo temporal de integração futuro como a um passo temporal de integração passado, conforme mostrado na expressões 6 e 7:

$$r(t + \Delta t) = r(t) + \frac{\dot{r}}{1!} \Delta t + \frac{\ddot{r}}{2!} \Delta t^2 + \frac{\dddot{r}}{3!} \Delta t^3 \dots \quad (6)$$

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t) \Delta t + \frac{F(t)}{2m} \Delta t^2 + O(\Delta t^3)$$

$$r(t - \Delta t) = r(t) - \frac{\dot{r}}{1!} \Delta t + \frac{\ddot{r}}{2!} \Delta t^2 - \frac{\dddot{r}}{3!} \Delta t^3 \dots \quad (7)$$

$$r(t - \Delta t) = r(t) - v(t) \Delta t + \frac{F(t)}{2m} \Delta t^2 - O(\Delta t^3)$$

As quais, truncadas no termo de derivada segunda, apresentam um erro da ordem do cubo do passo temporal. Somando-se ambas as expressões, reduz-se esse erro para a ordem da quarta potência,

$$r(t + \Delta t) + r(t - \Delta t) = 2r(t) + \frac{F(t)}{m} \Delta t^2 + O(\Delta t^4) \quad (8)$$

o qual pode ser prontamente rearranjado (removemos o termo relativo ao erro por simplicidade) em

$$\frac{r(t + \Delta t) - r(t)}{\Delta t} = \frac{r(t) - r(t - \Delta t)}{\Delta t} + \frac{F(t)}{m} \Delta t \quad (9)$$

permitindo obter, por simples analogia com as expressões 3 e 4 já apresentadas

$$v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = v\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) + \frac{F(t)}{m} \Delta t \quad (10)$$

a qual é a própria expressão para a velocidade no meio passo temporal futuro, em função apenas da velocidade da partícula no meio passo temporal passado (e, portanto, calculado anteriormente) e da força aplicada sobre a mesma no instante atual. Vale lembrar que a força é o gradiente negativo do potencial das partículas ante as suas posições, e sendo o próprio

potencial função apenas dessas mesmas posições, a força é uma variável perfeitamente calculável.

Desse modo, por meio de resolução iterativa das expressões 5 e 10, as próximas coordenadas do sistema podem ser facilmente calculadas tendo posse em cada passo temporal apenas das coordenadas atuais das partículas constituintes do sistema e das velocidades das mesmas no meio passo temporal passado. Esse algoritmo é apresentado de forma esquemática na Figura 5.

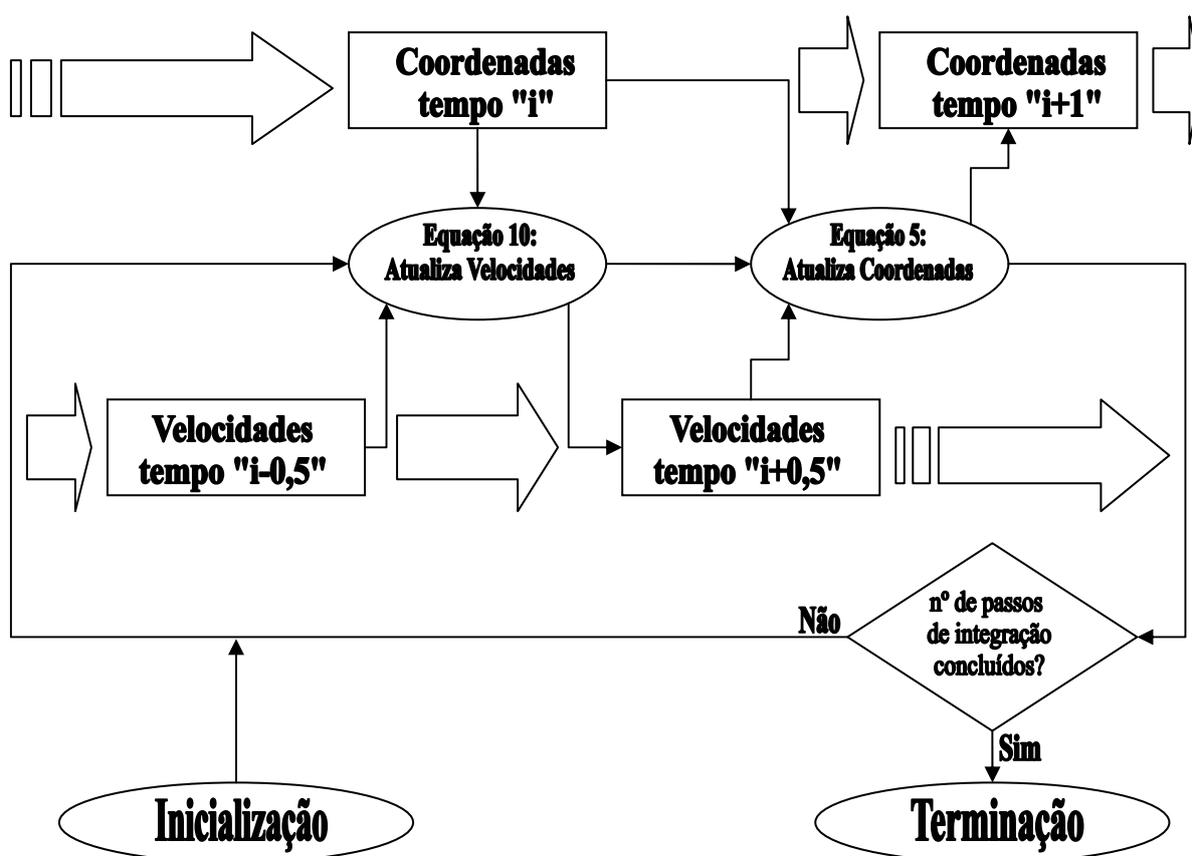


Figura 5: Esquema de funcionamento geral do algoritmo *Leap-Frog* Verlet em simulações de Dinâmica Molecular (MD).

Esse algoritmo costuma ser considerado um dos melhores para sistemas poliatômicos, principalmente em função de sua alta performance (o pequeno número de variáveis e ciclos calculados aceleram os procedimentos computacionais, permitindo inclusive boa vetorização e/ou paralelização das operações)^(85,100-105). Além disso, pode ser demonstrado tanto computacionalmente quanto algebricamente que esse algoritmo gera resultados equivalentes ao Verlet original, ao *Velocity-Verlet* e ao algoritmo de Beeman (outros algoritmos muito

utilizados para a integração das equações de Newton).⁽¹⁰⁰⁻¹⁰²⁾ Por fim, deve ser citada a sua reversibilidade temporal, além da conservação do momento e da energia total do sistema, mesmo com passos temporais de integração relativamente longos.⁽¹⁰²⁾

2.2.3.1. Os Raios de Corte e as Condições de Contorno Periódico

Apesar das simplificações propiciadas pelo uso de uma aproximação clássica para descrever os sistemas simulados em detrimento do detalhismo quântico, ainda assim é relativamente fácil chegar aos limites computacionais de uma simulação. Para evitar isso, faz-se uso combinado de algumas técnicas.

A primeira, e mais importante, é a chamada “Condição de Contorno Periódico” (PBC, de “*Periodic Boundary Condition*”).⁽¹⁰⁰⁻¹⁰²⁾ Devido ao fato de o sistema simulado ser muito menor que um sistema real, a “caixa simulada” facilmente recairia em uma superfície relativamente grande frente ao volume e frente ao número de moléculas no sistema. Esses chamados “efeitos de superfície” distorceriam os resultados da simulação. Para evitar isso, usualmente se emprega essa técnica (PBC), que basicamente elimina por completo as superfícies ao tornar o sistema infinito via replicação da caixa em todas as direções. Esta é apresentada de forma esquemática na Figura 6.

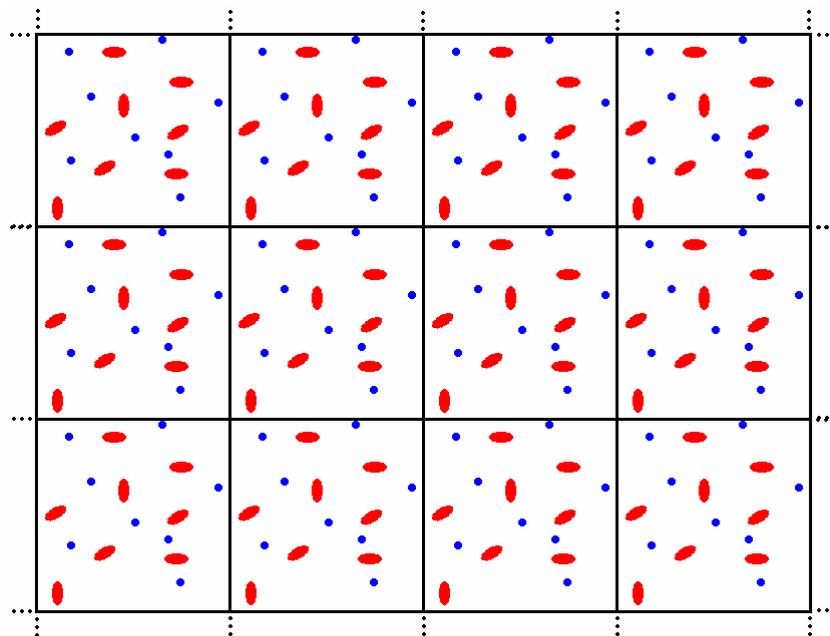


Figura 6: Desenho esquemático representando a replicação da caixa de simulação em duas direções em função da “Condição de Contorno Periódico” (PBC) aplicada.

Em conjunto com essa primeira técnica, é obrigatório o emprego da chamada “*Minimum Image Convention*” (“Convenção de Cópia da Imagem mais Próxima”, tradução livre do autor)⁽¹⁰⁰⁻¹⁰²⁾, importante para etapas em que a distância entre duas partículas numa caixa é calculada (como no cálculo dos potenciais e forças). Nesse caso, considera-se que a interação poderá se dar entre uma partícula i e outra j ou com a imagem replicada de j , sendo escolhido o par de menor distância. Esta é apresentada de forma esquemática na Figura 7.

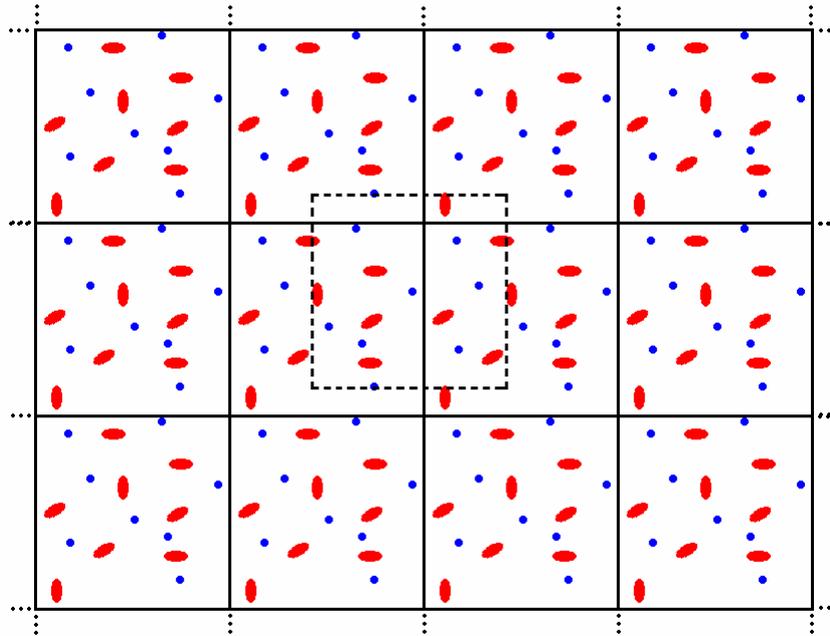


Figura 7: Desenho esquemático representando a aplicação de condição de “Minimum Image Convention” num dado ponto.

Isso tem necessariamente conseqüências sobre o alcance dos potenciais de interação. Neste capítulo, estaremos tratando apenas dos potenciais de curto-alcance, como os relativos às interações de VDW. Analiticamente, estes têm um decaimento que somente se torna nulo a uma distância infinita, porém se torna aproximadamente nulo (especialmente em termos de precisão computacional) muito antes. Uma escolha correta dessa distância, conhecida como “raio de corte” (apresentada de forma esquemática na Figura 8), de modo que não sejam gastos recursos computacionais efetuando cálculos de interações de pares excessivamente distantes e com contribuições insignificantes, permite ganhos consideráveis de desempenho, principalmente para sistemas muito grandes. Além do raio de corte, as interações não são calculadas, podendo ou não ser incluída uma correção de algum tipo para essa truncagem (para maiores descrições matemáticas, refira-se ao Anexo A1). Detalhes especiais dessas

técnicas para interações de longo alcance, como eletrostáticas, serão tratados mais adiante no Capítulo 2.2.6.

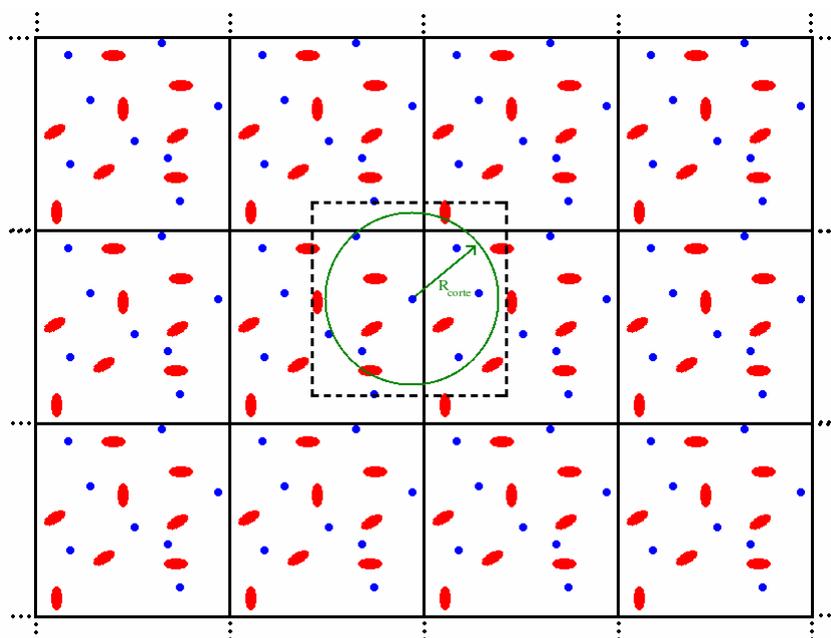


Figura 8: Desenho esquemático representando a aplicação do raio de corte (R_{corte}) a partir de uma dada partícula.

Vale ainda ressaltar que, em caso do emprego de condições de PBC e “Minimum Image Convention”⁽¹⁰⁰⁻¹⁰²⁾, precisa-se evitar raios de corte maiores que a metade da menor diagonal da caixa empregada. Desse modo, considera-se que a interação se dará sempre com a imagem replicada da partícula que se encontra dentro do raio de corte (que será a de menor distância), bem como também se evita considerar mais de uma vez a interação entre o mesmo par de partículas.

2.2.4. O Campo de Força e a Metodologia AMBER

Durante a década de 1980, o interesse científico por sistemas biológicos passou, em grande parte, do nível experimental para o nível teórico, uma vez que se observou que diversos fenômenos bioquímicos não poderiam ser suficientemente bem explicados sem as ferramentas das Química Computacional e Teórica.⁽⁸¹⁾ Entretanto, notou-se rapidamente que as mais avançadas e precisas técnicas da época não poderiam ser utilizadas para tratar tais sistemas. Isso porque a tecnologia computacional ainda não tinha evoluído suficientemente para, por exemplo, efetuar-se cálculos de QM numa proteína. Além disso, a maior parte do

interesse biológico concentrava-se em como uma biomolécula interagia com um substrato determinado ou como elas interagiam entre si, o que aumentava ainda mais a complexidade dos cálculos.

Em função disso, o interesse se voltou para as técnicas clássicas. Dentre elas, destacou-se a MD, devido a sua capacidade de tratar os sistemas estudados dinamicamente, com informações temporais e de diversas moléculas interagindo entre si sem maiores dificuldades. Porém, nessa época ainda não existiam campos de força desenvolvidos que fossem aplicáveis a tais sistemas.

Assim, desenvolveram-se diversos campos de força para sistemas biológicos, dos quais quatro se destacaram: o CHARMM^(81,82) (desenvolvido na Universidade de Harvard, focando inicialmente a simulação de ácidos nucleicos); o AMBER^(81,82) (desenvolvido na Universidade da Califórnia, inicialmente para aminoácidos e ácidos nucleicos e após validado para sistemas menores); o GROMOS⁽⁸⁵⁾ (desenvolvido na Universidade de Grönigen, basicamente para estudo de biomoléculas); e o OPLS⁽⁷⁶⁾ (desenvolvido na Universidade de Yale, inicialmente para líquidos orgânicos de interesse químico e posteriormente aperfeiçoado para biomoléculas). Maiores detalhes sobre as diferenças entre esses campos de força podem ser encontrados no Anexo A2 deste trabalho.

Desses quatro campos de força, o escolhido para este estudo foi o AMBER^(81,82). Isso deve-se a sua extensa documentação, larga validação de sua ampla aplicabilidade⁽⁸²⁾ (inclusive no estudo de solventes e solutos “comuns”) e o seu embasamento em resultados teóricos de QM para obtenção dos parâmetros do campo de força (a metodologia completa é explicada no capítulo 2.5 e na referência 82). Esse último fato ajustava-se aos nossos objetivos de utilizar metodologias que fossem minimamente dependentes dos resultados experimentais. Além disso, a extensa divulgação da metodologia utilizada na geração dos parâmetros originais e para sua extensão foi um importante fator na sua escolha.

O campo de força do AMBER é baseado no potencial dado pela equação (11)^(81,82):

$$U_{total} = U_{ligação} + U_{ângulos} + U_{diedros} + U_{\bar{n}\text{-ligados}} \quad (11)$$

Os dois primeiros termos do potencial dizem respeito aos estiramentos ($U_{ligação}$) e deformações angulares ($U_{ângulos}$) das ligações. Ambos os termos seguem formas quadráticas na forma da Lei de Hooke. Assim, em $U_{ligação}$ encontram-se dois parâmetros: K_r , que é a

constante de força associada, e r_{eq} , que é o comprimento de equilíbrio da ligação. Da mesma forma, em $U_{\text{ângulos}}$ encontram-se dois parâmetros: K_{θ} , que é a constante de força associada, e θ_{eq} , que é o ângulo de equilíbrio das ligações. As variáveis r e θ têm seus valores definidos em função da força aplicada sobre os átomos envolvidos:

$$U_{\text{ligação}} = \sum_{\text{ligações}} K_r (r - r_{eq})^2, \quad (12)$$

$$U_{\text{ângulos}} = \sum_{\text{ângulos}} K_{\theta} (\theta - \theta_{eq})^2. \quad (13)$$

O terceiro termo da equação (11) tem uma forma cossenóide e define o potencial de torção (U_{diedros}) dos ângulos diedros próprios e impróprios da molécula. Esse tem três parâmetros a serem definidos: $\frac{V_n}{2}$, n e γ . O primeiro é a constante de força associada à torção, significando também a energia do ângulo diedro quando esse se encontra nos ângulos específicos onde ela é máxima. Esses ângulos são definidos pelo parâmetro γ e a sua multiplicidade definida pelo parâmetro n , que multiplica a variável ϕ (ângulo diedro da conformação em que a molécula se encontra),

$$U_{\text{diedros}} = \sum_{\text{diedros}} \frac{V_n}{2} [1 + \cos(n\phi - \gamma)]. \quad (14)$$

O quarto e último termo da equação 11 diz respeito às chamadas “Interações Não-Ligadas” ($U_{\text{ñ-ligados}}$), abrangendo tanto as interações de VDW (U_{VDW}) quanto as eletrostáticas (U_{el}), sejam elas intra ou intermoleculares. As interações de VDW são modeladas pelo potencial de Lennard-Jones, enquanto que as interações eletrostáticas pelo potencial de Coulomb entre cargas atômicas pontuais,

$$U_{\text{ñ-ligados}} = U_{\text{VDW}} + U_{\text{el}}, \quad (15)$$

$$U_{\text{VDW}} = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \left[\alpha_{LJ} \left(\frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \right) \right], \quad (16)$$

$$U_{el} = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \left[\alpha_{coul} \left(\frac{q_i q_j}{r_{ij}} \right) \right]. \quad (17)$$

Com relação ao potencial de Lennard-Jones, empregado para modelar as interações de VDW, os termos A_{ij} e B_{ij} estão conectados pelos parâmetros σ (diâmetro efetivo do átomo) e ε (profundidade do potencial de pares), segundo as equações (18) e (19) a seguir^(81,82). Mais ainda, esses termos têm os seus valores cruzados (ou seja, quando tratam das interações entre átomos diferentes) definidos segundo as regras de Lorentz-Berthelott⁽¹⁰⁰⁻¹⁰²⁾, mostradas em (20) e (21),^(81,82,100-102)

$$A_{ij} = 4\varepsilon_{ij}\sigma_{ij}^{12}, \quad (18)$$

$$B_{ij} = 4\varepsilon_{ij}\sigma_{ij}^6, \quad (19)$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt[2]{\varepsilon_{ii} \cdot \varepsilon_{jj}}, \quad (20)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2}. \quad (21)$$

Nas equações (16) e (17), r_{ij} é a variável que define a distância entre os átomos i e j , enquanto q_i e q_j são parâmetros fixos que definem os valores das cargas pontuais dos átomos i e j . Já os termos α_{LJ} e α_{coul} são fatores redutores da intensidade do potencial de VDW e coulômbico intramoleculares, respectivamente. Desse modo, eles assumem valor zero para átomos distanciados 1-2 (uma ligação química) ou 1-3 (duas ligações químicas) na molécula, eliminando essas interações para átomos excessivamente próximos. No caso de átomos distanciados de 1-4 (três ligações químicas), α_{LJ} e α_{coul} assumem valores padrão parametrizados como 0,5 e 0,8333, respectivamente. Enfim, para átomos distanciados 1-5 (quatro ligações químicas) ou mais, esses parâmetros assumem valor unitário, de tal modo que essas interações são contadas inteiramente como efetuado para as interações intermoleculares.⁽⁸¹⁾ O mesmo ocorre para interações entre moléculas diferentes.

É importante ressaltar que a compatibilidade máxima com o campo de força do AMBER^(81,82) em si é adquirida utilizando-se cargas atômicas pontuais para o potencial coulômbico obtidas de cálculos de QM, segundo a metodologia RESP utilizada e citada na literatura para uso com o campo de força do AMBER (para maiores detalhes, refira-se ao Capítulo 2.2.5 ou à referência 82).

Esse campo de força tinha a maior parte dos parâmetros utilizados previamente desenvolvidos e divulgados (maiores informações, ver Capítulos 4.2.1, 4.2.2, 5.2.2 e 5.2.3) e, os inexistentes, foram desenvolvidos pela metodologia empregada (para maiores detalhes, consultar as referências 81 e 82, bem como o Capítulo 2.5). Eles foram utilizados de forma a modelar a flexibilidade dos íons constituintes dos ILs estudados no meio e obter os resultados de alta precisão que são apresentados ao longo do Capítulo 5.

Um campo de força, para ser empregado em cálculos de MM ou MD, deve ser consistente com relação aos próprios parâmetros. Com isto, uma metodologia rígida para o desenvolvimento de seus parâmetros deve ser empregada. O AMBER é, possivelmente, o campo de força com o maior sucesso no meio científico neste aspecto. Além de ter uma metodologia extremamente simples e extensamente publicada, encontra poucas exceções nos seus próprios testes de validação que exijam uma reparametrização ou redefinição dos seus parâmetros.

O desenvolvimento de parâmetros sugerido para o campo de força do AMBER utiliza-se da otimização independente de cada termo de potencial (leia-se, uma otimização independente dos termos de estiramento, deformação angular, torção dos ângulos diedros, interações de VDW e interações eletrostáticas) numa seqüência específica (encontrada para consulta na referência 82 ou no Anexo A3 da presente tese), de acordo com a sensibilidade do resultado final. Neste trabalho, procurou-se seguir ao máximo essa metodologia. A única exceção foram os parâmetros para as interações de VDW de alguns dos átomos dos ânions.

2.2.4.1. Potencial de Estiramento de Ligação

Os primeiros parâmetros que devem ser escolhidos ou desenvolvidos são os relacionados aos estiramentos de ligação, uma vez que estes (juntamente com os parâmetros da deformação angular) se apresentam menos sensíveis que todos os outros nas propriedades e configuração finais calculadas para a molécula. O potencial de estiramento segue uma forma quadrática, na forma da Lei de Hooke. Dessa forma, dois parâmetros são necessários para a definição do potencial: o comprimento de equilíbrio (r_{eq}) e a constante de força de estiramento (K_r).

No caso do valor de r_{eq} , devemos utilizar o parâmetro para uma ligação similar já definido no AMBER ou, caso inexistente, no campo de força MM2⁽¹⁰⁶⁾. No caso da inexistência de uma ligação equivalente nesses campos de força publicados, o parâmetro deve

ser obtido diretamente da otimização energética por cálculos de QM *ab Initio* do composto mais simples que contenha essa ligação, utilizando no cálculo um nível de teoria 6-31G(d).

Já o valor de K_r segue linhas semelhantes. Inicialmente, deve-se tentar obter tal parâmetro por analogia com os diversos parâmetros de estiramento de ligação definidos no campo de força do AMBER. Na inexistência desses, é aconselhado o desenvolvimento de parâmetros, fazendo-se o ajuste da constante de modo que os resultados da análise dos modos normais (NMA, do inglês “Normal Mode Analysis”) de vibração da molécula coincidam com os experimentais (conforme efetuado no AMBER84⁽⁸¹⁾). Caso tal método não obtenha resultados satisfatórios, é aconselhado que, a partir da estrutura minimizada por QM (HF//6-31G(d)) da molécula mais simples que contenha tal ligação, seja feito um cálculo de NMA, cujas frequências devem ser escalonadas de um fator de 0,8953 (fator de escalonamento desenvolvido por Scott e Radom, conforme a Ref. 107). Esses valores devem, então, ser empregados para o ajuste do melhor valor de K_r para essa ligação, de tal modo que melhor reproduza, após os cálculos de NMA, os valores das frequências obtidas por NMA escalonada nos cálculos de QM *ab Initio*.

2.2.4.2. Potencial de Deformação Angular

O potencial de deformação angular segue uma lei quadrática, semelhante ao potencial para o estiramento de ligação. Como tal, não é considerado o mais crítico dos parâmetros para a obtenção de bons resultados em cálculos de MM e MD (no sentido que ele é menos sensível a pequenos desvios nos valores parametrizados). Dessa forma, segue uma linha muito parecida na parametrização dos valores do ângulo de equilíbrio (θ_0) e da constante de deformação angular (K_θ).

O valor de θ_0 para um determinado ângulo deve ser inicialmente selecionado a partir dos valores para ângulos similares presentes no campo de força do AMBER. Se esse inexistir, deve ser selecionado de acordo com a hibridização do átomo central: caso esse apresente hibridização sp^2 , utiliza-se um ângulo médio de 120° ; caso seja sp^3 , deve ser empregado $109,5^\circ$. No caso de tais valores ainda não se mostrarem satisfatórios (não reproduzindo, por exemplo, a estrutura minimizada por MM esperada, ou sendo algum caso especial dessas hibridizações), deve-se minimizar por QM (utilizando HF//6-31G(d)) o composto mais simples que apresente tal ângulo.

Já o valor ótimo de K_θ deve ser desenvolvido de forma mais simples. Numa primeira tentativa, procura-se selecionar um valor de constante de força para um ângulo análogo que já esteja presente e parametrizado no AMBER. No caso da inexistência desse, faz-se a seleção da constante de força de acordo com a hibridização do átomo central do ângulo: se esse for hibridizado sp^2 , emprega-se um K_θ de $292,88 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{rad}^{-2}$; caso seja sp^3 , utiliza-se um valor de $209,20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{rad}^{-2}$. A partir desses valores iniciais, caso os resultados do NMA sejam satisfatórios mantém-se os valores, caso a divergência mostre-se excessiva são ajustados (por tentativa e erro) até que sejam satisfatórios.

2.2.4.3. Potencial Torcional de Diedros Próprios e Impróprios

O potencial torcional de um dado ângulo diedro da molécula estudada segue uma forma diferente de todos os outros: uma forma cossenóide, como pode ser visto no Capítulo 2.4. Nele, apresentam-se 3 parâmetros a serem otimizados: a constante de força do potencial de torção ($V_n/2$), o número de fase (n) e ângulo diedro de máximo (γ). Essa aparente dificuldade extra (de um parâmetro a mais) é reduzida devido ao fato de que, na maioria dos casos, os átomos da ligação central do ângulo diedro são os principais na definição dos parâmetros deste termo de potencial intramolecular. Dessa forma, o potencial de torção, por exemplo, entre $X-CT-CT-Y$ (um átomo X ligado a um carbono tetraédrico, que está ligado a outro carbono tetraédrico, e por sua vez, está ligado a um átomo Y), para quaisquer que sejam X e Y terá, geralmente, os mesmos parâmetros. Tal fato não deve, porém, ser considerado uma regra absoluta.

O parâmetro $V_n/2$ atua no potencial de forma similar ao observado para outras constantes de força nas outras expressões de potenciais intramoleculares. Já o chamado “número de fase” pode ser representado como o número de máximos de potencial que serão encontrados por cada átomo numa extremidade do diedro, no caso de um giro completo ao redor da ligação. Desse modo, por exemplo, cada átomo ligado a um carbono tetraédrico que estiver ligado a um carbono sp^2 , sofrerá ação de 2 máximos de potencial (decorrentes de cada átomo ligado ao carbono sp^2). Caso esse carbono também seja hibridizado na forma sp^3 , esses sofrerão a ação de 3 máximos de potencial (devido a cada átomo ligado ao carbono sp^3). Por fim, o γ representa o ângulo onde a torção torna-se de mais alta energia. De forma simplificada, é possível dizer que para átomos cuja torção se dê ao redor de uma ligação simples, a forma eclipsada dos átomos que estão separados a 1-4 é a de mais alta energia

(quando esses estão a 0° de ângulo entre si). Por outro lado, caso a ligação central seja dupla (como no caso da ligação entre dois átomos hibridizados sp^2), por exemplo, esse valor é realmente de 180° , no sentido de desestimular uma rotação desse diedro.

Esses parâmetros, a similaridade dos outros, devem inicialmente ser selecionados por similaridade dentre os parâmetros desenvolvidos e publicados no campo de força do AMBER. Caso da inexistência ou inapropriedade dos parâmetros padrões, o desenvolvimento de novos deve seguir os resultados energéticos da conformação otimizada por QM *ab Initio* MP2/6-31G(d)//HF/6-31G(d) da estrutura mais simples possível contendo tal ângulo diedro. Nesse ponto, então, devem-se ajustar os parâmetros de torção, em conjunto com os outros potenciais (em especial o potencial eletrostático, com as cargas atômicas pontuais obtidas segundo a metodologia RESP), de forma a obter a conformação de mínimo bem como a sua energia mediante cálculos de mecânica molecular (MM) com a máxima precisão. Caso o resultado não seja satisfatório, devem-se adicionar novas torções, mais específicas, à torção principal. Neste trabalho, evitou-se ao máximo ajustes nesses parâmetros, e esses serão apresentados em detalhes no momento oportuno.

2.2.4.4. Potenciais não-Ligados: Interações de VDW e Eletrostáticas

As chamadas interações não-ligadas (interações de VDW e eletrostáticas) merecem um cuidado especial no desenvolvimento de seus parâmetros, de forma a serem compatíveis com o campo de força do AMBER, uma vez que elas interferem no potencial intramolecular da molécula. Assim, essas interações exercerão uma influência definitiva sobre a conformação da molécula, concorrendo e podendo até mesmo inverter o que seria tratado como configuração preferencial pelo campo de força como um todo, em especial pelo potencial torcional (cujo potencial e desenvolvimento de parâmetros foi apresentado no Capítulo 2.2.4.3).

O potencial no qual as interações de VDW são tratadas no AMBER é o de Lennard-Jones (LJ). Desse modo, apenas o distanciamento r_{ij} dos átomos envolvidos é importante, sendo empregado num termo de potencial repulsivo (A_{ij} , para interações de curta-distância) e em outro atrativo (B_{ij} , para interações de média distância). Inicialmente, deve-se procurar um termo para um átomo análogo disponível dentro do AMBER. Deve ser ressaltado que se considera que esses parâmetros são geralmente transferíveis entre átomos do mesmo elemento ou que pelo menos apresentem a mesma hibridização, independentemente do ambiente

químico ao redor do átomo. No caso de não existirem parâmetros similares dentro do AMBER, esses devem ser desenvolvidos por meio de simulações de MC ou MD, na molécula mais simples possível que contenha esses tipos de átomos, de forma a reproduzir os valores experimentais da sua entalpia de vaporização e densidade. Neste trabalho, optou-se que, no caso da inexistência de parâmetros para as interações de VDW de átomos específicos, esses fossem obtidos diretamente de outro campo de força, desde que reconhecido pela comunidade científica e que fossem tratados segundo um potencial LJ.

Já as interações eletrostáticas são tratadas simplesmente dentro de um potencial coulômbico, atuando entre cargas pontuais simples. Essas cargas são obtidas mediante cálculos de QM, segundo a metodologia RESP de dois estágios. Caso as cargas atômicas pontuais obtidas não sejam consideradas satisfatórias, é então empregada a metodologia RESP de dois estágios multiconformacional, num *ensemble* de configurações em mínimos energéticos locais. O embasamento teórico e a descrição da metodologia RESP serão tratados em mais detalhe nos Capítulos 2.2.5, 4.2.4 e 4.3.3. Neste trabalho não foram efetuados cálculos de cargas pela metodologia RESP multiconformacional.

2.2.5. Descrição do Potencial Eletrostático das Moléculas - Cargas Atômicas RESP^(83,84)

As interações eletrostáticas são de suma importância para cálculos de dinâmica molecular em líquidos cujas moléculas apresentam momento de dipolo ou em sistemas iônicos, uma vez que elas contribuem, na maioria dos sistemas, significativamente à conformação geral das moléculas e organização do líquido estudado como um todo. Isso deve-se basicamente à natureza de longa distância das interações eletrostáticas. Num sistema como os ILs estudados aqui, essa importância cresce ainda mais em magnitude, devido a natureza fortemente carregada da “mistura” de cátions e ânions. Em tais sistemas, a magnitude das interações eletrostáticas aumenta enormemente, de tal modo que o cálculo preciso das cargas pontuais envolvidas torna-se decisivo para a precisão dos resultados e a validade do modelo desenvolvido.

Existem diversas formas de calcular as cargas pontuais existentes sobre cada átomo. Desde métodos de ajuste experimental (como os empregados originalmente pelo OPLS, mediante ajuste desses parâmetros em simulações de MC de forma a reproduzir as entalpias e a densidade experimentais dos líquidos estudados), a métodos empíricos, semi-empíricos e até

mesmo envolvendo cálculos de QM *ab Initio*. O ajuste experimental foi excluído como opção deste trabalho devido justamente a sua necessidade de dados experimentais; por um lado, esse ajuste tornava a precisão dos resultados dependente do experimento, direcionando os resultados para o esperado, o que ia na direção oposta das intenções deste trabalho; por outro lado, dados como a entalpia de vaporização não são disponíveis na literatura para tais sistemas, e um dos interesses deste trabalho é justamente estimá-la.

Os métodos empíricos e semi-empíricos, embora apresentem uma alta velocidade de cálculo, quando compara-se sua precisão com a de métodos de QM *ab Initio*, estes tornam-se extremamente dependentes do sistema estudado. Assim, guiando-se pelo objetivo de uma metodologia mais geral e mais independente possível das observações experimentais, optou-se que tais parâmetros fossem obtidos por essa última via.

Embora os cálculos feitos por QM *ab Initio* tenham um maior custo computacional, para moléculas das dimensões das estudadas aqui esse custo é pequeno, ainda mais considerando os avanços na velocidade de processamento da última década. Assim, a relação custo-benefício mostrava-se bastante favorável a essa metodologia, desde que contornadas algumas deficiências mediante o cuidado necessário em alguns pontos referentes à apropriada escolha da metodologia empregada.

O primeiro cuidado era a boa escolha da base de cálculo. Sabe-se da literatura que as cargas calculadas por QM *ab Initio* apresentam uma forte flutuação entre uma base e outra empregada^(83,84); entretanto, sabe-se que, após o nível de teoria HF//6-31G(d), a representação de todo o potencial eletrostático ao redor da molécula estudada segue uma tendência convergente conforme a melhora da base escolhida^(83,84). Dessa forma, bases inferiores a essa são consideradas muito pobres para serem empregadas e, por outro lado, bases maiores podem representar um custo computacional extra, o que nos leva à escolha da base citada.

Entretanto, existem diversos métodos para o cálculo das cargas pontuais dos átomos mediante esse tipo de cálculo. Esses variam desde análises de população eletrônica dos orbitais, como as chamadas cargas de Mulliken e de Lowdin, até métodos para reprodução do MEP (do inglês “*Molecular Electrostatic Potential*”, “Potencial Eletrostático Molecular”) circundante à molécula (métodos ESP⁽⁷⁹⁾, RESP^(83,84) e CHELPG⁽⁷⁷⁾ por exemplo). A superioridade desses últimos métodos frente aos primeiros é claramente comprovada na literatura^(77,79,83,84,108), uma vez que as cargas de Mulliken e de Lowdin, apesar de menos sensíveis conformacionalmente, são excessivamente sensíveis às diversas bases de cálculo.^(77,79,83,84,108) Além disso, as cargas obtidas por métodos envolvendo o MEP

reproduzem muito bem os diversos momentos multipolares das moléculas. Desse modo, reproduzem muito bem as interações com as moléculas circundantes, o que torna tais métodos muito interessantes do ponto de vista da MD em fase condensada. Outros métodos também bastante empregados implicam no ajuste das cargas frente à diversas componentes multipolares da molécula (o DMA⁽⁷⁵⁾, por exemplo).

Outro ponto interessante é que, utilizando-se destes métodos de ajuste ao MEP sob esse nível de teoria, se observa um aumento na polaridade calculada das moléculas de uma magnitude similar ao aumento de dipolo observado em alguns modelos para a água, tais como TIP3P e SPC (comparando-se o valor calculado frente ao seu valor na fase gás).^(83,84) Assim, simulações de moléculas solvatadas em água, com cargas pontuais calculadas com essa metodologia, resultam em um bom balanceamento das interações soluto-solvente, solvente-solvente e soluto-soluto calculadas. Dessa forma também aproxima-se uma forma estática da polarizabilidade média esperada das moléculas através de um simples modelo de cargas, sem necessidade de empregar modelos de potenciais de polarização. Essa é basicamente a razão pela qual se emprega neste trabalho a metodologia HF em detrimento, por exemplo, da metodologia DFT, que se sabe resulta em momentos dipolares mais próximos do real (em fase gasosa).⁽¹⁰⁷⁾

Da mesma forma, o emprego de cálculos similares para a “mistura” de cátions e ânions permitiria obter, por analogia, um bom balanceamento para as interações eletrostáticas cátion-ânion, cátion-cátion e ânion-ânion, desde que as cargas sejam calculadas na mesma base. Novamente, o uso do nível de teoria HF//6-31G(d) deve-se ao interesse deste trabalho de abrir o leque de opções para extensões futuras a moléculas já parametrizadas com essa base, ou seja, com esse desvio no momento de dipolo. Além disso, já se tem a geometria otimizada dos íons calculados devido aos cálculos precedentes já discutidos, efetuados nesta mesma base.

Todavia, as cargas obtidas pelo método ESP clássico apresentam um pequeno defeito, segundo o qual, se o cálculo das interações intermoleculares é muito bom, o mesmo não pode ser dito nem das interações intramoleculares nem dos resultados das análises conformacionais. Tal fato pode ser observado efetuando-se cálculos das cargas ESP para moléculas em diversas conformações. Isso deve-se ao fato de que as cargas calculadas são coeficientes ajustados de forma a gerar o melhor resultado do potencial \hat{V}_i (função da carga q_j e da distância entre os sítios carregados r_{ij} , mostrado na equação (22)) frente ao MEP circundante V_i^{QM} calculado (ou seja, menores valores para o χ_{ESP}^2 calculados pela equação

(23)). Dessa forma, alguns coeficientes q_j são estatisticamente melhor determinados que outros.

$$\hat{V}_i = \sum_j \frac{q_j}{r_{ij}} \quad (22)$$

$$\chi^2_{ESP} = \sum_i (V_i^{QM} - \hat{V}_i)^2 \quad (23)$$

Vários métodos foram gerados para desviar de tais efeitos. O primeiro método foi desenvolvido por C. A. Reynolds *et al*⁽¹⁰⁹⁾. Ele introduziu a idéia do cálculo das cargas ESP em diversas conformações que a molécula poderia assumir; feito isso, as diversas conformações tinham as suas cargas corrigidas pela contribuição de cada conformação, segundo o “peso estatístico” (π_i) que ela teria pela sua energia relativa (E_i), segundo as relações de Boltzmann na Mecânica Estatística,

$$\pi_i = \frac{e^{\frac{-E_i}{k_B T}}}{\sum_{i=1}^N e^{\frac{-E_i}{k_B T}}} = \frac{e^{\frac{-(E_0 + \Delta E_i)}{k_B T}}}{\sum_{i=1}^N e^{\frac{-(E_0 + \Delta E_i)}{k_B T}}} = \frac{e^{\frac{-E_0}{k_B T}} e^{\frac{-\Delta E_i}{k_B T}}}{e^{\frac{-E_0}{k_B T}} \sum_{i=1}^N e^{\frac{-\Delta E_i}{k_B T}}} = \frac{e^{\frac{-\Delta E_i}{k_B T}}}{\sum_{i=1}^N e^{\frac{-\Delta E_i}{k_B T}}}. \quad (24)$$

Por esse método, facilmente resolve-se o problema decorrente da grande flutuação das cargas atômicas com a conformação estudada, uma vez que, caso a estatística de um átomo num confôrmero fosse muito pequena, noutro ela estaria melhor, corrigindo assim os seus desvios; então, fica claro que o aumento dos dados do MEP circundante da molécula claramente reduz o problema estatístico. Por outro lado, considerando-se que se tornará necessário o cálculo das diversas conformações, o qual aumenta com o número de ligações com livre rotação da molécula, o custo computacional tornar-se-á muito alto. Além disso, determinadas conformações, devido a sua alta energia ou por não apresentarem mínimos locais de energia suficientemente profundos frente ao mínimo absoluto da molécula ou com barreiras de potencial relativamente baixas são extremamente difíceis de calcular, acarretando um aumento significativo no custo computacional.

Nesse sentido, diversas propostas foram feitas, de tal modo a reduzir o número de cálculos que seriam necessários para moléculas de grande complexidade. Dentre os métodos

desenvolvidos nessa época, merece destaque o RESP (“*Restrained ESP fit*”, tradução livre para “ajuste de ESP Restrito”), desenvolvido por C. I. Bayly *et al* segundo referências 83 e 84, proposto para ser utilizado no cálculo das cargas atômicas pontuais para modelagem do MEP da molécula em conjunto com os outros parâmetros do AMBER.

Por este método, uma função hiperbólica (χ^2_{rest} equação (26)) é adicionada ao desvio quadrático calculado entre o MEP obtido por QM e o obtido pelas cargas sendo otimizadas (χ^2_{ESP}) (equações (25) e (26)). Dessa forma, pode-se direcionar as cargas restringidas para uma carga atômica ideal (q_{0j}), definida como zero. Essa carga ideal permite restringir as cargas de acordo com a sua magnitude relativa. Além disso, empregando-se os parâmetros padrões da literatura para a função restritiva⁽⁸⁴⁾, é possível reproduzir muito bem os momentos de dipolo e quadrupolo da molécula estudada. Além disto, observa-se que as cargas para as quais não há problemas estatísticos na descrição do MEP circundante são muito pouco alteradas entre as metodologias ESP⁽⁷⁹⁾ e RESP^(83,84), ao passo que os átomos interiores da molécula (de menor estatística, geralmente) apresentam maiores variações, no sentido de assumirem justamente valores “mais quimicamente intuitivos”.

$$\chi^2 = \chi^2_{ESP} + \chi^2_{rest} \quad (25)$$

$$\chi^2_{rest} = a \sum_j \left\{ \left[\left(q_{0j} - q_j \right)^2 + b^2 \right]^{1/2} - b \right\} \quad (26)$$

Deve-se lembrar que a metodologia RESP permite o uso de diversas conformações, porém não exige o uso do máximo possível delas. Assim, simplifica-se o cálculo para que somente configurações com mínimos energéticos locais profundos sejam considerados. Além disso, torna-se possível a otimização em conjunto das cargas de átomos diferentes, de tal modo que sua simetria (necessária nos parâmetros empregados nos cálculos de MD) seja reproduzida.

Enfim, foi empregado neste estudo a metodologia RESP de dois estágios, na qual inicialmente se otimizam os átomos da cadeia principal, deixando os átomos leves para o segundo estágio. No primeiro, emprega-se uma constante para a hipérbole de 0,0005 a.u. (restrição-fraca), enquanto que no segundo esta era de 0,0010 a.u. (restrição-forte)⁽⁸⁴⁾. Os átomos leves somente são guiados a uma equivalência de carga por simetria no segundo estágio empregando uma constante de hipérbole de restrição-forte.

2.2.6. O Cálculo das Interações Eletrostáticas

Conforme citado no Capítulo 2.2.3.1, as simulações de dinâmica tipicamente empregam a truncagem de potenciais dentro de um dado raio de corte, bem como PBC para evitar os chamados “efeitos de superfície”. Usualmente, as interações externas ao raio de corte são aproximadas de alguma forma.

Entretanto, tais aproximações são impossíveis de serem aplicadas em potenciais de alcance longo, ou seja, potenciais que apresentem uma função de decaimento mais lenta do que r^{-3} (para maiores descrições matemáticas, refira-se ao Anexo A1). Portanto, tornam-se significativamente importantes para campos de força que apresentem interações eletrostáticas e entre dipolos (chamadas apropriadamente de “interações de longa distância”). Apesar de a segunda opção ser relativamente rara na maior parte dos campos de força e implementações (embora tal fato tenha começado a mudar nos últimos anos), as interações eletrostáticas estão presentes em qualquer modelo clássico de descrição de moléculas e serão o foco da discussão deste Capítulo. Assim sendo, a contribuição eletrostática não só não pode ser truncada como deve incluir as contribuições de todas as réplicas do sistema, sendo dada conforme o apresentado na equação (27), onde “ n_x ”, “ n_y ” e “ n_z ” dizem respeito às várias réplicas do sistema em cada direção e “ r_{ij,n_x,n_y,n_z} ” as distâncias ij em cada uma das imagens periódicas,

$$U_{el} = \frac{1}{2} \sum_{n_z=-\infty}^{+\infty} \sum_{n_y=-\infty}^{+\infty} \sum_{n_x=-\infty}^{+\infty} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i,0,0}^N \frac{q_i q_j}{\left| r_{ij,n_x,n_y,n_z} \right|}. \quad (27)$$

Apesar de a truncagem não poder ser efetivada, conforme afirmado no Capítulo 2.2.3.1, esta relação ainda é convergente, porém de forma condicional e, portanto, impraticável para objetivos de simulação (uma vez que implicaria em caixas excessivamente grandes e num número impraticável de partículas a serem simuladas). Desse modo, técnicas precisaram ser desenvolvidas e propostas para que tais potenciais pudessem ser efetivamente tratados.

Dentre as diversas técnicas desenvolvidas para eliminar ou evitar tais problemas, destacam-se o Somatório de Ewald^(100-102,110) e o SPME (do inglês “*Smooth Particle-Mesh Ewald*”, sem tradução apropriada)^(100-102,111,112). Neste trabalho, por restrições do software empregado (ver Capítulo 4.1), apenas o Somatório de Ewald⁽¹⁰⁰⁻¹⁰²⁾ foi empregado, mas o

SPME^(100-102,111,112) será apresentado com algum detalhe devido à sua relevância atual e crescente no campo. Estas são descritas, respectivamente, nos Capítulos 2.2.6.1 e 2.2.6.2. Outras técnicas, como o Campo de Reação (RF, de “*Reaction Field*”)⁽¹⁰⁰⁻¹⁰²⁾ e o “*Particle-Particle/Particle-Mesh*” (PPPM ou P³M, sem tradução apropriada)^(100-102,113) não são apresentadas neste trabalho devido ao fato de não terem sido empregadas, mas a sua importância e presença nos softwares empregados implicaram na sua citação e breve descrição no Capítulo 2.2.6.3.

2.2.6.1. Somatório de Ewald^(100-102,110)

Uma das primeiras técnicas desenvolvidas para permitir o cálculo de potenciais eletrostáticos foi o chamado Somatório de Ewald, desenvolvido originalmente para cálculo da energia de redes cristalinas. A sua aplicabilidade em dinâmica em geral surge explicitamente da aplicação da PBC na maior parte das simulações, de tal modo que cada “caixa de simulação” se torna “equivalente” de uma célula cristalina.

A técnica consiste de um uso muito bem concebido de funções Gaussianas complementares e do uso de Transformadas de Fourier (FT, do inglês “*Fourier Transform*”) para que a soma de convergência condicional apresentada na equação (27) seja substituída por um termo constante adicionado a duas somas de convergência rápida.

Inicialmente, porém, faz-se necessário estabelecer alguma nomenclatura padrão. O potencial eletrostático U_{el} , ou qualquer termo componente deste, é função do potencial de densidade de carga ϕ ou dos termos respectivos. Este, por sua vez, é função da densidade de carga do sistema, definido pela função ρ ou diversas distribuições distintas que sejam estabelecidas.

Isso dito, primeiramente define-se que as cargas pontuais que descrevem a densidade de carga do sistema podem ser, naturalmente, consideradas como funções- δ (vide equação (28)). A essas funções são somadas funções gaussianas, com origem nas mesmas coordenadas da função- δ original, de tal forma que a sua integral seja igual à carga descrita naquele ponto, mas com sinal invertido. Por fim, de forma a restabelecer o sistema original, adicionamos ainda nas mesmas coordenadas novas gaussianas, idêntica às que foram criadas, mas com sinal oposto novamente. Desse modo chegamos a equação (29) como

$$U_{el} = \frac{1}{2} \sum_{n_z=-\infty}^{+\infty} \sum_{n_y=-\infty}^{+\infty} \sum_{n_x=-\infty}^{+\infty} \sum_{i=1}^N q_i \phi(\rho(r_j)) \quad (28)$$

$$\rho(r_j) = \sum_{j \neq i_{0,0,0}}^N q_j \delta(r_j - r_i)$$

$$\rho(r_j) = \sum_{j \neq i_{0,0,0}}^N \left[q_j \delta(r_j - r) - q_j \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\alpha r^2} \right] + \sum_{j \neq i_{0,0,0}}^N \left[q_j \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\alpha r^2} \right]. \quad (29)$$

Onde a escolha da posição dos colchetes na equação foi tal que os próximos passos se tornem claros. No primeiro termo, temos a função de densidade de cargas proveniente de cada carga pontual alargada por uma função (aqui mostrada como uma distribuição gaussiana por ser a escolha tradicional) tal que essa decaia rapidamente em curtas distâncias, ao mesmo tempo que à longas distâncias convirja rapidamente para zero. O segundo termo, em compensação, corrige esse alargamento de uma forma que ainda converge rapidamente, permitindo assim obter a densidade de cargas relativa às cargas pontuais originais.

$$\rho(r_j) = \sum_{j \neq i_{0,0,0}}^N \left[q_j \left(\delta(r_j - r) - \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\alpha r^2} \right) \right] + \sum_j^N \left[q_j \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\alpha r^2} \right] - \lim_{r \rightarrow 0} \left(q_j \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\alpha r^2} \right) \quad (30)$$

Por conveniência matemática, porém, essa deve ser escrita na forma da equação (30). As razões pelas quais tal forma se mostra conveniente serão mostradas no momento oportuno.

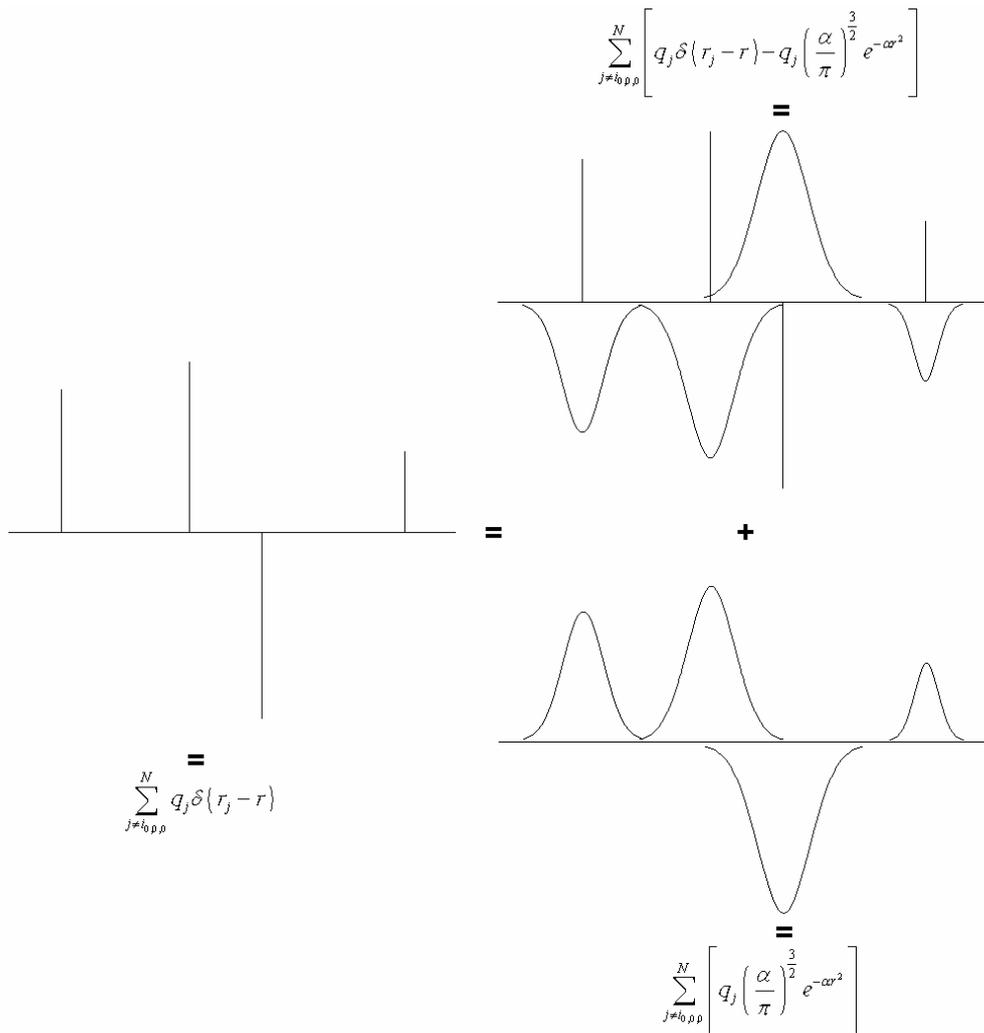


Figura 9: Esquema gráfico do particionamento de contribuições eletrostáticas segundo o Somatório de Ewald.

O preço da inclusão das gaussianas, porém, é cobrado aqui: a inclusão de cargas não pontuais impossibilita o uso de uma mera soma de interações de potenciais de densidade de carga de Coulomb, já que este é válido apenas para cargas pontuais. Desse modo, se torna necessário deduzir matematicamente a forma de cada potencial de densidade de carga, de cada um dos termos acima mostrados. Para isso, escrevemos as três contribuições na forma das contribuições parciais de cada potencial de densidade de carga (mostrada em (31)):

$$\begin{aligned}
U_{el} &= \frac{1}{2} \sum_{n_z=-\infty}^{+\infty} \sum_{n_y=-\infty}^{+\infty} \sum_{n_x=-\infty}^{+\infty} \sum_{i=1}^N q_i \left\{ \phi_{reciproco} \left(\rho_{reciproco} \left(r_j \right) \right) + \phi_{direto} \left(\rho_{direto} \left(r_j \right) \right) - \phi_{auto} \left(\rho_{auto} \left(r_i \right) \right) \right\} \\
\rho_{direto} \left(r_j \right) &= \sum_{j \neq i_{0,0,0}}^N \left[q_j \left(\delta \left(r_j - r \right) - \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\alpha r^2} \right) \right] \\
\rho_{reciproco} \left(r_j \right) &= \sum_{n_x=-\infty}^{+\infty} \sum_{n_y=-\infty}^{+\infty} \sum_{n_z=-\infty}^{+\infty} \sum_{j=1}^N \left[q_j \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\alpha r^2} \right] \\
\rho_{auto} \left(r_i \right) &= \lim_{r \rightarrow 0} \left(q_i \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\alpha r^2} \right)
\end{aligned} \tag{31}$$

Seguido por fim da reestruturação da definição do potencial eletrostático em termos de três contribuições ao potencial eletrostático (mostrada em (32)):

$$\begin{aligned}
U_{el} &= U_{direto} + U_{reciproco} - U_{auto} \\
U_{direto} &= \frac{1}{2} \sum_{n_z=-\infty}^{+\infty} \sum_{n_y=-\infty}^{+\infty} \sum_{n_x=-\infty}^{+\infty} \sum_{i=1}^N q_i \left\{ \phi_{direto} \left(\rho_{direto} \left(r_i \right) \right) \right\} \\
U_{reciproco} &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \left\{ \phi_{reciproco} \left(\rho_{reciproco} \left(r_i \right) \right) \right\} \\
U_{auto} &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \left\{ \phi_{auto} \left(\rho_{auto} \left(r_i \right) \right) \right\}
\end{aligned} \tag{32}$$

Nessa forma, se ganha um primeiro termo com convergência rápida no espaço real (termo de distância curta), um segundo termo com convergência rápida no espaço de FT (termo de longa distância) e um terceiro termo de auto-interação que, como será mostrado a seguir, é na verdade independente da distância r . Esses termos, por sua vez, somente podem ser definidos analiticamente uma vez conhecidos os seus respectivos potenciais de densidade de carga ϕ , os quais só podem ser obtidos pela resolução da Equação Diferencial de Poisson (apresentada em (33)). Vale lembrar que a sua resolução para uma densidade de cargas pontuais (função discreta) resulta na Equação de Coulomb.

$$-\nabla^2 \phi(r) = 4\pi\rho(r) \tag{33}$$

$$\nabla^2 f(r) = \frac{1}{r} \frac{\delta^2 (rf(r))}{\delta r^2}$$

Iniciaremos as deduções pelo termo de auto-interação, por ser relativamente mais simples e por ter resultados importantes para outros termos. Integrando-se a Equação de Poisson uma vez, temos com uma pequena substituição de variáveis, a equação (34).

$$\begin{aligned} \frac{\delta^2 (r\phi_{auto}(r))}{\delta r^2} &= \frac{\delta}{\delta r} \left(\frac{\delta (r\phi_{auto}(r))}{\delta r} \right) = -4\pi r \rho_{auto}(r) \\ \left(\frac{\delta (r\phi_{auto}(r))}{\delta r} \right) &= -4\pi \int r \rho_{auto}(r) \\ \left(\frac{\delta (r\phi_{auto}(r))}{\delta r} \right) &= -4\pi \int q_i \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} r e^{-\alpha r^2} dr \\ \left(\frac{\delta (r\phi_{auto}(r))}{\delta r} \right) &= -\frac{4q_i \pi \alpha^{\frac{3}{2}}}{\pi^{\frac{3}{2}}} \int r e^{-\alpha r^2} dr = -\frac{4q_i \alpha^{\frac{3}{2}}}{\sqrt[2]{\pi}} \int r e^{-\alpha r^2} dr \\ \left(\frac{\delta (r\phi_{auto}(r))}{\delta r} \right) &= -\frac{4q_i \alpha^{\frac{3}{2}}}{\sqrt[2]{\pi}} \int \frac{r e^u du}{-2\alpha r} \\ \left(\frac{\delta (r\phi_{auto}(r))}{\delta r} \right) &= \frac{2q_i \sqrt[2]{\alpha}}{\sqrt[2]{\pi}} \int e^u du = \frac{2q_i \sqrt[2]{\alpha}}{\sqrt[2]{\pi}} e^u = \frac{2q_i \sqrt[2]{\alpha}}{\sqrt[2]{\pi}} e^{-\alpha r^2} \\ \left(\frac{\delta (r\phi_{auto}(r))}{\delta r} \right) &= \frac{2q_i \sqrt[2]{\alpha}}{\sqrt[2]{\pi}} e^{-\alpha r^2} \end{aligned} \tag{34}$$

Empregando-se a definição da função erro (equação (35)), pode-se facilmente efetuar a segunda integração e assim por fim obter a equação do potencial da densidade de carga para a contribuição eletrostática da auto-interação em (36). Calculando-se essa contribuição à distância nula, ou seja, sobre as coordenadas da carga q_i , pode-se então finalmente chegar à contribuição do potencial eletrostático de auto-interação, apresentado na equação (37).

$$\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-u^2} du \quad (35)$$

$$r\phi_{\text{auto}}(r) = \int_0^r \frac{2q_i \sqrt[2]{\alpha}}{\sqrt{\pi}} e^{-ar^2} dr = q_i \sqrt[2]{\alpha} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^r e^{-ar^2} dr$$

$$r\phi_{\text{auto}}(r) = q_i \sqrt[2]{\alpha} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^r \frac{e^{-u^2} du}{\sqrt[2]{\alpha}} = q_i \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^r e^{-u^2} du$$

$$r\phi_{\text{auto}}(r) = q_i \text{erf}(r\sqrt[2]{\alpha})$$

$$\phi_{\text{auto}}(r) = \frac{q_i}{r} \text{erf}(r\sqrt[2]{\alpha}) \quad (36)$$

$$\phi_{\text{auto}}(0) = 2q_i \sqrt[2]{\frac{\alpha}{\pi}}$$

$$U_{\text{auto}} = \sqrt[2]{\frac{\alpha}{\pi}} \sum_{i=1}^N q_i^2 \quad (37)$$

Uma vez resolvido o termo de auto-interações, trataremos agora do termo relacionado às interações curtas, ou o termo aqui chamado de “direto”. Ele é assim chamado para diferenciá-lo do último termo, chamado apropriadamente de “recíproco” de forma à indicar que ele é resolvido no espaço recíproco ou de FT. Novamente, neste caso, precisaremos empregar a Equação de Poisson, apresentada em (33), para obter agora o potencial de densidade de carga direto. Assim sendo, temos:

$$\frac{1}{r} \frac{\delta^2(r\phi_{\text{direto}}(r))}{\delta r^2} = \frac{1}{r} \frac{\delta}{\delta r} \left(\frac{\delta(r\phi_{\text{direto}}(r))}{\delta r} \right) = -4\pi\rho_{\text{direto}}(r),$$

$$\frac{1}{r} \frac{\delta^2(r\phi_{\text{direto}}(r))}{\delta r^2} = -4\pi \sum_{j \neq i_{0,0,0}}^N \left[q_j \left(\delta(r-r_j) - \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-ar^2} \right) \right],$$

$$\frac{1}{r} \frac{\delta^2(r\phi_{\text{direto}}(r))}{\delta r^2} = -4\pi \sum_{j \neq i_{0,0,0}}^N q_j \delta(r-r_j) + 4\pi \sum_{j \neq i_{0,0,0}}^N \left(q_j \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-ar^2} \right),$$

$$\frac{\delta}{\delta r} \frac{\delta(r\phi_{\text{direto}}(r))}{\delta r} = -4\pi \sum_{j \neq i_{0,0,0}}^N q_j r \delta(r-r_j) + 4\pi \sum_{j \neq i_{0,0,0}}^N \left(q_j \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} r e^{-ar^2} \right),$$

$$\frac{\delta(r\phi_{\text{direto}}(r))}{\delta r} = -4\pi \sum_{j \neq i_{0,0,0}}^N q_j \int r \delta(r-r_j) dr + 4\pi \sum_{j \neq i_{0,0,0}}^N \left(q_j \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \int r e^{-\alpha r^2} dr \right). \quad (38)$$

Assim, o segundo termo da equação (38) é similar à primeira integração do termo de auto-interação, apresentado em (34), podendo assim ser rapidamente obtido por analogia. Já o primeiro termo, devido a função- δ associada de modo a obter cargas pontuais e discretas, levará (38) a resultar na Equação de Coulomb (para maiores detalhes, refira-se ao Anexo A4) após a segunda integração, e assim teremos:

$$\frac{\delta(r\phi_{\text{direto}}(r))}{\delta r} = -4\pi \sum_{j \neq i_{0,0,0}}^N q_j \int r \delta(r-r_j) dr - \sum_{j \neq i_{0,0,0}}^N \frac{2q_j \sqrt[2]{\alpha}}{\sqrt[2]{\pi}} e^{-\alpha r^2}.$$

Seguindo a dedução para a segunda integração:

$$r\phi_{\text{direto}}(r) = -4\pi \sum_{j \neq i_{0,0,0}}^N q_j \int \int r \delta(r-r_j) dr dr - \sum_{j \neq i_{0,0,0}}^N \frac{2q_j \sqrt[2]{\alpha}}{\sqrt[2]{\pi}} \int e^{-\alpha r^2} dr,$$

$$r\phi_{\text{direto}}(r) = -4\pi \sum_{j \neq i_{0,0,0}}^N q_j \int \int r \delta(r-r_j) dr dr - \sum_{j \neq i_{0,0,0}}^N q_j \text{erf}(r\sqrt[2]{\alpha}),$$

$$r\phi_{\text{direto}}(r) = \sum_{j \neq i_{0,0,0}}^N q_j - \sum_{j \neq i_{0,0,0}}^N q_j \text{erf}(r\sqrt[2]{\alpha}),$$

$$\phi_{\text{direto}}(r) = \sum_{j \neq i_{0,0,0}}^N \frac{q_j}{r} - \sum_{j \neq i_{0,0,0}}^N \frac{q_j}{r} \text{erf}(r\sqrt[2]{\alpha}) = \sum_{j \neq i_{0,0,0}}^N \frac{q_j}{r} \text{erfc}(r\sqrt[2]{\alpha}),$$

$$U_{\text{direto}} = \frac{1}{2} \sum_{n_z=-\infty}^{+\infty} \sum_{n_y=-\infty}^{+\infty} \sum_{n_x=-\infty}^{+\infty} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i_{0,0,0}}^N \frac{q_i q_j}{r} \text{erfc}(r\sqrt[2]{\alpha}). \quad (39)$$

Obtendo assim em (39) o termo do potencial eletrostático direto. A partir deste ponto, devemos nos concentrar no termo eletrostático que será definido no espaço recíproco. Para isso, vamos inicialmente reescrever a Equação de Poisson (mostrada na equação (33)) na forma que esta assume no espaço de transformada na expressão (40), através da aplicação da FT em (33), onde “ κ ” representa os “vetores de transformada”:

$$\begin{aligned}
f^{FT}(\vec{\kappa}) &= \int_V f(\vec{r}) e^{-i\vec{\kappa}\cdot\vec{r}} d\vec{r}, \\
-\nabla^2 \phi(r) &= -\nabla^2 \left(\frac{1}{V} \sum_{\kappa=1}^M \phi^{FT}(\vec{\kappa}) e^{i\vec{r}\cdot\vec{\kappa}} \right) = \frac{1}{V} \sum_{\kappa=1}^M \kappa^2 \phi^{FT}(\vec{\kappa}) e^{i\vec{r}\cdot\vec{\kappa}}, \\
\rho(r) &= \frac{1}{V} \sum_{\kappa=1}^M \rho^{FT}(\vec{\kappa}) e^{i\vec{r}\cdot\vec{\kappa}}, \\
-\nabla^2 \phi(r) &= \frac{1}{V} \sum_{\kappa=1}^M \kappa^2 \phi^{FT}(\vec{\kappa}) e^{i\vec{r}\cdot\vec{\kappa}} = \frac{4\pi}{V} \sum_{\kappa=1}^M \rho^{FT}(\vec{\kappa}) e^{i\vec{r}\cdot\vec{\kappa}} = 4\pi\rho(r), \\
\kappa^2 \phi^{FT}(\vec{\kappa}) &= 4\pi\rho^{FT}(\vec{\kappa}). \tag{40}
\end{aligned}$$

Agora, aplica-se a FT sobre o potencial de densidade de carga recíproco (apresentada na equação (41)), de forma a também reescrevê-lo na forma a ser adquirida no espaço de transformada, apresentada em (42):

$$\begin{aligned}
\rho_{recíproco}(r_j) &= \sum_{n_z=-\infty}^{+\infty} \sum_{n_y=-\infty}^{+\infty} \sum_{n_x=-\infty}^{+\infty} \sum_j^N q_j \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-ar^2}, \tag{41} \\
\rho_{recíproco}^{FT}(\vec{\kappa}) &= \int_V \rho_{recíproco}(\vec{r}) e^{-i\vec{\kappa}\cdot\vec{r}} d\vec{r}, \\
\rho_{recíproco}^{FT}(\vec{\kappa}) &= \int_V \sum_{n_z=-\infty}^{+\infty} \sum_{n_y=-\infty}^{+\infty} \sum_{n_x=-\infty}^{+\infty} \sum_j^N q_j \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-ar^2} e^{-i\vec{\kappa}\cdot\vec{r}} d\vec{r}, \\
\rho_{recíproco}^{FT}(\vec{\kappa}) &= \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\vec{\kappa}\cdot\vec{r}} \sum_j^N q_j \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-ar^2} d\vec{r}, \\
\rho_{recíproco}^{FT}(\vec{\kappa}) &= \sum_j^N q_j e^{-i\vec{\kappa}\cdot\vec{r}_j} e^{-\kappa^2/4\alpha}. \tag{42}
\end{aligned}$$

Aqui se observa a praticidade obtida ao manter-se o termo de auto-interação na função de densidade de carga recíproca: agindo assim, tratamos de uma função periódica, e perfeitamente tratável no espaço de transformada atingível pela FT. Agora, inserindo a equação (42) na equação obtida em (40), obtemos facilmente a expressão do potencial de densidade de carga recíproco no espaço de transformada em (43):

$$\begin{aligned}\kappa^2 \phi^{FT}(\vec{\kappa}) &= 4\pi \sum_j^N q_j e^{-i\vec{\kappa} \cdot \vec{r}_j} e^{-\kappa^2/4\alpha}, \\ \phi^{FT}(\vec{\kappa}) &= \frac{4\pi}{\kappa^2} \sum_j^N q_j e^{-i\vec{\kappa} \cdot \vec{r}_j} e^{-\kappa^2/4\alpha}.\end{aligned}\quad (43)$$

Rapidamente observa-se que a expressão somente se define para valores de κ diferentes de zero. Não será demonstrado aqui, mas nesse ponto a função assume valor zero, o que é consistente com as situações reais, na qual se pode assumir que à uma distância infinita o sistema é circundado por uma constante dielétrica infinita.

$$\phi^{FT}(\vec{\kappa}) = \frac{4\pi}{\kappa^2} \sum_{\kappa_x=-\infty}^{+\infty} \sum_{\kappa_y=-\infty}^{+\infty} \sum_{\kappa_z^*=-\infty}^{+\infty} \sum_j^N q_j e^{-i\vec{\kappa} \cdot \vec{r}_j} e^{-\kappa^2/4\alpha}, \quad (44)$$

onde κ_z^* implica que $\kappa_z \neq 0$ se $\kappa_x = \kappa_y = 0$.

Agora, finalmente se torna possível o cálculo da contribuição do potencial de densidade de carga recíproco ao potencial eletrostático do sistema. Para tanto, inicialmente é necessário efetuar a Transformada Inversa de Fourier (IFT, do inglês “Inverse FT”) sobre o potencial de densidade de carga recíproco obtido no espaço de transformada em (45). A formulação da IFT é apresentada em (45) a seguir, e empregada na obtenção da função necessária em (46):

$$f(\vec{r}) = \int_V f^{FT}(\vec{\kappa}) e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{r}} d\vec{\kappa} = \frac{1}{V} \sum_{\kappa_z=-\infty}^{+\infty} \sum_{\kappa_y=-\infty}^{+\infty} \sum_{\kappa_x=-\infty}^{+\infty} f^{FT}(\vec{\kappa}) e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{r}}, \quad (45)$$

$$\begin{aligned}\phi_{reciproco}(\vec{r}) &= \frac{1}{V} \sum_{\kappa_z=-\infty}^{+\infty} \sum_{\kappa_y=-\infty}^{+\infty} \sum_{\kappa_x^*=-\infty}^{+\infty} \phi_{reciproco}^{FT}(\vec{\kappa}) e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{r}}, \\ \phi_{reciproco}(\vec{r}) &= \frac{4\pi}{V\kappa^2} \sum_{\kappa_z=-\infty}^{+\infty} \sum_{\kappa_y=-\infty}^{+\infty} \sum_{\kappa_x^*=-\infty}^{+\infty} \sum_j^N q_j e^{-i\vec{\kappa} \cdot \vec{r}_j} e^{-\kappa^2/4\alpha} e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{r}}, \\ \phi_{reciproco}(\vec{r}) &= \sum_{\kappa_z=-\infty}^{+\infty} \sum_{\kappa_y=-\infty}^{+\infty} \sum_{\kappa_x^*=-\infty}^{+\infty} \sum_j^N \frac{4\pi q_j}{V\kappa^2} e^{i\vec{\kappa} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)} e^{-\kappa^2/4\alpha}.\end{aligned}\quad (46)$$

Agora enfim, combinando as expressões (46) e (41), obtemos a contribuição recíproca para o potencial eletrostático do sistema.

$$\begin{aligned}
U_{reciproco} &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \sum_{\kappa_z=-\infty}^{+\infty} \sum_{\kappa_y=-\infty}^{+\infty} \sum_{\kappa_x=-\infty}^{+\infty} \sum_j^N \frac{4\pi q_j}{V \kappa^2} e^{i\bar{\kappa} \cdot (\bar{r}_i - \bar{r}_j)} e^{-\kappa^2/4\alpha} \\
U_{reciproco} &= \frac{2\pi}{V} \sum_{i=1}^N \sum_j^N q_i q_j \sum_{\kappa_z=-\infty}^{+\infty} \sum_{\kappa_y=-\infty}^{+\infty} \sum_{\kappa_x=-\infty}^{+\infty} \frac{e^{i\bar{\kappa} \cdot (\bar{r}_i - \bar{r}_j)} e^{-\kappa^2/4\alpha}}{\kappa^2} \\
U_{reciproco} &= \frac{2\pi}{V} \sum_{i=1}^N \sum_j^N q_i q_j \sum_{\kappa_z=-\infty}^{+\infty} \sum_{\kappa_y=-\infty}^{+\infty} \sum_{\kappa_x=-\infty}^{+\infty} \frac{e^{i\bar{\kappa} \cdot (\bar{r}_i - \bar{r}_j) - \kappa^2/4\alpha}}{\kappa^2} \tag{47}
\end{aligned}$$

Finalmente, temos o potencial eletrostático do sistema escrito em três termos, um constante para cada configuração e outros dois com rápida convergência, um sob espaço de transformada e o outro no espaço real, em (48) abaixo.

$$\begin{aligned}
U_{el} &= U_{direto} + U_{reciproco} - U_{auto} \\
U_{direto} &= \frac{1}{2} \sum_{n_z=-\infty}^{+\infty} \sum_{n_y=-\infty}^{+\infty} \sum_{n_x=-\infty}^{+\infty} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i_{0,0}}^N \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \operatorname{erfc}(r_{ij} \sqrt[3]{\alpha}) \\
U_{reciproco} &= \frac{2\pi}{V} \sum_{i=1}^N \sum_j^N q_i q_j \sum_{\kappa_z=-\infty}^{+\infty} \sum_{\kappa_y=-\infty}^{+\infty} \sum_{\kappa_x=-\infty}^{+\infty} \frac{e^{i\bar{\kappa} \cdot (\bar{r}_i - \bar{r}_j) - \kappa^2/4\alpha}}{\kappa^2} \tag{48} \\
U_{auto} &= \sqrt[3]{\frac{\alpha}{\pi}} \sum_{i=1}^N q_i^2
\end{aligned}$$

Por fim, vale lembrar que outros termos são costumeiramente incluídos, como a chamada “Correção de Dipolo” ou “Termo de Dipolo de Superfície”. Essa não deve ser empregada em meios com íons móveis, e somente é empregada sob PBCs específicos, como no caso do estudo de camadas onde o PBC somente é aplicado nas direções x e y, que configura um sistema com um vetor de dipolo intrínseco. Como essas condições não são empregadas neste trabalho, e muito raramente em outros, não será discutida aqui.

A implementação efetuada no programa MDynaMix⁽¹¹⁴⁾ permite controlar os seus parâmetros por meio de dois parâmetros de entrada, aqui descritos em função de p , por este estar relacionado à precisão do método. Através de p e p^2 são escolhidos de forma indireta os α (fator de proporcionalidade entre o espaço real e o espaço recíproco) e k (vetor de onda) do Somatório de Ewald empregados em função do raio e vetor de onda de corte (respectivamente, R_{corte} e K_{corte}), conforme valores citados no Capítulo 3.1.

$$p^2 = \alpha^2 R_{corte}^2 \quad (49)$$

$$p = K_{corte}^2 / 4\alpha^2 \quad (50)$$

2.2.6.2. O “Smooth Particle Mesh Ewald” (SPME)^(100-102,111,112)

Apesar de um grande avanço, tanto em termos de precisão de cálculo ao evitar os problemas relacionados ao truncamento de funções, como em relação à eficiência do mesmo ao tornar possível o uso de sistemas menores, o Somatório de Ewald^(100-102,110) ainda era, para todos os efeitos, uma metodologia de baixa performance computacional. Basicamente, o termo recíproco do potencial eletrostático ainda tem um custo computacional proporcional à $N^{3/2}$, considerado excessivo. Naturalmente, metodologias novas foram propostas para tentar evitar ou reduzir esse problema. As mais efetivas, porém, derivaram de aprimoramentos efetuados justamente à metodologia do Somatório de Ewald^(100-102,110) que aumentassem a eficiência do cálculo do termo recíproco. Nesse grupo encontra-se principalmente a família de aproximações efetuadas ao Somatório de Ewald^(100-102,110) original conhecidas por “Aproximações *Particle Mesh*”⁽¹¹³⁾. Dentre elas, se destacam o SPME^(100-102,111,112), que será descrito neste capítulo, e o PPPM (ou P³M)^(100-102,113), que será discutido rapidamente no Capítulo 2.2.6.3.

Todas as metodologias do tipo “*Particle-Mesh*”⁽¹¹³⁾ apresentam, da mesma maneira que o Somatório de Ewald^(100-102,110), uma proposta de divisão do potencial eletrostático de decaimento lento de duas contribuições de decaimento rápido. Como mostrado no Capítulo anterior, a escolha tradicionalmente recai sobre gaussianas apropriadamente adicionadas à densidade de cargas, apesar de que outras funções podem ser facilmente empregadas. Assim, desenvolvendo-se as expressões, chega-se à termos que descrevem o potencial eletrostático escritos em termos de funções erro e exponenciais (ver equação (48), Capítulo 2.2.6.1).

O que torna os métodos da classe dos “*Particle Mesh*”⁽¹¹³⁾ significativamente mais rápidos que o Somatório de Ewald^(100-102,110) padrão está numa aproximação efetuada, basicamente na forma de uma “truncagem” (ou, em termos geralmente empregados nesse caso, “interpolação”) do termo eletrostático de longas distâncias, no qual a função de densidade de carga $\rho(r)$ é modificada. De forma mais precisa, as cargas pontuais que definem $\rho(r)$ são removidas de suas posições originais e “projetadas” em diversas componentes numa “malha” (“*mesh*”) fixa e conhecida. Cada um dos métodos de “*Particle Mesh*”⁽¹¹³⁾ se

caracteriza basicamente por utilizar uma forma diferente de projeção dessas cargas, e é justamente essa forma de projeção que o caracteriza. Assim sendo, a função de densidade de carga passada ao termo recíproco do potencial eletrostático não se trata da $\rho(r)$ original, mas de uma $\rho^{Mesh}(R)$ modificada conforme a equação (51),

$$\rho^{Mesh}(R) = \frac{1}{h} \int_0^L W(R-r) \rho(r) dr, \quad (51)$$

onde a variável r tem o sentido tradicional de coordenadas na caixa de simulação. Já a variável R não é mais contínua, mas discreta e ordenada, se referindo exclusiva e explicitamente às diversas posições na “malha” gerada. Por fim, L se refere às dimensões da caixa em cada uma das três dimensões (de forma a concordar com a variável integrante r) e h o espaçamento entre os pontos da “malha”. Neste ponto, pode-se agora verificar que a diferença entre os diversos métodos da classe dos “*Particle-Mesh*” está na escolha da função W , responsável pela interpolação da densidade de carga original $\rho(r)$ na forma da densidade de carga discreta e ordenada $\rho^{Mesh}(R)$.

Essa interpolação, como já foi dito, é a responsável pela performance superior dos métodos de “*Particle Mesh*”⁽¹¹³⁾ ante ao Somatório de Ewald^(100-102,110), sendo que estes apresentam uma velocidade de cálculo da ordem de $N \log_{10}(N)$ frente à $N^{3/2}$ na melhor das hipóteses para o Ewald clássico.^(100,101,111-113) A razão por esse salto está na possibilidade de que ao se utilizar uma “malha” de coordenadas espaciais conhecida com as cargas distribuídas nessa “malha”, torna-se possível o emprego de algoritmos de “Transformada Rápida de Fourier em 3 Dimensões” (3D-FFT, do inglês “*3-Dimension Fast Fourier Transform*”)⁽¹¹⁵⁾, ela própria com uma velocidade de cálculo proporcional a $N \log_{10}(N)$. Assim, dada uma definição apropriada da função de interpolação pelos métodos estabelecidos, se torna possível acelerar uma dada simulação ou aumentar a sua precisão, mediante a escolha cuidadosa dos parâmetros da metodologia empregada.

A escolha da função W , porém, deve ser efetuada de modo que algumas propriedades sejam satisfeitas. Basicamente, essas propriedades são:

1. Soma das cargas parciais de uma partícula que foram interpoladas aos pontos da “malha” devem continuar totalizando a carga original da partícula, ao mesmo tempo que a soma das cargas interpoladas deve reproduzir a carga total do sistema;

2. De curto alcance, para que as cargas tenham componentes parciais interpoladas num número menor de pontos da “malha”, implicando em menor tempo computacional gasto na etapa de interpolação em si;
3. Os erros nas forças derivadas das cargas interpoladas devem decair com o afastamento das partículas;
4. Alto grau de suavidade, de modo que as cargas interpoladas variem suavemente com a posição das cargas originais;
5. Rápido decaimento no espaço de transformada, de tal modo a evitar os problemas resultantes da limitação do número de vetores κ nesse espaço;
6. Fácil implementação computacional.

Apesar de todas as vantagens, a metodologia SPME^(100-102,111,112) não foi empregada neste trabalho por não estar disponível no programa MDynaMix⁽¹¹⁴⁾. Outros programas, como por exemplo o Gromacs^(103,116,117), tem essa metodologia implementada e com alta eficiência computacional. Tal programa não foi empregado neste trabalho, em função de sua disponibilidade e *status* de desenvolvimento no período do início deste trabalho. Vale ainda ressaltar que apesar de a documentação do Gromacs^(103,116,117) afirmar que este emprega a metodologia PME^(100-102,111), um estudo mais aprofundado da técnica implementada indica claramente o uso de SPME^(100-102,111,112). A descrição breve desta metodologia que é dada neste Capítulo portanto decorre da alta importância da mesma, tornando-a praticamente a metodologia padrão doravante na literatura para o tratamento de interações eletrostáticas.

A metodologia do SPME^(100-102,111,112) se caracteriza pelo uso de uma projeção de cargas na “malha” através de uma interpolação segundo uma função do tipo “ *β -spline cardinal*”,

$$W_2(R-r) = \begin{cases} 1 - |R-r-1|; & \text{s.s.s. } 0 \leq R-r < 2 \\ 0; & \text{s.s.s. } R-r < 0 \text{ ou } R-r \geq 2 \end{cases} \quad (52)$$

$$W_n(R-r) = \frac{R-r}{n-1} W_{n-1}(x) + \frac{n-R+r}{n-1} W_{n-1}(R-r-1)$$

para $n > 2$.

Recordando, para fins de comparação, o termo recíproco do potencial eletrostático segundo o Somatório de Ewald^(100-102,110) (expressão 48 originalmente), introduzimos aqui a mesma contribuição conforme a metodologia SPME^(100-102,111,112) em 53.

$$\begin{aligned}
U_{recíproco} &= \frac{2\pi}{V} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j \sum_{\kappa_x=-\infty}^{+\infty} \sum_{\kappa_y=-\infty}^{+\infty} \sum_{\kappa_z=-\infty}^{+\infty} \frac{e^{i\bar{\kappa} \cdot (\bar{r}_i - \bar{r}_j) - \kappa^2/4\alpha}}{\kappa^2} \\
U_{recíproco}^{PME} &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j \left(\frac{1}{V} \sum_{\kappa_x=-\infty}^{+\infty} \sum_{\kappa_y=-\infty}^{+\infty} \sum_{\kappa_z=-\infty}^{+\infty} \frac{4\pi}{\kappa^2} e^{\frac{-\kappa^2}{4\alpha^2}} e^{-i\bar{\kappa} \cdot \bar{r}_j} e^{i\bar{\kappa} \cdot \bar{r}_i} \right) \\
U_{recíproco}^{PME} &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i q_j \left(\frac{1}{V} \sum_{\kappa_x=-\infty}^{+\infty} \sum_{\kappa_y=-\infty}^{+\infty} \sum_{\kappa_z=-\infty}^{+\infty} \tilde{g}(\bar{\kappa}) \tilde{\gamma}(\bar{\kappa}) \tilde{\rho}(\bar{\kappa}) e^{i\bar{\kappa} \cdot \bar{r}_j} \right) \quad (53) \\
U_{recíproco}^{PME} &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \phi_{recíproco}^{PME}(r_j)
\end{aligned}$$

Os procedimentos de cálculo diferem do Somatório de Ewald basicamente por incluir a interpolação das cargas, e “desinterpolação” apropriada das forças.⁽¹¹¹⁻¹¹³⁾ O custo computacional desses procedimentos é facilmente superado pelos ganhos relacionados com o emprego de metodologias de 3D-FFT⁽¹¹⁵⁾ nas etapas de FT direta e inversa já a partir de sistemas de tamanho mediano. Esses procedimentos específicos não serão explicitados neste trabalho, mas são apresentados em maior profundidade nas referências 111, 112 e, principalmente, 113.

2.2.6.3. Outros Métodos^(100-102,113)

Além desses, outros métodos foram desenvolvidos para resolver os problemas relacionados com as interações de longa distância, em especial as eletrostáticas. A maior parte desses métodos continua sendo aparentada com o Somatório de Ewald. Dois métodos ainda merecem menção neste trabalho: o RF^(100,101), presente no MDynaMix⁽¹¹⁴⁾, e o P³M^(101,113), presente no Gromacs^(103,116,117).

O RF^(100,101) é um aperfeiçoamento do Somatório de Ewald^(100-102,110), em muitos casos apresentando performance de cálculo superior. Porém, tal método exige a inclusão no cálculo da constante dielétrica do meio, obtida experimentalmente. Desse modo, ele basicamente recebe uma informação extra relacionada com o meio experimental, podendo assim de certa forma “ajustar” as interações eletrostáticas de modo a reproduzir tal dado. Tal método, portanto, deixou de ser interessante neste trabalho. Primeiro porque, conforme várias vezes já foi citado, deseja-se uma metodologia que seja o mais independente possível das observações experimentais. Além disso, no caso dos ILs, tal parâmetro “ajustaria” justamente as interações mais importantes para tais sistemas. Por fim, no que diz respeito à continuidade deste

trabalho, o cálculo de propriedades dinâmicas, tais quais a condutividade elétrica (diretamente ligada à constante dielétrica do meio conforme mostrado pela relação de proporcionalidade apresentada na expressão 54) dos ILs, sem uso das observações experimentais é um dos objetivos futuros mais importantes:

$$\kappa_{cond} \propto \alpha_{diel} \cdot \quad (54)$$

Já o método do P³M (ou PPPM)^(101,113) é um dos membros do grupo dos Métodos de “*Particle Mesh*”⁽¹¹³⁾, mais antigos e sólidos; portanto, aparentado com o SPME apresentado no Capítulo 2.2.6.2. À semelhança do SPME^(100-102,111,112), apresenta a mesma divisão básica do potencial eletrostático em contribuições, e emprega a mesma seqüência algorítmica de execução, inclusive obtendo aceleração da execução do cálculo do termo recíproco também da ordem de $N \log_{10}(N)$. Da mesma forma, também obtém essa aceleração pela reorganização das cargas pontuais projetadas de forma apropriada numa “malha” de coordenadas definidas, o que permite o uso de técnicas de FFT⁽¹¹⁵⁾. O que diferencia o SPME^(100-102,111,112) do P³M^(101,113) e todas as outras técnicas “*Particle-Mesh*”⁽¹¹³⁾ entre si, conforme já foi dito, é principalmente a forma pela qual essas cargas são ajustadas ou projetadas a essa “malha” fixa.

Este capítulo não se propõe a exaurir as opções de métodos de tratamento das interações eletrostáticas ou de longa distância. Derivados da família dos Métodos “*Particle-Mesh*”⁽¹¹³⁾ ainda incluem, por exemplo, o PME original (de “*Particle-Mesh Ewald*”, sem tradução apropriada)⁽¹¹²⁾, raramente empregado em MD mas muito em MC, devido às dificuldades inerentes dele no tratamento de derivadas. Fora desse grupo, temos ainda os “Métodos de Multipolos Rápidos” (FMM, de “*Fast Multipole Methods*”)⁽¹⁰¹⁾, apropriados para sistemas com número de partículas simuladas de ordem superior à 10⁶.

2.2.7. Cálculo das Propriedades Macroscópicas

Conforme já foi mencionado nos capítulos 2.2.1 e 2.2.2, a possibilidade de obtenção do maior número de propriedades macroscópicas dos sistemas estudados a partir das simulações para comparação com os resultados experimentais guiou as nossas escolhas pelas metodologias, culminando basicamente na MD descrita no capítulo 2.2.3. Neste capítulo, serão focadas essas propriedades calculáveis pela MD, principalmente no que diz respeito à

forma como elas são calculadas a partir da simulação e, quando necessário, quais são os dados experimentais que se pode relacionar com as mesmas, bem como a forma de fazê-lo.

Essa capacidade de cálculo das propriedades macroscópicas a partir dos resultados de uma simulação de MD decorre de uma das principais prerrogativas da MD: a afirmação de que as propriedades macroscópicas dos sistemas são resultado das suas coordenadas e velocidades espaciais relativas. Assim sendo, as propriedades físico-químicas dos líquidos podem ser divididas em 3 grupos: termodinâmicas, estruturais e dinâmicas (ou de transporte), que são discutidas agora respectivamente nos capítulos 2.2.7.1, 2.2.7.2 e 2.2.7.3.

2.2.7.1. Propriedades Termodinâmicas

As propriedades termodinâmicas de uma simulação aqui estudadas são facilmente obtidas pelas próprias grandezas de controle da simulação, uma vez efetuada a sua média ao longo dos seus passos temporais. Os exemplos mais comuns, e empregados neste trabalho, são a densidade e a energia potencial intermolecular. A primeira é facilmente obtida a partir do volume da amostra simulada em cada passo numa simulação efetuada sob regime de *ensemble* isobárico-isotérmico (“NpT”, referindo-se às constantes: número de partículas, pressão e energia do sistema), e é diretamente relacionada a grandeza macroscópica equivalente. A segunda se trata basicamente da própria energia interna do líquido e pode ser facilmente relacionada com a sua entalpia de vaporização no mesmo estado termodinâmico pela equação (55) abaixo.

$$\begin{aligned} \Delta H_{vap} &= -U_{inter} + RT \\ \text{onde: } U_{inter} &= U_{inter}^{el} + U_{inter}^{VDW} \end{aligned} \quad (55)$$

2.2.7.2. Propriedades Estruturais

O segundo grupo de propriedades inclui vários dados estruturais estáticos do líquido como um todo. Devido à relativa complexidade de cálculo, que atrasaria o desenvolvimento normal da simulação de dinâmica, e ao fato de não serem necessários ao seu algoritmo, não costumam ser calculadas “*on the fly*” (termo específico da área de simulação, traduzido livremente pelo autor como “no decorrer da simulação”). Por esse motivo, além da própria natureza estrutural que permite que elas sejam agrupadas num bloco em separado, são aqui mostradas independentemente das chamadas “propriedades termodinâmicas” tratadas no capítulo anterior. Para efeitos práticos, porém, ambas são propriedades de equilíbrio.

As propriedades estruturais podem ser analisadas de várias formas, uma vez definida de forma apropriada a sua função e a sua normalização. Neste trabalho, três funções de distribuição, muito comuns na literatura, são empregadas para elucidar a estrutura dos líquidos estudados: as Funções de Distribuição Radial (RDFs, do inglês “*Radial Distribution Functions*”)^(100,101), as Funções de Distribuição Espacial (SDFs, do inglês “*Spatial Distribution Functions*”)⁽¹¹⁸⁾ e as Funções de Densidade Espacial Tridimensionais (3D-SDFs, do inglês “*Three Dimension Spatial Density Functions*”). Essas são dadas a seguir pelas expressões (56), (57) e (58) respectivamente. Além dessas também foi empregada neste estudo as Funções de Correlação Orientacional (OCFs, do inglês “*Orientation Correlation Functions*”)⁽¹¹⁸⁾, que tem a mesma forma matemática das SDFs (equação (57), Ref. 118).

$$g(r) = \frac{1}{\rho \Delta V_{r_n}} \left\langle \sum_i \sum_{j>i} \delta(r - r_{ij}) \right\rangle \quad (56)$$

$$g(r, \theta) = \frac{1}{\rho \Delta V_{r_n, \theta_m}} \left\langle \sum_i \sum_{j>i} \delta(r - r_{ij}) \delta(\theta - \theta_{ijk}) \right\rangle \quad (57)$$

$$g(x, y, z) = \frac{1}{\rho \Delta V_{x_n, y_m, z_l}} \left\langle \sum_i \sum_{j>i} \delta(x - x_{ij}) \delta(y - y_{ij}) \delta(z - z_{ij}) \right\rangle \quad (58)$$

Com relação às SDFs⁽¹¹⁸⁾ e OCFs⁽¹¹⁸⁾, deve ser ressaltado que, em função do termo trigonométrico envolvido na normalização do volume, existe uma maximização das intensidades medidas em ângulos θ de valores de $n\pi$ ($n = 0, 1, 2$), ao mesmo tempo que ocorre uma minimização das mesmas em ângulos θ de valores $(n+0,5)\pi$ ($n = 0, 1$). Isso se deve à minimização e maximização do termo volumétrico ($\Delta V_{r_n, \theta_m}$) medido nessas regiões, respectivamente. Para maiores detalhes, refira-se ao Capítulo 5.4.1.3 e ao Anexo A5 deste trabalho.

Dessas funções, em uso isolado ou combinado, podem-se extrair importantes informações sobre um líquido, como dados da coordenação das moléculas, ligações de hidrogênio e empilhamento de planos moleculares, entre outras. Uma análise visual das mesmas também mostra que as expressões são todas essencialmente equivalentes, empregando apenas diferentes parâmetros para a definição de ordenamento intermolecular, mas consistentemente mantendo normalizações tais que, a grandes distâncias, as funções de distribuição sempre convirjam para a unidade. Tal propriedade nas funções é cômoda, pois é

esperado que a longas distâncias qualquer efeito de distribuição local desapareça, dando lugar a uma distribuição estatística constante ou isotrópica.

Esses dados podem ser comparados com os obtidos de difrações de raios-X ou nêutrons⁽¹¹⁹⁾, em fase líquida (uma vez vencidos os problemas estatísticos envolvidos com essas análises nessa fase, como através do emprego de técnicas como “*High Energy X-Ray Diffraction*”⁽¹²⁰⁾) ou sólida, além de inferências de menor grau de outras formas de análise como a Ressonância Magnética Nuclear (RMN)⁽¹²¹⁾. Para uma comparação explícita da estrutura do líquido simulado com o experimental, existem dados de difração de nêutrons na fase líquida disponíveis.^(122,123) Dessa forma, é possível obter uma RDF total, incluindo para isso a “*cross length*” (\bar{b}_i , sem tradução apropriada) e a fração molar (x_i) de cada átomo. Essa RDF total é dada em função das diversas RDFs parciais do líquido segundo a expressão (59).^(16,19,20) Aplicando-se FT apropriadamente sobre essa função subtraída da unidade, pode-se também obter o dado primário dos experimentos de difração, o chamado “Fator de Estrutura”, $S(Q)$, caso seja interessante uma comparação e validação mais definitivas.

$$g_n(r) = \frac{\sum_{ij} x_i x_j \bar{b}_i \bar{b}_j g_{ij}(r)}{\left(\sum_i x_i \bar{b}_i \right)^2} \quad (59)$$

2.2.7.3. Propriedades Dinâmicas ou de Transporte

O terceiro grupo de propriedades diz respeito aos seus coeficientes de transporte. Nessas propriedades encontram-se a difusão⁽¹²⁴⁻¹²⁷⁾, a viscosidade^(91,124,125), as condutividades térmica⁽¹²⁴⁻¹²⁸⁾ e elétrica⁽¹²⁸⁾ do líquido, entre outras. A forma mais simples de calcular essas propriedades envolve as “Funções de Correlação Temporal de Green-Kubo” (TCFs, do inglês “*Time Correlation Functions*”)^(124,125). Uma forma alternativa de efetuar a medição das mesmas deriva de uma série de simulações de “Dinâmica Molecular de Não-Equilíbrio” (NEMD, de “*Non-Equilibrium Molecular Dynamics*”)⁽¹²⁹⁾, para a qual são reportados na literatura resultados de precisão bem maior que os obtidos por meio das TCFs.⁽¹³⁰⁾

Ambas as formas de análise estão fora do escopo deste trabalho. As TCFs, devido aos resultados de baixa qualidade, e os procedimentos baseados em NEMD, devido ao tempo

extra inerentemente envolvido no cálculo de diversas simulações para o mesmo sistema. Apesar disso, será introduzido mais adiante de forma apropriada o funcionamento das TCFs.

Os coeficientes de auto-difusão, por outro lado, também podem ser calculados com base no deslocamento médio quadrático das moléculas (MSD)^(82,100-102,126-128), conforme a equação (60):

$$D = \frac{1}{6t} \left\langle \left[r(t_0 + t) - r(t_0) \right]^2 \right\rangle. \quad (60)$$

Em função da sua simplicidade de cálculo, alta eficiência computacional e precisão aceitável (apesar de, naturalmente, dependente do modelo), o comportamento difusivo dos íons será calculado mediante o uso dessa técnica. Os resultados assim obtidos serão empregados para comparação com os coeficientes de transporte medidos experimentalmente.

Com relação as TCFs (que não serão empregadas neste trabalho), estas são largamente aceitas devido à sua independência das características termodinâmicas locais do sistema, o que as torna aplicáveis a todos os modelos físicos de matéria conhecidos. O seu conceito foi introduzido na década de 1950 por Green e Kubo⁽⁶⁸⁻⁷¹⁾. Eles demonstraram que os coeficientes envolvidos em diversos fenômenos físico-químicos, como os coeficientes de transporte, poderiam ser descritos na forma de integrais temporais sobre uma função dependente do tempo. Estas funções são chamadas de TCFs, e se relacionam com os coeficientes fenomenológicos pela expressão:

$$J(\tau) = K \cdot \int_0^t C(\tau) \cdot d\tau, \quad (61)$$

onde $J(\tau)$ representa o coeficiente a ser calculado, K é a constante de dimensionamento envolvida e $C(\tau)$ é a própria TCF. A obtenção de $C(\tau)$ passa inicialmente pela definição da sua variável dinâmica $S(\tau)$, através de:

$$C(\tau) = \langle S(0) \cdot S(\tau) \rangle \quad (62)$$

$$\langle S(0) \cdot S(\tau) \rangle = \int \dots \int S(0) \cdot S(\tau) \cdot f(\vec{p}, \vec{q}) d\vec{p} d\vec{q},$$

onde dp representa o diferencial dos momentos das partículas, e dq o das suas posições, e $f(p, q)$ representa a densidade probabilística naquele espaço de fase. Assim, a variável dinâmica $S(\tau)$ se relaciona com a configuração num dado instante do sistema através de:

$$S(\tau) = S(\vec{p}, \vec{q}, \tau) = S(\vec{p}(\tau), \vec{q}(\tau)), \quad (63)$$

onde $p(\tau)$ representa as componentes de momento do sistema estudado num dado instante τ , e $q(\tau)$ representa as componentes de coordenadas do mesmo sistema no mesmo instante τ .

Com isto, o problema se resume à dedução da chamada “variável dinâmica”, expressa em $S(\tau)$, que exerce influência direta e básica no cálculo da TCF, expressa por $C(\tau)$. Essa tem uma forma própria para cada propriedade específica estudada. Isso deve-se ao fato de que, ao contrário das funções de partição^(84,85), as funções de correlação temporal variam com a propriedade estudada, e não com o *ensemble* empregado (no caso deste trabalho, o *ensemble* NpT)^(84,85). Para as propriedades de transporte de interesse, as variáveis dinâmicas são mostradas na Tabela I. Vale à pena lembrar que, devido à incompatibilidade entre os prazos do trabalho e a complexidade dos cálculos envolvidos, cuja combinação impede a obtenção de resultados satisfatórios em curto espaço de tempo por meio dessas técnicas, estas não serão empregadas, resumindo-se o estudo do comportamento das propriedades dinâmicas dos ILS modelados conforme o modelo aqui apresentado em termos de análises de MSD.

Tabela I. Lista de propriedades dinâmicas e suas respectivas variáveis dinâmicas.

Propriedade	Variável Dinâmica	Coefficiente
Viscosidade	$P_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \left(\sum_i p_{i\alpha} p_{i\beta} / m_i + \sum_i \sum_{j>i} r_{ij\alpha} f_{ij\beta} \right)$	$\eta = \frac{1}{k_B TV} \int_0^{+\infty} \langle P_{xy}(0) P_{xy}(t) \rangle dt$
Auto-Difusão	$\vec{v}_i(t) = \frac{d\vec{r}_i}{dt}$	$D_{ii} = \frac{1}{3} \int_0^{+\infty} \langle \vec{v}_i(0) \cdot \vec{v}_i(t) \rangle dt$
Condutividade Elétrica	$j(t) = \sum_i z_i e \vec{v}_i(t)$	$\kappa = \frac{1}{3k_B TV} \int_0^{+\infty} \langle j(0) \cdot j(t) \rangle dt$
Condutividade Térmica	$\delta\varepsilon(t) = \frac{1}{V} \sum_i \frac{d}{dt} \left[\vec{r}_i(t) (\varepsilon_i(t) - \langle \varepsilon_i \rangle) \right]$	$\lambda = \frac{1}{3k_B T} \int_0^{+\infty} \langle \delta\varepsilon(0) \cdot \delta\varepsilon(t) \rangle dt$

3. Objetivos

O Projeto de Doutorado, do qual a presente Tese é o produto final, teve uma série de etapas intermediárias na obtenção do objetivo principal: estabelecer uma metodologia única para o desenvolvimento de parâmetros de campo de força compatíveis com o campo de força AMBER, aplicável às classes de solventes dos ILs. Neste capítulo, esses objetivos são explicitados item por item. Assim sendo, podemos organizar os objetivos deste trabalho da forma que segue:

1. Desenvolvimento dos softwares de análise necessários;
2. Ampliar a metodologia fixa e independente de dados experimentais apresentada na Dissertação de Mestrado que antecede este trabalho, para estender a sua aplicabilidade para novos ILs;
3. Efetuar a validação básica dessa metodologia e da sua modelagem contra diversas propriedades mecânicas dos íons: conformação de mínimo energético, modos normais de vibração e descrição do seu potencial eletrostático;
4. Efetuar a validação dessa metodologia e da sua modelagem contra as propriedades termodinâmicas escolhidas dos ILs: energia potencial intermolecular e densidade;
5. Efetuar a validação dessa metodologia e da sua modelagem contra a propriedade dinâmica (ou de transporte) escolhida dos ILs: os regimes dinâmicos e os coeficientes de auto-difusão dos íons;
6. Efetuar o estudo das diversas propriedades estruturais escolhidas dos ILs;
7. Estudar a dependência das propriedades físicas e físico-químicas dos ILs das propriedades estruturais observadas.

Todos os itens acima citados foram concluídos com sucesso e terão seus resultados discutidos ao longo dos Capítulos 4 e 5 desta Tese de Doutorado. De forma mais específica, a etapa 1 é tratada no Capítulo 5.1, a 2 ao longo do Capítulo 4, a 3 no Capítulo 5.2, a 4 no Capítulo 5.3.1, 5 no Capítulo 5.3.2 enquanto que 6 e 7 são tratadas ao longo do Capítulo 5.4.

4. Metodologia Aplicada

4.1. Programas e Métodos Computacionais Empregados

Neste trabalho, diversos métodos de Química Computacional foram empregados, seja na obtenção de parâmetros para o campo de força desenvolvido, seja na sua validação. Em cada método, programas ou módulos diferentes de programas e pacotes foram empregados, de forma a utilizar ao máximo as tecnologias e ferramentas já desenvolvidas e disponíveis. Dessa forma, deve ser observado aqui que não foram utilizados, nem nas etapas de cálculos de QM nem das simulações de MD, programas ou pacotes que não tivessem sido exaustivamente testados pela comunidade científica, nem que não fossem de distribuição livre. Esses, simultaneamente, garantem a confiabilidade dos resultados e o baixo custo associado a este trabalho e às técnicas aqui descritas.

A primeira etapa do trabalho consistia na modelagem de cada íon estudado aqui por métodos de QM *ab Initio*^(97,98,131). Inicialmente, efetuava-se a minimização energética da sua estrutura, de modo a obter a sua conformação de mínimo global, a qual poderia ser comparada com dados experimentais de difração de raios-X^(88,89) e de MM mais adiante. Em seguida a essa etapa, dois cálculos em “*single-point*” nessa conformação minimizada foram efetuados: no primeiro, calculou-se os dados do MEP dos íons. Esses dados, como descrito mais adiante, foram empregados para o cálculo das cargas atômicas pontuais do íon (ver o Capítulo 2.2.5, sobre a Metodologia RESP^(83,84)). No segundo, a Análise dos Modos Normais (NMA)⁽¹³²⁾ do íon na sua estrutura minimizada era então executado, de forma a obter as frequências dos modos normais de vibração do íon, para comparação com experimentos de espectroscopia vibracional (infravermelho⁽¹³³⁾ e Raman⁽¹⁵⁾) e com os resultados do modelo proposto. Para todas essas etapas foi empregado o programa GAMESS⁽¹³⁴⁾, utilizando o nível de teoria HF//6-31G(d)⁽¹³⁵⁻¹³⁷⁾.

O programa RESP^(83,84) (programa de uso público pertencente ao pacote de programas AMBER^(105,138)) foi empregado para o cálculo das cargas pontuais dos átomos dos íons, com base nos dados do MEP gerados nos cálculos de QM. Empregou-se a metodologia de RESP em dois estágios de cálculo⁽⁸⁴⁾, conforme recomendado pela literatura, por essa apresentar melhor reprodutibilidade dos momentos de dipolo e quadrupolo calculados pela QM. Estas cargas foram importantes para completar a modelagem dos íons, incluindo as suas interações eletrostáticas.

A segunda etapa consistia na validação básica do campo de força por cálculos de MM. Desse modo, verificou-se a sua reprodutibilidade das conformações mais estáveis dos íons (comparando com os resultados obtidos por QM *ab Initio* e experimentalmente). Além disso, foi efetuada uma avaliação por NMA da modelagem proposta, de modo a comparar os resultados obtidos com os dados da QM e do experimento. Dessa forma, avaliava-se com precisão o modelo para uso em simulações de MM, tanto no que diz respeito a sua conformação de mínimo energético, quanto a sua flexibilidade. Para essa etapa, foram utilizados dois programas, um para cada cálculo, pertencentes ao pacote de programas TINKER⁽¹³⁹⁻¹⁴⁵⁾: o MINIMIZE e o VIBRATE.

Para as simulações de MD dos ILs estudados foi empregado, por sua vez, o programa MDynaMix⁽¹¹⁴⁾ versão 4.3. Foram efetuadas simulações em caixas empregando PBC⁽¹⁰⁰⁻¹⁰²⁾ com 128 cátions e 128 ânions, com equilibração mínima de 100.000 passos de 2 fs sob *ensemble* NpT^(146,147) (sob pressão de 1 atm e temperaturas na maioria ao redor de 300K; para maiores informações, refira-se à Tabela III), e etapa de aquisição conseguinte de no mínimo mais 100.000 passos de 2 fs sob o mesmo *ensemble*. A configuração inicial era composta de uma rede cristalina arbitrária do tipo cúbica de face centrada (doravante, *fcc*) com cátions e ânions randomicamente distribuídos nos pontos dessa rede. Durante a equilibração, a geometria, a energia cinética, o potencial intramolecular e o potencial intermolecular foram monitorados. Caso fosse constatada uma equilibração incompleta, mais passos de integração eram efetuados até esta ser constatada. Foi efetuado salvamento de trajetórias apenas durante a etapa de aquisição, de cinco em cinco passos de integração. As equações de movimento eram integradas segundo o algoritmo *Leap-Frog*⁽¹⁰⁰⁻¹⁰²⁾, na implementação conforme algoritmo com duplo passo de integração de Tuckerman-Berne⁽¹⁴⁸⁾. Os raios de corte foram mantidos constantes, em 17 Å, por serem um pouco inferiores à metade do tamanho da caixa periódica empregada em todas as simulações (para maiores informações, vide Tabela II). As interações eletrostáticas de longa distância foram tratadas com Somatórios de Ewald^(100-102,110) (devido à maior independência de parâmetros experimentais entre esta e a metodologia do RF^(100-102,113) disponível no MDynaMix⁽¹¹⁴⁾), mantendo os parâmetros de controle αR e $K/4\alpha^2$ constantes em todas as simulações como 3,2 e 10,0 respectivamente. Os resultados obtidos de densidade, energia interna e estrutura média dos íons na fase líquida foram também utilizados na validação do campo de força proposto. Em um computador atual, como um processador AMD Athlon™ 64 de 2,2GHz por núcleo, discos rígidos com interface SATA II (para maior velocidade no armazenamento de

trajetórias que a interface IDE) e 1Gb de memória DDR 400MHz cada etapa de 100.000 passos de integração consome aproximadamente duas horas e meia.

Devido ao tempo despendido em ambas as etapas, a evolução da informática nos propiciou como alternativa o uso do programa Gromacs^(103,116,117). A performance absolutamente superior e as metodologias de cálculo mais aprimoradas implementadas, como por exemplo a possibilidade de uso de SPME^(100,102,111,112) para o tratamento das interações eletrostáticas, nos levariam a abandonar o MDynaMix⁽¹¹⁴⁾ pelo Gromacs^(103,116,117). Porém, essa mudança levaria a inconsistências nos procedimentos, devido ao emprego de duas metodologias diferentes para o tratamento das interações de longa distância (Somatório de Ewald no MDynaMix e SPME no Gromacs; a implementação do Somatório de Ewald do Gromacs é muito pobre, ao passo que o SPME apresenta uma eficiência ótima) diferentes para diferentes ILs. Isso é citada porque o desenvolvimento natural dos trabalhos envolve a substituição do programa na busca por técnicas de maior eficiência computacional.

Por fim, as trajetórias foram todas analisadas com programas desenvolvidos durante este projeto de doutorado (diferentemente das etapas de cálculos de QM e de simulação por MD, nas quais foram empregados programas de distribuição livre já reconhecidos pela comunidade científica). A visualização dos resultados dessas análises empregou os softwares também já bem estabelecidos GnuPlot⁽¹⁴⁹⁾ e gOpenMol⁽¹⁵⁰⁾. O pacote de programas foi desenvolvido em ForTran90⁽¹⁵¹⁻¹⁵³⁾ para uso das trajetórias do programa MDynaMix⁽¹¹⁴⁾. Além disso, também estão em planejamento tanto a otimização dos algoritmos quanto a sua paralelização segundo o padrão OpenMP^(154,155) para sistemas paralelos com arquitetura de multiprocessamento simétrico (SMP, do inglês “Symmetric Multiprocessing”). Apesar de tradicionalmente em análises de trajetórias não ser empregada paralelização de software, algumas das análises mais complexas (em especial a análise estatística de população de clusters, ver Capítulo 5.1) podem fazer bom uso dessas técnicas. Os programas desenvolvidos são descritos em maior profundidade no Capítulo 5.1 da presente Tese, mas tem a capacidade de calcular RDFs^(100,101), SDFs⁽¹¹⁸⁾, 3D-SDFs, OCFs⁽¹¹⁸⁾ (todas estas inclusive com separação de *ranking* em função da distância) e MSDs^(82,100-102,126-128). Além desses, a classificação de clusters por meio de informações geométricas dos agrupamentos moleculares de cada sistema está em fase final de desenvolvimento, mas não foi possível a obtenção de resultados em tempo para este trabalho.

4.2. Modelagem dos Cátions dos ILs Estudados

Neste Capítulo descrevemos passo a passo toda a metodologia de desenvolvimento da modelagem e parametrização dos potenciais empregados nos cálculos e simulações clássicas dos íons formadores de cada IL. Todas as escolhas efetuadas serão apresentadas e justificadas nas diversas partes deste Capítulo.

4.2.1. Analogia Básica com a Histidina Protonada

O desenvolvimento de um campo de força clássico para qualquer nova molécula passa, necessariamente, por um estudo das diversas modelagens existentes de estruturas similares. Esse processo é simplificado mediante o uso cuidadoso, mas simples, dos campos de força genéricos. Porém, no caso específico da classe de cátions que era objeto de estudo deste trabalho, apenas o uso das definições de tipo atômicos presentes no campo de força genérico do AMBER^(81,82) (escolhido segundo as justificativas apresentadas no Capítulo 2.2.4) não seria suficiente para uma total seleção dos parâmetros a serem empregados.

Dessa forma, foi necessário que alguma analogia com alguma molécula já parametrizada no campo de força do AMBER⁽⁸²⁾ fosse efetuada. No caso deste estudo, tal analogia foi feita com um aminoácido parametrizado na validação original do AMBER⁽⁸²⁾: a histidina na sua forma protonada (ver Figura 10). Esse aminoácido apresenta como resíduo a molécula de imidazol e encontra-se, quando em pH biológico, 50% na forma protonada.⁽¹⁵⁶⁾ Além disso, a sua alta importância biológica, por entrar na composição de diversas enzimas e na chamada “Tríade Catalítica” (Aspargina-Histidina-Serina), exige uma parametrização especialmente cuidadosa desse aminoácido, de modo a não afetar estudos computacionais que o envolvam.

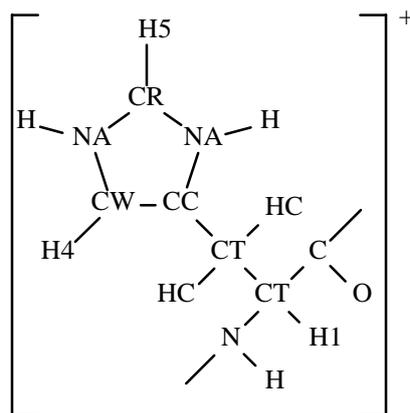


Figura 10: Seleção atômica da modelagem AMBER da histidina protonada.

Assim sendo, a parametrização empregada neste trabalho foi mista: todos os parâmetros envolvendo o anel imidazólio com obtenção possível a partir da parametrização da histidina protonada foram utilizados, conforme mostra a Figura 11a. Os parâmetros restantes seguiram a seleção atômica apresentada na Figura 11b.

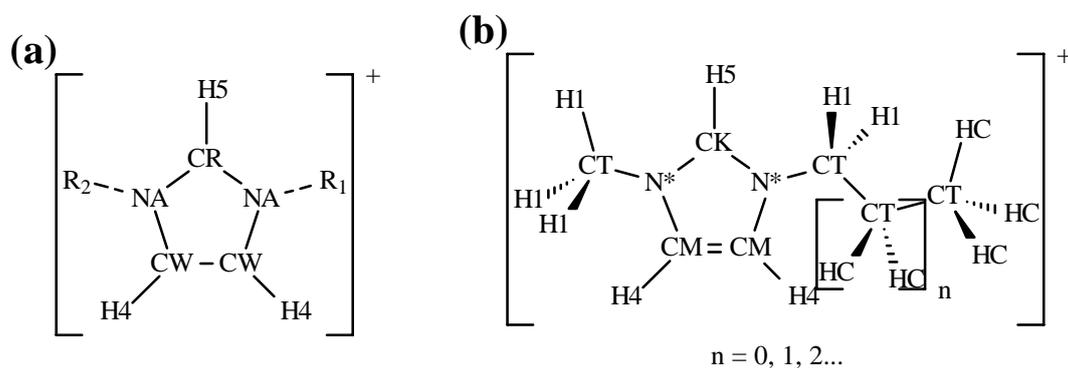


Figura 11: (a) Seleção atômica da modelagem básica do anel imidazólio; (b) Seleção atômica complementar dos átomos e parâmetros dos cátions estudados.

Nesse ponto, vale ressaltar que a seleção de uma ligação tipo dupla comum ($CM = CM$) entre os átomos C4 e C5 do anel imidazólio foi feita mediante conclusões decorrentes das análises de ordens de ligação provenientes dos cálculos de QM (maiores informações seguem nos Capítulos 5.1 e 5.2). Assim, o único parâmetro faltante aos cátions tornava-se as torções dos diedros impróprios do anel, centrados nos átomos de nitrogênio, os quais foram aproximados por analogia (com o ângulo diedro impróprio análogo $CM - C - N^* - CT$, onde C corresponde a qualquer carbono com hibridização sp^2 , em especial de grupamento carbonila,

e N^* a átomos de nitrogênio com hibridização sp^2 em anéis de 5 membros com um átomo de carbono como substituinte) conforme a própria metodologia AMBER^(81,82) sugere.

4.2.2. Cálculo das Cargas Atômicas Pontuais

As cargas pontuais, seguindo a própria metodologia do AMBER^(81,82), foram obtidas mediante o cálculo das cargas RESP em dois estágios⁽⁸⁴⁾, a partir dos dados do MEP da QM dos íons, calculado com nível de teoria HF//6-31G(d)⁽¹³⁵⁻¹³⁷⁾. Assim, para os cátions, foi efetuado um primeiro cálculo, no qual todas as cargas atômicas poderiam variar livremente. Numa segunda etapa, as cargas dos átomos pesados foram mantidas constantes e iguais às calculadas no primeiro estágio, ao passo que as cargas dos átomos de hidrogênio podiam variar livremente, desde que mantidas as suas relações de simetria local.

4.3. Modelagem dos Ânions dos ILs Estudados

Os ânions, ao contrário dos cátions, em vários casos não tinham quaisquer dos seus parâmetros desenvolvidos devido ao uso de átomos e ligações químicas incomuns em muitos dos campos de força como por exemplo justamente o AMBER (em especial pelo fato de tais átomos não serem importantes do ponto de vista biológico). Dessa forma, grande parte dos parâmetros dos ânions tiveram que ser desenvolvidos.

Os ânions aqui estudados podem ser classificados em três classes, de acordo com o modelo: ânions tetraédricos ($AlCl_4^-$ e BF_4^-), ânions orgânicos ($H_3C-CO_2^-$, $F_3C-CO_2^-$, $H_3C-SO_3^-$, $F_3C-SO_3^-$, $H_3C-O-SO_3^-$ e $F_3C-O-SO_3^-$) e ânions (inorgânicos) “complexos” ($F^-(HF)_n$, onde $n = 0, 1, 2, 3$ e $3, 0$). O primeiro grupo foi assim chamado não só devido à simetria dos seus membros mas também devido à parametrização, na qual se considerou que não haveria reações de interconversão entre complexos de ânions (apesar de sabido que tal fenômeno ocorra para o $AlCl_4^-$, a parametrização se mostrou mais eficaz e prática segundo essa suposição; já no BF_4^- não é observado tal fato).

O terceiro grupo teve um tratamento exatamente oposto: devido às dificuldades de parametrização empregando um modelo “fixo” de ânions, um modelo no qual se desconsiderou a transferência do átomo de hidrogênio entre moléculas de HF e o ânion fluoreto, mas considerando a possibilidade de troca de “ligantes” HF entre os fluoretos,

formando assim dinamicamente no solvente os diversos “complexos aniônicos” presentes se mostrou muito mais eficaz.

Por fim, no segundo grupo tratava-se de uma parametrização típica de moléculas orgânicas, as quais, à semelhança dos cátions dialquilimidazólio tratados no capítulo 4.2, tinham uma parte mais considerável dos seus parâmetros já previamente estabelecidos no campo de força padrão AMBER. Entretanto, observou-se a necessidade de uma pequena reparametrização dos potenciais para a obtenção de um melhor ajuste aos dados da QM.

4.3.1. Seleção dos Parâmetros de van der Waals Empregados

Os parâmetros de VDW dos átomos dos ânions foram extraídos diretamente dos campos de força reconhecidos historicamente pela comunidade científica. Na medida do possível, foram obtidos os parâmetros a partir do campo de força do AMBER; isso foi efetuado inclusive para os átomos de flúor⁽¹⁵⁷⁾ e cloro^(82,158), não tradicionalmente lembrados como parte do campo de força oficial, mas para a maior parte dos outros átomos.

Para os átomos de alumínio e boro (os quais são exceções e não são encontrados no potencial padrão AMBER) foram utilizados parâmetros publicados em outro campo de força reconhecido, o DREIDING⁽¹⁵⁹⁾. Já para os novos tipos de átomos estabelecidos para enxofre e oxigênio foram escolhidos os parâmetros por similaridade com outros tipos de átomos desses elementos (como *S*, *SH*, *O*, *OH*, *OS*, *OW* e *O2*) já estabelecidos no próprio AMBER.

A escolha pelo não-desenvolvimento de novos parâmetros para os potenciais de Lennard-Jones das interações de VDW desses átomos deveu-se à dificuldade no desenvolvimento desses parâmetros na época do início deste projeto. Além disso, o uso excessivo de ajuste de parâmetros aos dados experimentais utilizados para isso, segundo o recomendado pela metodologia AMBER tradicional^(81,82), refreou-nos esse ímpeto. Deve ainda ser considerado que, nestes sistemas fortemente carregados, os efeitos relativos das interações de VDW são muito diminuídos, indicando assim a sua menor relevância para a precisão absoluta dos resultados.

4.3.2. Desenvolvimento dos Parâmetros Intramoleculares Faltantes

Segundo a metodologia própria do AMBER^(81,82), os parâmetros de estiramento foram obtidos pelos cálculos de QM: o comprimento médio, r_{eq} , é obtido da estrutura mais simples

contendo tal ligação energeticamente minimizada. Já a constante de estiramento, K_r , é otimizada pelo melhor ajuste das frequências calculadas por NMA clássico do íon, comparadas com os dados obtidos da QM *ab Initio*, sob nível de teoria HF//6-31G(d)⁽¹³⁵⁻¹³⁷⁾, escalonados por uma constante de ajuste de 0,8953^(81,82,107).

Os parâmetros de deformação angular, por outro lado, seguem padrões definidos de acordo com a hibridização do átomo central do ângulo estudado (no caso, sp^3). Assim, o ângulo de equilíbrio, θ_{eq} , é parametrizado como $109,5^\circ$, enquanto que a constante de força, K_θ , é definida como $209,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{rad}^{-2}$ num primeiro ajuste. Ajustes conseguintes são aplicados em caso de necessidade.

Além disso, alguns poucos parâmetros originais foram reparametrizados para obter uma melhor reprodutibilidade dos dados da QM. Esses parâmetros são explicitados mais adiante, ao longo do Capítulo 5.2.2.2 da presente Tese.

4.3.3. Cálculo das Cargas Atômicas Pontuais

As cargas pontuais, seguindo a própria metodologia do AMBER^(81,82), foram obtidas mediante o cálculo das cargas RESP em dois estágios⁽⁸⁴⁾, a partir dos dados do MEP da QM^(97,98,131), calculado com a base HF//6-31G(d)⁽¹³⁵⁻¹³⁷⁾.

Assim como para os cátions (ver Capítulo 4.2.2), para os ânions também foi efetuado um primeiro cálculo, no qual todas as cargas atômicas poderiam variar livremente. Esse cálculo era seguido de uma segunda etapa, na qual as cargas dos átomos da cadeia principal da molécula foram mantidas constantes e iguais às calculadas no primeiro estágio, ao passo que as cargas dos átomos periféricos podiam variar livremente, mas com as respectivas relações de simetria mantidas.

Essa metodologia em dois estágios não precisaria ter sido empregada em todos os ânions, já que ela se mostra crítica tradicionalmente para átomos leves (hidrogênio). As relações de simetria entre os átomos periféricos de diversos ânions poderiam ter sido aplicadas em um só estágio, mas como os resultados não diferiram de maneira significativa, optou-se por este caminho de modo a manter uma maior uniformidade neste trabalho. Vale ressaltar que por motivos óbvios o cálculo das cargas da molécula de HF foi efetuada em um único estágio.

4.4. Escolha dos Íons e Solventes Estudados

Este trabalho centrava-se em um grande objetivo, dividido numa série de três etapas. Estas podem ser citadas como:

1. Ampliação do número de ILs contemplados pelo campo de força desenvolvido, através da parametrização e validação dos potenciais de novos ânions segundo a metodologia e a modelagem básica apresentada na Dissertação de Mestrado precessora a esta Tese⁽²⁸⁾;
2. Ampliação do estudo original dos efeitos da estrutura química dos cátions e ânions nas diversas propriedades macroscópicas dos ILs, incluindo novas análises além dos novos íons;
3. Promover um maior embasamento do emprego desta metodologia apresentada para a previsão de propriedades dos ILs, de forma que a mesma possa ser utilizada no auxílio ao desenvolvimento de novos solventes dessa classe.

Com esses objetivos, foram selecionados para este estudo os seguintes cátions e ânions, mostrados na tabela II, para desenvolvimento dos seus modelos mecânicos empregados nas simulações deste estudo.

Tabela II. Cátions e ânions cujos parâmetros foram desenvolvidos para este estudo.

Sigla:	Nome IUPAC:
Cátions Estudados	
MMI⁺	1,3-Dimetilimidazólio
EMI⁺	1-etil-3-metilimidazólio
PMI⁺	1- <i>n</i> -propil-3-metilimidazólio
BMI⁺	1- <i>n</i> -butil-3-metilimidazólio
Ânions Estudados	
AlCl₄⁻	Tetracloroalumínio
BF₄⁻	Tetrafluorborato
H₃C-CO₂⁻	Etanoato ou Acetato
F₃C-CO₂⁻	Trifluoroetanoato ou Trifluoroacetato
H₃C-SO₃⁻	Metil-sulfonato ou Mesilato
F₃C-SO₃⁻	Trifluorometil-sulfonato ou Triflato
H₃C-SO₄⁻	Metil-sulfato
F₃C-SO₄⁻	Trifluorometil-sulfato
F·(HF)_n⁻	Ânions tipo “Fluoreto de Hidrogênio” ou “Flúor-hidrogenato”

As mais diversas combinações desses cátions e ânions foram utilizadas neste estudo, desenvolvendo os seus parâmetros de simulação conforme a metodologia já apresentada. Essas combinações, porém, não foram efetuadas em todas as formas possíveis, no sentido de reduzir o tempo computacional, além do fato da não existência na literatura de todos os dados experimentais necessários que justificassem tal esforço. Ainda assim, as combinações necessárias para avaliar o efeito de suas variações sobre as diversas propriedades estudadas foram efetuadas. Citam-se as propriedades da densidade, da energia interna, da entalpia de vaporização, dos regimes dinâmicos e coeficientes de autodifusão, bem como da estrutura do líquido. Neste último pode-se incluir o possível pseudo-empilhamento dos cátions e a forte macro-estruturação das ligações de hidrogênio encontradas no líquido^(88,89,96,160). Os estados termodinâmicos experimentais de cada líquido estudado são mostrados na Tabela III, em conjunto com alguns dos seus coeficientes de transporte experimentais empregados na validação.

Tabela III. Condutividade elétrica (κ) e viscosidade cinemática (η) experimentais em cada estado termodinâmico dos ILs estudados (em termos da temperatura T e da densidade ρ).

IL	T (K)	ρ (g·cm ⁻³)	κ (S·cm ⁻¹)	η (cP·cm ³ ·g ⁻¹)
MMI·AlCl ₄ ⁽¹⁶¹⁾	363	1,329	0,0721977*	3,4602*
EMI·AlCl ₄ ⁽¹⁶¹⁾	298	1,302	0,02264	13,8167
EMI·BF ₄ ^(62,68)	295	1,240	0,013	30,4032
PMI·AlCl ₄ ⁽¹⁶¹⁾	298	1,262	0,012175	21,6644
BMI·AlCl ₄ ⁽¹⁶¹⁾	298	1,238	0,01020477	21,8803
BMI·BF ₄ ^(64,68,89)	303	1,170	0,00173**	199,1453
EMI·H ₃ C-CO ₂ ⁽¹⁶²⁾	298	1,1027****	0,0028	162
EMI·F ₃ C-CO ₂ ⁽¹⁶²⁾	298	1,285	0,0096	35
EMI·H ₃ C-SO ₃	298	1,24373***	--/--	--/--
EMI·F ₃ C-SO ₃ ⁽¹⁶²⁾	298	1,38510***	0,0092	42,7
EMI·H ₃ C-SO ₄ ⁽¹⁶⁶⁾	298	1,28	--/--	72,94
EMI·F ₃ C-SO ₄	298	--/--	--/--	--/--
EMI·F	450	--/--	--/--	--/--
EMI·F·1,0HF	333	--/--	--/--	--/--
EMI·F·2,0HF	298	--/--	--/--	--/--
EMI·F·2,3HF ⁽¹⁶²⁾	298	1,13	0,1200	4,9
EMI·F·3,0HF	298	--/--	--/--	--/--

*Referência 163; **Medido a 298,15K, referência 64; ***Referência 164; ****Referência 165.

5. Resultados e Discussão

5.1. Programas Desenvolvidos

Durante o desenvolvimento deste trabalho, diversos programas foram desenvolvidos. Por comodidade matemática, a linguagem de programação escolhida foi o Fortran, sendo o padrão ForTran90⁽¹⁵¹⁻¹⁵³⁾ escolhido devido à disponibilidade imediata de compiladores gratuitos que suportassem o padrão como um todo (a suíte *Intel Compilers*, através do *ifc* na época e atualmente do *ifort*⁽¹⁶⁷⁾, além das suítes de compiladores gratuitas *GCC* com o *gfort*⁽¹⁶⁸⁾ e *Sun Studio* com o *f95*⁽¹⁶⁹⁾, sem esquecer o projeto independente *g95*⁽¹⁷⁰⁾) e com performance aceitável dos arquivos executáveis gerados.

Os programas foram desenvolvidos para efetuar as mais diversas análises de trajetórias. Eles foram criados visando a leitura de trajetórias salvas de simulações de dinâmica molecular e retornar as mais diversas possibilidades de resultados desejados neste trabalho.

5.1.1. Análise de Trajetórias

Conforme descrito no Capítulo 2.2.7, diversos dados das mais diversas propriedades dos líquidos podem ser obtidos a partir de suas simulações. Alguns dados podem ser obtidos “*on the fly*”, ou seja, durante a simulação uma vez que nada mais são do que dados diretos que já são computados durante a mesma. Para outras propriedades, porém, não é favorável o uso de tal técnica, pois implicaria em cálculos não inerentes ao próprio algoritmo da simulação, resultando fatalmente em redução significativa de sua performance.

Nesses casos, procede-se a gravação das trajetórias da simulação para posterior análise. Os programas citados e brevemente descritos nesta seção se comprometem em efetuar os cálculos necessários nessa etapa. Vale a pena lembrar que estes programas estão em constante desenvolvimento e que atualmente está sendo efetuada a sua portagem para a leitura direta dos arquivos de trajetórias e topologia diretamente no formato Gromacs^(103,116,117). Além disso, é planejado para um futuro breve a sua paralelização segundo o padrão OpenMP^(154,155).

- **Md2Trj:** Programa base, criado para converter o formato das trajetórias do programa MDynaMix⁽¹¹⁴⁾ para um formato definido e de maior facilidade para operações de “*debugging*” futuro de códigos. Será provavelmente descontinuado quando concluída a portagem para a leitura dos arquivos diretamente no formato Gromacs^(103,116,117) pelos programas subsequentes desta lista;

- **Trj2RDF:** Programa desenvolvido para a obtenção das RDFs átomo-átomo a partir das trajetórias salvas. Obtém todos os pares de RDFs átomo-átomo simultaneamente, tanto na forma tradicional intermolecular, como intramolecular e total (contribuições intramoleculares mais as contribuições intermoleculares apropriadamente normalizadas). Também permite estabelecer uma separação por *ranking* de distâncias de cada par identificado;
- **Trj2gRDF:** Este programa também foi desenvolvido para a obtenção de RDFs, porém neste caso entre centros arbitrariamente escolhidos pelo usuário para cada molécula: sobre átomos das moléculas ou sobre centros geométricos calculados entre átomos escolhidos. Também permite estabelecer uma separação por *ranking* de distâncias de cada par identificado;
- **Trj2All:** Responsável pelo cálculo, uma vez definido um sistema de coordenadas moleculares para uma das espécies do sistema em questão (e de centros arbitrários em outras porventura presentes), das funções SDF, OCF e 3D-SDF, bem como das RDFs entre os centros especificados. Também permite estabelecer uma separação por *ranking* de distâncias de cada par identificado para cada uma das funções calculadas;
- **Trj2Diff:** Programa responsável principalmente pelo cálculo das funções MSD de cada espécie da simulação.

Em função de diversas operações serem equivalentes entre todos os programas, uma estruturação modular do pacote foi desenvolvida, de tal forma a facilitar o seu desenvolvimento como um todo, bem como a sua modificação para estudo de trajetórias salvas em outros formatos.

5.2. Parametrização e Validação Básica dos Campos de Força dos ILs

Neste Capítulo, são apresentados a parametrização e a validação básica das extensões do campo de força propostos para os ILs. Isso se dará em diversos sub-Capítulos secundários, conforme será brevemente apresentado a seguir.

Inicialmente, no Capítulo 5.2.1, é apresentado um estudo de QM com o objetivo de justificar o *design* básico do campo de força proposto. Neste, o anel imidazólio não é representado como um anel ressonante, mas como um anel composto de uma ligação dupla,

duas simples e de duas ligações simples com uma dupla ligação deslocalizada entre elas. Essa modelagem é justificada em termos de análises de ordens de ligação (NBOA, de “Natural Bond Order Analysis”)⁽¹⁷¹⁻¹⁷⁴⁾.

A seguir, no Capítulo 5.2.2, são apresentadas as parametrizações desenvolvidas na modelagem, de forma totalmente justificada e passo a passo. Especial atenção é dada à introdução do conceito empregado de analogia com a parametrização padrão do AMBER^(81,82) para o aminoácido histidina na sua forma protonada para a parametrização dos cátions.

No Capítulo 5.2.3 os momentos de dipolo dos íons calculados com as cargas pontuais da modelagem proposta foram então comparados com os calculadas pela QM (na estrutura minimizada utilizada justamente para obter as cargas pontuais aqui empregadas, calculadas com a metodologia RESP^(83,84)), de forma a justificar o modelo de cargas aqui utilizado. A importância da reprodutibilidade do momento de dipolo dos íons para a MD é dada no Capítulo 2.2.5, no sentido de reproduzir o balanceamento das interações eletrostáticas entre cátions e ânions^(83,84). Como as cargas atômicas estão incluídas na parte intramolecular do campo de força empregado, sua reprodutibilidade também é importante para os cálculos mostrados nos Capítulos 5.2.4 e 5.2.5.

A seguir, inicia-se a apresentação da validação básica propriamente dita da extensão do campo de força proposto. O desenvolvimento de parâmetros para a deformação da molécula tinha como objetivo básico propor uma modelagem que não descrevesse somente a conformação de mínimo dos íons (caso esse fosse um objetivo, utilizar-se-iam as estruturas minimizadas obtidas dos métodos quânticos empregados aqui, e aplicado uma descrição de moléculas rígidas na dinâmica molecular), mas também descrevesse como essas conformações mudam ao longo do tempo pela interação com os vizinhos.

Para verificar a validade do modelo proposto, ele foi testado como um campo de força para estudos de MM. Dessa forma, foram calculados por MM as estruturas de equilíbrio dos íons nessa modelagem (comparadas com os resultados de otimização energética da QM e as observações experimentais de difração de raios-X disponíveis do cristal^(67,88,89)), bem como seus modos normais de vibração⁽²⁵⁻²⁸⁾ (os quais foram validados contra os resultado de NMA dos cálculos de QM e dados de espectroscopia vibracional, como Infravermelho⁽¹³³⁾ e Raman⁽¹⁶⁾). A primeira etapa dá origem ao Capítulo 5.2.4, ao passo que esta última ao Capítulo 5.2.5.

5.2.1. O Cálculo das Ordens de Ligação do Anel Imidazólio

Inicialmente, como parte dos procedimentos de desenvolvimento dos potenciais aqui apresentados, foi efetuada a otimização geométrica dos íons por meio de cálculo de QM^(97,98,131) sob nível de teoria HF//6-31G(d)⁽¹³⁵⁻¹³⁷⁾. Os cálculos resultantes da otimização dos íons permitiram a obtenção das ordens de ligação entre os átomos dos íons (por meio de cálculos de NBOA)⁽¹⁷¹⁻¹⁷⁴⁾, de forma a permitir facilmente avaliar o tipo de ligação entre cada átomo. Tal fato torna-se especialmente importante no caso dos ILs baseados nos cátions tipo dialquilimidazólio estudados neste trabalho, em torno dos quais existe grande discussão quanto ao grau de ressonância no anel.^(A,B)

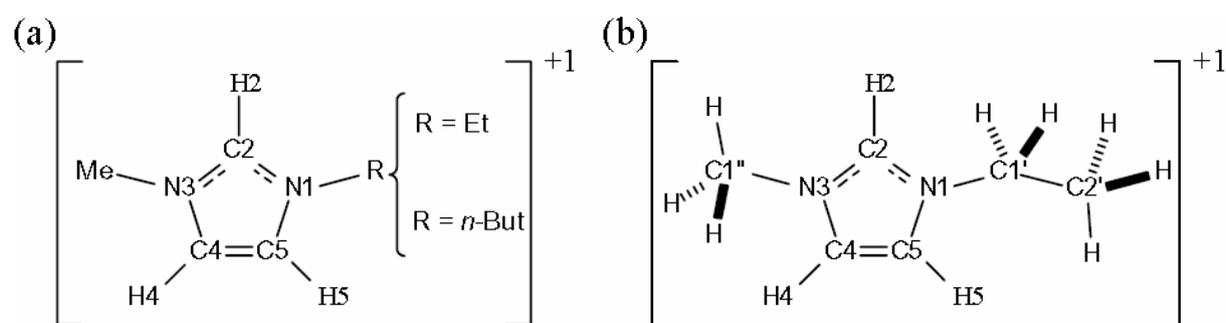


Figura 12: Numeração (IUPAC) (a) genérica dos átomos dos cátions estudados utilizada neste trabalho; (b) dos diversos substituintes alquila em R₁ utilizados neste trabalho, exemplificada para o cátion EMI⁺.

Tabela IV. Resultados das ordens das ligações dos cátions estudados, calculados por NBOA sob nível de teoria HF/6-31G(d).

Ligação	MMI ⁺	EMI ⁺	PMI ⁺	BMI ⁺
N3-C1''	0,775	0,777	0,784	0,784
N1-C1'	0,781	0,766	0,763	0,762
C1'-C2'	--/--	0,962	0,953	0,956
C2'-C3'	--/--	--/--	0,971	0,967
C3'-C4'	--/--	--/--	--/--	0,978
N1-C2	1,304	1,312	1,309	1,310
C2-N3	1,295	1,290	1,292	1,296
N3-C4	1,057	1,056	1,054	1,054
C4-C5	1,762	1,760	1,766	1,765
C5-N1	1,058	1,062	1,063	1,064

Os dados da QM^(97,98,131) apresentados para os 4 cátions estudados na Tabela IV mostram claramente o relativamente baixo grau de ressonância do anel imidazólio. Mais ainda, é mostrado que o caráter da ligação C4-C5 é dupla, ao passo que N1-C5 e N3-C4 são ligações de caráter predominantemente simples, apesar do comprimento de ligação intermediário entre simples e dupla. No caso das ligações N1-C2 e C2-N3, observa-se nitidamente que uma ligação π deslocalizada entre ambas. Essa imagem aqui descrita representa a forma canônica preferida do anel, e é a forma empregada na modelagem proposta e apresentada nos capítulos 4.2.1 e 5.2.2.1.

5.2.2. Modelagem e Parâmetros Desenvolvidos⁽²⁵⁻²⁸⁾

A metodologia de desenvolvimento e escolha de parâmetros para os íons dos ILS estudados já foram apresentadas nos Capítulos 4.2 e 4.3, e será evitada ao máximo a repetição das informações lá contidas. O leitor que tenha maior interesse na metodologia de desenvolvimento dos parâmetros deve se referir a esse capítulo. Da mesma forma, as justificativas pela escolha do campo de força AMBER^(81,82) estão presentes no Capítulo 2.2.4, assim como a sua metodologia de desenvolvimento de parâmetros⁽⁸²⁾.

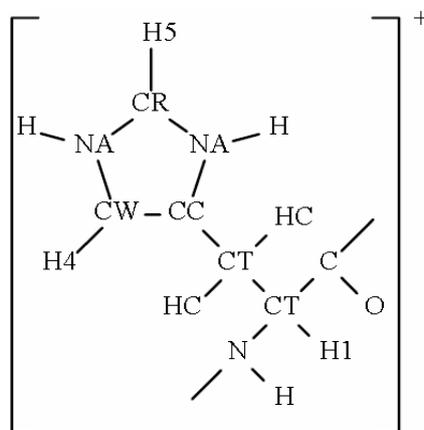


Figura 13: Seleção atômica da modelagem AMBER da histidina protonada.

5.2.2.1. Cátions Tipo Dialquilimidazólio

A modelagem aqui utilizada baseou-se na analogia de parâmetros possível de ser empregada com o resíduo imidazólio presente na histidina protonada. A grande importância desse aminoácido na sua forma protonada (ver figura 13), devido a sua grande ocorrência (50% no pH biológico) e a sua presença na chamada Tríade Catalítica (Asparagina-Histidina-

Serina, peça-chave em grande parte dos processos enzimáticos), nos deram garantia da alta qualidade dos parâmetros desenvolvidos para essa estrutura em especial.⁽¹⁵⁶⁾

Por questões de clareza, deste ponto em diante será estabelecida uma notação: o tipo do átomo será apresentado em itálico caso esteja se referindo ao tipo de átomo pelo campo de força AMBER (por exemplo, átomo de oxigênio tipo “*O*” ou de nitrogênio tipo “*N3*”); e será apresentado em tipagem normal caso se trate da identificação do átomo segundo a nomenclatura IUPAC da molécula (por exemplo, átomo do elemento oxigênio como “O”, ou átomo de nitrogênio na posição três como “N3”).

Assim sendo, a parametrização do cátion seguia uma escolha dupla de parâmetros. Os parâmetros envolvendo os substituintes alquila foram escolhidos na sua forma mais simples, envolvendo os parâmetros para átomos de carbono sp^3 (*CT*). Os átomos de hidrogênio presentes nessas substituições foram escolhidos entre os tipos *HC* (para átomos ligados a carbonos distantes do anel por mais de uma ligação) e *HI* (o qual é definido como os átomos de hidrogênio ligados a carbonos sp^3 que estejam ligados diretamente a um átomo retirador de elétrons, como os átomos de nitrogênio do anel imidazólio). A escolha dos átomos de hidrogênio tipo *HI*, para os átomos de hidrogênio ligados à átomos de carbono conectados diretamente aos átomos de nitrogênio do anel imidazólio, foi também feita por analogia. Essa analogia é de similaridade com a escolha efetuada pelo AMBER⁽⁸¹⁾ para aminoácidos (como a Prolina e a Arginina) parametrizados, onde se encontram átomos de carbono com hibridização sp^3 ligados diretamente a átomos de nitrogênio com hibridização tipo sp^2 .

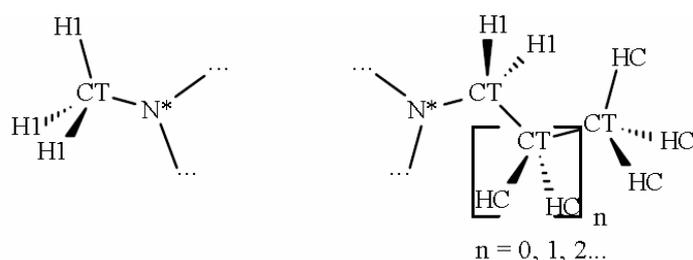


Figura 14: Seleção de átomos (nomenclatura AMBER) empregada para os substituintes alquila na seleção dos parâmetros a serem empregados.

Após, foi efetuada a escolha dos átomos envolvendo o anel imidazólio. Nesse ponto, foi feita uma distinção na escolha de parâmetros, de forma a utilizar ao máximo, e da melhor forma possível, os parâmetros obtidos da histidina protonada (vide Figura 13). Para os átomos, ligações e ângulos envolvendo apenas os átomos do anel, foi empregada (dentro da medida do

possível, como será mostrado adiante) a seleção ótima que é mostrada na Figura 15 a seguir. Além disso, ângulos diedros próprios (os ângulos diedros impróprios serão tratados mais adiante), centrados numa ligação envolvendo apenas os átomos do anel, também tiveram seus parâmetros obtidos desta seleção.

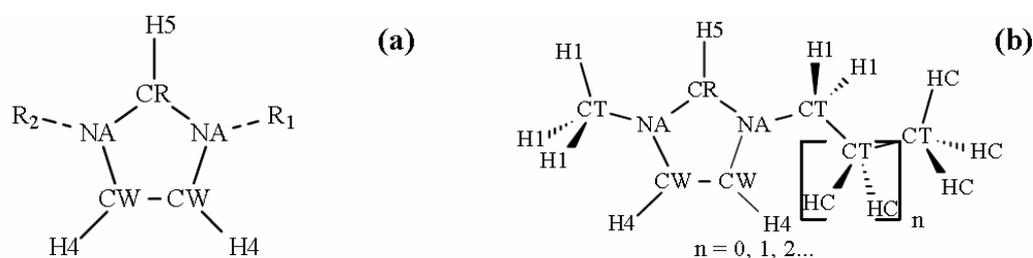


Figura 15: (a) Seleção de átomos (nomenclatura AMBER) empregada para a escolha de parâmetros envolvendo apenas os átomos do anel imidazólico, com exceção da ligação entre os átomos C4 e C5; (b) Seleção 1 de átomos (nomenclatura AMBER) empregada para a escolha de parâmetros.

Essa seleção apresentava uma única lacuna significativa, devida exatamente à sua origem nos parâmetros do resíduo da histidina protonada: na seleção apresentada, a ligação entre os átomos C4 e C5 do anel deveriam ser definidos como uma ligação entre átomos do tipo CW. Devido à natureza própria desse átomo no aminoácido (vide figura 13), porém, tal parâmetro não é definido. Neste ponto torna-se importante a conclusão apresentada no Capítulo 5.2.1 sobre a natureza da ligação entre esses átomos como dupla, permitindo o uso de uma analogia com a ligação entre átomos do tipo CM para C4 e C5 quando da escolha de parâmetros envolvendo essa ligação.

Essa analogia, então, passa a ser parte da escolha envolvendo principalmente átomos externos ao anel. Doravante, portanto, a seleção já introduzida na Figura 15b passa a ser chamada neste trabalho de “Seleção 1”, sendo que a seleção restante é definida como “Seleção 2” e mostrada na Figura 16. Essa Seleção 2, dessa forma, não só especifica os parâmetros envolvendo as ligações entre o anel e os substituintes alquila, mas também completa a lacuna da Seleção 1.

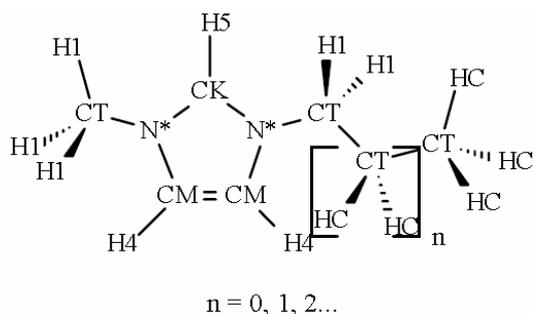


Figura 16: Seleção de átomos (nomenclatura AMBER) empregada para a escolha de parâmetros envolvendo as ligações entre o anel imidazólico e os átomos dos substituintes alquilas, bem como da ligação entre os átomos C4 e C5 (Seleção 2).

Desse modo, os dois átomos de nitrogênio do anel imidazólico têm os seus parâmetros escolhidos conforme o tipo atômico N^* do AMBER (na Seleção 1 são definidos como NA), C2 é definido conforme CK (ao invés de CR da Seleção 1) e os átomos C4 e C5 são definidos como átomos tipo CM (diferentemente da Seleção 1, onde esses são definidos como átomos tipo CW). Vale a pena ressaltar que os átomos de hidrogênio do anel (H2, H4 e H5) têm as mesmas definições em ambas as seleções, apesar de na Seleção 2 somente serem úteis para a escolha de parâmetros de deformação angular entre H4-C4-C5 e H5-C5-C4 (ambos definidos conforme os parâmetros da deformação $H4-CM-CM$). Utilizando-se dessa escolha, modelaram-se os estiramentos de ligação, as deformações angulares e as torções de diedros próprios com os parâmetros apresentados nas Tabelas V, VI e VII, respectivamente. Deve-se também ressaltar que a nomenclatura empregada nas tabelas para descrição dos átomos envolvidos em cada parâmetro de potencial segue a Seleção 1, mostrada na Figura 15b.

Tabela V: Parâmetros dos estiramentos de ligação empregados nos cátions modelados, nomeados segundo a Seleção 1, bem como a sua origem.

Ligação	K_r (kJ·mol⁻¹·Å²)	r_{eq} (Å)	Origem
<i>CT-CT</i>	1297,04	1,526	Seleção 1
<i>CT-HI</i>	1422,56	1,090	Seleção 1
<i>CT-HC</i>	1422,56	1,090	Seleção 1
<i>CT-NA</i>	1410,01	1,475	Seleção 2
<i>CR-H5</i>	1535,53	1,080	Seleção 1
<i>CR-NA</i>	1995,77	1,343	Seleção 1
<i>CW-H4</i>	1535,53	1,080	Seleção 1
<i>CW-NA</i>	1786,57	1,381	Seleção 1
<i>CW-CW</i>	2297,02	1,350	Seleção 2

Tabela VI: Parâmetros das deformações angulares dos ângulos de ligação empregados nos cátions modelados, nomeados segundo a Seleção 1, bem como a sua origem.

Ângulo de Ligação	K_{θ} (kJ·mol⁻¹·rad⁻²)	θ_{eq} (graus)	Origem
<i>HI-CT-HI</i>	146,44	109,5	Seleção 1
<i>HI-CT-NA</i>	209,20	109,5	Seleção 2
<i>CR-NA-CT</i>	292,88	128,8	Seleção 2
<i>CW-NA-CT</i>	292,88	121,2	Seleção 2
<i>CW-CW-NA</i>	292,88	121,2	Seleção 2
<i>CW-CW-H4</i>	146,44	119,7	Seleção 2
<i>CT-CT-CT</i>	167,36	109,5	Seleção 1
<i>CT-CT-HI</i>	209,20	109,5	Seleção 1
<i>CT-CT-HC</i>	209,20	109,5	Seleção 1
<i>HC-CT-HC</i>	146,44	109,5	Seleção 1
<i>CT-CT-NA</i>	209,20	109,5	Seleção 2
<i>NA-CR-NA</i>	292,88	120,0	Seleção 1
<i>NA-CR-H5</i>	146,44	120,0	Seleção 1
<i>CR-NA-CW</i>	292,88	120,0	Seleção 1
<i>NA-CW-H4</i>	146,44	120,0	Seleção 1

Tabela VII: Diedros próprios empregados para os cátions modelados e seus parâmetros de torção, nomeados segundo a Seleção 1, bem como a sua origem.

Ângulo Diedro	$V_n/2$ (kJ·mol⁻¹)	γ(graus)	n	Origem
<i>NA-CR-NA-CT</i>	7,1128	180	2	Seleção 2
<i>H5-CR-NA-CT</i>	7,1128	180	2	Seleção 2
<i>H5-CR-NA-CW</i>	9,7278	180	2	Seleção 1
<i>NA-CR-NA-CW</i>	9,7278	180	2	Seleção 1
<i>X-CT-CT-X*</i>	0,6508	0	3	Seleção 1
<i>X-CT-NA-X*</i>	0,0000	0	2	Seleção 2
<i>X-CW-CW-X*</i>	27,8236	180	2	Seleção 2
<i>CW-CW-NA-CR</i>	7,7404	180	2	Seleção 2
<i>CW-CW-NA-CT</i>	7,7404	180	2	Seleção 2
<i>H4-CW-NA-CR</i>	6,2760	180	2	Seleção 2
<i>H4-CW-NA-CT</i>	7,7404	180	2	Seleção 2

* Átomo "X" quando empregado indica que o parâmetro não é dependente do átomo empregado nessa posição.

Os parâmetros das torções impróprias foram obtidos, novamente, seguindo ambas as seleções, mas de uma forma diferente da empregada para a escolha dos parâmetros para as torções próprias. Assim, preferiu-se, ao invés de efetuar uma escolha baseada na segunda ligação entre os átomos, fazê-la por meio da primeira ligação. Dessa forma, pode ser dito que a escolha utilizou-se dos parâmetros que envolvessem as ligações externas do anel.

Como resultado dessa escolha, têm-se que os ângulos diedros que envolviam as ligações H-C_{anel} tiveram seu parâmetros selecionados a partir da aproximação da histidina protonada, ou seja, segundo a Seleção 1. Já os parâmetros envolvendo as ligações C_{alquila}-N_{anel} seguiram a Seleção 2. Essa última ainda teve a sua seleção atômica efetuada por analogia, uma vez que a escolha na seleção empregada (tipo *CM-CK-N*-CT* ou *CK-CM-N*-CT*) não tinha parâmetros definidos. Porém, ambas as seleções mais próximas definidas (*CK-CB-N*-CT* e *CM-C-N*-CT*) apresentam os mesmos parâmetros, sendo que estes foram, então, empregados por analogia nesta modelagem. Esses parâmetros são apresentados na Tabela VIII a seguir.

Tabela VIII: Diedros impróprios empregados para os cátions modelados e seus parâmetros de torção, nomeados segundo a Seleção 1, bem como a sua origem.

Ângulo Diedro	$V_n/2$ (kJ·mol ⁻¹)	γ (graus)	n	Origem
<i>X-X-CR-H5</i>	4,6024	180	2	Seleção 1
<i>X-X-CW-H4</i>	4,6024	180	2	Seleção 1
<i>X-X-CT-NA</i>	4,1840	180	2	Seleção 2*

* Parâmetros escolhidos por analogia com os parâmetros do potencial de torção dos ângulos diedros impróprios *CK-CB-N*-CT* e *CM-C-N*-CT*.

A forma minimalista pela qual o AMBER⁽⁸¹⁾ desenvolve seus parâmetros⁽⁸²⁾ resulta em que os parâmetros de VDW dos diversos átomos dependem, na sua maioria, apenas do elemento e da hibridização em que o átomo se encontra. Por exemplo, o átomo de carbono hibridizado sp^2 do benzeno tem os mesmos parâmetros de potencial de VDW que o carbono hibridizado sp^2 do eteno, mas diferentes dos parâmetros do potencial do carbono hibridizado sp^3 do metano.

Essa regra, porém, conta com algumas exceções, como principalmente átomos que não apresentam um nível eletrônico inferior completo. Os únicos átomos que apresentam tais problemas são os átomos de hidrogênio e hélio (esse último sabidamente não corretamente simulável no estado líquido por MD clássica⁽¹⁷⁷⁾). A outra exceção é para os átomos de oxigênio hibridizados sp^3 , para os quais isso resulta aparentemente da escolha original de parâmetros para os átomos de hidrogênio ligados ao átomo de oxigênio com um raio atômico igual a zero (esses parâmetros foram obtidos pelo campo de força AMBER^(81,82) diretamente do campo de força OPLS⁽⁷⁶⁾, onde tal escolha foi efetuada originalmente). Os parâmetros para as interações de VDW para cada tipo atômico empregado neste trabalho são mostrados na Tabela IX.

Tabela IX: Parâmetros dos potenciais de Lennard-Jones para as interações de VDW dos átomos dos cátions utilizados neste trabalho, bem como a sua origem.

Tipo Atômico	σ_{ii} (Å)	ϵ_{ii} (kJ·mol ⁻¹)	Origem
HC	2,6495	0,0657	AMBER
H1	2,4714	0,0657	AMBER
H4	2,5106	0,0628	AMBER
H5	2,4215	0,0628	AMBER
CT	3,3997	0,4577	AMBER
CR	3,3997	0,3598	AMBER
CW	3,3997	0,3598	AMBER
NA	3,2500	0,7113	AMBER

As cargas pontuais dos átomos foram, por sua vez, calculadas pela metodologia RESP^(83,84) a partir de cálculos de QM *ab Initio*^(97,98,131) sob um nível de teoria HF//6-31G(d)⁽¹³⁵⁻¹³⁷⁾, conforme explicitado no Capítulo 4.2.2. Essas cargas modelam muito bem o resultado quântico, como pode ser visto pelos resultados dos momentos dipolares calculados na QM e dessa aproximação de cargas pontuais. Essa comparação é mostrada em detalhes no Capítulo 5.2.3. Essas cargas pontuais são mostradas na Figura 17.

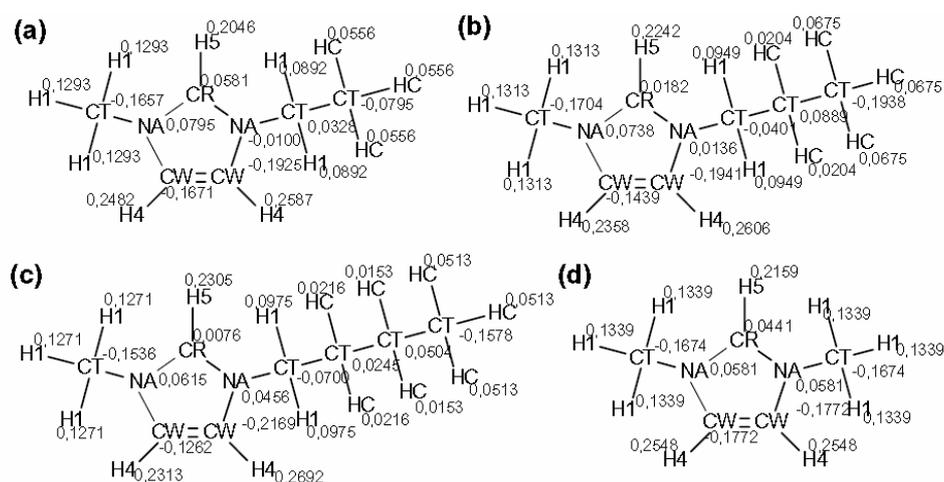


Figura 17: Seleção 2 de átomos e cargas atômicas pontuais empregados nos cátions (a) EMI⁺; (b) PMI⁺; (c) BMI⁺; (d) MMI⁺.

5.2.2.2. Ânions Estudados

Conforme explicitado no Capítulo 4.3, os ânions empregados para este trabalho podem ser classificados em 3 grupos mostrados na Tabela X abaixo:

Tabela X: Classificação dos grupos de ânions de ILs estudados neste trabalho.

Grupo	Descrição	Ânions Estudados
1	Tetraédricos (Alta Simetria)	AlCl_4^- e BF_4^-
2	Tipicamente Orgânicos	$\text{X}_3\text{C-CO}_2^-$, $\text{X}_3\text{C-SO}_3^-$, $\text{X}_3\text{C-O-SO}_3^-$, onde X = H ou F
3	Inorgânicos “Complexos”	$\text{F}^-\cdot(\text{HF})_n$, onde n = 0,0, 1,0, 2,0, 2,3 e 3,0

O grupo 1 engloba ânions cuja parametrização já havia sido desenvolvida anteriormente na Dissertação de Mestrado que antecede este estudo (para os quais resultados de novas formas de análises serão apresentadas). Ele é composto de ânions com alta simetria (T_d , aproximadamente “esférica”) modelados sem possibilidade de troca de átomos. Tal característica é esperada para o BF_4^- mas é uma aproximação no caso do AlCl_4^- , visando a sua melhor modelagem. Estes ânions foram estudados em conjunto com vários cátions da classe dos dialquilimidazólio, segundo escolha de acordo com a disponibilidade de resultados experimentais na literatura.

O grupo 2 engloba ânions tipicamente orgânicos e de menor simetria, compostos por mais de um “núcleo” (definição empregada doravante neste trabalho para explicitar os átomos da cadeia principal de uma molécula). Os ânions aqui estudados apresentam dois ($\text{X}_3\text{C-CO}_2^-$, $\text{X}_3\text{C-SO}_3^-$) e três ($\text{X}_3\text{C-O-SO}_3^-$) núcleos. Os átomos de oxigênio são sempre possuidores de uma carga parcial pontual negativa, o que os torna sítios de interação de eletrodoação. Essa designação ($\text{O}_{e\text{-doador}}$), porém, será utilizada mais adiante neste trabalho de forma excludente aos chamados átomos de oxigênio em ponte (O_{ponte}), presentes nos ânions do tipo $\text{X}_3\text{C-O-SO}_3^-$ (onde X = H ou F). Os átomos designados por X, por outro lado, podem ser átomos de hidrogênio ou de flúor. A substituição por um ou por outro tem grandes efeitos sobre todo potencial eletrostático da molécula, além de tornar o sítio onde eles se encontram mais eletrodoador ou mais eletrorreceptor conforme as circunstâncias. Desse modo, essa escolha de ânions permite explicitar o estudo do efeito dessa substituição sobre os ânions, mesmo quando não foram encontradas referências na literatura sobre estudos com um “mesmo” ânion

na sua forma fluorada e hidrogenada. Esses ânions foram todos estudados em conjunto com o cátion EMI^+ .

O grupo 3 consiste de ânions inorgânicos “complexos”, como o próprio AlCl_4^- ; entretanto, diferentemente do mesmo, estes são aqui modelados de tal forma que haja recombinação entre esses ânions em algum grau. Essa escolha foi tomada para que a modelagem se mostrasse efetiva ante a validação, já que para os ânions deste grupo uma modelagem equivalente à empregada no grupo 1 mostrou-se absolutamente ineficaz mesmo ante aos testes de validação mais básicos. Mais que isso, surpreendentemente durante as análises surgiram indicativos claros de que aquela modelagem, mesmo que suportasse a validação descrita neste Capítulo, não descreveria a fase líquida de forma apropriada. Neste grupo estão os “clusters” aniônicos da forma $\text{F}^-(\text{HF})_n$, onde $n = 1, 2, 3, 4$ e 5 . Esses ânions foram estudados em conjunto com o cátion EMI^+ , em proporções de ácido fluorídrico ante ao ânion fluoreto de 0,0, 1,0, 2,0, 2,3 e 3,0. A escolha se deu em função do crescente interesse experimental no IL $\text{EMI}\cdot\text{F}\cdot(\text{HF})_{2,3}$ combinado com as possibilidades de estudo comparativo obtidas pelas outras composições. ^(68,178)

Dito isso, torna-se necessário indicar quais parâmetros novos ou extras foram necessários ao desenvolvimento das extensões do campo de força aqui apresentadas. Para os ânions do grupo 1, já estudados na Dissertação de Mestrado que antecede este trabalho, foi exigida uma escolha apropriada dos parâmetros de VDW dos átomos envolvidos (AL , B , CL , F , sendo que apenas estes dois últimos são definidos no campo de força AMBER94 padrão), bem como a parametrização dos parâmetros de estiramento de ligação e deformação angular. Tais procedimentos foram executados previamente no trabalho mencionado, mas são reintroduzidos aqui de forma breve para simplificar o trabalho para o leitor.

Já para os ânions do grupo 2 foi necessário um esforço maior. Inicialmente, foi preciso definir um novo tipo de átomo de enxofre (aqui referido como “ ST ”, tetraédrico e utilizado em grupos da forma “ $-\text{SO}_3^-$ ” por exemplo) e de oxigênio (aqui referido como “ OJ ”, similar ao “ OS ” de éteres). Após, foi necessário parametrizar os potenciais de ligação $ST-O2$, $CT-ST$, $CT-OJ$ e $ST-OJ$, bem como os parâmetros angulares $O2-ST-O2$, $OJ-ST-O2$, $CT-ST-O2$, $CT-OJ-ST$, $HI-CT-OJ$, $F-CT-OJ$ e $HI-CT-ST$ e $F-CT-ST$, e os parâmetros dos diedros $X-CT-ST-O2$, $X-CT-OJ-ST$ e $CT-OJ-ST-O2$. Foram também necessárias leves reparametrizações dos potenciais envolvidos nas deformações angulares $O2-C-O2$ e $CT-C-O2$, bem como o potencial associado ao diedro $X-CT-C-O2$.

Por fim, o grupo 3 foi uma surpresa. Inicialmente, tentou-se uma parametrização equivalente à do AlCl_4^- para os diversos ânions previamente imaginados como componentes do IL com mais alto grau de ácido fluorídrico, o $\text{EMI}\cdot\text{F}\cdot(\text{HF})_{3,0}$. Estes seriam o HF_2^- , o H_2F_3^- e o H_3F_4^- . Inesperadamente, não foi possível obter um potencial minimalista (ou seja, com o máximo de transferabilidade e universalidade possível dos parâmetros de potencial, com os tipos atômicos, principalmente e na quase totalidade, definidos em termos de elemento e hibridização) que nos satisfizesse, aparentemente devido à excessiva anarmonicidade observada para as ligações mais centrais. Desse modo, uma segunda modelagem foi tentada, na qual se estabeleceu um modelo simples para o HF (um potencial de estiramento de ligação, um potencial de VDW e duas cargas pontuais) e para o ânion fluoreto (um potencial VDW e um carga pontual), os quais eram deixados interagir livremente e assim combinar, desfazer, rearranjar ou trocar “ligantes” HF livremente. Essa modelagem, apesar de desconsiderar a possibilidade de transferência protônica do HF para o fluoreto, mostrou-se extremamente efetiva na validação e levou à conclusões inicialmente inesperadas sobre a estrutura e composição desses ILs, como a formação de ânions com maior grau de coordenação de moléculas de HF que o inicialmente esperado, a citar o H_4F_5^- e o H_5F_6^- .

Neste ponto, serão introduzidos os parâmetros empregados para os ânions, inicialmente, para as suas interações de VDW. No grupo 1, tanto o átomo de flúor (F)⁽¹⁵⁷⁾ do BF_4^- como o átomo de cloro (CL)⁽¹⁵⁸⁾ do AlCl_4^- tiveram os parâmetros dos seus potenciais de VDW dados por extensões oficiais do campo de força original do AMBER efetuadas anteriormente. Já os átomos de alumínio e boro com hibridização tipo sp^3 tinham parâmetros para uso em um potencial do tipo Lennard-Jones definidos no campo de força do DREIDING⁽¹⁵⁹⁾, os quais foram empregados. Não seriam esperados efeitos significativos dessa escolha em qualquer caso, em função do fato de estarmos tratando de átomos muito centrais e em sistemas fortemente carregados. Os parâmetros de VDW empregados nos ânions do grupo 2 foram todos obtidos do AMBER, seja diretamente no caso dos átomos F , HI , CT e $O2$, seja por analogia nos tipos atômicos novos introduzidos aqui, OJ e ST . Por fim, o grupo 3 empregou apenas os átomos dos tipos HI e F , ambos com parametrização já estabelecida no campo de força AMBER e empregada aqui. Os parâmetros para as interações de VDW para cada tipo atômico empregado nos ânions deste trabalho são mostrados na Tabela XI a seguir.

Tabela XI: Parâmetros dos potenciais de Lennard-Jones para as interações de VDW dos átomos dos ânions utilizados neste trabalho, bem como a sua origem.

Tipo Atômico	σ_i (Å)	ϵ_i (kJ·mol ⁻¹)	Origem
<i>CL</i>	3,4709	1,1088	AMBER
<i>F</i>	3,1181	0,25522	AMBER
<i>AL</i>	3,9111	1,2970	DREIDING
<i>B</i>	3,5814	0,39748	DREIDING
<i>HI</i>	2,4714	0,0657	AMBER
<i>CT</i>	3,3997	0,4577	AMBER
<i>O</i>	3,0000	0,7113	AMBER, analogia com <i>OS</i>
<i>O2</i>	2,9599	0,8786	AMBER
<i>ST</i>	3,5636	1,0460	AMBER, analogia com <i>S</i>
<i>HO</i>	0,0000	0,0000	AMBER

As cargas pontuais dos átomos foram, por sua vez, calculadas pela metodologia RESP^(83,84) a partir de cálculos de QM *ab Initio*^(97,98,131) sob um nível de teoria HF//6-31G(d)⁽¹³⁵⁻¹³⁷⁾, conforme explicitado no Capítulo 4.3.3. Essas cargas modelam muito bem o resultado quântico, como pode ser visto pelos resultados dos momentos dipolares calculados na QM e dessa aproximação de cargas pontuais. Essa comparação é mostrada em detalhes no Capítulo 5.2.3. As cargas pontuais empregadas para os ânions estudados são mostradas na Figura 18

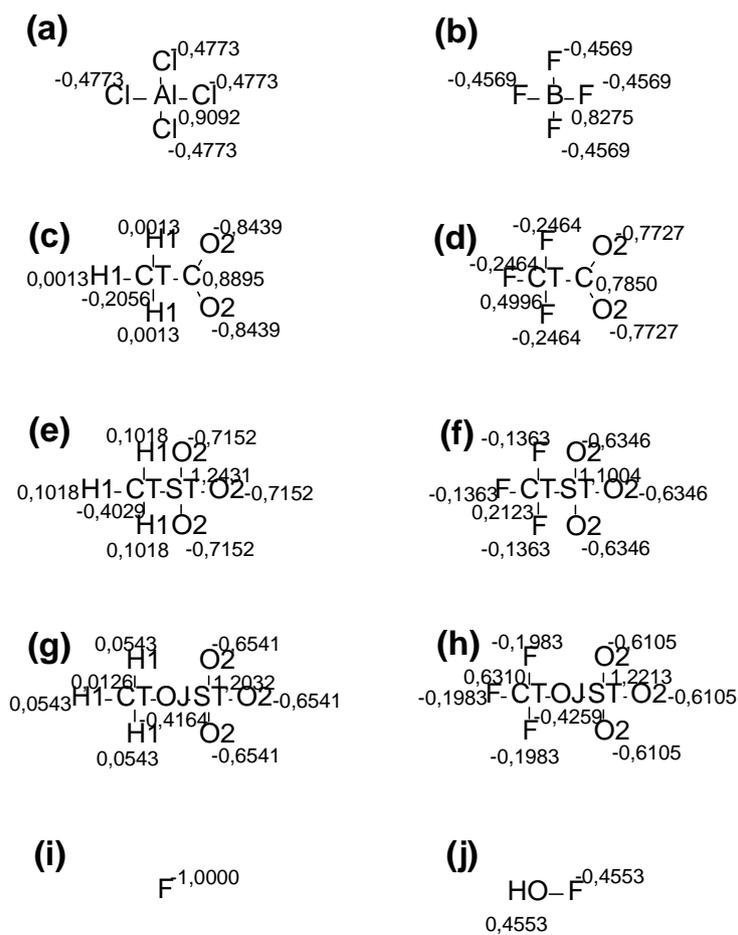


Figura 18: Seleção de átomos e suas cargas atômicas pontuais empregada nos íons/moléculas (a) AlCl_4^- ; (b) BF_4^- ; (c) $\text{H}_3\text{C-CO}_2^-$; (d) $\text{F}_3\text{C-CO}_2^-$; (e) $\text{H}_3\text{C-SO}_3^-$; (f) $\text{F}_3\text{C-SO}_3^-$; (g) $\text{H}_3\text{C-O-SO}_3^-$; (h) $\text{F}_3\text{C-O-SO}_3^-$; (i) F^- ; (j) HF .

A próxima etapa foi o desenvolvimento dos parâmetros dos potenciais de estiramento de ligação dos ânions estudados, que tiveram que ser desenvolvidos para este trabalho. No grupo 1, devido à simplicidade dos ânions estudados, resumiu-se o trabalho de desenvolvimento em apenas dois tipos de ligação (Al-Cl e B-F) segundo a metodologia padrão apresentada nos Capítulos 2.5 e 4.3.2. A mesma metodologia foi empregada para a ligação HO-F empregada no potencial dos ânions do grupo 3, e para as ligações ST-O2 , ST-OJ , CT-ST e CT-OJ dos ânions do grupo 2. A precisão dos potenciais parametrizados na simulação das deformações na conformação dos íons no meio será discutida em mais detalhes nos Capítulos 5.2.4 e 5.2.5. Os parâmetros para os potenciais dos ânions estão apresentados na Tabela XII.

Tabela XII: Parâmetros dos potenciais para os estiramentos das ligações dos ânions estudados desenvolvidos para este trabalho.

Ligação	K_r (kJ·mol⁻¹·Å²)	r_{eq} (Å)	Origem
<i>AL-CL</i>	485,34	2,170	Desenvolvido para este trabalho.
<i>B-F</i>	1213,36	1,393	Desenvolvido para este trabalho.
<i>CT-HI</i>	1422,56	1,090	AMBER
<i>CT-F</i>	1535,528	1,380	AMBER
<i>CT-C</i>	1326,328	1,522	AMBER
<i>CT-OJ</i>	1778,200	1,410	Parametrizado a partir de <i>CT-OS</i>
<i>CT-ST</i>	1213,360	1,810	Parametrizado a partir de <i>CT-S</i>
<i>C-O2</i>	2744,704	1,250	AMBER
<i>ST-OJ</i>	1778,200	1,610	Desenvolvido para este trabalho.
<i>ST-O3</i>	2322,120	1,450	Desenvolvido para este trabalho.
<i>HO-F</i>	2629,226	0,911	Desenvolvido para este trabalho.

A seguir, desenvolveram-se os parâmetros dos potenciais das deformações angulares dos ânions estudados. Grande parte dos parâmetros pôde ser obtida diretamente do campo de força oficial AMBER, enquanto que os faltantes foram parametrizados segundo a metodologia padrão apresentada nos Capítulos 2.5 e 4.3.2. Novamente, a precisão dos potenciais parametrizados na simulação das deformações na conformação dos íons no meio será discutida em mais detalhes nos Capítulos 5.2.4 e 5.2.5. Os parâmetros para esses potenciais estão apresentados na Tabela XIII.

Tabela XIII: Parâmetros dos potenciais para as deformações angulares dos ânions estudados desenvolvidos para este trabalho.

Ângulo de Ligação K_{θ} (kJ·mol ⁻¹ ·rad ⁻²)	θ_{eq} (graus)	Origem	
<i>CL-AL-CL</i>	209,200	109,5	Desenvolvido para este trabalho.
<i>F-B-F</i>	209,200	109,5	Desenvolvido para este trabalho.
<i>HI-CT-HI</i>	146,440	109,5	AMBER
<i>HI-CT-C</i>	209,200	109,5	AMBER
<i>HI-CT-OJ</i>	251,040	109,5	Desenvolvido para este trabalho.
<i>HI-CT-ST</i>	175,728	109,5	Parametrizado a partir de <i>HI-CT-S</i>
<i>F-CT-F</i>	322,168	109,1	AMBER
<i>F-CT-C</i>	209,200	109,5	Desenvolvido para este trabalho.
<i>F-CT-OJ</i>	251,040	109,5	Desenvolvido para este trabalho.
<i>F-CT-ST</i>	292,880	109,5	Desenvolvido para este trabalho.
<i>CT-OJ-ST</i>	502,080	118,5	Desenvolvido para este trabalho.
<i>CT-C-O2</i>	209,200	113,0	Reparametrizado neste trabalho.
<i>O2-C-O2</i>	334,720	135,0	Reparametrizado neste trabalho.
<i>CT-ST-O2</i>	376,560	103,7	Desenvolvido para este trabalho.
<i>O2-ST-O2</i>	560,656	118,5	Desenvolvido para este trabalho.
<i>OJ-ST-O2</i>	313,800	109,5	Desenvolvido para este trabalho.

Por fim, os poucos parâmetros necessários de potenciais de rotação de diedros empregados neste trabalho que não estavam parametrizados foram obtidos por analogia com outros potenciais diedrais presentes no próprio AMBER. No caso do diedro *X-CT-C-O2*, uma reparametrização do potencial AMBER padrão foi efetuada de forma a reproduzir as conformações mais estáveis obtidas pela QM para os ânions $\text{H}_3\text{C-CO}_2^-$ e $\text{F}_3\text{C-CO}_2^-$. Esses são por sua vez listados na Tabela XIV.

Tabela XIV: Parâmetros dos potenciais para as rotações de diedros dos ânions estudados desenvolvidos para este trabalho.

Ângulo Diedro	$V_n/2$ (kJ·mol⁻¹)	γ(graus)	n	Origem
<i>X-CT-C-O2</i>	10,4600	180	2	Reparametrizado neste trabalho
<i>X-CT-ST-O2</i>	1,3933	0	3	Parametrizado a partir de <i>X-CT-S-X</i>
<i>X-CT-OJ-ST</i>	1,6025	0	3	Parametrizado a partir de <i>X-CT-OS-X</i>
<i>CT-O-ST-O2</i>	0,0000	0	3	Desenvolvido para este trabalho.
<i>X-O2-C-O2</i>	43,9320	180	2	AMBER

5.2.3. O Potencial Eletrostático Modelado

Na modelagem das interações eletrostáticas dos íons, utilizou-se a aproximação pela qual os átomos apresentavam cada um uma carga pontual associada, calculada por metodologia RESP em dois estágios⁽⁸⁴⁾ (ver Capítulos 2.6, 3.2.2 e 3.3.3). A avaliação da capacidade desse modelo de cargas pontuais em reproduzir as interações eletrostáticas dos íons foi efetuada mediante a comparação dos momentos de dipolo calculados com este modelo e com cálculos de QM efetuados. Essa reprodutibilidade é simultaneamente interessante para os cálculos de MM (devido à consideração no campo de força empregado da existência de interações eletrostáticas intramoleculares) e MD (para um balanceamento correto das interações eletrostáticas cátion-cátion, cátion-ânion e ânion-ânion).^(83,84) A modelagem do potencial eletrostático dos ânions é apresentada no Capítulo 5.2.3.1, ao passo que para os cátions essa é apresentada no Capítulo 5.2.3.2.

5.2.3.1. Modelagem do Potencial Eletrostático dos Ânions

O momento de dipolo total dos ânions do grupo 1, devido à sua simetria tetraédrica, é zero. Nos ânions do grupo 2, devido ao fato de apresentarem interações intramoleculares superiores a 1-3, o modelo de cargas empregado se torna importante para os cálculos de MM. Por fim, no grupo 3 o ânion fluoreto não apresenta dificuldades na definição das cargas pontuais em função da simplicidade do modelo empregado, sendo necessária apenas as cargas da molécula “ligante” HF (por conseguinte, nesse caso aplicou-se a metodologia RESP de um único estágio). Porém, ainda no grupo 3, em função da modelagem

“não ligada” entre os “ânions” F^- e as “moléculas ligantes” HF, uma apropriada modelagem das cargas é mais importante que nunca.

À exceção dos ânions do grupo 1, foi empregada uma comparação entre os dipolos moleculares da QM e dos modelos desenvolvidos para avaliar o potencial eletrostático dos modelos. Para os ânions do grupo 1, porém, apenas pudemos nos guiar pelos baixos valores obtidos para χ^2 (calculados pelo programa RESP⁽⁸⁶⁾, conforme a definição dada pela expressão 25 no Capítulo 2.2.5) e RRMS (do inglês “Relative Root Mean Square”, tradução livre para “Desvio Médio Quadrático Relativo”) apresentados na Tabela XV, para verificar a reprodutibilidade do MEP dos íons pela modelagem de cargas pontuais empregada. Esses mesmos parâmetros foram também aplicadas nos ânions componentes dos grupos 2 e 3.

Tabela XV. Momentos de dipolo calculados por QM e pela modelagem de cargas utilizada neste trabalho, bem como os desvios observados e valores de χ^2 e RRMS calculados para os ânions estudados.

Ânions e Ligantes	Momentos de Dipolo		Desvios			
	μ_{QM} (D)	μ_{RESP} (D)	$\Delta\mu$ (D)	$\Delta\mu$ (%)	χ^2	RRMS (%)
$AlCl_4^-$	0,00000	0,00009	0,00009	0,0000	0,0025	2,014
BF_4^-	0,00000	0,00003	0,00003	0,0000	0,0008	0,514
$H_3C-CO_2^-$	3,37413	3,39098	0,01685	0,4995	0,0013	0,803
$F_3C-CO_2^-$	5,14315	5,14524	0,00210	0,0407	0,0013	0,876
$H_3C-SO_3^-$	3,91297	3,95882	0,04585	1,1718	0,0014	0,935
$F_3C-SO_3^-$	4,64254	4,66544	0,02290	0,4933	0,0017	1,158
$H_3C-O-SO_3^-$	4,36912	4,42115	0,05203	1,1908	0,0017	1,142
$F_3C-O-SO_3^-$	4,78731	4,82386	0,03655	0,7636	0,0016	1,167
HF	1,97190	1,99323	0,02133	1,0815	0,0022	9,987

A precisão da reprodutibilidade do momento de dipolo dos ânions pela modelagem utilizada é atestada pelos desvios médios da ordem de 1%. O momento de dipolo do “ligante” HF também apresenta baixíssimo desvio. Para todos os ânions, observa-se que tanto os valores de χ^2 (ao redor de 0,001 e 0,002) como os de RRMS (de no máximo 2%) são suficientemente baixos para sustentar a modelagem desenvolvida. Por outro lado, a molécula de HF apresentou um valor de RRMS (9,987%) mais alto que o observado em todos os outros

sistemas, mas a sua modelagem ainda foi considerada apropriada em função dos resultados tanto de χ^2 quanto de $\Delta\mu$ obtidos.

Nos ânions do grupo 2 pode-se observar o tipo de efeito que se objetivou estudar. A substituição dos átomos de hidrogênio por átomos de flúor aumenta claramente o momento de dipolo elétrico do ânion. Também é observado um aumento esperado no dipolo quando da substituição do grupamento eletrodoador de CO_2^- para SO_3^- e SO_4^- nos ânions hidrogenados. Essa tendência no caso dos ânions fluorados é SO_3^- para SO_4^- e CO_2^- . Essas observações são também apresentadas numa representação gráfica na Figura 19.

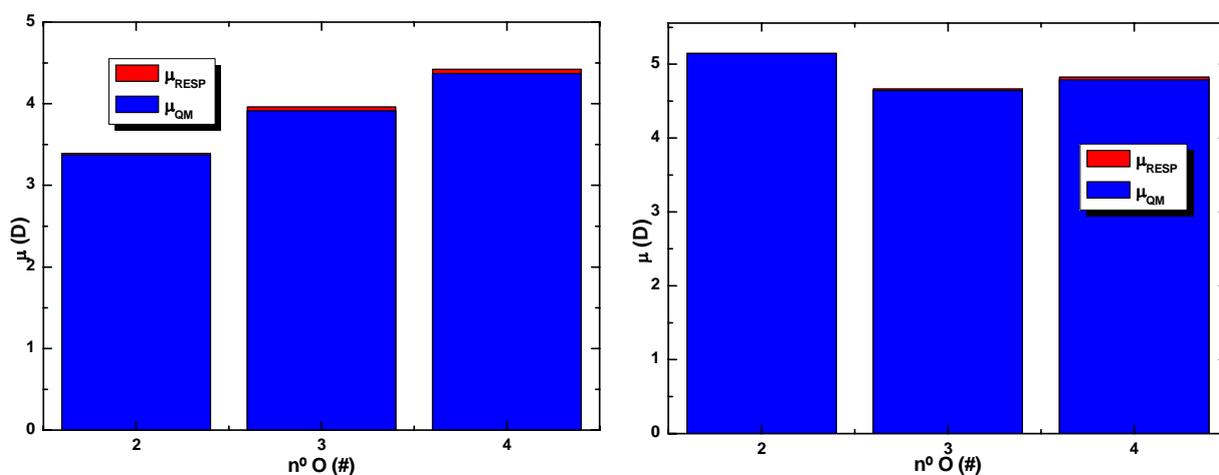


Figura 19: Evolução dos momentos de dipolo dos ânions com a modificação dos grupamentos eletrodoadores. (a) Terminação CH_3 ; (b) Terminação CF_3 .

Os ânions compostos de SO_4^- ainda apresentam a característica de possuírem um segundo sítio eletrodoador, representado pelo átomo de oxigênio em ponte entre o grupamento SO_3^- e o grupamento terminal metila ou perfluorometila. Esse segundo grupamento eletrodoador é o provável responsável pelo aumento do momento de dipolo do ânion $\text{F}_3\text{C-O-SO}_3^-$ em comparação com o $\text{F}_3\text{C-SO}_3^-$. Esse mesmo grupamento também é esperado que cause efeitos na estrutura do IL em algum grau, mas tais considerações apenas serão discutidas no decorrer do Capítulo 5.4.3.

5.2.3.2. Modelagem do Potencial Eletrostático dos Cátions

No caso dos cátions estudados a importância de uma boa modelagem das cargas já começa como consequência de seu tamanho (implicando na presença de interações não-ligadas 1-4 e superiores) e da flexibilidade de partes da molécula (o que implica na existência

de diversas conformações estáveis). Foi efetuada a verificação do modelo de cargas atômicas pontuais proposto pelos valores de χ^2 calculados (apresentados na Tabela XVI), RRMS e também observando-se a reprodutibilidade dos momentos de dipolo calculados frente aos resultados da QM. Os resultados dos momentos de dipolo resultantes dos cálculos de QM e da aproximação por cargas atômicas pontuais são apresentados na Tabela XVI.

Tabela XVI. Momentos de dipolo calculados por QM e pela modelagem de cargas utilizada neste trabalho, bem como os desvios observados e valores de χ^2 e RRMS calculados para os ânions estudados.

Cátions	Momentos de Dipolo			Desvios		
	μ_{QM} (D)	μ_{RESP} (D)	$\Delta\mu$ (D)	$\Delta\mu$ (%)	χ^2	RRMS (%)
MMI ⁺	1,07869	1,08711	+0,0084	+0,781%	0,0012	0,889
EMI ⁺	1,76186	1,78362	+0,0218	+1,231%	0,0015	1,133
PMI ⁺	3,49359	3,51203	+0,0184	+0,528%	0,0014	1,138
BMI ⁺	5,56389	5,60577	+0,0419	+0,753%	0,0015	1,247

A precisão da reprodutibilidade do momento de dipolo do cátion pela modelagem utilizada é atestada pelos seus desvios máximos da ordem de 1%. Os resultados de χ^2 (da ordem de 0,001) e de RRMS (da ordem de 1%), significativamente baixos, também corroboram com a conclusão de que a modelagem foi bem sucedida.

Observa-se nos resultados uma tendência do momento de dipolo elétrico do sistema a crescer com o aumento do tamanho do substituinte alquila (ver Figura 20). Esse fato pode ser explicado levando-se em conta que o substituinte maior acarreta uma maior dispersão da carga no espaço. Assim, a presença de cargas a grandes distâncias (cadeias alifáticas maiores) resulta em um sensível aumento no momento de dipolo calculado.⁽²⁵⁻²⁸⁾

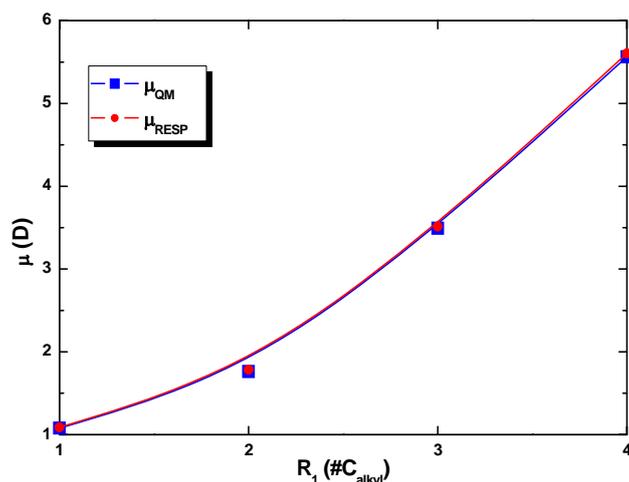


Figura 20: Evolução dos momentos de dipolo dos cátions com o aumento do tamanho da cadeia de substituinte alquila R₁.

5.2.4. As Conformações de Mínimo Energético

Este capítulo tem como objetivo demonstrar a reprodutibilidade dos dados experimentais da conformação dos íons estudados com a modelagem desenvolvida. Inicialmente, mostraremos a concordância da estrutura minimizada dos ânions calculada por MM e a média encontrada na simulação de MD com aquela proveniente dos cálculos de QM e aquela observada experimentalmente (se disponível). Como resultado, a modelagem utilizada permitiu obter essas estruturas, mantendo as suas geometrias básicas com uma alta precisão. Infelizmente, não há na literatura dados da difração de raios-X dos ILs compostos de ânions dos grupos 1 e 2 na fase líquida (extremamente raros, dados de difração de nêutrons são encontrados na literatura: refira-se à Dissertação de Mestrado “Desenvolvimento de Campo de Força e Estudo de Propriedades Físicas de Líquidos Iônicos do Tipo Dialquilimidazólio” de J. de Andrade para maiores informações), uma vez que a sua alta desordem impede o uso de tais técnicas. Para os ILs compostos de ânions do grupo 3, o advento das fontes de raios-X de alta energia dos aceleradores síncrotron para medidas de difração^(19,20,179) possibilitou que fossem efetuadas medições já reportadas na literatura científica.⁽²⁵⁻²⁸⁾ Esses resultados são sumarizados nas Tabelas XVII, XVIII e XIX ao longo do Capítulo 5.2.4.1.

O segundo estágio envolveu os cátions, para os quais a avaliação foi mais complexa. Neste ponto, observou-se a planaridade do anel, os diversos ângulos e comprimentos de ligação do cátion, e também os diedros envolvendo o substituinte etila do anel imidazólio. O modelo foi avaliado simultaneamente por cálculos de MM e simulações de MD. Os dados do

modelo foram comparados tanto contra dados obtidos por cálculos de QM (para todos os cátions; no caso do EMI^+ , esses dados existem publicados na literatura; ver Tabelas XX, XXII e XXIV), quanto dados experimentais de difração de raios-X na fase cristalina^(67,88,89) (no caso do EMI^+ e BMI^+ ; ver Tabelas XXI, XXIII e XXV). Eles mostram uma alta capacidade deste campo de força e da modelagem proposta em reproduzir a geometria otimizada desse íon, comparável em reprodutibilidade tanto ao experimento quanto aos resultados de QM (as maiores discrepâncias estão assinaladas em negrito nas tabelas deste capítulo). Também deve ser citado que o valor da soma dos ângulos internos do anel imidazólio, apresentada nas Tabelas XXII e XXIII, tem por função mostrar a planaridade do anel, indicada por um ângulo total de 540° . Toda a identificação dos átomos utilizada é baseada na numeração mostrada na Figura 12.⁽²⁵⁻²⁸⁾ Não são mostrados resultados para o mesmo ânion em diferentes ILs devido ao fato de as variações conformacionais observadas terem sido insignificantes. Esses resultados são apresentados ao longo do Capítulo 5.2.4.2.

5.2.4.1. Geometrias e Conformações dos Ânions.

Neste Capítulo serão sumarizados e discutidos os resultados que concernem às geometrias e conformações observadas para os ânions segundo os modelos aqui desenvolvidos. Essas conformações foram obtidas para o íon isolado a partir de cálculos de MM, e em fase líquida a partir de cálculos de MD. A sua validação foi efetuada frente aos dados de QM, e experimentais apenas para os comprimentos de ligação nos ânions tetraédricos por analogia.

Os dados são organizados da forma que segue: os diversos comprimentos de ligação são listados na Tabela XVII, os diversos ângulos de ligação na Tabela XVIII e os ângulos diedros de interesse na Tabela XIX. Em todas as tabelas são apresentados dados disponíveis de todas as fontes teóricas. A falta de resultados experimentais na literatura que sejam de nosso conhecimento infelizmente afeta a validação total e completa de grande parte dos ânions. Os poucos dados experimentais obtidos dizem respeito apenas aos comprimentos de ligação dos ânions do grupo 1, e ainda assim por analogia em fase sólida com as espécies AlCl_3 e BF_3 .

Tabela XVII. Principais comprimentos de ligação dos ânions estudados, calculados por QM, MM e MD e obtidos experimentalmente* quando disponíveis.

Espécies		Comprimentos de Ligação (Å)							
Grupo 1	QM	MM			MD			Experimental*	
EMI·AlCl ₄	2,170	2,170			2,156			2,17	
EMI·BF ₄	1,393	1,393			1,387			1,31	
Grupo 2	(H,F)-C			(C,O,S)-(C,S)			(C,S)-O		
	QM	MM	MD	QM	MM	MD	QM	MM	MD
H ₃ C-CO ₂ ⁻	1,088	1,091	1,090	1,554	1,530	1,521	1,234	1,251	1,249
F ₃ C-CO ₂ ⁻	1,334	1,394	1,388	1,561	1,591	1,573	1,223	1,261	1,258
H ₃ C-SO ₃ ⁻	1,082	1,084	1,086	1,787	1,777	1,778	1,455	1,446	1,444
F ₃ C-SO ₃ ⁻	1,324	1,388	1,384	1,818	1,853	1,841	1,443	1,455	1,452
H ₃ C-O-SO ₃ ⁻	1,084	1,091	1,091	1,632	1,616	1,610	1,443	1,450	1,446
F ₃ C-O-SO ₃ ⁻	1,324	1,382	1,379	1,718	1,597	1,597	1,431	1,448	1,446
Grupo 3	F ⁻ -H _{HF}			H _{HF} -F _{HF}					
	QM	MM	MD	QM	MM	MD			
HF ₂ ⁻	1,1265	1,2436	ñ-disp.	1,1265	0,9888	ñ-disp.			
H ₂ F ₃ ⁻	1,3680	1,2702	ñ-disp.	0,9810	0,9829	ñ-disp.			
H ₃ F ₄ ⁻	1,4722	1,4401	ñ-disp.	0,9528	0,9490	ñ-disp.			
H ₄ F ₅ ⁻	1,5525	1,3375	ñ-disp.	0,9385	0,9627	ñ-disp.			
H ₅ F ₆ ⁻	1,6260(563)	1,3810(932)	ñ-disp.	0,9294(67)	0,9531(10)	ñ-disp.			

* Dados experimentais apenas para os ânions do grupo 1 e provenientes de dados de difração de raios-X de AlCl₃ e BF₃ em fase sólida, Refs. 91,94, 185-187.

A Tabela XVII sumariza os resultados dos principais comprimentos das ligações das moléculas dos ânions, obtidos tanto isolados pela QM e MM quanto na fase líquida simulada pela MD. Nessa tabela apenas não aparecem os dados dos comprimentos das ligações C-O dos ânions do tipo X₃C-O-SO₃⁻ (X = H, F). Esses foram medidos, para a espécie hidrogenada, como 1,399Å, 1,416Å e 1,415Å, e como 1,314Å, 1,400Å e 1,403Å para a espécie fluorada, respectivamente para os cálculos de QM, MM e MD. Observa-se em ambos os casos desvios baixos frente à QM, sendo que para a espécie fluorada esses são alguns dos maiores desvios frente ao resultado da QM (da ordem de 0,09Å). Ainda na Tabela XVII, os maiores desvios

observados estão marcados em negrito, da ordem de 0,06Å no caso da ligação C-F até um máximo de 0,12Å (para a ligação S-O da cadeia do ânion $F_3C-O-SO_3^-$). Já para os ânions “complexos”, observa-se que os maiores desvios estão entre 0,09Å e 0,24Å, também bastante aceitáveis. Conclui-se desse modo que a parametrização proposta mostrou-se satisfatória para a reprodução do comprimento das ligações dos ânions estudados.

Tabela XVIII. Principais ângulos de ligação dos ânions estudados por QM, MM e MD.

Espécies		Ângulos de Ligação (°)											
Grupo 1	QM			MM			MD			MD			
EMI·AlCl ₄	109,47			109,47			109,39						
EMI·BF ₄	109,47			109,47			109,41						
Grupo 2	X-C-X			X-C-(C,O,S)			(C,O)-(C,S)-O			O-(C,S)-O			
	QM	MM	MD	QM	MM	MD	QM	MM	MD	QM	MM	MD	
H ₃ C-CO ₂ ⁻	108,4	108,6	108,7	110,5	110,2	109,9	115,2	113,0	113,6	129,5	134,0	132,6	
F ₃ C-CO ₂ ⁻	105,9	106,3	107,2	112,8	112,4	111,5	113,4	115,6	115,6	133,1	128,8	128,7	
H ₃ C-SO ₃ ⁻	109,8	111,7	110,8	109,2	107,2	108,0	104,5	101,7	102,8	114,0	116,0	115,2	
F ₃ C-SO ₃ ⁻	107,1	107,5	108,0	111,8	111,4	110,9	102,6	104,9	105,1	115,4	113,7	113,4	
H ₃ C-SO ₄ ⁻	109,4	109,3	109,0	109,6	109,7	109,8	103,5	105,6	106,0	114,7	113,1	112,6	
F ₃ C-SO ₄ ⁻	106,6	107,9	108,2	112,2	110,9	110,6	101,7	105,9	106,3	116,0	112,8	112,4	
Grupo 3	H _{HF} -F-H _{HF}			F-H-F									
	QM	MM	MD	QM	MM	MD	QM	MM	MD	QM	MM	MD	
HF ₂ ⁻	--/--	--/--	--/--	180	180,0	ñ-disp.							
H ₂ F ₃ ⁻	117,737	128,8	ñ-disp.	179,218	177,9	ñ-disp.							
H ₃ F ₄ ⁻	120	120,0	ñ-disp.	180	180,0	ñ-disp.							
H ₄ F ₅ ⁻	109,49	109,5	ñ-disp.	179,993	180,0	ñ-disp.							
H ₅ F ₆ ⁻	120 (90)*	120 (90)*	ñ-disp.	180	180,0	ñ-disp.							

* Ângulo axial-equatorial.

A Tabela XVIII compila os dados dos diversos ângulos de ligação das moléculas dos ânions. Por questões de praticidade o ângulo C-O-S dos ânions do tipo $X_3C-O-SO_3^-$ (X = H, F) não foi apresentado. Esse ângulo é informado aqui, e foi medido como 116,12°, 119,81° e 119,91° para o ânion hidrogenado, e como 123,171°, 119,11° e 119,58° para o ânion fluorado,

respectivamente calculados a partir dos métodos de QM, MM e MD explicitados anteriormente. Nesses ângulos, já se observam desvios da ordem de 3°-4°, compatíveis com os desvios observados para os ângulos medidos dos cátions que serão apresentados no Capítulo 5.2.4.2. Os maiores desvios encontrados na Tabela XVIII de dados são destacados em negrito, dessa mesma ordem de magnitude, sendo que a maior parte mostra desvios inferiores à 3° (exceção exclusiva do ânion “complexo” H_2F_3^- , que apresentou um desvio de aproximadamente 11° frente ao resultado da QM). Tudo isso posto, pode-se considerar que, novamente, no que diz respeito à reprodutibilidade dos ângulos de ligação calculados por QM, a extensão ao campo de força aqui proposto os reproduz com alto grau de acuidade, validando novamente o campo de força e a Metodologia apresentada.

Os dados dos ângulos diedros da MD em casos de rotação livre (como é, sem grandes aproximações, o caso dos modelos aqui apresentados para os ânions do grupo 2 estudados) são geralmente de pouca valia, em função de que a média dos ângulos sob condição de alta-rotação não é de interesse direto. Porém, um tratamento empírico básico para seus valores médios (apresentados na Tabela XIX) será aqui apresentado com o objetivo de obter alguma informação sobre a conformação geral dos mesmos.

Tabela XIX. Ângulos diedros dos ânions estudados, calculados por QM, MM e MD*.

Espécies	Ângulos Diedrais (°)								
	X-C-(C,S)-O			X-C-O-S			C-O-S-O		
Grupo 2	QM	MM	MD	QM	MM	MD	QM	MM	MD
$\text{H}_3\text{C-CO}_2^-$	0	0,004	90,00	--/--	--/--	--/--	--/--	--/--	--/--
$\text{F}_3\text{C-CO}_2^-$	0	0,953	90,00	--/--	--/--	--/--	--/--	--/--	--/--
$\text{H}_3\text{C-SO}_3^-$	180	180	97,07	--/--	--/--	--/--	--/--	--/--	--/--
$\text{F}_3\text{C-SO}_3^-$	180	180	97,61	--/--	--/--	--/--	--/--	--/--	--/--
$\text{H}_3\text{C-O-SO}_3^-$	--/--	--/--	--/--	180	180	95,43	180	180	92,36
$\text{F}_3\text{C-O-SO}_3^-$	--/--	--/--	--/--	163,2	170,1	97,89	157,4	161,5	92,37

*No caso das MD, os ângulos apresentados são ângulos diedros médios da simulação.

No sistema como o representado pelos ânions tipo $\text{X}_3\text{C-CO}_2^-$ ($\text{X} = \text{H}, \text{F}$), uma condição em que um dos átomos de oxigênio esteja “eclipsado” resultará num ângulo médio de 90° ($(0^\circ+120^\circ+120^\circ+180^\circ+60^\circ+60^\circ=540^\circ/6)$). Por outro lado, na situação na qual os átomos de

oxigênio ficariam perpendiculares a um dos átomos de flúor o ângulo médio será 60° ($90^\circ+90^\circ+30^\circ+30^\circ+60^\circ+60^\circ=360^\circ/6$). Dessa forma, pode-se concluir que as simulações de MD desses ânions levam a configurações equivalentes às obtidas pela QM e pela MM.

Já no caso dos ânions do tipo $X_3C-SO_3^-$ ($X = H, F$), uma condição de “eclipsação” entre os átomos de flúor e de oxigênio levará a um ângulo médio de 80° ($0^\circ+120^\circ+120^\circ+0^\circ+120^\circ+120^\circ+0^\circ+120^\circ+120^\circ=720^\circ/9$). Já a condição dita “estrelada” significará um ângulo médio de 100° ($180^\circ+60^\circ+60^\circ+180^\circ+60^\circ+60^\circ+180^\circ+60^\circ+60^\circ=900^\circ/9$). Desse modo, apesar de a magnitude da preferência pela conformação “estrelada” ser invisível devido à significância dos números, ainda pode-se muito bem afirmar que essa forma é preferida ante a “eclipsada”, de forma coerente com o calculado pela QM e pela MM.

Por fim, no caso de ânions do tipo $X_3C-O-SO_3^-$ ($X = H, F$), onde cada um dos dois diedros contrapõe um átomo contra 3, uma condição “eclipsada” levaria a um ângulo médio de 80° ($0^\circ+120^\circ+120^\circ=240^\circ/3$), enquanto que uma preferência pela forma “estrelada” levaria a um ângulo médio de 100° ($180^\circ+60^\circ+60^\circ=300^\circ/3$). Como conclusão, tem-se uma preferência do ângulo diedro X-C-O-S por uma conformação “estrelada”, de forma concordante com o esperado pela QM e pela MM. No caso dos ângulos diedrais médios medidos de aproximadamente $92,36^\circ$ para o diedro C-O-S-O, estes indicam uma bem mais sutil preferência desse diedro por uma conformação “estrelada”, acompanhada de uma considerável proporção de ânions apresentando uma conformação “eclipsada” no decorrer da simulação. A preferência pela conformação “estrelada”, porém, novamente está em concordância com os ângulos observados tanto na QM quanto na MM, validando de forma decisiva o campo de força proposto também no que diz respeito aos ângulos diedros, e portanto, no total do que tange à conformação dos ânions simulados.

5.2.4.2. Geometrias e Conformações dos Cátions

Neste Capítulo serão sumarizados e discutidos os resultados que concernem às geometrias e conformações observadas para os cátions segundo os modelos aqui desenvolvidos. Essas conformações foram obtidas para o íon isolado a partir de cálculos de MM e, em fase líquida, a partir de cálculos de MD. A sua validação foi efetuada frente aos dados de QM e, quando disponível, experimentos que pudessem ser considerados aceitáveis.

Os dados são organizados da forma que segue: os diversos comprimentos de ligação são listados nas Tabelas XX e XXI, os diversos ângulos de ligação nas Tabelas XXII e XXIII, e os ângulos diedros de interesse nas Tabelas XXIV e XXV. A primeira Tabela de cada par

apresenta os resultados provenientes da MM e da QM para comparação, ao passo que a segunda apresenta os resultados experimentais (quando disponíveis), da MM e da dinâmica molecular para dois cátions, EMI^+ e BMI^+ . Esses cátions foram empregados neste estágio devido à existência de dados experimentais de difração de raios-X para os mesmos (ainda que com diferentes ânions: $\text{Cl}^{-(88)}$, $\text{Br}^{-(89)}$, $\text{I}^{-(89)}$ e $\text{AlBr}_4^{-(89)}$ no caso do $\text{EMI}^{+(88,89)}$, e $\text{BPh}_4^{-(67)}$ no caso do $\text{BMI}^{+(67)}$). Apesar desses dados serem provenientes de medições em fase cristalina, como será observado tal fato somente adquire alguma significância apenas quando da comparação dos ângulos diedrais dos substituintes etila e *n*-butila.

Tabela XX. Distâncias interatômicas (Å) dos cátions, calculados por QM e MM.

Cátion	MMI^+		EMI^+		PMI^+		BMI^+	
	QM	MM	QM	MM	QM	MM	QM	MM
C1'-N3	1,467	1,472	1,469	1,481	1,466	1,481	1,466	1,470
N1-C2	1,316	1,343	1,314	1,349	1,314	1,346	1,314	1,339
C2-N3	1,314	1,333	1,317	1,349	1,316	1,347	1,316	1,344
N3-C4	1,378	1,378	1,377	1,382	1,378	1,385	1,378	1,385
C4-C5	1,342	1,356	1,342	1,349	1,342	1,351	1,342	1,343
C5-N1	1,377	1,387	1,377	1,384	1,378	1,384	1,378	1,387
N1-C1'	1,469	1,471	1,477	1,484	1,477	1,483	1,477	1,473
N1-N3	2,151	2,185	2,153	2,201	2,153	2,209	2,153	2,196
C1'-C2'	-//-	-//-	1,522	1,533	1,527	1,534	1,526	1,5268
C2'-C3'	-//-	-//-	-//-	-//-	1,529	1,531	1,531	1,5274
C3'-C4'	-//-	-//-	-//-	-//-	-//-	-//-	1,528	1,5236

A reprodutibilidade dos comprimentos de ligação pelo modelo mostra-se do mais alto nível. Os resultados da QM coincidem com os da MM com uma precisão da ordem de 0,01Å, a mesma precisão sendo observada quando da comparação do experimento^(67,88,89), tanto com os resultados de MM quanto os da MD. É interessante observar também que os comprimentos de ligação são praticamente constantes quando comparados entre as duas técnicas clássicas (MM e MD). Isso tudo serve de argumento para o possível emprego de ligações rígidas nos cátions simulados, sem maiores distorções nos resultados obtidos. Além disso, nota-se que os resultados das simulações por MD com ânions diferentes quase não apresentam diferenças, de

tal forma que se pode concluir que o meio não afeta significativamente esse aspecto do cátion.^(25,28) Já na comparação com o experimento apresentada na Tabela XXI, têm-se uma ótima correlação entre o resultado experimental, atestada pelos desvios máximos nos comprimentos de ligação para o EMI⁺ da ordem de 0,03Å.

Tabela XXI. Comprimentos de ligação (Å) do EMI⁺ e do BMI⁺ por MM e MD na fase líquida com ambos os ânions, e medidos por difração de raios-X em fase cristalina.

Cátion	EMI ⁺				BMI ⁺			
	Exp. ^{(188)*}	MM	MD ^{***}	MD ^{****}	Exp. ^{(188)**}	MM	MD ^{***}	MD ^{****}
C1''-N3	1,466	1,481	1,4851	1,4762	1,469	1,470	1,4772	1,4764
N1-C2	1,328	1,349	1,3512	1,3482	1,327	1,339	1,3479	1,3476
C2-N3	1,320	1,349	1,3513	1,3466	1,327	1,344	1,3471	1,3465
N3-C4	1,382	1,382	1,3824	1,3797	1,375	1,385	1,3800	1,3798
C4-C5	1,350	1,349	1,3465	1,3485	1,346	1,343	1,3482	1,3483
C5-N1	1,381	1,384	1,3839	1,3821	1,376	1,387	1,3809	1,3809
N1-C1'	1,469	1,484	1,4834	1,4826	1,472	1,473	1,4822	1,4817
C1'-C2'	1,505	1,533	1,5330	1,5317	1,522	1,527	1,5370	1,5368
C2'-C3'	- // -	- // -	- // -	- // -	1,507	1,527	1,5376	1,5374
C3'-C4'	- // -	- // -	- // -	- // -	1,528	1,524	1,5329	1,5327

*Dados experimentais do IL EMI·BF₄; *Dados experimentais do IL BMI·PF₆; ***Dados da MD do IL empregando o ânion AlCl₄⁻; ****Dados da MD do IL empregando o ânion BF₄⁻.

Tabela XXII. Principais ângulos de ligação dos cátions (°) estudados por QM e MM.

Cátion	MMI ⁺		EMI ⁺		PMI ⁺		BMI ⁺	
	QM	MM	QM	MM	QM	MM	QM	MM
C1"-N3-C2	125,7	127,4	125,8	130,3	126,4	129,8	126,5	128,2
C1'-N1-C2	126,4	127,6	126,1	130,2	126,2	129,9	126,2	127,9
C2'-C1'-N1	-//-	-//-	112,1	110,9	112,3	110,1	112,2	109,6
C3'-C2'-C1'	-//-	-//-	-//-	-//-	111,2	110,3	111,6	109,4
C4'-C3'-C2'	-//-	-//-	-//-	-//-	-//-	-//-	112,2	110,0
N1-C2-N3	109,8	109,4	109,8	110,0	109,9	110,2	109,9	109,8
C2-N3-C4	108,1	107,9	107,9	106,9	108,0	106,8	108,0	107,0
N3-C4-C5	107,0	107,9	107,1	108,2	107,0	108,1	107,0	108,0
C4-C5-N1	107,2	107,0	107,1	108,1	107,2	108,0	107,2	107,8
C5-N1-C2	108,0	107,7	108,0	106,9	107,9	106,9	107,9	107,3
Total do Anel	540,1	539,9	539,9	540,1	540,0	540,0	540,0	539,9

Na comparação dos ângulos, a reprodutibilidade dos dados derivados da QM pelo nosso modelo no estudo de MM novamente mostra-se ótima, como pode ser observado na Tabela XXII. Lá observam-se desvios máximos de quatro graus nos ângulos dos substituintes, e desvios da ordem de um grau para o anel. Na Tabela XXIII observa-se, na maioria dos casos, pouca diferença entre os resultados obtidos pela MM e pelas simulações de MD. Aqui, os maiores desvios são de três graus, novamente para os ângulos envolvendo os substituintes alquílicos. Os desvios encontrados no anel são ainda menores, da ordem de um grau. Novamente, não é observado efeito significativo do meio nas simulações de MD, comparando-se os diferentes ânions e cátions estudados. Desse modo, pode-se concluir que, pelo menos para os ângulos do anel imidazólio dos cátions, a aproximação rígida também mostra-se perfeitamente aplicável.⁽²⁵⁻²⁸⁾

Tabela XXIII. Principais ângulos de ligação (°) do EMI⁺ e do BMI⁺ por MM e MD em fase líquida com ambos os ânions estudados, e medidos experimentalmente por difração de raios-X na fase cristalina.

Cátion	EMI ⁺				BMI ⁺			
	Exp. ^{(188)*}	MM	MD ^{***}	MD ^{****}	Exp. ^{(188)**}	MM	MD ^{***}	MD ^{****}
C1''-N3-C2	125,7	130,25	130,09	129,96	125,1	128,20	129,96	129,90
C1''-N3-C4	125,6	122,87	122,17	122,52	126,3	124,74	122,55	122,58
C1'-N1-C2	125,2	130,18	129,94	129,95	125,6	127,85	130,11	130,08
C1'-N1-C5	126,5	122,95	122,41	122,69	126,1	124,84	122,58	122,58
C2'-C1'-N1	112,1	110,91	109,52	111,64	111,5	109,55	111,92	112,14
C3'-C2'-C1'	- // -	- // -	- // -	- // -	113,9	109,37	112,07	112,08
C4'-C3'-C2'	- // -	- // -	- // -	- // -	112,5	110,00	112,01	111,94
N1-C2-N3	109,0	109,96	109,30	109,82	108,9	109,85	109,86	109,85
C2-N3-C4	108,7	106,89	107,14	106,92	108,6	107,05	106,89	106,91
N3-C4-C5	106,8	108,21	108,01	108,03	106,9	108,03	107,96	107,95
C4-C5-N1	107,1	108,08	108,01	108,00	107,5	107,80	108,12	108,09
C5-N1-C2	108,3	106,87	107,07	106,78	108,1	107,27	106,72	106,73
Total do Anel	539,9	540,01	539,53	539,55	540,0	540,00	539,55	539,53

*Dados experimentais do IL EMI·BF₄; *Dados experimentais do IL BMI·PF₆; ***Dados da MD do IL empregando o ânion AlCl₄⁻; ****Dados da MD do IL empregando o ânion BF₄⁻.

Entretanto, o mesmo não é observado quando da comparação com os resultados experimentais. Aqui, é facilmente observado um crescimento nos desvios, como pode ser notado na Tabela XXIII, principalmente para o EMI⁺, onde são encontrados desvios de até cinco graus nos substituintes (no anel, o máximo encontrado é de dois graus).⁽⁸⁹⁾ O mesmo, porém, não é observado no caso do BMI⁺⁽⁶⁷⁾ (o qual apresenta desvio máximo de quatro graus nos substituintes, e de apenas um grau no anel), o que nos leva a crer que os resultados experimentais do EMI⁺ empregados aqui para comparação não tem a mesma qualidade que os do BMI⁺. Tal fato pode ainda ser verificado pelo próprio anel imidazólio; na Tabela XXII, observa-se que os ângulos do mesmo praticamente não mudam com o substituinte, e coincidem com os dados da MM, MD e da difração de raios-X do BMI⁺⁽⁶⁷⁾. Assim sendo, a discrepância observada para o EMI⁺ ao que tudo indica seria de ordem experimental por

imprecisão da medida, ou devido à uma forte influência do tipo de ânion empregado (diferente das simulações aqui desenvolvidas) nas medições publicadas.^(25-28,88,89)

Tabela XXIV. Principais ângulos diedros (°) dos cátions estudados por QM e MM.

Cátion	EMI ⁺		PMI ⁺		BMI ⁺	
	QM	MM	QM	MM	QM	MM
Diedros						
C2'-C1'-N1-C2	103,67	101,61	98,95	95,22	98,54	95,73
C2'-C1'-N1-C5	74,95	78,52	79,08	82,63	79,14	81,55

Foram definidos como principais ângulos diedros dos cátions os ângulos que a ligação entre C1' e C2' do substituinte R₁ faz com o plano do anel imidazólio. Assim, não foi feito um estudo dos ângulos diedros do MMI⁺, mas tal estudo foi feito para todos os outros três cátions. Esses resultados estão apresentados na Tabelas XXIV e XXV.⁽²⁵⁻²⁸⁾

Tabela XXVII. Principais ângulos diedros (°) do EMI⁺ e do BMI⁺ por MM e MD em fase líquida com ambos os ânions estudados, e medidos experimentalmente por difração de raios-X na fase cristalina.

Cátion	EMI ⁺				BMI ⁺			
	Exp. ^{(188)*}	MM	MD ^{***}	MD ^{****}	Exp. ^{(188)**}	MM	MD ^{***}	MD ^{****}
Diedros								
C2'-C1'-N1-C2	116,32	101,61	86,67	81,01	103,9	95,73	84,24	82,57
C2'-C1'-N1-C5	62,44	78,52	94,47	100,19	70,7	81,55	96,79	98,57

*Dados experimentais do IL EMI·BF₄; *Dados experimentais do IL BMI·PF₆; ***Dados da MD do IL empregando o ânion AlCl₄⁻; ****Dados da MD do IL empregando o ânion BF₄⁻.

Novamente, é notável a reprodutibilidade observada entre as técnicas de QM e MM, de tal forma que assegura a eficácia do modelo proposto. O mesmo é observado nos ângulos diedros medidos através de MD. Inegavelmente, os ângulos diedrais médios equivalentes poderiam nesse caso ser facilmente obtidos nas simulações de MD a partir de um sistema que tivesse parte de sua população a 0° e parte à 180°. Isso, porém, não é esperado nesse caso, tanto em função dos resultados apresentados pela QM e pela MM, quanto pelo fato de que uma verificação visual dos sistemas simulados rapidamente verificou a equivalência com o esperado da QM, da MM e do experimento. Além disso, é quimicamente intuitivo que, por

efeitos estéricos, as conformações derivadas de ângulos diedros de 0° e 180° sejam mais altas em energia que as derivadas de ângulos diedros de 90° , além de não formarem mínimos energéticos locais.

Nos principais ângulos diedros dos cátions são observados desvios da ordem de 3° , o que pode ser considerado muito bom. Por outro lado, na Tabela XXV, pode ser observado que os ângulos mudam fortemente entre o observado pelo cálculo de mecânica (seja MM ou QM) e o medido pela MD (seja com o ânion AlCl_4^- , seja BF_4^-). Mais interessante ainda é a diferença desses para com os dados obtidos pela difração de raios-X na fase cristalina. Desse modo, é possível afirmar que a vizinhança deve ter um forte efeito sobre a conformação preferencial do substituinte alquila com relação ao plano do anel imidazólio, e que esse efeito processa-se diferentemente entre as fases cristalina e líquida.⁽²⁵⁻²⁸⁾

5.2.5. Análise dos Modos Normais (NMA) de Vibração dos Íons

No cálculo dos modos normais de vibração, foi utilizada a modelagem completa dos íons, incluindo as cargas pontuais calculadas com a metodologia RESP^(79,80). Para uma melhor associação entre os modos calculados na MM e medidos no experimento, foram utilizados os dados obtidos por análise dos modos normais (NMA)⁽¹³²⁾ dos resultados de QM^(97,98,131) como apoio. O cálculo dos modos vibracionais que podem ser obtidos pela modelagem proposta foi efetuado usando a estrutura minimizada por MM do mesmo. Os resultados são apresentados nos Capítulos 5.2.5.1 para os cátions e 5.2.5.2 para os ânions.

5.2.5.1. Modos Normais de Vibração dos Cátions

A reprodutibilidade do modelo frente aos resultados da QM dos cátions, quando seus resultados são escalonados pelo valor padrão de $0,8953^{(107)}$, mostra-se bastante alta. A exceção está na região relacionada com os estiramentos simétricos e deformações angulares assimétricas do anel imidazólio, onde se observam desvios máximos da ordem de 150 cm^{-1} . Tal desvio é também observado quando da comparação do modelo com o experimento para o EMI^+ ⁽²⁵⁻²⁸⁾, e será utilizado para a avaliação do modelo nesse quesito. Os resultados da NMA dos cátions são apresentados nas Tabelas XXVI, XXVII e XXVIII respectivamente para os cátions MMI^+ , EMI^+ e PMI^+ . As dimensões da tabela que seria necessária para a apresentação dos resultados da NMA para o BMI^+ implicaram no deslocamento da mesma para o Anexo A5. Por fim, a Tabela XXIX apresenta os resultados do NMA do cátion EMI^+ frente aos

resultados experimentais disponíveis provenientes das espectroscopias de infravermelho⁽¹³²⁾ e Raman⁽¹⁵⁾. Por questões de praticidade, as discussões se concentrarão principalmente ao redor dos resultados observados para o cátion EMI^+ , em termos dos desvios medidos entre o valor da MM e do experimento ($\Delta_{\text{MM-Exp.}}$), ou quântico escalonado (QM^{esc}) e MM (nesse caso, Δ).

Tabela XXVI. Resultados de NMA do cátion MMI^+ em cm^{-1} .

QM	QM ^{esc}	MM	Δ	QM	QM ^{esc}	MM	Δ
26,34	23,6	0,0	-23,6	1426,34	1277,0	1296,3	19,3
64,75	58,0	125,6	67,7	1467,18	1313,6	1360,7	47,1
196,14	176,0	177,3	1,7	1514,83	1356,2	1397,4	41,2
290,84	260,4	278,5	18,1	1570,89	1406,4	1400,6	-5,8
291,02	261,0	324,0	63,4	1593,78	1426,9	1401,6	-25,3
445,11	398,5	487,1	88,6	1611,54	1442,8	1402,9	-39,9
638,53	571,7	512,2	-59,5	1622,33	1452,5	1491,2	38,7
686,20	614,4	520,2	-94,2	1629,97	1459,3	1492,4	33,1
687,43	615,5	580,4	-35,0	1646,97	1474,5	1533,6	59,0
758,41	679,0	625,4	-53,7	1648,86	1476,2	1568,2	91,9
859,92	769,9	762,9	-7,0	1764,09	1579,4	1704,4	125,0
1009,45	903,7	895,7	-8,1	1774,49	1588,7	1729,3	140,6
1013,44	907,3	906,9	-0,4	3252,36	2911,8	2866,7	-45,1
1104,31	988,7	911,6	-77,1	3263,17	2921,5	2868,6	-53,0
1120,80	1003,5	1019,3	15,8	3344,11	2994,0	2978,7	-15,3
1194,17	1069,1	1030,6	-38,6	3350,42	2999,6	2979,5	-20,2
1197,94	1072,5	1042,8	-29,8	3358,78	3007,1	2982,8	-24,4
1229,73	1101,0	1080,5	-20,5	3381,64	3027,6	2983,7	-43,9
1259,11	1127,3	1139,4	12,1	3457,44	3095,5	3064,9	-30,5
1265,65	1133,1	1145,7	12,6	3485,65	3120,7	3066,4	-54,4
1287,39	1152,6	1244,7	92,1	3509,42	3142,0	3075,0	-66,9

Tabela XXVII. Resultados de NMA do cátion EMI⁺ em cm⁻¹.

QM	QM ^{esc}	MM	Δ	QM	QM ^{esc}	MM	Δ
24,90	22,3	7,9	-14,5	1440,80	1290,0	1306,3	16,3
51,35	46,0	43,6	-2,4	1469,84	1316,0	1351,4	35,4
142,05	127,2	116,0	-11,2	1516,39	1357,6	1394,8	37,2
220,75	197,6	224,0	26,4	1528,83	1368,8	1397,9	29,2
250,74	224,5	225,4	0,9	1576,13	1411,1	1407,1	-4,0
313,75	280,9	328,5	47,6	1586,51	1420,4	1419,4	-1,0
408,78	366,0	345,8	-20,2	1605,22	1437,2	1425,9	-11,2
460,27	412,1	495,9	83,8	1630,13	1459,5	1477,4	18,0
632,45	566,2	510,6	-55,6	1630,79	1460,1	1493,7	34,0
686,98	615,1	541,9	-73,2	1632,35	1461,4	1516,7	55,3
715,23	640,4	604,0	-36,3	1645,91	1473,6	1563,2	89,6
744,92	666,9	640,4	-26,5	1650,94	1478,1	1577,1	99,0
860,19	770,1	838,9	68,8	1761,05	1576,6	1708,5	131,8
864,7	774,2	861,3	87,1	1766,47	1581,5	1734,9	153,4
1010,65	904,8	886,8	-18,0	3220,00	2882,9	2868,3	-14,6
1014,97	908,7	901,3	-7,4	3257,57	2916,5	2868,5	-48,0
1030,74	922,8	922,2	-0,7	3279,15	2935,8	2910,2	-25,7
1103,17	987,7	950,5	-37,1	3285,70	2941,7	2979,1	37,4
1123,77	1006,1	1025,6	19,5	3317,33	2970,0	2980,1	10,1
1201,16	1075,4	1053,5	-21,9	3336,27	2987,0	2981,2	-5,8
1204,21	1078,1	1063,0	-15,2	3349,41	2998,7	2981,3	-17,5
1229,54	1100,8	1089,8	-11,0	3359,88	3008,1	2985,6	-22,5
1245,19	1114,8	1145,6	30,8	3468,19	3105,1	3064,8	-40,3
1259,41	1127,6	1151,4	23,8	3488,04	3122,8	3066,8	-56,1
1286,15	1151,5	1237,0	85,5	3493,75	3128,0	3074,5	-53,4
1384,27	1239,3	1248,7	9,3	--/--	--/--	--/--	--/--

Tabela XXVIII. Resultados de NMA do cátion PMI⁺ em cm⁻¹.

QM	QM ^{esc}	MM	Δ	QM	QM ^{esc}	MM	Δ
44,84	40,2	34,1	-6,0	1428,01	1278,5	1289,1	10,6
87,44	78,3	58,4	-19,9	1444,76	1293,5	1313,4	19,9
103,33	92,5	91,3	-1,2	1458,81	1306,1	1351,0	45,0
114,11	102,2	100,1	-2,0	1467,38	1313,8	1392,9	79,2
240,15	215,0	207,8	-7,2	1532,03	1371,6	1395,6	24,0
264,22	236,6	261,8	25,2	1550,28	1388,0	1406,1	18,1
289,47	259,2	284,0	24,8	1571,62	1407,1	1409,6	2,5
320,34	286,8	329,0	42,2	1584,58	1418,7	1423,1	4,4
383,2	343,1	333,3	-9,7	1602,00	1434,3	1450,5	16,2
444,16	397,7	503,4	105,8	1623,53	1453,6	1465,9	12,4
670,46	600,3	510,8	-89,4	1633,17	1462,2	1493,1	30,9
686,11	614,3	554,8	-59,5	1640,70	1468,9	1508,4	39,5
715,44	640,5	603,2	-37,4	1642,69	1470,7	1530,4	59,7
790,09	707,4	659,4	-48,0	1650,61	1477,8	1564,8	87,1
807,15	722,6	833,0	110,3	1655,61	1482,3	1620,3	138,0
859,84	769,8	846,6	76,8	1765,30	1580,5	1710,9	130,4
960,01	859,5	898,4	38,9	1771,13	1585,7	1735,0	149,3
971,14	869,5	908,3	38,9	3211,18	2875,0	2868,5	-6,5
1009,33	903,7	917,1	13,4	3219,89	2882,8	2868,9	-13,8
1018,08	911,5	932,9	21,4	3254,62	2913,9	2905,9	-8,0
1103,98	988,4	951,0	-37,5	3254,86	2914,1	2913,5	-0,6
1110,34	994,1	966,3	-27,8	3261,73	2920,2	2979,3	59,1
1125,15	1007,4	1025,3	18,0	3278,69	2935,4	2979,3	43,9
1196,8	1071,5	1048,4	-23,1	3311,75	2965,0	2981,0	16,0
1218,86	1091,3	1091,1	-0,2	3320,38	2972,7	2981,7	8,9
1224,03	1095,9	1103,9	8,0	3344,03	2993,9	2982,2	-11,8
1248,1	1117,4	1145,2	27,8	3362,61	3010,5	2988,4	-22,1
1264,69	1132,3	1149,3	17,0	3461,06	3098,7	3064,8	-33,9
1282,05	1147,8	1248,8	101,0	3479,35	3115,1	3066,6	-48,5
1363,47	1220,7	1250,9	30,2	3507,64	3140,4	3074,3	-66,1

Tabela XXIX. Resultados de NMA e de espectroscopias de infravermelho (IR) e Raman do cátion EMI⁺ em cm⁻¹.

QM ^{csc}	Exp.	MM	$\Delta_{MM-Exp.}$	QM ^{csc}	Exp.	MM	$\Delta_{MM-Exp.}$
22,3	ñ disp.	7,9	--/--	1290,0	1299 ^a	1306,3	+7
46,0	ñ disp.	43,6	--/--	1316,0	1336 ^a	1351,4	+7
127,2	180 ^b	116,0	-64	1358,0	1345 ^a	1394,8	+15
197,6	180^b	224,0	-156	1368,8	1388 ^a	1397,9	+10
224,5	241 ^b	225,4	-16	1411,1	1388 ^a	1407,1	+19
280,9	241^b	328,5	+88	1420,4	1428 ^a	1419,4	-9
366,0	383 ^b	345,8	-37	1437,2	1465 ^a	1425,9	-39
412,1	445 ^b	495,9	+51	1459,5	1465 ^a	1477,4	+12
566,2	597^{a,b}	510,6	-86	1460,1	1465 ^a	1493,7	+29
615,1	620^a	541,9	-78	1461,4	1465 ^a	1516,7	+52
640,4	646 ^a	604,0	-42	1473,6	1465^a	1563,2	+98
666,9	646 ^a	640,4	-6	1478,1	1465^a	1577,1	+112
770,1	749^a	838,9	+90	1576,7	1572^a	1708,5	+137
774,2	749^a	861,3	+112	1581,5	1572^a	1734,9	+163
904,8	826 ^a	886,8	+61	2882,9	2942^a	2868,3	-74
908,7	960 ^a	901,3	-59	2916,5	2942^a	2868,5	-73
922,8	960 ^a	922,2	-38	2935,8	2942 ^a	2910,2	-32
987,7	960 ^a	950,5	-9	2941,7	2959 ^a	2979,1	+20
1006,1	960 ^a	1025,6	+66	2970,0	2959 ^a	2980,1	+21
1075,4	1090 ^a	1053,5	-36	2987,0	2987 ^a	2981,2	-6
1078,1	1090 ^a	1063,0	-45	2998,7	2987 ^a	2981,3	-6
1100,8	1090 ^a	1089,8	0	3008,1	2987 ^a	2985,6	-1
1114,8	1120^a	1145,6	+126	3105,1	3103 ^a	3064,8	-38
1127,6	1120 ^a	1151,4	+31	3122,8	3103 ^a	3066,8	-36
1151,5	1170 ^a	1237,0	+67	3128,0	3149^a	3074,5	-74
1239,3	1299 ^a	1248,7	-50	--/--	--/--	--/--	--/--

Dados experimentais de Espectroscopia^a de Infravermelho, ref. 132; ^bRaman, ref. 15.

Assim, na comparação dos resultados obtidos por MM com os resultados da QM para o cátion MMI^+ (Tabela XXVI), EMI^+ (Tabela XXVII), PMI^+ (Tabela XXVIII) e BMI^+ (Anexo A5), observaram-se desvios médios extremamente baixos, da ordem de 30-40 cm^{-1} (43,81 cm^{-1} , 36,88 cm^{-1} , 37,92 cm^{-1} e 42,07 cm^{-1} , respectivamente), de tal forma que os poucos desvios consideravelmente altos (maiores que 100 cm^{-1}) encontrados podem ser tolerados, tornando o modelo proposto perfeitamente aceitável.

Já na comparação do EMI^+ com o experimento (Tabela XXIX), foram observados desvios médios entre o modo vibracional experimental e o calculado de 44,9 cm^{-1} . Os desvios mais fortes são encontrados com relação aos estiramentos simétricos e deformações angulares assimétricas do anel imidazólio, onde se observam desvios médios de 78,2 cm^{-1} , e máximos de 163 cm^{-1} . Considerando-se apenas as outras frequências, essa média baixa para 33,5 cm^{-1} , com máximo de 87 cm^{-1} de desvio. Como apenas quatro modos com desvios superiores a 100 cm^{-1} foram encontrados (numa molécula que apresenta 51 modos vibracionais diferentes), tais desvios foram considerados perfeitamente aceitáveis para este estudo.⁽²⁵⁻²⁸⁾

5.2.5.2. Modos Normais de Vibração dos Ânions

Segundo a metodologia empregada, sempre que necessário devido a inexistência dos parâmetros específicos no campo de força AMBER, as constantes de força de estiramento de ligação e de deformação angular eram ajustadas justamente para obter a melhor reprodutibilidade possível. Apesar disso, para os ânions do grupo 1 foram observados desvios maiores, uma vez que existem poucos modos normais (devido ao tamanho da molécula) e um grande número de degenerescências (em função de sua simetria T_d). Dessa forma, existem apenas quatro frequências diferentes, o que impede um bom cancelamento de erros como o observado, por exemplo, no EMI^+ . Além disso, especialmente para o BF_4^- , deve ser lembrado que o seu tamanho reduzido, somado à sua alta densidade eletrônica, pode implicar na presença de efeitos quânticos fortes que não podem ser solucionados com as aproximações clássicas aqui empregadas (potenciais harmônicos).

No caso do AlCl_4^- , há dados experimentais de espectroscopia vibracional⁽¹⁵⁾, dados esses não existentes para comparação no caso do BF_4^- . Assim, a comparação desses é feita frente aos desvios “ Δ ” ante aos dados da QM escalonados pelo fator de 0,8953. Desse modo, observaram-se desvios máximos no AlCl_4^- de 41 cm^{-1} e no BF_4^- de 135 cm^{-1} , e desvios médios de 26 cm^{-1} e 103 cm^{-1} , respectivamente. Aparentemente, o menor tamanho do BF_4^- dificulta o seu ajuste a potenciais intramoleculares harmônicos simples, como os empregados neste

trabalho.⁽²⁵⁻²⁸⁾ Isso pode estar relacionado aos fortes efeitos quânticos esperados mencionados anteriormente. Ainda assim, consideramos esta modelagem aceitável por ser a melhor possível de ser obtida para essa molécula com o potencial e metodologia escolhidas.

Tabela XXX. Resultados de NMA dos ânions do grupo 1 (tetraédricos) em cm^{-1} .

AlCl_4^-				BF_4^-			
QM	QM ^{esc}	MM	Δ	QM	QM ^{esc}	MM	Δ
121,13 ^a	122,0 ^a	145,6 ^a	+23,6	372,42 ^a	333,4 ^a	309,8 ^a	-23,6
187,69 ^b	168,0 ^b	165,7 ^b	-2,3	551,83^b	494,1^b	358,5^b	-135,6
353,66	316,6	277,8	-38,8	810,72	725,8	599,0	-126,8
511,49 ^b	457,9 ^b	498,6 ^b	40,7	1198,12^b	1072,7^b	1197,8^b	+125,1

^aduplete; ^btripleto

Tabela XXXI. Resultados de NMA dos ânions do tipo $\text{X}_3\text{C-CO}_2^-$ (X = H, F) em cm^{-1} .

$\text{H}_3\text{C-CO}_2^-$				$\text{F}_3\text{C-CO}_2^-$			
QM	QM ^{esc}	MM	Δ	QM	QM ^{esc}	MM	Δ
31,38	28,1	65,5	+37,4	22,34	20,0	15,1	-4,9
467,79	418,8	419,2	+0,4	272,55	244,0	313,6	+69,6
678,18	607,2	562,4	-44,8	281,59	252,1	317,7	+65,6
682,13	610,7	648,5	+37,8	415,47	372,0	368,6	-3,4
964,87	863,9	877,8	+13,9	468,07	419,1	388,1	-3,1
1103,08	987,6	1032,0	+44,4	564,95	505,8	410,6	-95,2
1150,48	1030,0	1104,5	+74,5	641,26	574,1	456,0	-118,1
1472,40	1318,3	1326,8	+8,5	785,52	703,3	573,5	-129,8
1551,12	1388,7	1403,3	+14,6	890,08	796,9	734,4	-62,5
1617,97	1448,6	1436,0	-12,6	901,93	807,5	744,8	-62,7
1631,11	1460,3	1592,0	+131,7	1290,91	1155,8	1156,2	+0,4
1900,16	1701,2	1839,9	+138,7	1333,54	1193,9	1301,8	+107,9
3172,42	2840,3	2871,7	+31,4	1366,89	1223,8	1332,9	+109,1
3218,40	2881,4	2969,6	+88,2	1595,80	1428,7	1532,6	+103,9
3247,63	2907,6	2994,2	+86,6	1975,41	1768,6	1829,7	+61,1

Tabela XXXII. Resultados de NMA dos ânions do tipo $X_3C-SO_3^-$ ($X = H, F$) em cm^{-1} .

$H_3C-SO_3^-$				$F_3C-SO_3^-$			
QM	QM ^{esc}	MM	Δ	QM	QM ^{esc}	MM	Δ
262,20	234,8	330,9	+96,1	73,68	66,0	95,0	+29,0
350,52 ^a	313,8 ^a	376,2 ^a	+62,4	223,96 ^a	200,5 ^a	264,3 ^a	+63,8
571,04 ^a	511,3^a	587,0^a	+75,7	347,96	311,5	302,1	-9,4
604,86	541,5	425,9	-115,6	382,88 ^a	342,8 ^a	356,0 ^a	+13,2
854,27	764,8	785,7	+20,9	564,41 ^a	505,3^a	433,3^a	-72,0
1072,63 ^a	960,3 ^a	928,5 ^a	-31,8	630,87 ^a	564,8 ^a	575,1 ^a	+10,3
1127,47	1009,4	963,8	-45,6	717,45	642,3	536,6	-105,7
1349,57 ^a	1208,3 ^a	1244,4 ^a	+36,1	839,06	751,2	656,7	-94,5
1505,87	1348,2	1336,2	-12,0	1127,28	1009,3	962,1	-47,2
1616,73 ^a	1447,5 ^a	1451,4 ^a	+3,9	1342,88 ^a	1202,3 ^a	1221,0 ^a	+18,7
3223,96	2886,4	2859,7	-26,7	1397,69 ^a	1251,4^a	1324,7^a	+73,3
3308,09 ^a	2961,7 ^a	2986,8 ^a	+25,1	1423,30	1274,3	1249,1	-25,2

^aduplete; b triplete

Tabela XXXIII. Resultados de NMA dos ânions do tipo $X_3C-O-SO_3^-$ ($X = H, F$) em cm^{-1} .

$H_3C-O-SO_3^-$				$F_3C-O-SO_3^-$			
QM	QM ^{esc}	MM	Δ	QM	QM ^{esc}	MM	Δ
79,88	71,5	75,4	3,9	50,31	45,0	34,7	-10,3
172,52	154,5	237,3	82,8	79,96	71,6	119,2	47,6
279,78	250,5	284,8	34,3	164,40	147,2	218,9	71,7
442,61	396,3	394,9	-1,4	334,55	299,5	288,8	-10,7
454,86	407,2	421,6	14,4	344,64	308,6	300,1	-8,5
598,08	535,5	532,1	-3,4	349,07	312,5	307,8	-4,7
631,64	565,5	569,7	4,2	495,65	443,8	414,2	-29,6
667,28	597,4	585,0	-12,4	551,78	494,0	416,8	-81,2
820,56	734,7	847,1	112,4	602,23	539,2	469,3	-69,9
1131,66	1012,9	1008,1	-4,8	613,00	548,8	491,9	-56,9
1220,17	1092,4	1147,5	55,1	674,59	604,0	550,7	-53,3
1295,92	1160,2	1161,8	1,6	691,97	619,5	568,7	-50,8
1326,49	1187,6	1213,9	26,3	749,26	670,8	579,9	-90,9
1362,87	1220,2	1224,5	4,3	812,96	727,8	747,4	19,6
1397,47	1251,2	1247,0	-4,2	1045,28	935,8	896,8	-39,0
1615,76	1446,6	1428,2	-18,4	1144,94	1025,1	1087,8	62,7
1642,70	1470,7	1444,9	-25,8	1355,31	1213,4	1223,2	9,8
1670,46	1495,6	1620,5	124,9	1376,84	1232,7	1227,5	-5,2
3210,92	2874,7	2870,2	-4,5	1427,45	1278,0	1312,0	34,0
3275,38	2932,5	2982,6	50,1	1441,11	1290,2	1341,1	50,9
3288,92	2944,6	2983,5	38,9	1486,17	1330,6	1445,1	114,5

Como pode ser visto nas Tabelas XXXI, XXXII e XXXIII, observou-se em geral uma ótima reprodutibilidade no grupo 2 de ânions. Em média, os desvios da modelagem clássica frente aos resultados de NMA da QM foram da ordem de 40-50 cm^{-1} , sendo que o maior desvio médio encontrado foi para o ânion $F_3C-CO_2^-$, de 66,5 cm^{-1} , e o menor para o $H_3C-O-SO_3^-$, com 29,9 cm^{-1} . Essas médias basicamente eliminam os efeitos pontuais causados pelos desvios excessivamente altos encontrados em algumas frequências, indicados nas Tabelas XXXI, XXXII e XXXIII em negrito. O maior desvio observado nas frequências calculadas para

os ânions deste grupo foi de $138,7 \text{ cm}^{-1}$, para o $\text{H}_3\text{C-CO}_2^-$. É interessante observar que os ânions fluorados apresentaram sempre menores desvios máximos ao mesmo tempo que maiores desvios médios em comparação com seus similares hidrogenados. Os desvios médios também apresentaram redução na medida em que o grupamento eletro-doador era substituído de CO_2^- para SO_3^- e para SO_4^- . Os desvios que corroboram tais conclusões são mostrados de maneira sucinta na Tabela XXXIV abaixo.

Tabela XXXIV. Lista dos desvios máximos e médios observados para os NMAs dos ânions do grupo 2, apresentados nas Tabelas XXXI, XXXII e XXXIII.

Ânions (Grupo 2)	max $ \Delta $ (cm^{-1})	$\langle \Delta \rangle$ (cm^{-1})
$\text{H}_3\text{C-CO}_2^-$	138,7	51,0
$\text{F}_3\text{C-CO}_2^-$	129,8	66,5
$\text{H}_3\text{C-SO}_3^-$	115,6	46,0
$\text{F}_3\text{C-SO}_3^-$	105,7	46,9
$\text{H}_3\text{C-O-SO}_3^-$	124,9	29,9
$\text{F}_3\text{C-O-SO}_3^-$	114,5	43,9

Para os ânions do grupo 3, vale lembrar que utilizou-se uma modelagem diferenciada, na qual ânions fluoreto interagem com moléculas de HF de forma não-ligada. Essa modelagem foi empregada em função do fato de que a primeira tentativa de modelagem, em função dos complexos aniônicos modelados inteiramente (como o AlCl_4^- do grupo 1) não ter sido bem sucedida, aparentemente em função de forte anarmonicidade desses sistemas. Desse modo, o ajuste do único potencial intramolecular existente (o estiramento da molécula de HF) empregou apenas o seu comprimento de ligação ($0,911 \text{ \AA}$) e a frequência de vibração ($QM = 4394,890 \text{ cm}^{-1}$, $QM^{\text{esc}} = 3934,75 \text{ cm}^{-1}$, $MM = 3934,815 \text{ cm}^{-1}$), calculadas por QM.

A modelagem aqui apresentada se mostrou importante ao possibilitar estudar mais apropriadamente (pois ainda é necessário levar em consideração que o modelo não permite rompimento da ligação da molécula de HF) a formação desses complexos aniônicos nesses sistemas, e se tornou significativamente importante ao evidenciar a presença dos ânions H_4F_5^- e H_5F_6^- (para maiores detalhes, por favor refira-se ao Capítulo 5.4.4.3), não previstos inicialmente. Dado que essa proposta, porém, implica numa “não-modelagem” da forte transferência eletrônica observada quando da formação desses complexos aniônicos, ainda

são esperados desvios mais significativos nos resultados de alguns modos de vibração dos ânions deste grupo que nos outros. A importância da transferência eletrônica nesses sistemas pode ser observada na Tabela XXXV, frente aos resultados das medidas de NBOA e cargas RESP (indicativo da magnitude da transferência de elétrons) obtidos da QM.

Tabela XXXV. Resultados de ajuste de cargas RESP e de medidas de NBOA para os ânions do grupo 3 e moléculas F⁻ e HF.

Molécula	Cargas RESP			Ordem de Ligação	
	F _{central}	H	F _{periférico}	F _{central-H}	H-F _{periférico}
F ⁻	-1,00000	--/--	--/--	--/--	--/--
HF	--/--	0,455285	-0,455285	--/--	0,715
HF ₂ ⁻	--/--	0,472095	-0,736048	--/--	0,339
H ₂ F ₃ ⁻	-0,702778	0,453331	-0,601941	0,212	0,488
H ₃ F ₄ ⁻	-0,616914	0,422295	-0,549990	0,168	0,540
H ₄ F ₅ ⁻	-0,244503	0,295963	-0,484837	0,144	0,572
H ₅ F ₆ ⁻ *	-0,076388	0, 235774	-0, 441384	0,121	0,594
		0,305415	-0,458806	0,111	0,598

* Os números apresentados acima para o complexo aniônico H₅F₆⁻ (F⁻·(HF)₅) correspondem aos ligantes equatoriais, enquanto que os valores apresentados abaixo dizem respeito aos ligantes axiais.

A Tabela XXXV tem resultados interessantes. Observando-se a evolução das cargas atômicas pontuais com a composição em número de ligantes HF dos complexos aniônicos, nota-se que a carga do átomo de flúor periférico decai continuamente com a composição, chegando a uma carga bastante próxima da do átomo de flúor da molécula de HF livre no complexo com mais moléculas de HF coordenadas. É também perceptível que a ordem da ligação com esses átomos cresce continuamente, aproximando-se da obtida para o HF livre.

Já os átomos de hidrogênio e o átomo de flúor central, por sua vez, apresentam um contínuo decréscimo da magnitude de suas cargas, tendendo para a neutralidade. Isso aparentemente decorreria do deslocamento de parte da nuvem eletrônica do átomo de flúor central para o átomo de hidrogênio do HF coordenado, porém fortemente aumentado pelo fato da geometria preferencial propiciar um “cerco” crescente ao átomo de flúor central. Esse fato seria um claro indicativo de que existe uma significativa transferência de densidade de carga entre o fluoreto e os ligantes HF, fato esse que terá implicações claras nas observações

seguintes sobre o modelo desenvolvido para esses ânions. É interessante observar que isso acontece na medida em que as ordens de ligação mais “centrais” decaem continuamente. Isso possivelmente seria um artefato decorrente da forma de medição dessa grandeza.

Tabela XXXVI. Resultados de NMA dos ânions do tipo $F(HF)_n^-$ ($n = 1, 2$ e 3) em cm^{-1} .

HF_2^-				$H_2F_3^-$				$H_3F_4^-$			
QM	QM ^{esc}	MM	Δ	QM	QM ^{esc}	MM	Δ	QM	QM ^{esc}	MM	Δ
671	600	549	-51	50	45	56	11	17	15	96	81
1364	1221	3712	2491	388	347	431	84	41	37	64	27
1369 ^a	1225 ^a	1460 ^a	235	420	376	578	202	41	37	65	28
--/--	--/--	--/--	--/--	1102	987	1365	378	275	246	216	-30
--/--	--/--	--/--	--/--	1111	995	1366	371	374	335	318	-17
--/--	--/--	--/--	--/--	1157	1035	1427	392	374	335	319	-16
--/--	--/--	--/--	--/--	1246	1156	1436	280	915	819	1017	198
--/--	--/--	--/--	--/--	2769	2479	3720	1241	954	854	1039	185
--/--	--/--	--/--	--/--	3097	2773	3749	976	954	854	1043	189
--/--	--/--	--/--	--/--	--/--	--/--	--/--	--/--	1019	912	1118	206
--/--	--/--	--/--	--/--	--/--	--/--	--/--	--/--	1077	964	1122	158
--/--	--/--	--/--	--/--	--/--	--/--	--/--	--/--	1077	964	1135	171
--/--	--/--	--/--	--/--	--/--	--/--	--/--	--/--	3400^a	3044^a	3792^a	748
--/--	--/--	--/--	--/--	--/--	--/--	--/--	--/--	3652	3270	3826	556

^aduplete

As Tabelas XXXVI e XXXVII apresentam os resultados das frequências dos modos normais de vibração dos cinco complexos aniônicos estudados e encontrados no decorrer das simulações dos ILs compostos por ânions do grupo 3 (para maiores detalhes, por favor refira-se ao Capítulo 5.4.4.3). Desse modo, observa-se que a anarmonicidade observada nos ânions complexos (a qual impedia uma parametrização dos ânions como um todo de forma minimalista) foi parcialmente resolvida pela modelagem aqui apresentada. Claramente, ainda são observados desvios de ordem significativamente maior que os observados para os cátions ou para os ânions dos grupos 1 e 2, os quais podem ser facilmente justificados como consequência da transferência eletrônica presente e não modelada. Da mesma maneira

podem ser justificados os desvios significativamente maiores (destacados em negrito), em regiões de frequências características da modelagem da molécula de HF apresentada, e que no sistema real são diminuídas devido ao “esvaziamento” de elétrons nessa ligação decorrente da formação dos complexos (o qual implica numa redução da energia e da força da ligação química em questão).

Tabela XXXVII. Resultados de NMA dos ânions do tipo $F(HF)_n^-$ ($n = 4$ e 5) em cm^{-1} .

$H_4F_5^-$				$H_5F_6^-$			
QM	QM ^{esc}	MM	Δ	QM	QM ^{esc}	MM	Δ
33 ^a	30	40	10	21 ^a	19	25	6
46 ^a	41	65	24	55 ^a	49	73	24
46	41	65	24	62 ^a	56	84	28
250	224	327	103	64	57	86	29
319 ^a	286	459	173	166	149	245	96
319	286	459	173	225	201	299	98
775	694	1123	173	282	253	435	182
775 ^a	694	1123	173	283 ^a	253	415	162
944 ^a	845	1222	377	543 ^a	486	947	461
967 ^a	866	1294	428	674	603	1011	408
967	866	1294	428	683 ^a	612	1020	408
3278	2935	3764	829	867	776	1205	429
3278 ^a	2935	3764	829	875 ^a	783	1208	425
3941	3528	3828	300	940 ^a	842	1214	372
--/--	--/--	--/--	--/--	3933 ^a	3521	3788	267
--/--	--/--	--/--	--/--	3955	3541	3769	228
--/--	--/--	--/--	--/--	3991	3573	3797	224
--/--	--/--	--/--	--/--	4141	3707	3871	164

^aduplete

Ainda é interessante observar que os desvios diminuem na medida em que se aumenta o número de ligantes HF do complexo aniônico, principalmente em função da contínua melhora da descrição dos estiramentos H-F exteriores dos complexos aniônicos, como consequência da

crescente ordem de ligação observada. Desse modo, pode-se de certa forma concluir que os resultados observados nas simulações de MD envolvendo os ânions do grupo 3 são tão mais confiáveis quanto maior for a composição de HF do IL estudado. As simulações envolvendo ILs de baixa composição de HF, por sua vez, são aceitáveis pois os desvios nos modos normais de vibração, ainda que maiores, somente se tornam exagerados em baixas de n° de onda bastante específicas e previsíveis pelas limitações do modelo empregado.

5.3. Propriedades Físicas Macroscópicas dos Solventes

A principal utilidade das técnicas de simulação na Química, como a MD aqui empregada ou o MC, reside na sua capacidade de calcular propriedades macroscópicas das substâncias em função das suas características moleculares (sejam os primeiros princípios, nas técnicas baseadas na quântica, sejam os campos de força definidos como neste trabalho) e características básicas do sistema simulado (posições e velocidades das partículas). Desse modo, pode-se estudar mais profundamente como se relacionam as características microscópicas das moléculas com as características macroscópicas dos materiais que elas formam.

As propriedades macroscópicas nesse campo são geralmente divididas em dois grandes grupos: as propriedades termodinâmicas, que podem ser obtidas a qualquer tempo ou a partir de médias de quaisquer tempos da simulação; e as propriedades dinâmicas ou de transporte, em que é necessária uma análise da evolução temporal do sistema. Propriedades estruturais são, salvo exceções (não tratadas neste trabalho), classificadas no primeiro grupo, mas neste trabalho são tratadas em separado no Capítulo 5.4.

5.3.1. Propriedades Termodinâmicas

Conforme já citado, as propriedades termodinâmicas do líquido equilibrado são independentes da evolução do sistema, bem como do tempo de sua análise. Por questões de resolução, geralmente se utiliza uma amostragem significativa, porém a ordem ou os tempos de cada amostragem relacionados aos membros dessa amostra não tem influência significativa sobre os resultados, dado que o sistema esteja equilibrado. Na verdade, essa independência pode ser vista como um critério de equilíbrio do sistema simulado, e deve ser monitorada durante a simulação.

Em termos de simulação, existem duas formas de se obter o valor das propriedades termodinâmicas de um sistema. O primeiro é “*on the fly*”, ou no decorrer da simulação, geralmente empregado apenas caso a propriedade não exija um custo computacional extra por envolver operação simples com dados resultantes do próprio ciclo de operações padrão da simulação. Entre essas propriedades, temos a Energia Interna e a Densidade, tratados respectivamente nos Capítulos 5.3.1.1 e 5.3.1.2 respectivamente.

A segunda forma de obter propriedades termodinâmicas passa pelo salvamento de diversas configurações (as chamadas “trajetórias” do sistema) para análise posterior: Esse método é geralmente empregado para análises que, executadas “*on the fly*”, causariam um aumento significativo do custo computacional da simulação em si por implicar em cálculos não-inerentes ao próprio algoritmo da simulação. Esse método é geralmente empregado na análise das propriedades dinâmicas (ou de transporte) e estruturais dos sistemas estudados, e será empregado para a obtenção dos resultados apresentados no decorrer dos Capítulos 5.3.2 e 5.4 respectivamente.

5.3.1.1. Energia Interna dos Líquidos

Conforme já foi mostrado antes, a energia potencial intermolecular ou energia interna (U_{inter}) de um solvente pode ser relacionada com a sua entalpia de vaporização (ΔH_{vap}) por meio da equação (55) reproduzida abaixo. No caso dos ILs, devido à sua importante propriedade de *quasi*-não-volatilidade, não existem formas de medição práticas da sua U_{inter} . Como resultado, a comparação se dará de forma relativa e comparativa com a U_{inter} medida de outras substâncias em termos das suas volatilidades relativas. Os valores de ΔH_{vap} e de U_{inter} obtidos e de exemplos da literatura são listados a seguir, na Tabela XXXVIII.

$$\Delta H_{vap} = -U_{inter} + RT$$

Tabela XXXVIII. Entalpias de vaporização (obtidas pela equação (55)) e energias internas calculadas dos ILs estudados e experimentais de outros líquidos para comparação.

Líquido	ΔH_{vap} (kJ·mol ⁻¹)	U_{inter} (kJ·mol ⁻¹)
MMI·AlCl ₄ ^(27,28)	474,106	-471,088 ± 11,915 ^a
EMI·AlCl ₄ ⁽²⁵⁻²⁸⁾	484,801	-482,323 ± 11,218 ^b
EMI·BF ₄ ⁽²⁶⁻²⁸⁾	494,914	-492,461 ± 7,198 ^c
PMI·AlCl ₄ ^(27,28)	487,925	-485,447 ± 9,642 ^b
BMI·AlCl ₄ ⁽²⁶⁻²⁸⁾	464,982	-462,463 ± 9,365 ^d
BMI·BF ₄ ⁽²⁶⁻²⁸⁾	500,292	-497,814 ± 5,110 ^b
EMI·H ₃ C-CO ₂	536,117	-533,639 ± 9,959 ^b
EMI·F ₃ C-CO ₂	512,689	-510,211 ± 9,732 ^b
EMI·H ₃ C-SO ₃	536,701	-534,223 ± 13,276 ^b
EMI·F ₃ C-SO ₃	530,249	-527,771 ± 16,331 ^b
EMI·H ₃ C-O-SO ₃	530,708	-528,230 ± 13,302 ^b
EMI·F ₃ C-O-SO ₃	524,777	-522,299 ± 15,109 ^b
EMI·F	596,759	-593,018 ± 6,881 ^g
EMI·F·1,0HF	679,368	-676,599 ± 7,409 ^h
EMI·F·2,0HF	799,595	-797,117 ± 6,383 ^b
EMI·F·2,3HF	823,450	-820,972 ± 7,537 ^b
EMI·F·3,0HF	846,253	-843,775 ± 5,238 ^b
Alumínio	294 ^e	-273
Ouro	324 ^e	-300
Cloreto de Prata	198 ^e	-185
Tricloreto de Titânio	124 ^e	-116
Fluoreto de Cádmio	214 ^e	-200
Etanol	42,30 ^f	-39,82
Benzeno	33,83 ^f	-31,35
Clorofórmio	31,28 ^f	-28,80

^aCalculado a 363K; ^bCalculado a 298K; ^cCalculado a 295K; ^dCalculado a 303K; ^emedido nos seus respectivos pontos de ebulição (ver referência 180); ^fMedido na temperatura ambiente (ver referência 180); ^gCalculado a 450K; ^hCalculado a 333K.

A partir desses dados, é possível observar o efeito da substituição do ânion no grupo 1, tornando a U_{inter} mais atrativa de 10 (no caso do cátion EMI^+) a 35 (no caso do cátion BMI^+) $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ quando esse é trocado de $AlCl_4^-$ por BF_4^- . O efeito do aumento da cadeia substituinte no anel dos cátions, por sua vez, não é tão claramente visível, pois o aparente valor com o qual ele varia de um cátion para outro (entre 3 e 17 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) é inferior ou da mesma ordem de grandeza que os desvios encontrados nessa medida (entre 5 e 12 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), implicando que tal não pode ser tomada com tamanha certeza para o estabelecimento de alguma conclusão.

No caso do grupo 2, é observado que os ânions deste grupo demonstram alguma vantagem com relação ao grupo 1 no que diz respeito à magnitude das U_{inter} simuladas. Porém, as relações se mostram muito mais complexas que para qualquer outro grupo, de tal modo que apenas alguns resultados básicos são apresentados de forma resumida na Tabela XXXIX a título de informação. Este tópico será retomado ao longo do Capítulo 5.4.2 no contexto das análises estruturais desses ILs, de modo a elucidar as variações aqui observadas.

Tabela XXXIX. μ_{RESP} , cargas atômicas específicas (Q_{term} , Q_{mid} e $Q_{e-doador}$, referindo-se respectivamente à carga dos átomos de hidrogênio ou flúor, do oxigênio em ponte nos compostos do tipo $X_3C-O-SO_3^-$, e dos outros átomos de oxigênio), nº de grupamentos eletrodadores e U_{inter} dos ânions do grupo 2 e seus respectivos ILs.

Ânion	$N_{e-doadores}$ (#)	Q_{term} (e)	Q_{mid} (e)	$Q_{e-doador}$ (e)	μ_{RESP} (D)	U_{inter} ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
$H_3C-CO_2^-$	2	0,0013	--/--	-0,8439	3,39098	-533,639
$F_3C-CO_2^-$	2(+3)	-0,2464	--/--	-0,7727	5,14524	-510,211
$H_3C-SO_3^-$	3	0,1018	--/--	-0,7152	3,95882	-534,223
$F_3C-SO_3^-$	3(+3)	-0,1363	--/--	-0,6346	4,66544	-527,771
$H_3C-O-SO_3^-$	4	0,0543	-0,4164	-0,6541	4,52115	-528,230
$F_3C-O-SO_3^-$	4(+3)	-0,1983	-0,4259	-0,6105	4,82386	-522,299

Os números entre parênteses referem-se ao número de átomos de flúor (eletrodadores) presentes na molécula do ânion quando for o caso.

Primeiramente, faz-se necessário observar que, em todos os casos, a U_{inter} era mais “intensa” (entre 5 e 23 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) para os ILs compostos de ânions orgânicos hidrogenados que fluorados. Isso é previsível em função do fato de que os átomos de hidrogênio competem menos com a densidade de carga do ânion, implicando numa carga

mais intensa sobre os átomos de oxigênio do ânion (ver coluna $Q_{e\text{-doador}}$, Tabela XXXIX) e, por sua vez, uma interação cátion-ânion mais forte. O mesmo implica em cargas menos intensas nos hidrogênios do ânion frente aos átomos de flúor (ver coluna Q_{term} , Tabela XXXIX), resultando em possíveis repulsões menos intensas entre os primeiros.

Já no que diz respeito à terminação funcional do ânion, observa-se que a magnitude da U_{inter} cresce nos ânions fluorados quando se substitui CO_2^- por SO_4^- ($5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), e este por SO_3^- ($5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), ao passo que a mesma série para os ânions hidrogenados é SO_4^- para CO_2^- ($5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) e, por fim, SO_3^- ($1\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Desse modo, observa-se uma inversão na seqüência entre CO_2^- e SO_4^- . Essa seqüência é absolutamente importante porque indica que nenhum dos parâmetros de classificação apresentados na Tabela XXXIX pode explicar o comportamento da U_{inter} dos ILs compostos de ânions orgânicos hidrogenados. Uma interpretação desse fenômeno em função apenas de parâmetros simples de interação, como os disponíveis neste ponto do trabalho, não é possível. Mais ainda, de maneira similar ao observado para os ILs compostos de ânions tetraédricos (grupo 1), a ordem de grandeza dos desvios medidos (de 10 a 16 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) é superior às diferenças dos valores médios para os diferentes sistemas, resultando na falta de solidez de qualquer discussão profunda sobre os efeitos da substituição dos ânions orgânicos sobre a U_{inter} dos ILs.

Já no caso dos ILs compostos por ânions do grupo 3, observa-se que a entalpia de evaporação estimada para o IL aumenta com a concentração de HF. Esse aumento se dá principalmente na forma de um “salto” na U_{inter} calculada entre as composições EMI·F·1,0HF e EMI·F·2,0HF, a qual aparentemente passa a rapidamente “convergir” para algum limite ao redor da composição EMI·F·3,0HF.

5.3.1.2. Densidades

Uma das grandezas de estado mais simples (do ponto de vista experimental) de uma substância é a sua densidade. Esse tipo de dado é, por sua vez, facilmente calculado pela MD quando efetuada uma simulação sob o *ensemble* NpT ⁽¹⁴⁷⁾. Como essa propriedade está relacionada diretamente com o empacotamento das moléculas ou íons envolvidos, ela tem efeitos significativos sobre o deslocamento dos íons (portanto, sobre os diversos coeficientes de transporte do IL), e sobre a energia intermolecular do IL (a qual pode ser relacionada, como vimos no Capítulo 5.3.1.1, com a entalpia de vaporização do líquido), além da estruturação do mesmo, obviamente. Além disso, a densidade pode ser utilizada como

parâmetro para a validação dos parâmetros intermoleculares do potencial empregado, como no caso deste trabalho.

Tabela XLI. Densidades experimentais (ρ_{exp}), calculadas (ρ_{simu}) e o desvio observado para os ILs estudados.

ILs	ρ_{exp} (g·cm ⁻³)	ρ_{simu} (g·cm ⁻³)	ρ_{simu} (mol·dm ⁻³)	Desvio (%)
MMI·AlCl ₄ ⁽¹⁵⁹⁾	1,329	1,3521 ± 0,0062	5,0843	+1,74
EMI·AlCl ₄ ⁽¹⁵⁹⁾	1,3020	1,3634 ± 0,0042	4,8699	+4,72
EMI·BF ₄ ^(62,68)	1,24	1,2534 ± 0,0040	6,3312	+1,08
PMI·AlCl ₄ ⁽¹⁵⁹⁾	1,2624	1,3172 ± 0,0041	4,4804	+4,34
BMI·AlCl ₄ ⁽¹⁵⁹⁾	1,238	1,2583 ± 0,022	4,0852	+1,64
BMI·BF ₄ ^(64,68,89)	1,17	1,1716 ± 0,0051	5,1835	+0,14
EMI·H ₃ C-CO ₂ ^(160,164)	1,1027	1,0920 ± 0,0074	6,4155	-0,97
EMI·F ₃ C-CO ₂ ⁽¹⁶⁰⁾	1,285	1,2771 ± 0,0079	5,6967	-0,62
EMI·H ₃ C-SO ₃ ⁽¹⁶²⁾	1,24373	1,1920 ± 0,0143	5,7789	-4,16
EMI·F ₃ C-SO ₃ ^(160,162)	1,38510	1,4025 ± 0,0064	5,3894	+1,63
EMI·H ₃ C-O-SO ₃ ⁽¹⁶⁴⁾	1,28	1,2487 ± 0,0145	5,6181	-2,45
EMI·F ₃ C-O-SO ₃	--/--	1,4396 ± 0,0143	5,2115	--/--
EMI·F	--/--	1,0641 ± 0,0048	8,1749	--/--
EMI·F·1,0HF	--/--	1,1016 ± 0,0051	7,3356	--/--
EMI·F·2,0HF	--/--	1,1116 ± 0,0045	6,5320	--/--
EMI·F·2,3HF	1,130	1,0978 ± 0,0038	6,2311	-2,85
EMI·F·3,0HF	--/--	1,0834 ± 0,0042	5,6966	--/--

Dessa forma, procederam-se as simulações no *ensemble* NpT⁽¹⁴⁷⁾ dos 17 ILs estudados, cujas médias são apresentadas na Tabela XL acima, juntamente com o dado experimental^(62,64,68,161) e o desvio observado frente a ele. É possível observar a alta capacidade da modelagem aqui desenvolvida para reproduzir também as densidades dos ILs, na qual são observados desvios máximos de 0,06 g·cm⁻³, caso do EMI·AlCl₄, do PMI·AlCl₄ e do EMI·H₃C-SO₃, onde esses desvios equivalem à +4,7%⁽²⁵⁻²⁸⁾, +4,3%^(25,28) e -4,2% respectivamente. Desvios tão pequenos permitem a esse campo de força reproduzir perfeitamente as modificações na densidade molar experimentalmente observadas no líquido,

dependentes dos substituintes do anel imidazólio e do ânion utilizado.⁽²⁵⁻²⁸⁾ A precisão dos dados simulados frente ao experimental fica ainda mais clara observando-se a Figura 21 abaixo, onde esses dados são mostrados na forma gráfica. Dessa forma, os efeitos do “empacotamento” já citado sobre as diversas propriedades dos ILs podem ser avaliados com grande margem de segurança.

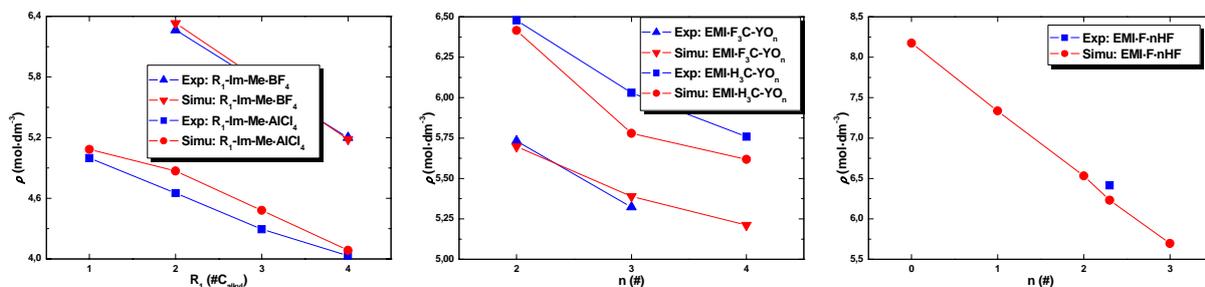


Figura 21: Representação gráfica da evolução da densidade molar dos ILs compostos por ânions (a) do grupo 1 como função do tamanho da cadeia R_1 ; (b) do grupo 2 como função do número de átomos de oxigênio do ânion; e (c) do grupo 3 em função da composição em HF do IL.

Ainda da Figura 21, nota-se que, no caso dos ILs compostos por ânions orgânicos (Figura 21b), ânions com maior número de átomos de oxigênio na sua fórmula (e, portanto, mais volumosos) resultam, como seria de esperar, em sistemas líquidos menos densos. Já no caso dos ILs compostos por ânions “complexos” (Figura 21c), têm-se um decaimento linear da densidade molar com a composição de ligante HF, conforme seria esperado em função da adição contínua de volume representado pelo HF adicional.

5.3.2. Propriedades Dinâmicas

Algumas das propriedades mais importantes dos mais diversos materiais, especialmente no caso de fluidos como os solventes estudados, são as diversas propriedades relacionadas com os fenômenos de transporte, aqui chamadas de propriedades dinâmicas. Entre essas, destacam-se a difusão⁽¹²⁴⁻¹²⁷⁾, as condutividades elétrica⁽¹²⁸⁾ e térmica⁽¹²⁴⁻¹²⁸⁾, a viscosidade^(100,124,125), etc. Neste estudo objetivou-se o cálculo apenas dos coeficientes de autodifusão dos solventes, devido à maior simplicidade de cálculo (frente, por exemplo, à viscosidade⁽¹⁸¹⁾ e à condutividade elétrica) e ao interesse experimental (não existem maiores estudos da condutividade térmica desses líquidos), por meio de medições de MSD.

Esses estudos e outros muito recentemente publicados na literatura, porém, levaram à conclusões totalmente diversas das originalmente intencionadas. Atualmente sabe-se que

modelos de simples interações aos pares, como os aqui apresentados, não tem a capacidade de modelar de forma aceitavelmente eficiente a dinâmica dos ILs⁽¹⁸²⁾, como pode ser observado pelos coeficientes de autodifusão medidos por esses modelos. Apesar de estudos iniciais de diversos grupos indicarem desvios da ordem de, por exemplo para o EMI·AlCl₄, de $-0,13 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ^(25-28,183) (o coeficiente de autodifusão experimentalmente obtido foi de $0,8170 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)^(25-28,183) ou equivalente em função do campo de força específico empregado⁽²⁵⁻²⁸⁾, a partir do início de 2007 foi documentado na literatura que essas medições com ótimos resultados eram conclusões obtidas a partir de regressões lineares efetuadas com tempos excessivamente curtos. Nesses espaços de tempo, onde o decaimento da inclinação da curva das análises de MSD ainda não tinha convergido totalmente, esses campos de força ainda modelam um comportamento subdifusivo para os ILs, indicando que os desvios do coeficiente de autodifusão simulado que seria obtido por esse modelo, em simulações muito mais longas, seria muito mais negativo. Tal comportamento artificial aparentemente só pode ser corrigido com o uso de simulação de QMD⁽³⁸⁾ ou pela implementação de modelos de potencial que incluam polarizabilidade nos campos de força⁽³⁹⁾ (o que é esperado como próximo grande passo no desenvolvimento dos mesmos).

O comportamento dinâmico de um sistema pode ser descrito de forma geral como apresentado na equação (64). No caso de comportamento difusivo (não obtido pelo modelo aqui empregado), onde $\beta = 1$, torna-se possível calcular o coeficiente de difusão D segundo a equação (65). O comportamento de um líquido pode ser, portanto, difusivo ($\beta = 1$), subdifusivo ($0 < \beta < 1$), super-difusivo ($1 > \beta > 2$), “cage” ($\beta = 0$) ou balístico ($\beta = 2$), este último característico de tempos significativamente curtos da maior parte dos líquidos.⁽¹⁸⁰⁾

$$\langle r^2 \rangle = t^\beta \kappa(t) \quad (64)$$

$$\log_{10} \langle r^2 \rangle = \beta \log_{10} t + \log_{10} \kappa(t), \text{ onde } \langle r^2 \rangle = \left\langle [r(t_0 + t) - r(t_0)]^2 \right\rangle$$

$$D = \frac{1}{6t} \left\langle [r(t_0 + t) - r(t_0)]^2 \right\rangle \quad (65)$$

Desse modo, o presente capítulo discorrerá sobre esse comportamento anômalo modelado e resultante de deficiências do modelo simples de interações aos pares escolhido. Apesar da falta de significância física, será apresentado na Tabela XLI os resultados para as regressões lineares dos MSDs a tempos longos, mostrando o que aqui chamaremos de “coeficiente de auto-difusão obtenível” (D_{ob}), apenas para termos de comparação com outros

estudos na literatura caso seja do interesse do leitor. Em função da total insignificância física dos valores obtidos em D_{ob} , porém, não será efetuado nenhum estudo posterior que os empregue, seja da condutividade elétrica por meio das relações de Nernst-Einstein (citadas para informação nas equações (66) e (67)), seja de comparação qualitativa com outros coeficientes de transporte. Da mesma maneira, estudos mais aprofundados e precisos dessas propriedades mais complexas (viscosidade e condutividades elétrica e térmica) que poderiam ser efetuados mediante o emprego de simulações de Dinâmica Molecular de Não-Equilíbrio (NEMD, de “non-Equilibrium Molecular Dynamics) ou pelo formalismo de Green-Kubo (ver Capítulo 2.2.7.3), não serão objeto de estudo deste trabalho pelas mesmas razões restritivas ao modelo escolhido, além do maior custo computacional relacionado a essas medidas.

$$\kappa = \frac{1}{2} \left(\frac{n}{V} \frac{e^2}{k_B T} \right) (D_{ap}^{cat} + D_{ap}^{ani}) \quad (66)$$

$$\kappa = \frac{1}{2} \left(\frac{n}{V} \frac{e^2}{k_B T} \right) (D_{ap}^{cat} + D_{ap}^{ani}) (1 - \Delta) \quad (67)$$

5.3.2.1. Difusão Anômala Artificial Modelada por Interação aos Pares para os Íons dos ILs

Como explicado no Capítulo 5.3.2, apesar da importância do coeficiente de autodifusão, no sentido de relacionar o mesmo com outros coeficientes de transporte dos ILs, esse não pôde ser apropriadamente medido nos ILs por deficiência do modelo de interação por pares. Desse modo, procederemos a um estudo descritivo breve do comportamento de difusão anômala artificial simulada.

Na Tabela XLI são sumarizados os resultados obtidos, principalmente o valor de β_{curto} e β_{longo} , respectivamente indicando o comportamento observado pelos líquidos nas regiões esperadas para comportamentos balístico e difusivo. Os chamados coeficientes de autodifusão obteníveis (D_{ob}), estimados nas regiões de comportamento mais próximo de difusivo, também são mostrados na mesma Tabela. Nela, é perfeitamente visível que nenhum dos componentes dos ILs apresenta comportamento difusivo, apenas sub-difusivo. Como já citado, isso implica que os resultados obtidos para D_{ob} deverão ser ainda menores para tempos suficientemente longos onde o comportamento difusivo seja atingido. Isso é claramente uma falha do modelo e um artefato da simulação, pois implica em resultados muito menores (ordens de grandeza menores) que os experimentais, além do fato de que agora se sabe que é

perfeitamente superado através do emprego de simulação de QMD ou de potenciais que incluam efeitos de polarização ou transferência de carga entre cátions e ânions.

Tabela XLI. Fatores exponenciais a tempos curto (β_{curto}) e longo (β_{longo}) e coeficientes de autodifusão aparente (D_{ob})^{*} dos cátions, ânions e ligantes em cada um dos ILs simulados.

ILs	Componentes								
	Cátions			Ânions			HF		
	β_{curto}	β_{longo}	D_{ob} [*]	β_{curto}	β_{longo}	D_{ob} [*]	β_{curto}	β_{longo}	D_{ob} [*]
MMI·AlCl₄	1,6209	0,4696	0,4500	1,7328	0,3896	0,3988	--/--	--/--	--/--
EMI·AlCl₄	0,6907	0,3230	0,2557	0,7513	0,3101	0,2007	--/--	--/--	--/--
EMI·BF₄	0,7419	0,1363	0,0962	0,8156	0,1160	0,0828	--/--	--/--	--/--
PMI·AlCl₄	0,6775	0,2924	0,2507	0,6766	0,3158	0,2560	--/--	--/--	--/--
BMI·AlCl₄	1,5331	0,3482	0,1155	1,5990	0,3255	0,0865	--/--	--/--	--/--
BMI·BF₄	0,7074	0,4103	0,2393	0,8052	0,2731	0,1645	--/--	--/--	--/--
EMI·H₃C·CO₂	0,7282	0,4614	0,1917	0,7719	0,3260	0,1065	--/--	--/--	--/--
EMI·F₃C·CO₂	0,7171	0,3914	0,2037	0,8023	0,4239	0,2657	--/--	--/--	--/--
EMI·H₃C·SO₃	0,6216	0,7475	1,1703	0,6899	0,6636	0,9222	--/--	--/--	--/--
EMI·F₃C·SO₃	0,6755	0,3738	0,1577	0,7528	0,2604	0,1157	--/--	--/--	--/--
EMI·H₃C·SO₄	0,6112	0,5110	0,5500	0,6561	0,5162	0,2572	--/--	--/--	--/--
EMI·F₃C·SO₄	0,6611	0,4025	0,2133	0,7456	0,4281	0,2415	--/--	--/--	--/--
EMI·F	0,8933	0,5433	0,3853	0,8081	0,3224	0,3288	--/--	--/--	--/--
EMI·F·1,0·HF	0,7856	0,3715	0,1435	0,8373	0,2772	0,1345	1,2302	0,3441	0,3666
EMI·F·2,0·HF	0,7875	0,3599	0,1683	0,8307	0,2193	0,1755	1,1300	0,3690	0,5438
EMI·F·2,3·HF	0,8093	0,5159	0,4048	0,8299	0,2840	0,2780	1,1529	0,3792	0,4107
EMI·F·3,0·HF	0,8128	0,7767	1,2628	0,8863	0,6561	0,9635	1,1201	0,4711	1,1468

*medido entre 100ps e 150ps, unidades de $10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Outro fato interessante e que merece ser citado, é o comportamento claramente “sub-balístico” para tempos curtos apresentado por grande parte dos líquidos. Esse estaria relacionado com as fortes interações eletrostáticas apresentadas pelo sistema, o que implicaria que mesmo a tempos curtos os componentes dos ILs jamais apresentaria um deslocamento livre suficiente para assegurar o comportamento balístico inicial. É interessante notar, porém,

que esse comportamento anômalo não é tão claramente observado para os ILs $\text{MMI}\cdot\text{AlCl}_4$ e $\text{BMI}\cdot\text{AlCl}_4$, já que, segundo a Tabela XXXVIII apresentada no Capítulo 5.3.1.1, têm U_{inter} menores que as dos ILs compostos por ânions do mesmo grupo (grupo 1).

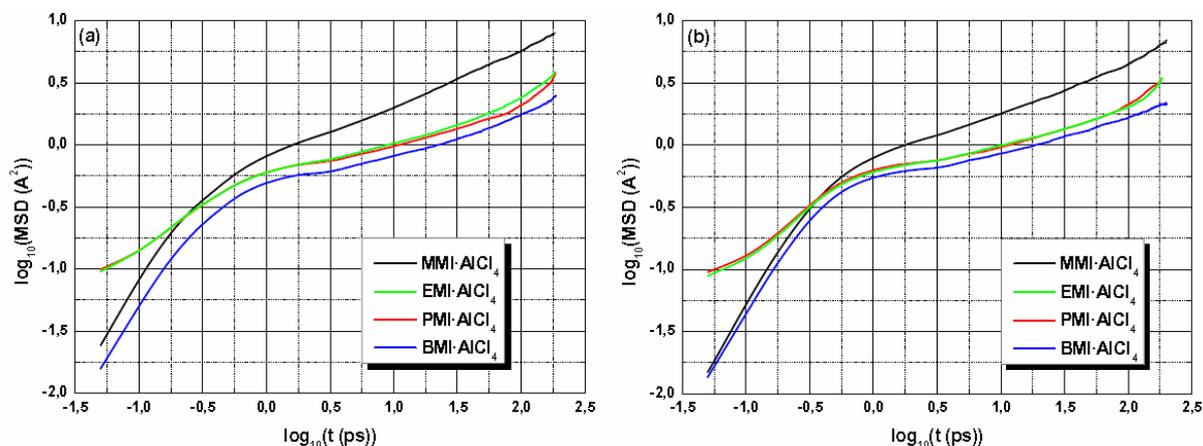


Figura 22: Gráfico do $\log_{10}(\text{MSD})$ versus $\log_{10}(\text{tempo})$ para os (a) cátions e (b) ânions de ILs compostos de ânions do grupo 1, mostrando o efeito do substituinte alquila no comportamento difusivo simulado.

Iniciando a análise pelos ILs compostos por ânions do grupo 1, é possível perceber claramente pela figura 22 que existem dois comportamentos distintos: o comportamento dos ILs $\text{MMI}\cdot\text{AlCl}_4$ e $\text{BMI}\cdot\text{AlCl}_4$, e dos outros. Os ILs $\text{MMI}\cdot\text{AlCl}_4$ e $\text{BMI}\cdot\text{AlCl}_4$ apresentam um comportamento inicial sub-balístico (característico de todos os ILs em função da intensidade das interações envolvidas) com $\beta = 1,7$, consideravelmente mais próximo do comportamento balístico tradicional ($\beta = 2$) encontrado na maioria dos líquidos (a maioria dos ILs apresenta mesmo nesta região um comportamento que seria facilmente classificável como sub-difusivo, com $\beta < 1$). Entretanto, esses ILs a tempos longos de medição diferenciam-se, sendo que no $\text{MMI}\cdot\text{AlCl}_4$ observa-se um comportamento sutilmente mais próximo do difusivo. Isso é possivelmente em função da maior temperatura na qual ele foi simulado, à 363K. A tempos longos o comportamento do $\text{BMI}\cdot\text{AlCl}_4$ torna-se semelhante ao de todos os outros, com um coeficiente $\beta \sim 0,3$, semelhante ao dos outros ILs compostos pelo ânion AlCl_4^- . Desse modo, a diferenciação é observada principalmente para tempos curtos, o que pode ser relacionado a sutilmente menor intensidade da U_{inter} medida para o $\text{BMI}\cdot\text{AlCl}_4$ ($-462,463 \pm 9,365$) e para o $\text{MMI}\cdot\text{AlCl}_4$ ($-471,088 \pm 11,915$), frente a observada para o $\text{EMI}\cdot\text{AlCl}_4$ ($-482,323 \pm 11,218$) e para o $\text{PMI}\cdot\text{AlCl}_4$ ($-485,447 \pm 9,642$). Dado que esta redução da U_{inter} medida se relaciona com o aumento do tamanho da cadeia alquila R_1 dos cátions dos ILs, pode-se correlacionar

esse aumento com uma redução de magnitude da U_{inter} , que resulta na obtenção de um comportamento mais próximo do balístico observado em líquidos tradicionais. É interessante observar ainda que a forma da curva apresentada pelo BMI·AlCl₄ apresenta uma sutil indicação de regime “cage” em tempos medianos (~1,8 ps).

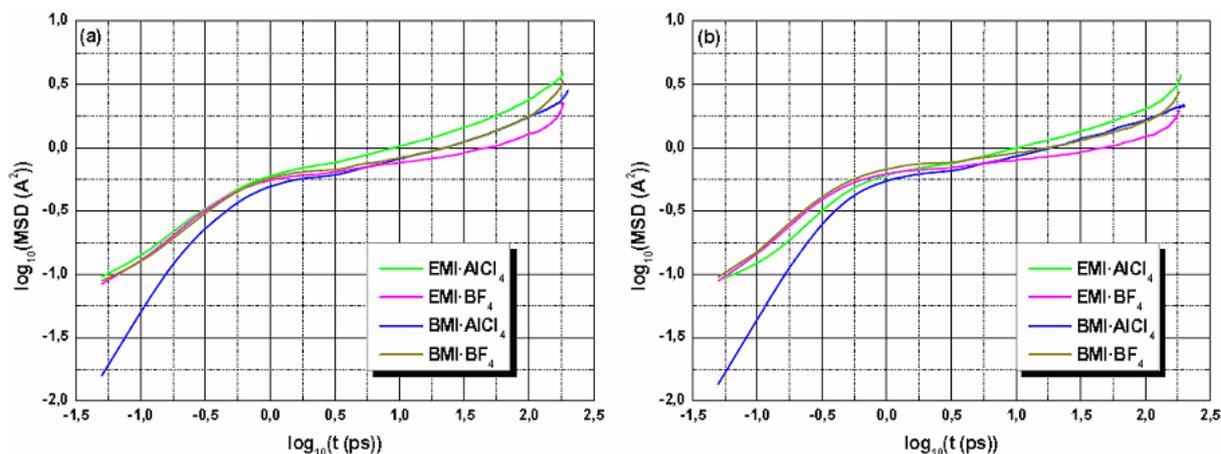


Figura 23: Gráfico do $\log_{10}(\text{MSD})$ versus $\log_{10}(\text{tempo})$ para os (a) cátions e (b) ânions de ILs compostos de ânions do grupo 1, mostrando o efeito da mudança do ânion no comportamento difusivo simulado.

Conclusões semelhantes com relação ao efeito da substituição do ânion AlCl₄⁻ por BF₄⁻ no mesmo grupo de ILs podem ser obtidas a partir da figura 23. As interações ainda mais fortes observadas para os ILs compostos de BF₄⁻ frente aos compostos por AlCl₄⁻ estão associadas a comportamentos menos balísticos a tempos curtos. Dado que o aumento da cadeia alquila em R₁ resulta num determinado ponto no surgimento de regimes mais balísticos como esperado para tempos curtos, pode-se esperar que ILs com cadeias alquilas suficientemente longas, mesmo compostos por BF₄⁻ como ânion, apresentarão comportamentos semelhantes ao observado para o BMI·AlCl₄. Da mesma maneira, em tempos longos são observados regimes sub-difusivos para todos os ILs.

Já para os ILs compostos por ânions do grupo 2 (figura 24), se observam comportamentos e regimes difusivos ainda mais claramente distintos, nos quais os ILs compostos pelos ânions CH₃-SO₃⁻ e CH₃-SO₄⁻ são completamente distintos dos ânions fluorados e do CH₃-CO₂⁻. Os últimos apresentam uma bem característica indicação de regime “cage” para tempos médios (~1,8 ps), que é antecedida e sucedida de comportamentos sub-difusivos de $\beta \sim 0,7$ e de $\beta \sim 0,4$.

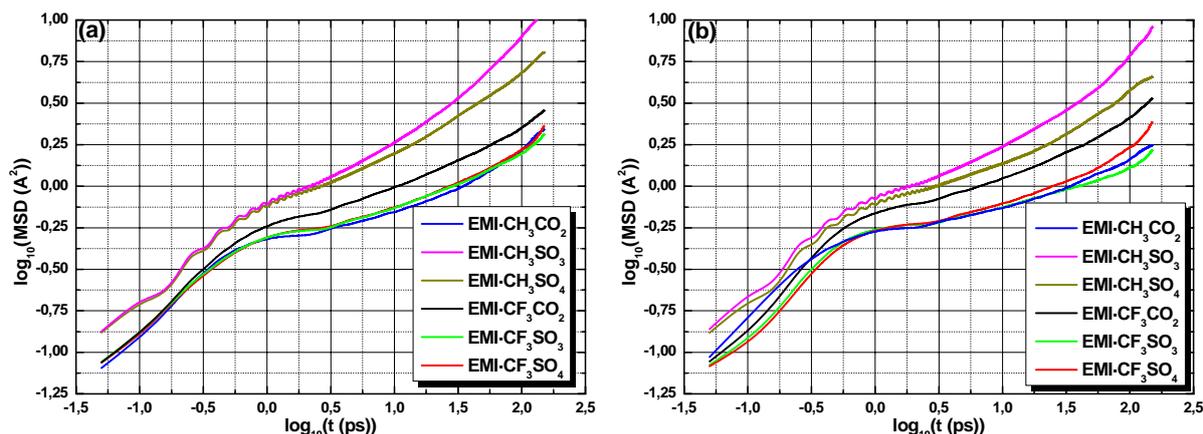


Figura 24: Gráfico do $\log_{10}(\text{MSD})$ versus $\log_{10}(\text{tempo})$ para os (a) cátions e (b) ânions, mostrando o efeito da mudança dos ânions do grupo 2 no comportamento difusivo simulado.

Já os 2 primeiros não têm uma formação de regime “cage” similar, mas diferente e bastante clara pelas oscilações observadas nas curvas em tempos médios. Novamente, essa região é antecedida por comportamentos sub-difusivos de $\beta \sim 0,6$, suavemente inferiores aos outros ânions. Também é sucedida por regimes sub-difusivos, porém o EMI-CH₃SO₃ apresenta $\beta \sim 0,75$, enquanto que o EMI-CH₃SO₄ tem $\beta \sim 0,5$. Essa diferença específica pode ser explicada em função do átomo de oxigênio em ponte do ânion CH₃SO₄⁻, o que originaria um ponto de interações fortes extras que dificultaria o avanço do ânion no meio. É ainda interessante observar que, para os ILs compostos de ânions deste grupo, não é observada a correlação entre U_{inter} medida e o regime difusivo a tempos curtos que ficou evidenciada nos ILs compostos por ânions tetraédricos. Isso é provavelmente resultado das interações muito fortes encontradas os ILs compostos por ânions orgânicos, como atestado pelas U_{inter} medidas e apresentadas na Tabela XXXVIII, Capítulo 5.3.3.1.

Por fim, analisamos agora o comportamento dinâmico dos ILs compostos pelos ânions do grupo 3. Deve-se observar inicialmente pelas figuras 25 e 26 que o comportamento difusivo desses ILs é semelhante em todos os seus componentes, cátions, ânions e ligantes aniônicos. Uma pequena diferença pode ser observada apenas no caso da dinâmica do ânion fluoreto no caso do IL EMI-F, na figura 25b. Tal fato parece indicar um comportamento sutilmente mais difusivo desse ânion nesse IL ($\beta \sim 0,9$) que nos outros do mesmo grupo ($\beta \sim 0,8$), o que possivelmente se deve à inexistência de ligantes que possam interferir no seu deslocamento no meio.

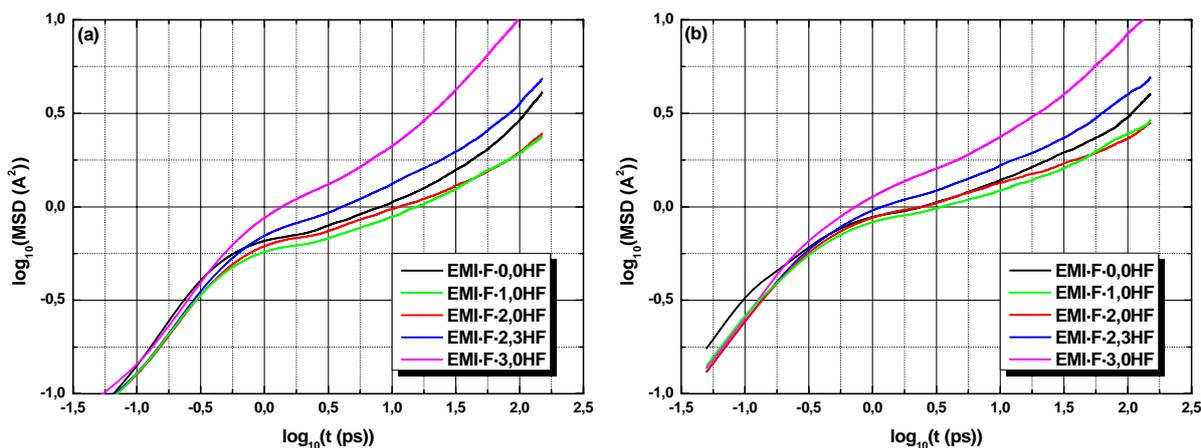


Figura 25: Gráfico do $\log_{10}(\text{MSD})$ versus $\log_{10}(\text{tempo})$ para os (a) cátions e (b) ânions, mostrando o efeito da mudança da composição em HF do IL no comportamento difusivo simulado.

Afora esse fato, o comportamento deste grupo é bastante unívoco: regimes sub-difusivos equivalentes para tempos curtos ($\beta \sim 0,4, 0,3$ e $0,35$ para cátions, ânions e ligantes HF respectivamente, com exceção do EMI-F-3,0HF), insinuação de regime “cage” em tempos médios (1,0 a 1,8 ps) para os ILs com menor concentração de ligantes que desaparece para os mais concentrados (ver figura 25). A tempos longos, observa-se que os comportamentos se mostram cada vez mais difusivos como um todo com o aumento da concentração de ligante, novamente com exceção do EMI-F, o qual notadamente apresenta um regime sub-difusivo para os cátions e ânions ($\beta \sim 0,54$ e $0,32$ respectivamente) intermediário ao EMI-F-2,3HF ($\beta \sim 0,52$ e $0,28$) e o EMI-F-3,0HF ($\beta \sim 0,78$ e $0,66$).

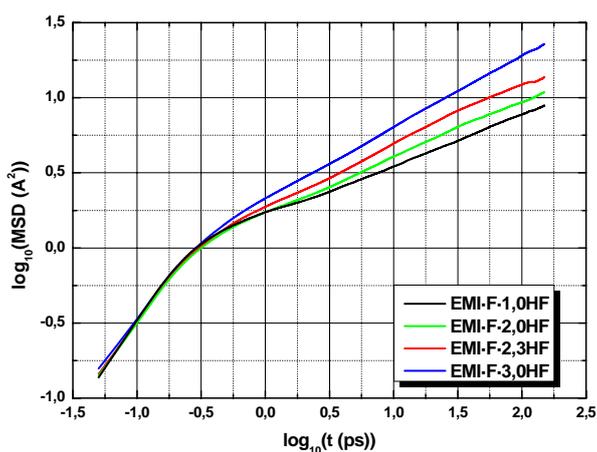


Figura 26: Gráfico do $\log_{10}(\text{MSD})$ versus $\log_{10}(\text{tempo})$ para os ligantes HF, mostrando o efeito da mudança da composição em HF do IL no comportamento difusivo simulado.

5.4. A Estrutura em Fase Líquida dos ILs

A estrutura em fase líquida dos ILs, objeto de estudo neste Capítulo, pode ser explorada por diversas formas de análise. Neste estudo, foram empregadas as seguintes técnicas, revisadas aqui rapidamente:

1. Funções de Distribuição Radial (RDFs, do inglês “Radial Distribution Functions”);
2. Funções de Distribuição Espacial (SDFs, do inglês “Spatial Distribution Functions”);
3. Funções de Correlação Orientacional (OCFs, do inglês “Orientational Correlation Functions”);
4. Funções de Densidade Espacial Tridimensionais (3D-SDFs, do inglês “Three-Dimension Spatial Density Functions”).

Essas técnicas serão brevemente apresentadas no Capítulo 5.4.1, em conjunto com as definições dos sistemas de coordenadas locais específicos dos ILs empregadas neste estudo. As mesmas já foram introduzidas de forma mais geral neste trabalho no Capítulo 2.2.7.2. O Capítulo 5.4.2 tratará dos diversos aspectos estruturais relacionados com os ILs compostos de ânions do grupo 1 (tetraédricos), assim como os Capítulos 5.4.3 e 5.4.4 abrangerão os estudos estruturais dos ILs dos grupos 2 e 3 (orgânicos e “complexos”, respectivamente).

5.4.1. Das Análises Estruturais e Sistemas de Coordenadas Locais

Este Capítulo objetiva apresentar ao leitor os sistemas de coordenadas locais definidos para os cátions e ânions dos ILs aqui estudados, correlacionando os mesmos com uma descrição mais profunda das análises possíveis de serem efetuadas nos mesmos. Dessa forma, o Capítulo 5.4.1.1 introduzirá especificamente esses sistemas de coordenadas um a um. Os Capítulos seguintes (5.4.1.2, 5.4.1.3, 5.4.1.4, 5.4.1.5 e 5.4.1.6) apresentarão a forma com as quais as diversas análises (RDFs, SDFs, OCFs, 3D-SDFs e de formação de “clusters”) foram empregadas neste trabalho, correlacionando com o apresentado no Capítulo 5.4.1.1 sempre que necessário.

5.4.1.1. Os Sistemas de Coordenadas Locais Empregados

Para efetuar um estudo apropriado da estrutura dos ILs, diversas funções de distribuição foram empregadas. Algumas, porém, partem da prerrogativa da existência de um sistema local de coordenadas cartesianas para ser definido. Esses sistemas de coordenadas locais precisavam ser estabelecidos para cada molécula a ser estudada (cátions e ânions dos grupos 1 e 2, tetraédricos e orgânicos respectivamente), e são o objetivo do presente estudo.

O ponto de partida mais tradicional, levando-se em conta a Dissertação de Mestrado⁽²⁸⁾ que antecede este trabalho e a literatura, são os cátions. A natureza planar do anel imidazólio comum a todos os aqui estudados permite uma rápida definição de um plano de coordenadas cartesianas locais x e y ⁽²⁵⁻²⁸⁾ conforme segue:

1. A origem do sistema de coordenadas local é definido como o ponto médio entre os dois átomos de nitrogênio (N1 e N3) do anel imidazólio do mesmo;
2. A partir desse ponto, em direção ao átomo de nitrogênio N1 (ligado na alquila R_1), o vetor unitário estabelecido é definido como o eixo x ;
3. Novamente a partir da origem, em direção ao átomo de carbono C2 (entre os dois átomos de nitrogênio do anel), o vetor unitário estabelecido é definido como o eixo y .

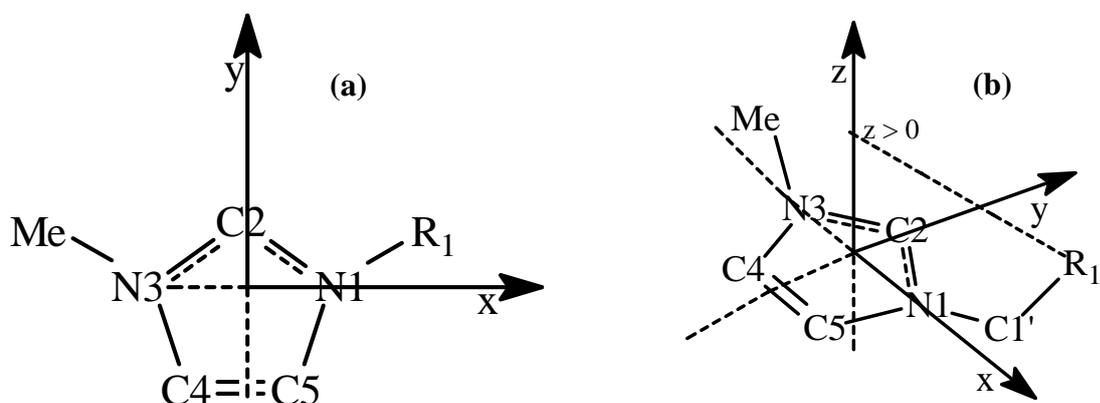


Figura 27: Desenho esquemático da definição: (a) dos eixos x e y do sistema de coordenadas local dos cátions; (b) do eixo z (em função da posição do segundo carbono de R_1) do sistema de coordenadas local dos cátions.

Essa definição é visualizada na figura 27a. A definição do eixo z é efetuada através do produto vetorial dos eixos x e y acima definidos. Porém, em função da natureza assimétrica do cátion, e de forma a explicitar isso nos estudos estruturais, uma restrição é estabelecida: dado que o segundo átomo de carbono dos ligantes R_1 maiores que metila fica preferencialmente

perpendicular ao anel imidazólio (ver Capítulo 5.2.4.2), convencionou-se que esse lado seria sempre o lado para o lado positivo do eixo z .⁽²⁵⁻²⁸⁾) Isso é mostrado na Figura 27b.

Definido o sistema de coordenadas locais do cátion, é importante efetuar a sua definição aos ânions. No caso dos ânions do grupo 1 (tetraédricos), existem pelo menos duas formas práticas de definir um sistema de coordenadas locais apenas em função dos átomos do ânions. A forma escolhida é descrita a seguir:

1. Escolhem-se 3 dos 4 átomos externos (cloro no AlCl_4^- , flúor no BF_4^-) dos ânions tetraédricos;
2. No centro geométrico desses 3 átomos é definida a origem do sistema de coordenadas locais do mesmo;
3. A partir desse ponto, em direção a um desses 3 átomos externos, o vetor unitário estabelecido é definido como eixo x ;
4. Novamente a partir da origem, em direção ao quarto átomo externo do ânion (o que não havia sido selecionado para a definição da origem do sistema de coordenadas), o vetor unitário estabelecido é definido como eixo y ;
5. Finalmente, devido à simetria T_d da molécula, não existem razões para a diferenciação no eixo z empregada nos cátions, sendo esse eixo definido diretamente como o produto vetorial dos eixos x e y estabelecidos.

Essas definições são apresentadas na forma gráfica na figura 28.

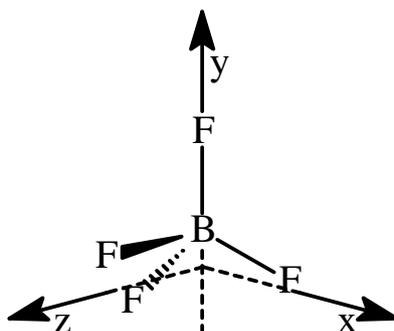


Figura 28: Desenho esquemático da definição dos eixos x , y e z do sistema de coordenadas local dos ânions tetraédricos.

Os ânions do grupo 2, por sua vez, apresentam 2 formas de definição do seu sistema local de coordenadas. Ambas são empregadas nos momentos oportunos neste estudo, ao longo do Capítulo 5.4.3. A primeira definição geral segue o seguinte protocolo:

1. A origem do sistema de coordenadas local é definido no centro geométrico dos 3 átomos X (H ou F) do grupamento metila ou perfluorometila do ânion;
2. A partir desse ponto, na direção de qualquer um dos átomos empregados na sua definição pelo item 1, o vetor unitário estabelecido é definido como eixo x;
3. Novamente a partir da origem, na direção do átomo de carbono da metila ou perfluorometila, o vetor unitário estabelecido é o eixo y;
4. O eixo z é então definido como o produto vetorial entre os eixos x e y acima estabelecidos;

Essa definição é apresentada graficamente na figura 29.

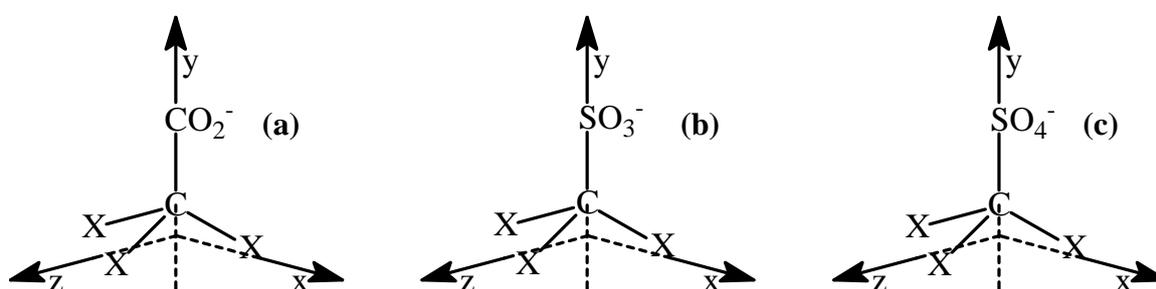


Figura 29: Representação gráfica do primeiro sistema de coordenadas local (centrado na metila) para ânions orgânicos, aplicado aos ânions tipo: (a) $X_3C-CO_2^-$, (b) $X_3C-SO_3^-$ e (c) $X_3C-O-SO_3^-$, onde (X = H, F).

A segunda definição geral é equivalente à anterior, porém invertida no sentido de se obter uma informação mais clara com relação à coordenação principal, com os átomos de oxigênio terminais de cada ânion:

1. A origem do sistema de coordenadas local é definido no centro geométrico dos 3 (ou 2, no caso dos ânions do tipo $X_3C-CO_2^-$) átomos de oxigênio terminais do ânion;
2. A partir desse ponto, na direção de qualquer um dos átomos empregados na sua definição pelo item 1, o vetor unitário estabelecido é definido como eixo x;
3. Novamente a partir da origem, na direção do átomo de enxofre (ou carbono, no caso dos ânions do tipo $X_3C-CO_2^-$), o vetor unitário estabelecido é o eixo y;
4. O eixo z é então definido como o produto vetorial entre os eixos x e y acima estabelecidos;

Essa definição é apresentada graficamente na figura 30.

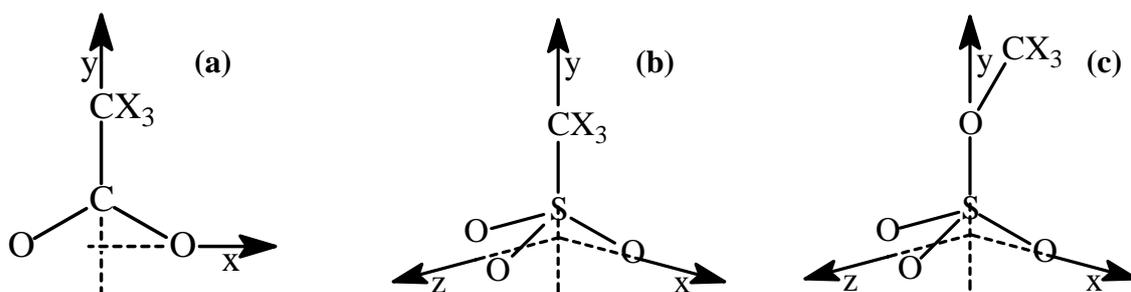


Figura 30: Representação gráfica do segundo sistema de coordenadas local (centrado no grupo eletrodoador) para ânions orgânicos, aplicado aos ânions tipo: **(a)** $X_3C-CO_2^-$, **(b)** $X_3C-SO_3^-$ e **(c)** $X_3C-O-SO_3^-$, onde (X = H, F).

5.4.1.2. As funções de Distribuição Radial (RDFs) Empregadas⁽¹⁰⁰⁻¹⁰²⁾

As RDFs são provavelmente as mais conhecidas e tradicionais funções empregadas para análise estrutural no meio da Química Computacional. Isso se deve tanto a sua simples definição, quanto ao fato de que pode ser relacionada com dados experimentais (quando disponíveis) obtidos por técnicas de difração (raios-X ou nêutrons) através do uso de Transformadas de Fourier. A sua definição matemática é apresentada originalmente na equação (56) do Capítulo 2.2.7.2 e reproduzida abaixo:

$$g(r) = \frac{1}{\rho \Delta V_{r_n}} \left\langle \sum_i \sum_{j>i} \delta(r - r_{ij}) \right\rangle.$$

Assim como todas as outras funções de distribuição, é importante salientar a normalização ante a densidade molar (ρ) e ao infinitésimo diferencial de volume (ΔV) em questão, que implica na convergência de todas essas funções para a unidade quando de distâncias longas (indicativo de que a estruturação local reduziu-se ao esperado de uma distribuição estatística constante ou isotrópica). No caso das RDFs, esse volume pode ser visto como o volume da casca esférica entre a distância r e $r + dr$. Uma RDF de exemplo e um desenho esquemático da RDF são mostrados na figura 31 a título de ilustração.

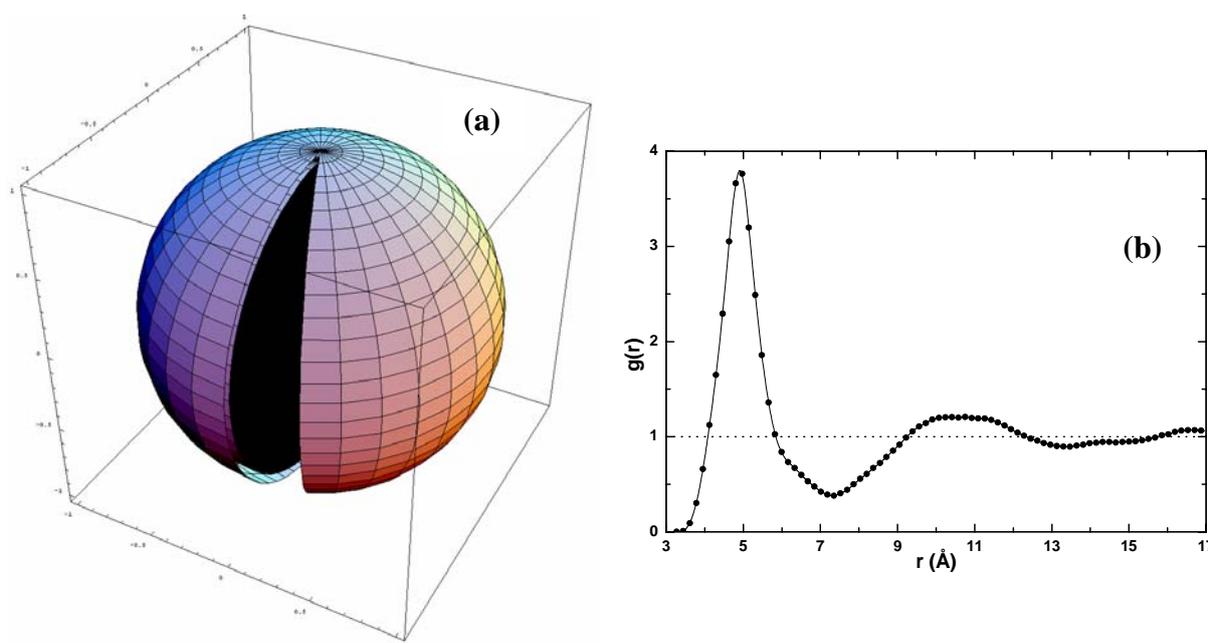


Figura 31: (a) Desenho esquemático da casca esférica onde é medida a função num dado r e o volume para a normalização; (b) Uma RDF típica.

Outra propriedade interessante comum a todas as funções de distribuição reside no fato de que as suas integrais, apropriadamente normalizadas, permitem calcular a população em cada região de volume analisada. Isso, porém, somente é empregado no caso das RDFs, devido às maiores dificuldades associadas às outras funções de distribuição.

Neste trabalho, diversas RDFs foram definidas e calculadas (por meio dos programas Trj2RDF e Trj2gRDF, para maiores informações refira-se ao Capítulo 5.1.1). As mais importantes e apresentadas no Capítulo 5.4.2 em diante envolvem as origens do sistema de coordenadas local do cátion (ver Capítulo 5.4.1.1) entre si e frente aos átomos dos ânions (e ligantes), e entre os átomos de hidrogênio do anel imidazólio e os átomos dos ânions (e ligantes). Essas RDFs objetivaram auxiliar o estudo da estruturação geral do IL e da formação de pontes de hidrogênio entre cátions e ânions, respectivamente. Além dessas, as RDFs entre o ânion fluoreto e os ligantes HF foram de suma importância no estabelecimento da composição em complexos aniônicos dos ILs compostos de ânions do grupo 3 (“complexos”).

5.4.1.3. As Funções de Distribuição Espacial (SDFs) Empregadas⁽¹¹⁸⁾

As SDFs são funções de distribuição menos populares que as RDFs, mas extremamente poderosas para emprego em sistemas onde algum sistema local de coordenadas pode ser associado, ou seja, sistemas poliatômicos com relativa rigidez ou manutenção de simetria de pelo menos parte da molécula. Isso os torna especialmente aplicáveis para os ILs, uma vez

que os ânions dos grupos 1 e 2 são suficientemente simples para a aproximação fazer sentido, ao mesmo tempo que os cátions empregados apresentam o anel imidazólio bastante rígido, útil para a definição de um sistema local de coordenadas. Voltaremos a esse tema mais adiante.

$$g(r, \theta) = \frac{1}{\rho \Delta V_{r_n, \theta_m}} \left\langle \sum_i \sum_{j>i} \delta(r - r_{ij}) \delta(\theta - \theta_{ijk}) \right\rangle$$

A definição matemática das SDFs é dada pela equação (57), apresentada no Capítulo 2.2.7.2 e reproduzida acima. Basicamente, uma SDF pode ser definida como o conjunto de cascas esféricas que formam a RDF, porém seccionadas ao longo de diversos ângulos θ . Desta forma, não se tem para a medida de populações ou volumes de normalização cascas esféricas, mas um conjunto de “anéis” que, quando combinados todos os de mesmo r , recuperam a casca esférica da RDF. Essa descrição fica mais claramente visível na figura 32a, na qual são apresentados esquematicamente os “anéis” correspondentes ao mesmo canal de $r+dr$, porém entre dois ângulos $\theta + d\theta$ diferentes. A figura 32b apresenta uma SDF típica para exemplo a título de ilustração.

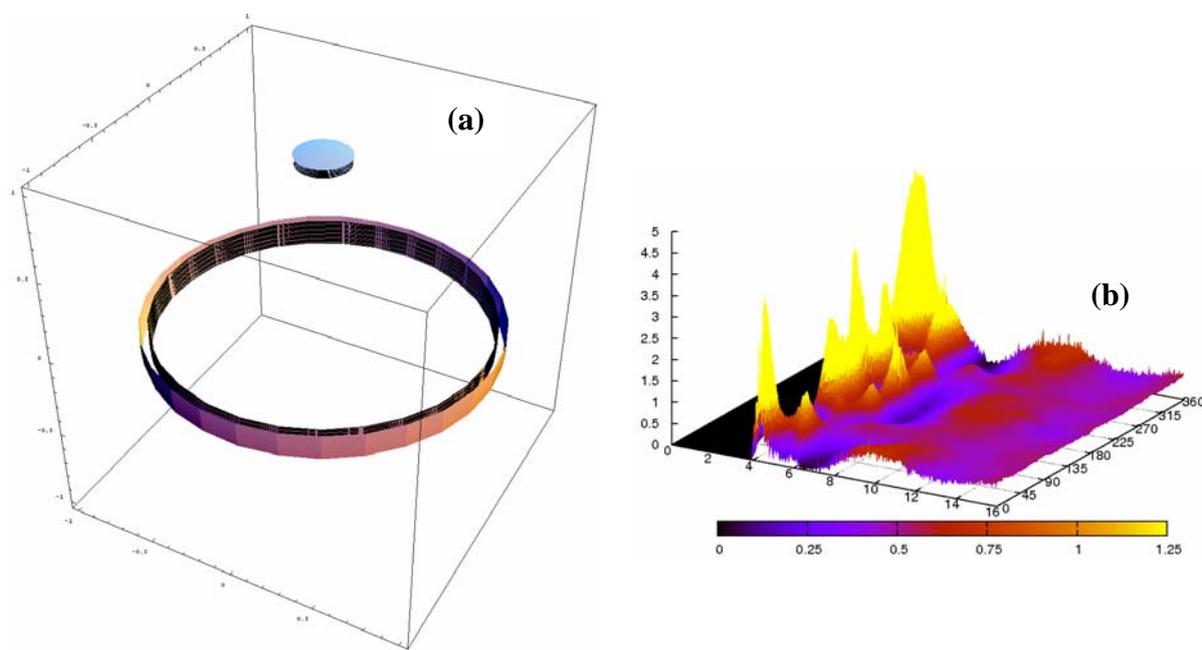


Figura 32: (a) Desenho esquemático dos “anéis concêntricos” onde é feita a medida da função num dado r e dois diferentes valores de θ , bem como dos volumes de normalização; (b) Uma SDF típica, com r apresentado na abscissa, θ na ordenada e o valor da função na cota.

Sobre as SDFs ainda é importante ressaltar inicialmente que, conforme fica claro na figura 32a, diferentes ângulos de medição implicam em diferentes volumes de normalização. Isso tem significativo impacto nas medições, tornando necessário que este fato seja mantido em mente durante o estudo dos resultados, uma vez que as regiões de ângulo $n\pi$ rad apresentam uma maximização da função, ao passo que as regiões em $(n+0,5)\pi$ rad apresentam uma minimização das mesmas (para um detalhamento matemático, refira-se ao Anexo A6). Isso implica numa alta sensibilidade e precisão dessa análise para as primeiras regiões, mas baixas e muito suscetíveis a ruídos nas segundas regiões.

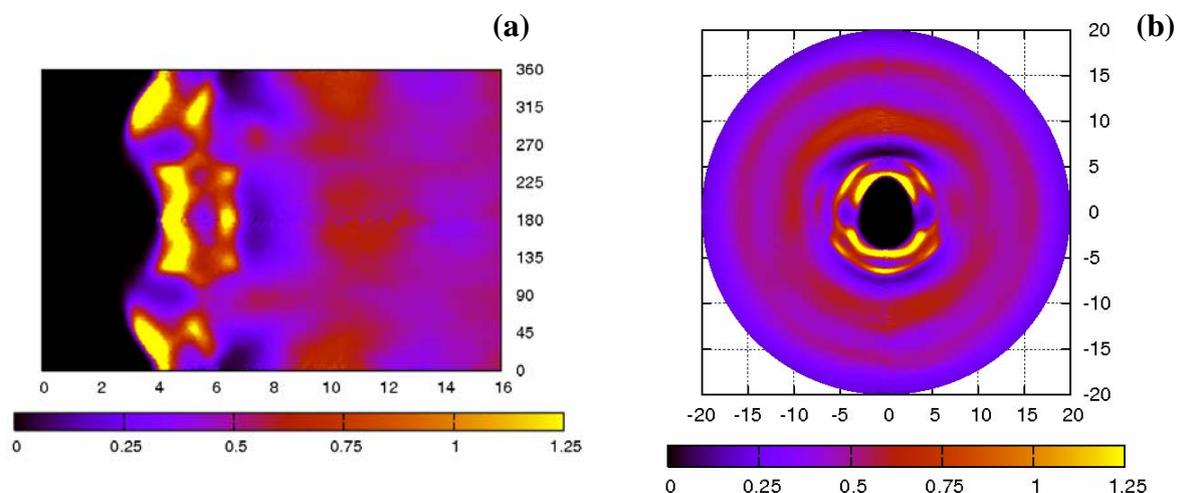


Figura 33: (a) Gráfico em curvas de nível em coordenadas polares (r , θ) da mesma SDF apresentada na figura 32b, com r apresentado na abcissa e θ na ordenada; (b) Gráfico em curvas de nível em coordenadas cartesianas (x , y) da mesma SDF apresentada na figura 32b, com x apresentado na abcissa e y na ordenada, em Å.

Além disso, vale ressaltar que por questões de comodidade, as SDFs não serão apresentadas na sua forma gráfica conforme mostrado na figura 32b, mas na forma apresentada em 33b. A transformação se dá de forma simples, observando-se as regras de simetria da molécula específica estudada para a ampliação do espaço de θ de 0° - 180° para 0° - 360° . Após isso, a função é apresentada na forma de curvas de nível como as mostradas na figura 33a. O último passo é a transformação dessas coordenadas polares para coordenadas radiais pela forma típica, que pode ser entendida visualmente como a rotação ao longo dos ângulos θ da função apresentada em 33a. O resultado é uma figura (vide figura 33b) que apresenta a SDF ao redor do centro de origem, dando maior clareza na interpretação da função, o que é especialmente útil para moléculas mais complexas como os cátions aqui estudados.

As SDFs medidas foram centradas tanto nos cátions quanto nos ânions. Em ambos os casos, as definições dos sistemas locais de coordenadas definidas no Capítulo 5.4.1.1 foram empregadas, e são apresentadas usando a projeção cartesiana apresentada na figura 33b. Para a plenitude de informação, o ângulo θ foi medido entre o vetor distância r e os eixos x , y e z , e analisado em todos os casos. O aprimoramento da informação obtida (importante devido à assimetria do cátion) foi possível através do empregado de um artifício para a divisão da $SDF(r, \theta)$ tradicional 0° - 180° em duas, uma 0° - 180° e outra 180° - 360° que levasse em consideração essa assimetria na divisão.

De forma geral, esse artifício pode ser descrito da seguinte forma: dado que uma determinada SDF possa ser medida com um ângulo θ , definido entre o vetor distância r e o eixo de coordenadas locais i , qualquer eixo de coordenadas j que seja ortonormal a esse (no caso, qualquer um dos outros dois eixos j) pode ser empregado para dividir a mesma entre a região em que j assume valores positivos (SDF com θ definido entre 0° e 180°) e a em que j assume valores negativos (SDF com θ definido entre 180° e 360°).

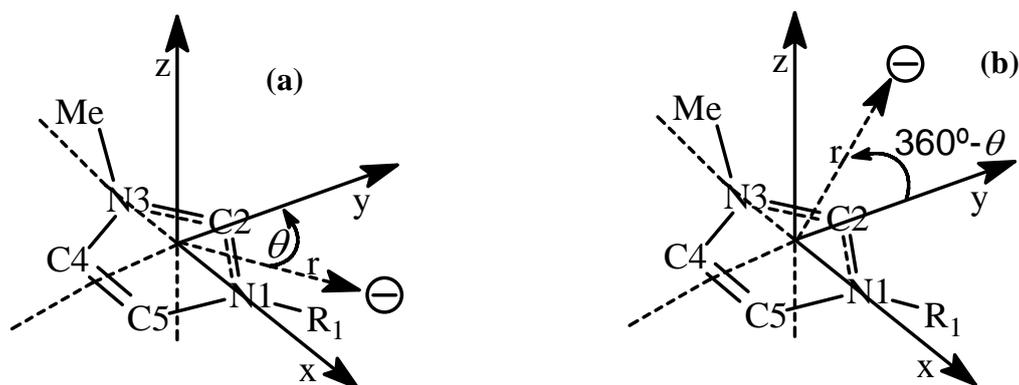


Figura 34: Desenho esquemático descrevendo a definição de uma $SDF_{YX}(r, \theta)$ em função dos eixos e da posição da partícula medida (no caso, um ânion) para mostrar o caso de contribuição para a região de ângulo (a) 0° - 180° e (b) 180° - 360° .

Esse artifício pode ser melhor compreendido usando-se um exemplo específico, como o apresentado na figura 34. Nele, definiu-se que o ângulo θ seria definido entre o eixo y do sistema local de coordenadas e o vetor distância r . O eixo x , porém, é tratado como um “eixo de controle”: quando o ponto para o qual o vetor r aponta situa-se na região positiva de x (“eixo de controle”), isso significa que estará contribuindo para a SDF na região de ângulo θ entre 0° e 180° (vide figura 34a). Quando, por outro lado, o vetor r aponta para um ponto que

situa-se na região negativa de x (“eixo de controle”), isso implicará na sua contribuição para a SDF na região de ângulo θ entre 180° e 360° (vide figura 34 b). Da mesma maneira pode-se estabelecer que o “eixo de controle” é o eixo z . Nesses exemplos, as SDFs são ditas como “medidas ao redor do eixo y com controle em x ”, ou “medidas ao redor do eixo y com controle em z ” e simbolizadas como SDF_{YX} e SDF_{YZ} respectivamente.

A mesma lógica pode ser estendida para ângulos θ definidos ao redor dos eixo x e z : “medidas ao redor do eixo x com controle em y ” (SDF_{XY}), “medidas ao redor do eixo x com controle em z ” (SDF_{XZ}), “medidas ao redor do eixo z com controle em x ” (SDF_{ZX}) e “medidas ao redor do eixo z com controle em y ” (SDF_{ZY}). As mesmas definições são também facilmente obtíveis para os ânions e seus sistemas de coordenadas locais. No que concerne a representação gráfica, as SDF_{XY} e SDF_{YX} terão o eixo x na abcissa e y na ordenada; SDF_{ZX} e SDF_{XZ} , terão o eixo x na abcissa e z na ordenada; e as SDF_{ZY} e SDF_{YZ} terão o eixo y na abcissa e o eixo z na ordenada. Os resultados das SDFs serão apresentados ao longo dos Capítulos seguintes em função da sua necessidade e importância para as discussões, uma vez que a quantidade de resultados possíveis de serem gerados dessa forma é muito grande.

5.4.1.4. As Funções de Correlação Orientacional (OCFs) Empregadas⁽¹¹⁸⁾

A próxima função importante estudada, e de importância significativa no estudo dos ILs como será mostrado no devido tempo, são as OCFs. Sua definição matemática é explicitamente igual à das SDFs (ver equação (57), apresentada originalmente no Capítulo 2.2.7.2 e reproduzida no Capítulo 5.4.1.3), porém com justificativas para a normalização quanto ao volume equivalente a das SDFs em função de razões estatísticas que estão fora do escopo deste trabalho.

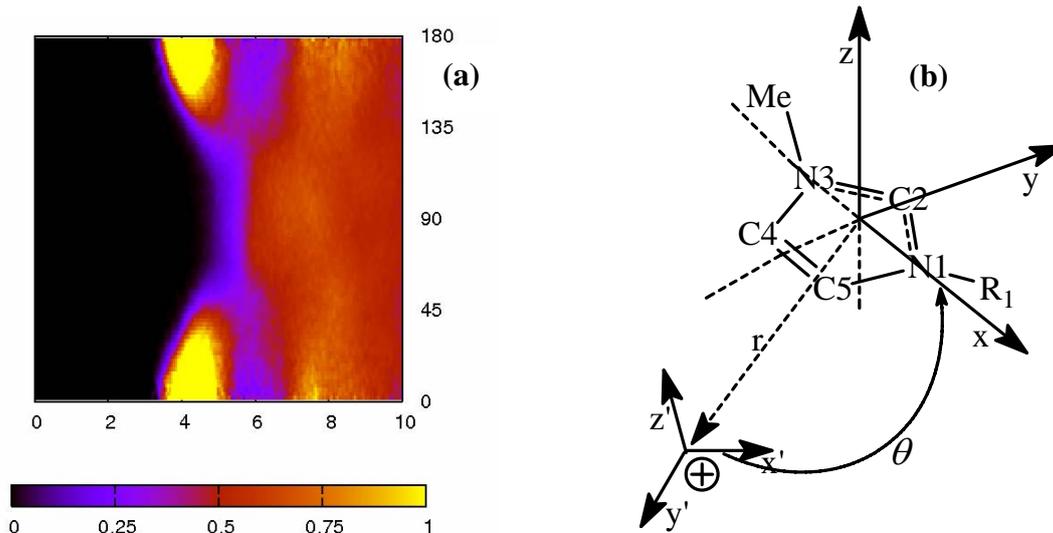


Figura 35: (a) Uma OCF típica, com r apresentado na abcissa e θ na ordenada; (b) Desenho esquemático descrevendo a definição de uma OCF_x entre dois cátions dialquilimidazólio, conforme o sistema de coordenadas locais definido para este trabalho (vide Capítulo 5.4.1.1).

As OCFs se diferenciam das SDFs em função da definição do ângulo θ . Nas SDFs esse ângulo é medido entre o vetor distância r e um dos eixos do sistema local de coordenadas, ao passo que nas OCFs esse ângulo é medido entre eixos iguais de moléculas da mesma espécie. Uma OCF de exemplo é apresentada na figura 35a, a título de ilustração. Em 35b é mostrado um desenho esquemático da definição das OCFs aqui estudadas. As OCFs apresentadas serão somente referentes aos pares cátion-cátion. As OCFs para pares cátion-ânion inexistem por definição, e para os pares ânion-ânion os resultados não levaram a nenhuma conclusão significativa e não serão, portanto, aqui apresentadas em nenhum momento. As OCFs são aqui nomeadas como OCF_x , OCF_y e OCF_z , em função da sua definição com relação ao eixo do sistema de coordenadas local empregado, respectivamente x , y e z .

5.4.1.5. As Funções de Densidade Espacial Tridimensional (3D-SDFs) Empregadas

A última função de distribuição típica que foi empregada neste estudo foram as 3D-SDFs. A sua definição matemática tem a forma apresentada na equação (58) apresentada no Capítulo 2.2.7.2 e reproduzida a seguir. Esta é empregada na geração de imagens tridimensionais que, em determinados casos, são extremamente claras na descrição da distribuição das moléculas vizinhas no líquido.

$$g(x, y, z) = \frac{1}{\rho \Delta V_{x_n, y_m, z_l}} \left\langle \sum_i \sum_{j>i} \delta(x - x_{ij}) \delta(y - y_{ij}) \delta(z - z_{ij}) \right\rangle$$

Diferente das RDFs e SDFs, onde a seção de volume estudada era definida em função de cascas esféricas, neste caso temos informações na forma de coordenadas cartesianas diretamente, e cada região é definida em seções de $x+dx$, $y+dy$ e $z+dz$ no sistema local de coordenadas. Novamente, um desenho esquemático e uma 3D-SDF de exemplo são apresentados na figura 36.

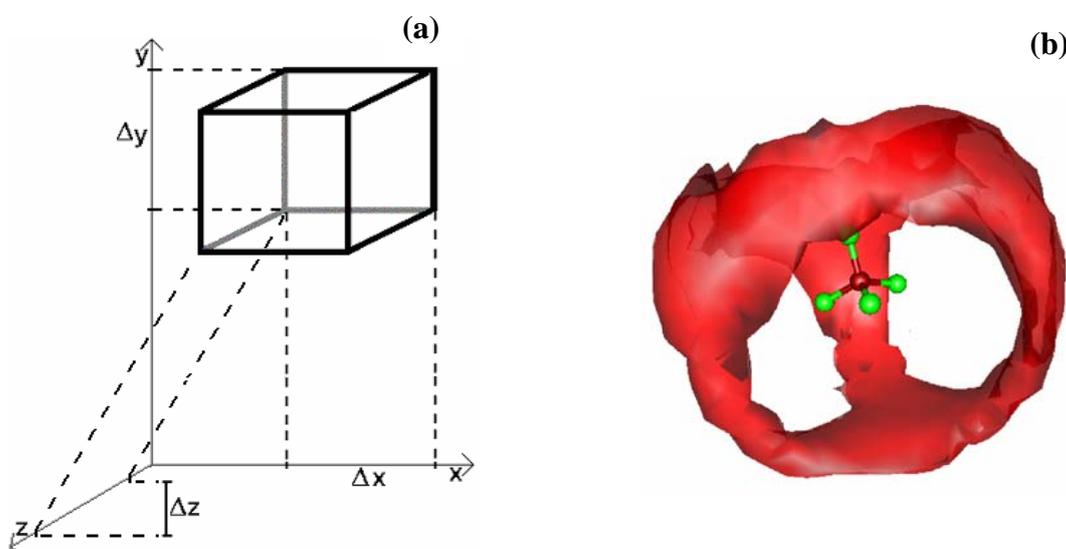


Figura 36: (a) Desenho esquemático de uma “seção cartesiana”, onde a região da medição da função e do volume da normalização é efetuada; (b) Uma 3D-SDF típica.

5.4.1.6. Do Estudo da Formação de Clusters em Fase Líquida nos ILs do Grupo 3⁽¹⁸⁹⁾

Por fim, as últimas formas de análise empregadas são as referentes à identificação da formação de “clusters”. O programa originalmente responsável por essa medida (*Trj2Cluster*, ver Capítulo 5.1.1 e algoritmo na referência 189) não teve seu desenvolvimento completado, e então RDFs apropriadamente escolhidas foram empregadas nessa análise, apresentada no Capítulo 5.4.3.3.

Esse estudo se deu, portanto, pelo emprego de RDFs “rankeadas” (classificadas por proximidade) escolhidas, permitindo uma eficiente quantificação das populações de cada tipo de “cluster” formado em cada um dos ILs do tipo EMI·F·*n*HF ($n = 1,0, 2,0, 2,3, 3,0$). Uma reestruturação do *Trj2Cluster* é planejada para o futuro, objetivando maior clareza do código e eficiência de cálculo. A figura 37 apresenta o maior tamanho de cluster encontrado para

ilustração, e um conjunto de RDFs rankeadas de exemplo, conforme são empregadas neste estudo para a quantificação das populações de clusters.

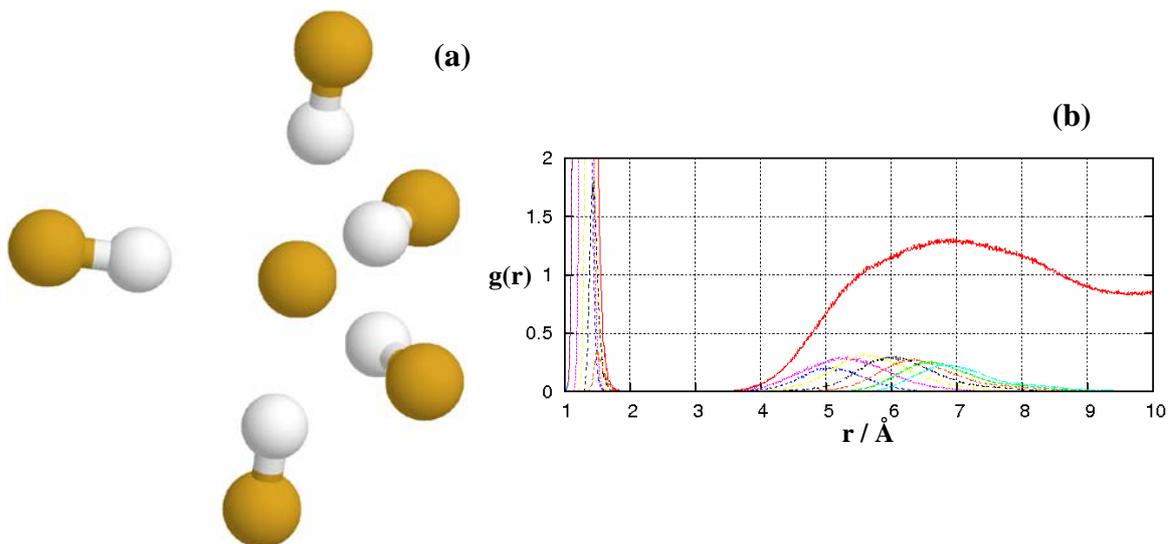


Figura 37: Resultados para um IL típico do grupo EMI-F-*n*HF ($n = 1,0, 2,0, 2,3, 3,0$): (a) Maior cluster aniônico típico ($F \cdot (HF)_5^-$), encontrado em todas as composições (átomos de hidrogênio representados em branco, e de flúor em amarelo escuro), e (b) Apresentação típica de uma RDF entre os átomos de flúor do F e de hidrogênio do HF (em vermelho), e das suas formas rankeadas até o sétimo par em distância (nas outras cores).

A obtenção da proporção de clusters a partir das integrais das RDFs rankeadas segue a fórmula simples apresentada em (68). A lógica para tal é simples: inicialmente, é visualmente perceptível pelas RDFs exemplo apresentadas na figura 37b que os clusters são formados a uma distância e populações significativamente menores e suficientemente isoladas do resto da função. Tendo isso em mente, pode-se rapidamente perceber que a integral de cada função rankeada se relacionará com as populações de cada tipo de “cluster” (classificados por número de ligantes). Essa relação, por sua vez, é elucidada observando as expressões (69) e (70), e delas rapidamente obtendo por álgebra simples a expressão (68).

$$P_i = \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} g_i(r) dr - \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} g_{i+1}(r) dr \quad (68)$$

$$\int_{r_{\min}}^{r_{\max}} g_i(r) dr = \sum_i^n P_j \quad (69)$$

$$P_i = \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} g_i(r) dr - \sum_{i+1}^n P_j \quad (70)$$

5.4.2. Líquidos Iônicos Compostos por Ânions do Grupo 1: Tetraédricos

Os líquidos iônicos compostos por ânions do grupo 1 (tetraédricos) foram objeto de estudos iniciais na Dissertação de Mestrado que antecede este trabalho. Esses mesmos ILs são aqui tratados, em maior profundidade.

A seleção dos ILs deste grupo tem uma característica importante: uma vez que os cátions não foram mantidos constantes, pode-se com eles avaliar simultaneamente o efeito do tamanho da cadeia alquila em R_1 e da escolha do ânion. Esses efeitos já foram observados em Capítulos anteriores desta Tese, e será objetivo deste Capítulo relacionar aqueles resultados com as observações estruturais que aqui serão apresentadas sempre que possível.

5.4.2.1. Estruturação Cátion-Cátion

A estruturação cátion-cátion é de extrema importância para o estudo dos ILs devido a sua suposta (aqui investigada) estruturação na forma de “pilha” entre os planos dos anéis imidazólio dos cátions. Também pode ser considerada aqui a possibilidade de formação da estruturação conhecida por “*living-chain-polymer*”, caracterizada pelo encadeamento de vários cátions e ânions na forma de uma “cadeia polimérica de alta labilidade”.

Neste Capítulo, focaremos principalmente na existência ou não do “empilhamento” entre os anéis imidazólio dos cátions dos ILs. Esse estudo se dará através do emprego combinado de todas as formas de análise estrutural empregadas (RDFs, SDFs, OCFs e 3D-SDFs), inclusive considerando a suas formas “rankeadas”. A importância da verificação e estudo do chamado “empilhamento” decorre da sua presença observada e/ou prevista em estudos experimentais mais diversos. No decorrer deste e de outros capítulos, indícios não só do “empilhamento” como da “conformação estirada dos substituintes alquila” (também observada experimentalmente) serão observados e discutidos.^(188,190)

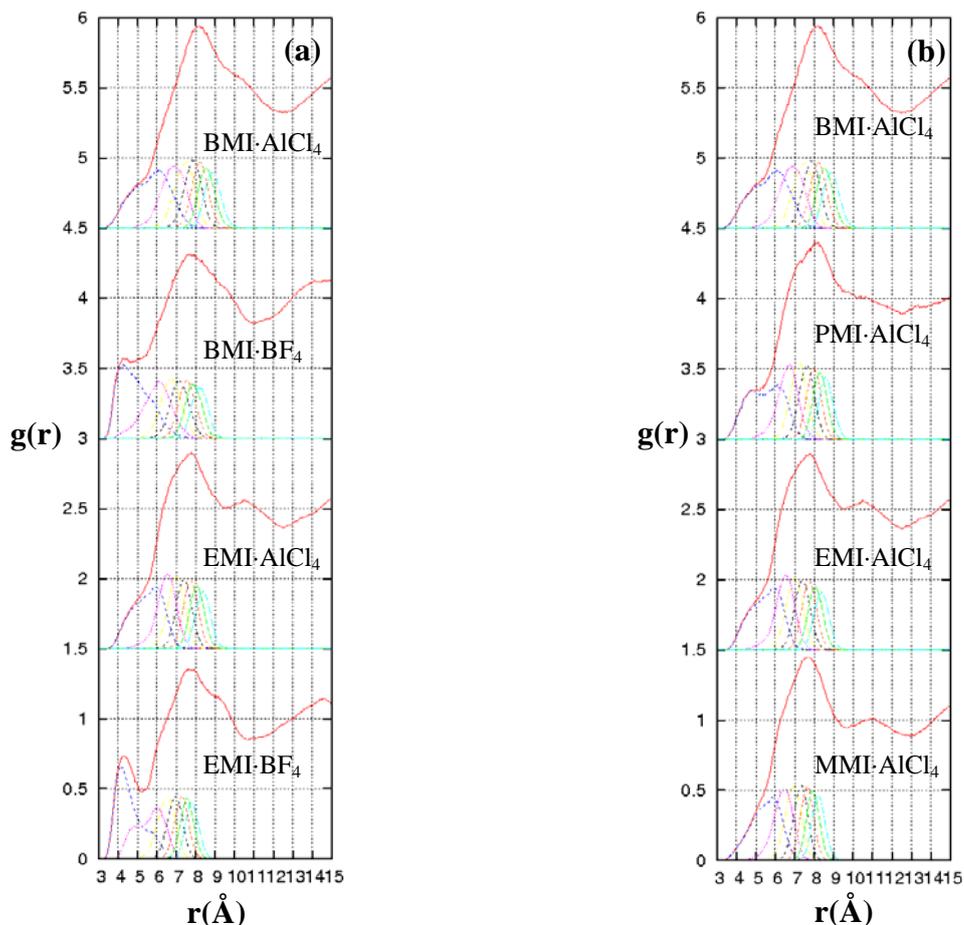


Figura 38: RDFs, apropriadamente deslocadas no eixo das ordenadas, medidas entre as origens dos sistemas locais de coordenadas e os centros geométricos dos anéis dos cátions dos seis ILs compostos de ânions tetraédricos, ordenadas de forma a indicar o (a) efeito do ânion e o (b) efeito do substituinte alquila em R_1 .

As RDFs referentes às distâncias entre as origens dos sistemas de coordenadas dos cátions (ver Capítulo 5.4.1.1) e os centros geométricos dos anéis imidazólio são apresentadas na Figura 38. Nela, pode-se observar um efeito claro e significativo decorrente da escolha do ânion, notável pelo surgimento de um pré-pico nas RDFs correspondentes aos ILs compostos pelo ânion BF_4^- (de menor tamanho). Passada essa região, as RDFs referentes a ambos os ânions comportam-se de maneira equivalente até o surgimento de um grande e largo pico. Nos ILs compostos pelo ânion $AlCl_4^-$, os cátions com cadeia alquila em R_1 menor (MMI^+ e EMI^+) apresentam um claro pico de longa distância, o qual desaparece para cadeias maiores (PMI^+ e BMI^+). As posições, intensidades e integrais apropriadamente normalizadas das RDFs de cada IL são resumidas na Tabela XLII.

Tabela XLII: Principais dados das RDFs entre os centros dos anéis dos cátions dos ILs compostos por ânions tetraédricos.

	MMI·AlCl ₄ ⁻	EMI·AlCl ₄ ⁻	PMI·AlCl ₄ ⁻	BMI·AlCl ₄ ⁻	EMI·BF ₄ ⁻	BMI·BF ₄ ⁻
Posição pré-pico	--/--	--/--	--/--	--/--	4,275	4,275
Fim pré-pico	5,275	5,275	5,275	5,275	5,275	5,275
Integral pré-pico	0,3140	0,3145	0,3327	0,2418	0,9652	0,7097
Posição 1º pico	7,725	7,825	7,175	8,225	7,625	7,725
Fim 1º pico	9,675	9,725	--/--	--/--	10,675	10,025
Integral 1º pico	11,0764	10,6180	--/--	--/--	18,3019	12,9649
Posição 2º pico	11,075	10,475	--/--	--/--	--/--	--/--
Fim 2º pico	12,525	12,525	12,525	12,525	--/--	--/--
Integral 2º pico	15,3378	12,4392	21,2253	18,8971	--/--	--/--

No que tange os ILs compostos pelo ânion AlCl₄⁻, observa-se apenas um ‘ombro’, e portanto a integração foi efetuada na mesma seção de distâncias empregada para os ILs compostos do ânion BF₄⁻ para comparação.

No que diz respeito ao efeito do tamanho da cadeia alquila R₁ do cátion, as mesmas RDFs apresentam pouco efeito sobre esta característica estrutural destes ILs. Mais ainda, existe uma sutil tendência (provavelmente insignificante, uma vez que esta se perde no BMI·AlCl₄) para um aumento do número de cátions próximos em função do tamanho da cadeia R₁.

Já no que tange a comparação das RDFs dos ILs compostos de ânions diferentes, observa-se uma significativa diferença na forma das funções, com o surgimento de um chamado “pré-pico” ao redor de 4,2Å nos ILs compostos de BF₄⁻, pré-pico esse inexistente nos ILs compostos de AlCl₄⁻. Apesar de inconclusivo, será mostrado mais adiante que o surgimento desse pré-pico em distâncias curtas está diretamente relacionado ao grau ou alcance do empilhamento dos cátions dos ILs. É importante ressaltar ainda que, olhando as RDFs rankeadas apresentadas na Figura 38a, é possível notar que o surgimento do pré-pico relaciona-se com o aumento da proporção da presença dos primeiro e segundo cátions vizinhos mais próximos naquela mesma distância. Isso também é absolutamente coerente com as integrais das funções na região do “pré-pico”, presentes na Tabela XLII.

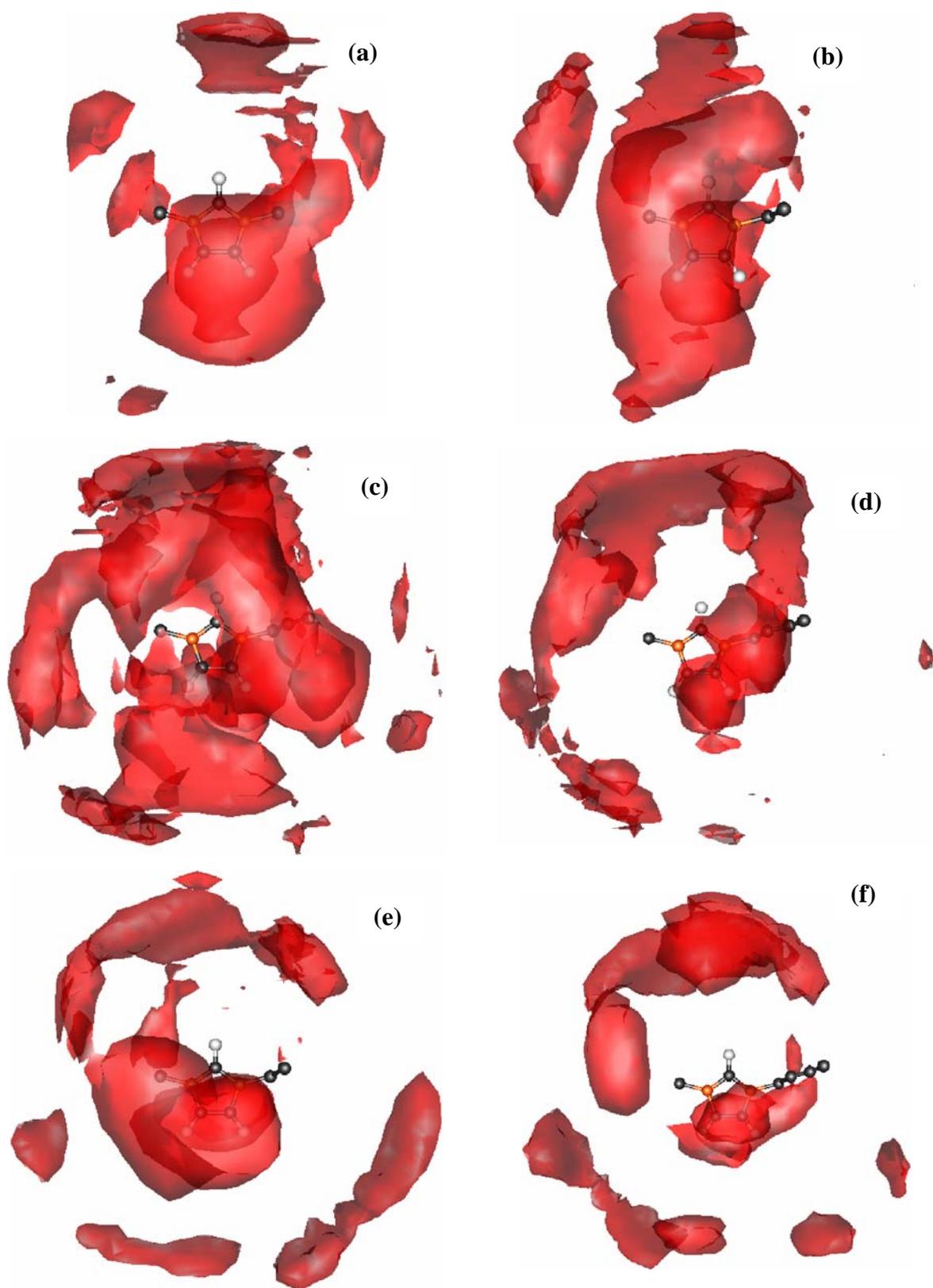


Figura 39: 3D-SDFs (em vermelho) medidas entre as origens dos sistemas de coordenadas dos cátions dos seis ILs compostos de ânions tetraédricos, dos ILs: **(a)** MMI·AlCl₄, **(b)** EMI·AlCl₄, **(c)** PMI·AlCl₄, **(d)** BMI·AlCl₄, **(e)** EMI·BF₄, **(f)** BMI·BF₄. As regiões de densidade populacional apresentadas representam populações iguais ou maiores que 1,7, com exceção do BMI·AlCl₄ (39d), onde representam populações maiores ou iguais a 1,6.

O aprofundamento do entendimento da estruturação cátion-cátion dos ILs exige o aprofundamento das técnicas de análise empregadas. Uma boa imagem inicial da estruturação cátion-cátion pode ser obtida mediante as 3D-SDFs dos ILs, estas apresentadas na Figura 39. Nelas, pode-se ter uma visão inicial dessa estruturação, onde se nota que, em todos os casos e em maior ou menor grau, existe uma população de cátions acima e abaixo do anel imidazólio. Isso seria mais um indício apontando na direção da estruturação na forma de “empilhamento” entre os cátions dos ILs. Mais que isso, observa-se que a longas distâncias e especialmente em frente a H2, encontram-se populações de cátions. Tudo indica desde já que eles estariam encadeados por ânions intermediários, na direção de formar as estruturações chamadas “*living-chain-polymers*”.

Essa análise, porém, em geral apenas serve de indicativo e guia para a escolha precisa das próximas análises, as quais não darão uma figura tão “visualmente clara”, mas uma “matemática e quantitativamente clara”. No caso, como temos um grande interesse na verificação da existência ou não do chamado “empilhamento” (vide a parte introdutória deste mesmo Capítulo) entre os anéis imidazólio dos cátions nos ILs, precisaremos tanto das SDFs quanto das OCFs respectivas, bem como das suas formas “rankeadas”. Mais ainda, levando em conta a limitação das SDFs, que resultam na sua incapacidade de apresentar com clareza os resultados em ângulos nas regiões ao redor de $(n + 0.5)\pi$ rad, pode-se concluir que as SDFs de maior interesse para este estudo específico são as chamadas SDF_{ZX} e SDF_{ZY} (ver Capítulo 5.4.1.3). A SDF_{YZ} de cada IL também será apresentada para algumas conclusões importantes que serão apresentadas no momento oportuno.

As Figuras 40 e 41 são bastante elucidativas da estruturação cátion-cátion dos ILs compostos de ânions tetraédricos. Nela é claramente observável uma forte tendência para a presença de cátions ao redor do eixo z do sistema local de coordenadas definido, ou seja, acima e abaixo do plano do anel. Mais ainda, pelas SDFs rankeadas verifica-se que para os ILs compostos de ânion BF_4^- essa tendência mostra-se significativa até para o segundo par mais próximo, ao passo que para os ILs compostos do ânion $AlCl_4^-$ essa tendência restringe-se muito mais ao primeiro par em proximidade. Isso é coerente com o observado e concluído acima para as suas RDFs (ver Figura 38). Nota-se também que essa conformação sofre efeito do substituinte alquila em R_1 , deslocando-se para regiões negativas dos 3 eixos locais com o aumento do seu comprimento.

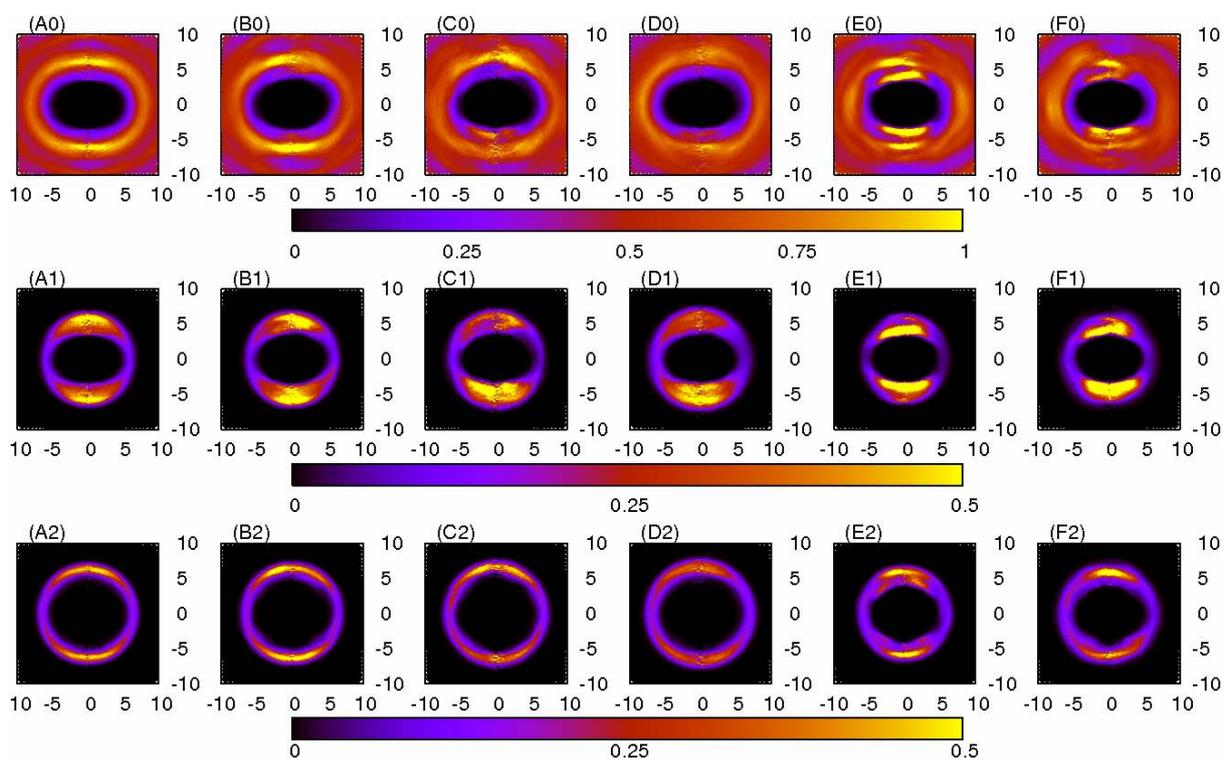


Figura 40: SDF_{ZX} (abscissas e ordenadas em \AA) medidas entre as origens dos sistemas de coordenadas dos cátions dos seis ILs compostos de ânions tetraédricos, em conjunto com as suas respectivas SDFs “rankeadas”: **(A0)** total $\text{MMI}\cdot\text{AlCl}_4$, **(B0)** total $\text{EMI}\cdot\text{AlCl}_4$, **(C0)** total $\text{PMI}\cdot\text{AlCl}_4$, **(D0)** total $\text{BMI}\cdot\text{AlCl}_4$, **(E0)** total $\text{EMI}\cdot\text{BF}_4$, **(F0)** total $\text{BMI}\cdot\text{BF}_4$, **(A1)** par mais próximo do $\text{MMI}\cdot\text{AlCl}_4$, **(B1)** par mais próximo do $\text{EMI}\cdot\text{AlCl}_4$, **(C1)** par mais próximo do $\text{PMI}\cdot\text{AlCl}_4$, **(D1)** par mais próximo do $\text{BMI}\cdot\text{AlCl}_4$, **(E1)** par mais próximo do $\text{EMI}\cdot\text{BF}_4$, **(F1)** par mais próximo do $\text{BMI}\cdot\text{BF}_4$, **(A2)** segundo par mais próximo do $\text{MMI}\cdot\text{AlCl}_4$, **(B2)** segundo par mais próximo do $\text{EMI}\cdot\text{AlCl}_4$, **(C2)** segundo par mais próximo do $\text{PMI}\cdot\text{AlCl}_4$, **(D2)** segundo par mais próximo do $\text{BMI}\cdot\text{AlCl}_4$, **(E2)** segundo par mais próximo do $\text{EMI}\cdot\text{BF}_4$, **(F2)** segundo par mais próximo do $\text{BMI}\cdot\text{BF}_4$.

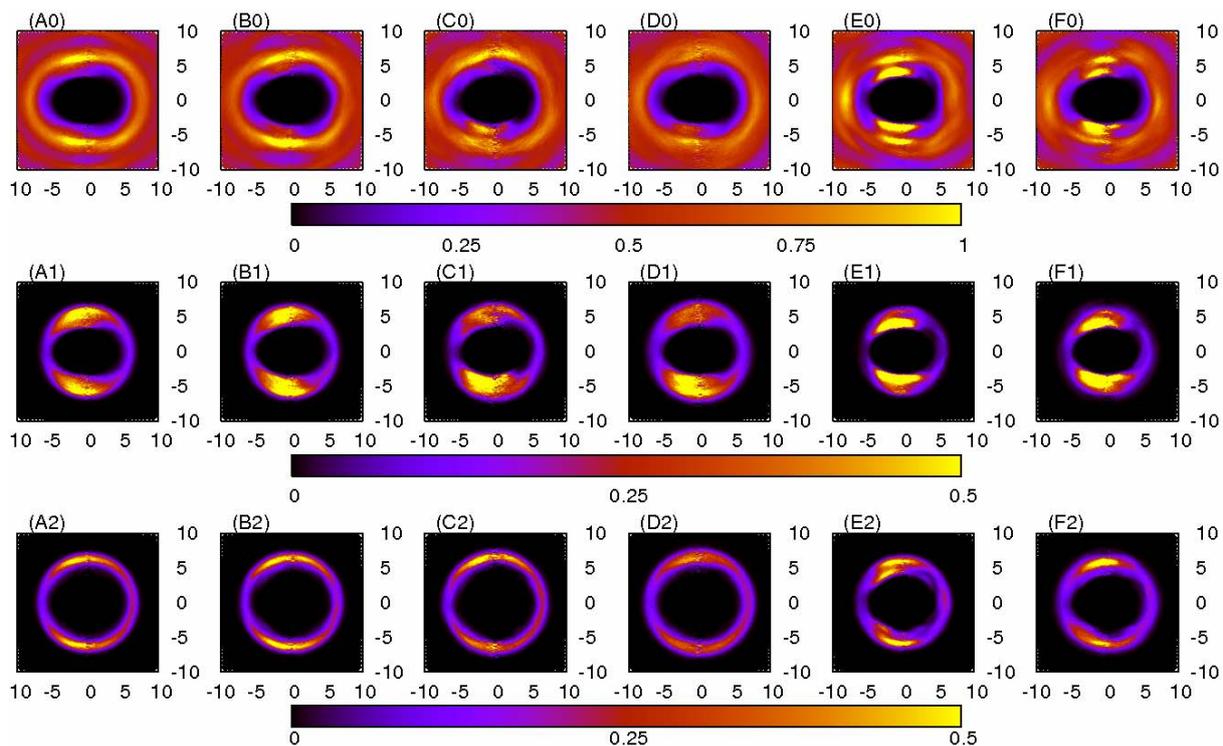


Figura 41: SDF_{ZY} (abscissas e ordenadas em Å) medidas entre as origens dos sistemas de coordenadas dos cátions dos seis ILs compostos de ânions tetraédricos, em conjunto com as suas respectivas SDFs “rankeadas”: **(A0)** total $MMI \cdot AlCl_4$, **(B0)** total $EMI \cdot AlCl_4$, **(C0)** total $PMI \cdot AlCl_4$, **(D0)** total $BMI \cdot AlCl_4$, **(E0)** total $EMI \cdot BF_4$, **(F0)** total $BMI \cdot BF_4$, **(A1)** par mais próximo do $MMI \cdot AlCl_4$, **(B1)** par mais próximo do $EMI \cdot AlCl_4$, **(C1)** par mais próximo do $PMI \cdot AlCl_4$, **(D1)** par mais próximo do $BMI \cdot AlCl_4$, **(E1)** par mais próximo do $EMI \cdot BF_4$, **(F1)** par mais próximo do $BMI \cdot BF_4$, **(A2)** segundo par mais próximo do $MMI \cdot AlCl_4$, **(B2)** segundo par mais próximo do $EMI \cdot AlCl_4$, **(C2)** segundo par mais próximo do $PMI \cdot AlCl_4$, **(D2)** segundo par mais próximo do $BMI \cdot AlCl_4$, **(E2)** segundo par mais próximo do $EMI \cdot BF_4$, **(F2)** segundo par mais próximo do $BMI \cdot BF_4$.

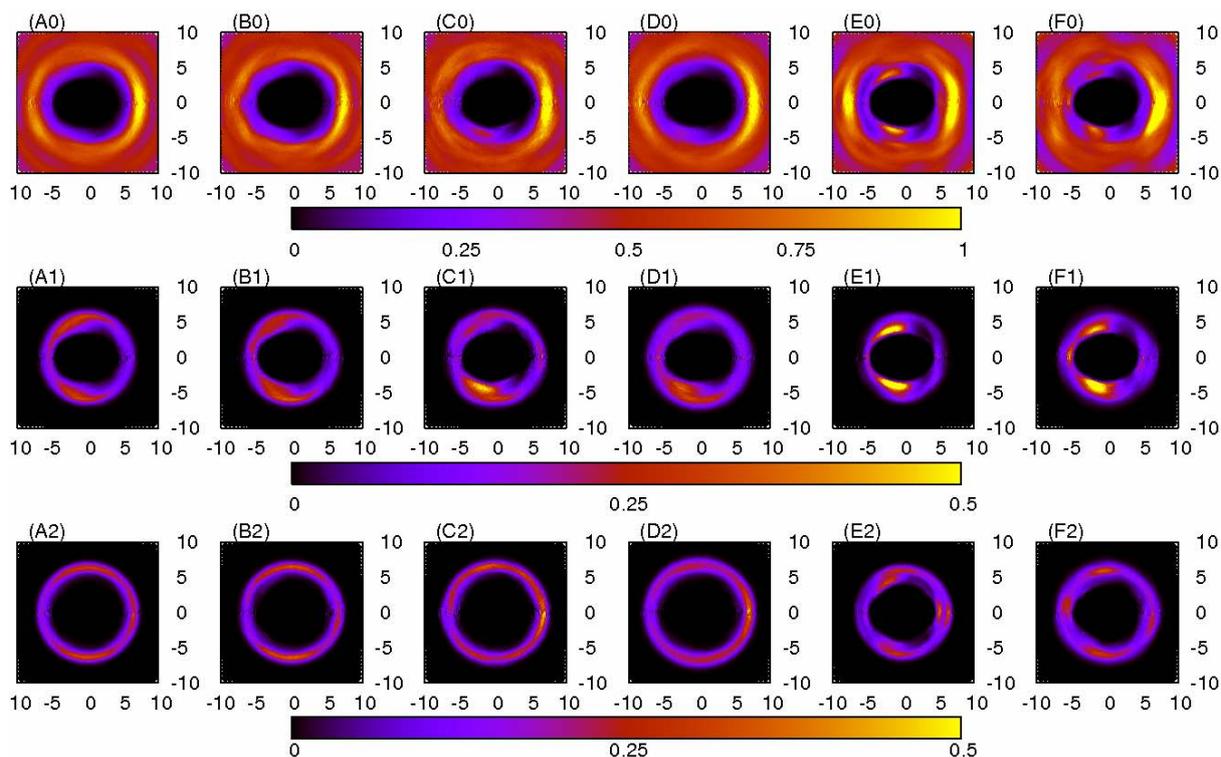


Figura 42: SDF_{YZ} (abscissas e ordenadas em Å) medidas entre as origens dos sistemas de coordenadas dos cátions dos seis ILs compostos de ânions tetraédricos, em conjunto com as suas respectivas SDFs “rankeadas”: **(A0)** total $MMI \cdot AlCl_4$, **(B0)** total $EMI \cdot AlCl_4$, **(C0)** total $PMI \cdot AlCl_4$, **(D0)** total $BMI \cdot AlCl_4$, **(E0)** total $EMI \cdot BF_4$, **(F0)** total $BMI \cdot BF_4$, **(A1)** par mais próximo do $MMI \cdot AlCl_4$, **(B1)** par mais próximo do $EMI \cdot AlCl_4$, **(C1)** par mais próximo do $PMI \cdot AlCl_4$, **(D1)** par mais próximo do $BMI \cdot AlCl_4$, **(E1)** par mais próximo do $EMI \cdot BF_4$, **(F1)** par mais próximo do $BMI \cdot BF_4$, **(A2)** segundo par mais próximo do $MMI \cdot AlCl_4$, **(B2)** segundo par mais próximo do $EMI \cdot AlCl_4$, **(C2)** segundo par mais próximo do $PMI \cdot AlCl_4$, **(D2)** segundo par mais próximo do $BMI \cdot AlCl_4$, **(E2)** segundo par mais próximo do $EMI \cdot BF_4$, **(F2)** segundo par mais próximo do $BMI \cdot BF_4$.

A Figura 42 apresenta as SDF_{YZ} dos mesmos ILs. Pouca informação é obtida a partir de sua forma “rankeada”, porém é interessante observar que as populações ao redor do eixo z mostradas anteriormente são tão intensas (especialmente nos ILs compostos de BF_4^-) que mesmo com as dificuldades geradas pela normalização diferenciada ante as SDF_{ZY} estas são claramente visualizadas. Além disso, é mais importante observar a clara presença de cátions a longa distância nas regiões positivas e negativas do eixo y . Índícios disso já haviam sido observados nas 3D-SDFs desses ILs (ver Figura 40), e apontam para a formação de cadeias contínuas de cátions, na forma do que é costumeiramente postulado para os mesmos sob a alcunha de “*living chain polymers*” (cadeia polimérica “viva”, tradução livre do autor).

Maiores informações podem ainda ser obtidas por meio das OCFs desses ILs, apresentadas nas figuras 43, 44 e 45 respectivamente para os eixos z , x e y .

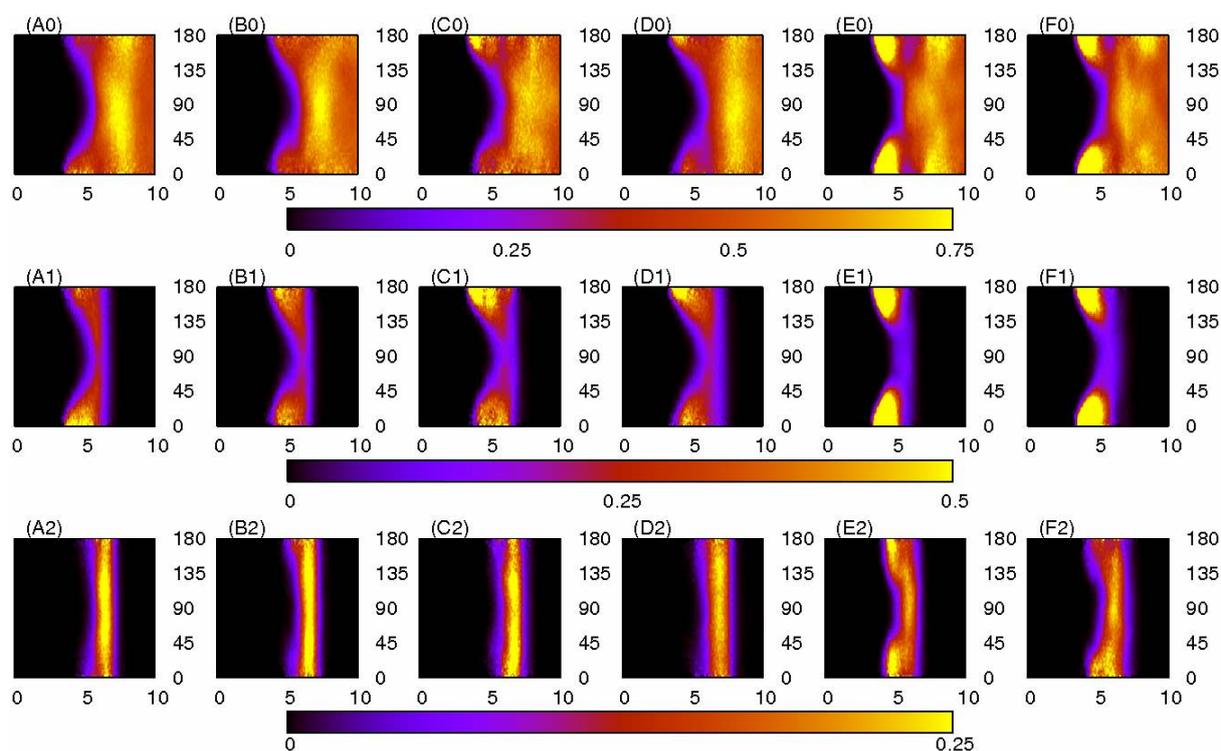


Figura 43: OCF_z (abscissas em Å, ordenadas em graus) medidas entre as origens dos sistemas de coordenadas dos cátions dos seis ILs compostos de ânions tetraédricos, em conjunto com as suas respectivas OCF_z “rankeadas”: **(A0)** total $MMI \cdot AlCl_4$, **(B0)** total $EMI \cdot AlCl_4$, **(C0)** total $PMI \cdot AlCl_4$, **(D0)** total $BMI \cdot AlCl_4$, **(E0)** total $EMI \cdot BF_4$, **(F0)** total $BMI \cdot BF_4$, **(A1)** par mais próximo do $MMI \cdot AlCl_4$, **(B1)** par mais próximo do $EMI \cdot AlCl_4$, **(C1)** par mais próximo do $PMI \cdot AlCl_4$, **(D1)** par mais próximo do $BMI \cdot AlCl_4$, **(E1)** par mais próximo do $EMI \cdot BF_4$, **(F1)** par mais próximo do $BMI \cdot BF_4$, **(A2)** segundo par mais próximo do $MMI \cdot AlCl_4$, **(B2)** segundo par mais próximo do $EMI \cdot AlCl_4$, **(C2)** segundo par mais próximo do $PMI \cdot AlCl_4$, **(D2)** segundo par mais próximo do $BMI \cdot AlCl_4$, **(E2)** segundo par mais próximo do $EMI \cdot BF_4$, **(F2)** segundo par mais próximo do $BMI \cdot BF_4$.

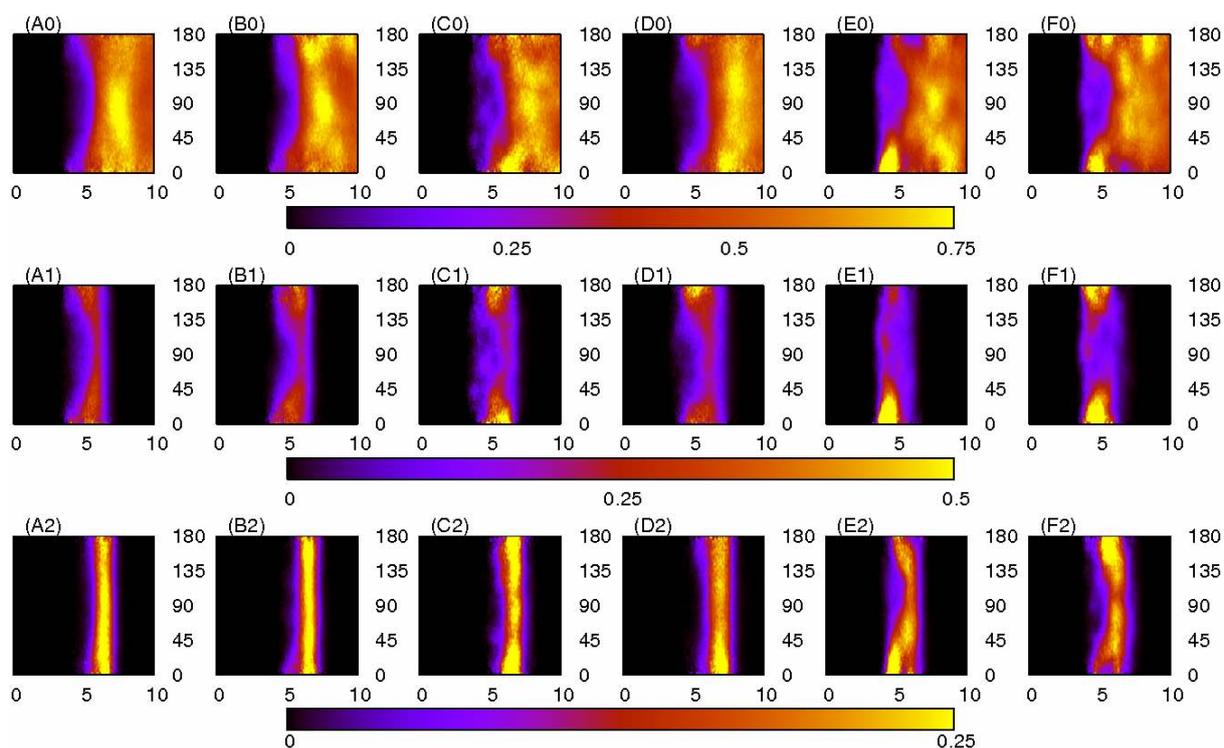


Figura 44: OCF_x (abscissas em Å, ordenadas em graus) medidas entre as origens dos sistemas de coordenadas dos cátions dos seis ILs compostos de ânions tetraédricos, em conjunto com as suas respectivas OCF_x “rankeadas”: **(A0)** total MMI·AlCl₄, **(B0)** total EMI·AlCl₄, **(C0)** total PMI·AlCl₄, **(D0)** total BMI·AlCl₄, **(E0)** total EMI·BF₄, **(F0)** total BMI·BF₄, **(A1)** par mais próximo do MMI·AlCl₄, **(B1)** par mais próximo do EMI·AlCl₄, **(C1)** par mais próximo do PMI·AlCl₄, **(D1)** par mais próximo do BMI·AlCl₄, **(E1)** par mais próximo do EMI·BF₄, **(F1)** par mais próximo do BMI·BF₄, **(A2)** segundo par mais próximo do MMI·AlCl₄, **(B2)** segundo par mais próximo do EMI·AlCl₄, **(C2)** segundo par mais próximo do PMI·AlCl₄, **(D2)** segundo par mais próximo do BMI·AlCl₄, **(E2)** segundo par mais próximo do EMI·BF₄, **(F2)** segundo par mais próximo do BMI·BF₄.

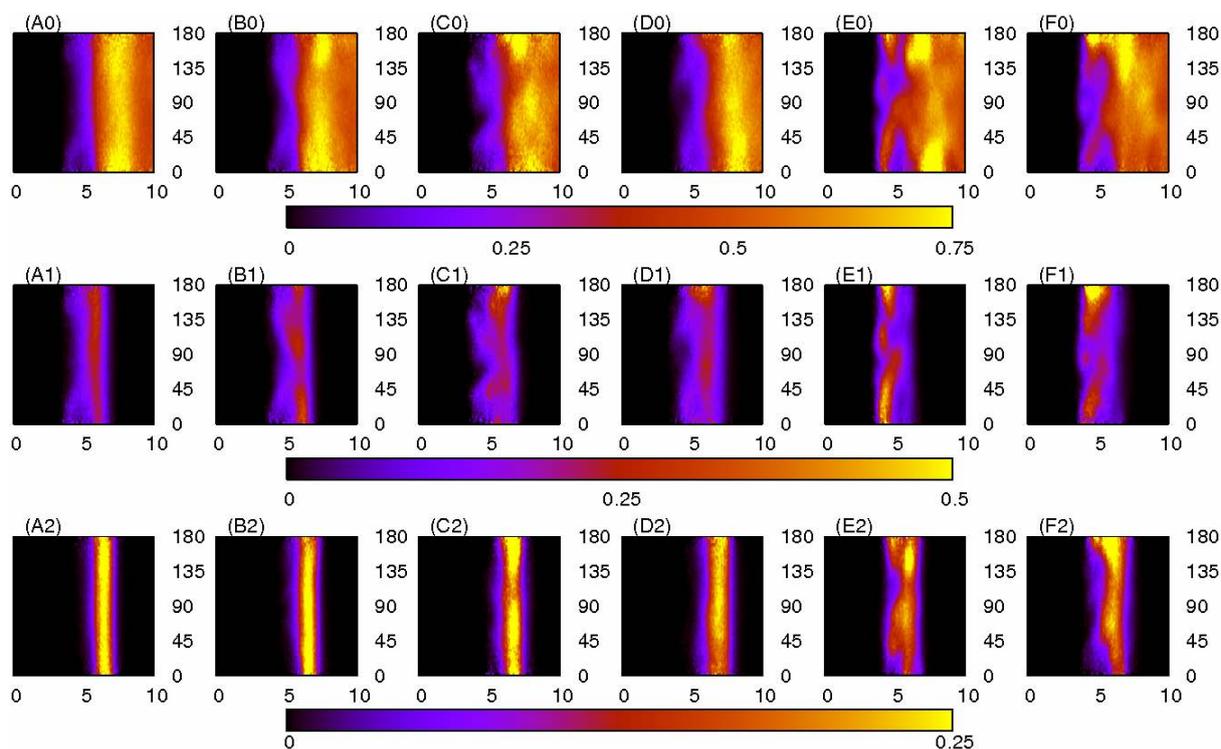


Figura 45: OCF_Y (abscissas em Å, ordenadas em graus) medidas entre as origens dos sistemas de coordenadas dos cátions dos seis ILs compostos de ânions tetraédricos, em conjunto com as suas respectivas OCFs “rankeadas”: **(A0)** total $MMI \cdot AlCl_4$, **(B0)** total $EMI \cdot AlCl_4$, **(C0)** total $PMI \cdot AlCl_4$, **(D0)** total $BMI \cdot AlCl_4$, **(E0)** total $EMI \cdot BF_4$, **(F0)** total $BMI \cdot BF_4$, **(A1)** par mais próximo do $MMI \cdot AlCl_4$, **(B1)** par mais próximo do $EMI \cdot AlCl_4$, **(C1)** par mais próximo do $PMI \cdot AlCl_4$, **(D1)** par mais próximo do $BMI \cdot AlCl_4$, **(E1)** par mais próximo do $EMI \cdot BF_4$, **(F1)** par mais próximo do $BMI \cdot BF_4$, **(A2)** segundo par mais próximo do $MMI \cdot AlCl_4$, **(B2)** segundo par mais próximo do $EMI \cdot AlCl_4$, **(C2)** segundo par mais próximo do $PMI \cdot AlCl_4$, **(D2)** segundo par mais próximo do $BMI \cdot AlCl_4$, **(E2)** segundo par mais próximo do $EMI \cdot BF_4$, **(F2)** segundo par mais próximo do $BMI \cdot BF_4$.

No que diz respeito as OCFs medidas, tanto em função das observações deste trabalho quanto da proposta de estruturação “empilhada” dos anéis imidazólio dos cátions, as mais importantes são as medidas ao redor do eixo z , apresentadas na Figura 43. Nela é perfeitamente observável que ângulos de 0° e 180° entre esses eixos, os quais levariam a essa estruturação básica, são preferidos à curtas distâncias. Mais ainda, essa preferência é coerente com o posicionamento acima ou abaixo do anel para o par mais próximo de todos os ILs, e também para o segundo par mais próximo no que diz respeito aos ILs compostos do ânion BF_4^- . Dessa forma, o chamado “empilhamento” é definitivamente mostrado (em conjunto com os resultados anteriormente apresentados), e também obtém-se uma significativa informação sobre o mesmo: o BF_4^- (ânion de menor tamanho) favorece mais essa estruturação cátion-cátion que o ânion $AlCl_4^-$ (maior tamanho). Esse fato será retomado nos Capítulos seguintes.

Ainda no que diz respeito à OCF_z , é notável que para os ILs compostos de $AlCl_4^-$ como ânion, o segundo par mais próximo apresenta uma conformação perpendicular ao plano do anel inicial. Por fim, as OCF_x e OCF_y , mostradas nas figuras 44 e 45 respectivamente, permitem observar que os eixos x tendem a se manter paralelos, especialmente para o primeiro vizinho, o mesmo não sendo observado ante aos eixos y .

Assim, pode-se resumir as conclusões obtidas da estruturação cátion-cátion dos ILs compostos por ânions tetraédricos da forma que segue:

1. O primeiro cátion vizinho em qualquer IL composto de ânion tetraédrico coloca-se numa posição empilhada frente ao outro;
2. No caso dos ILs compostos de $AlCl_4^-$, o segundo vizinho ainda se mantém acima ou abaixo do anel do vizinho, ainda que bem mais deslocalizado, mas tem clara preferência por uma conformação perpendicular ante ao vizinho (ou par de vizinhos). Isso implica num rompimento da seqüência de empilhamento para ILs compostos desse ânion;
3. No caso dos ILs compostos de BF_4^- , o segundo vizinho também mantém uma conformação empilhada, sem ruptura do empilhamento. Isso implica na possibilidade da formação de um empilhamento contínuo de cátions nesses ILs;
4. A ruptura ou manutenção dessa conformação empilhada provavelmente está relacionada com o tamanho ou volume do ânion, mas essa conjectura só pode ser verificada com maiores estudos sobre o tema;
5. Observa-se forte presença à longas distâncias ao longo do eixo “y” do sistema local de coordenadas de novos cátions, o que implica na forte possibilidade da formação de estruturas do tipo “*living-chain-polymers*” nestes ILs.

5.4.2.2. Estruturação Ânion-Ânion

A estruturação ânion-ânion dos ILs é de grande importância também, como será observado neste estudo. O impacto dos ânions já foi observado no capítulo 5.4.2.1, onde a escolha do ânion mostrou-se de significativa importância para a estruturação dos cátions entre si. Essa influência será discutida, no que se refere aos ILs compostos de ânions do grupo 1 (tetraédricos), neste capítulo e nos seguintes 5.4.2.3 e 5.4.2.4. Estes estudos foram efetuados em termos da análises estrutural das RDFs dos referidos ILs. Não são apresentadas 3D-SDFs

e SDFs desses ILs devido à irrelevância decorrente da baixa coordenação apresentada entre esses ânions.

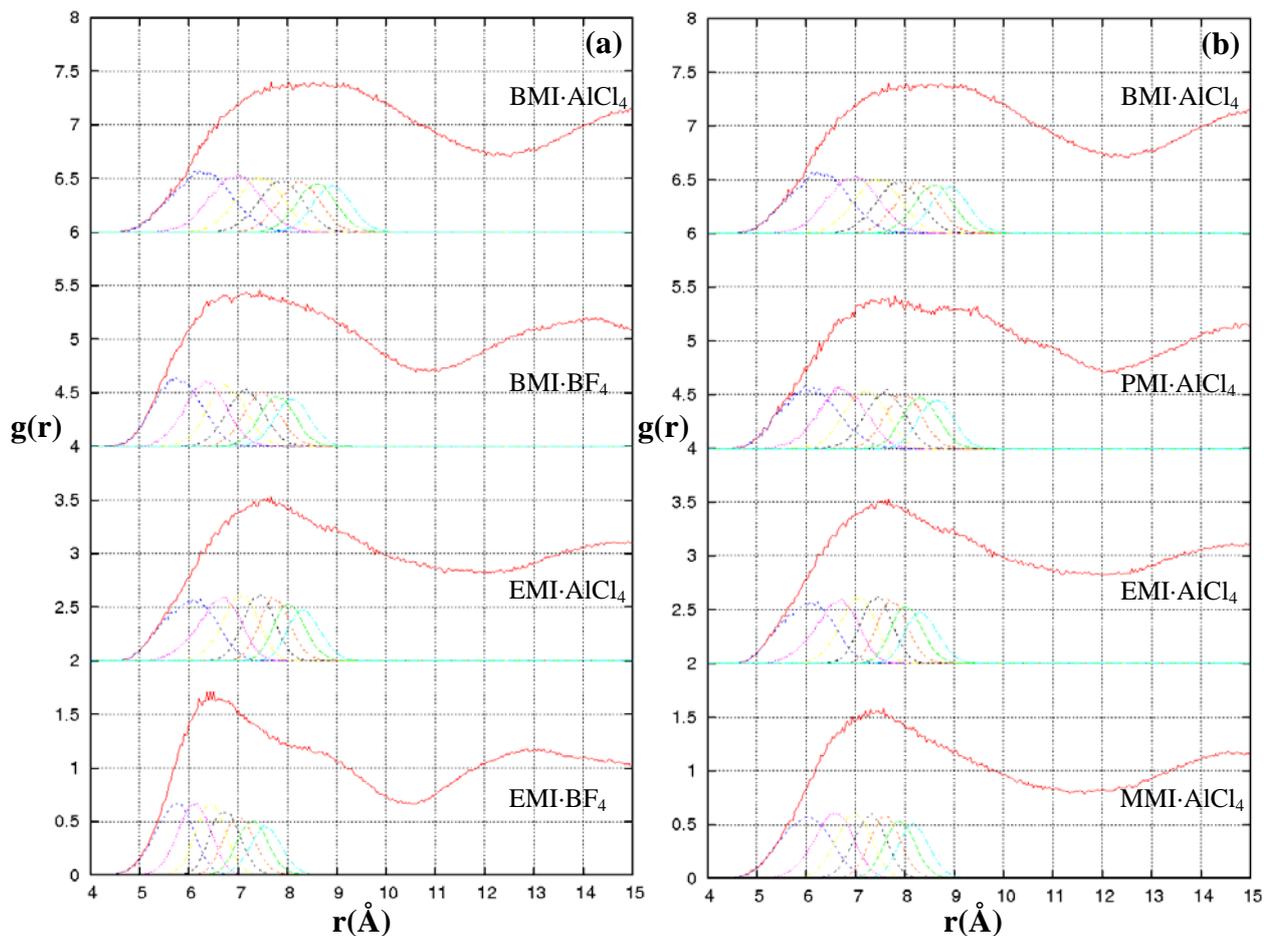


Figura 46: RDFs, apropriadamente deslocadas no eixo das ordenadas, medidas entre os átomos centrais dos ânions dos seis ILs compostos de ânions tetraédricos, ordenadas de forma a indicar o (a) efeito do ânion e o (b) efeito do substituinte alquila em R_1 .

A figura 46 apresenta as RDFs medidas entre os átomos centrais (alumínio e boro) dos ânions dos seis ILs estudados. No geral, observam-se poucas mudanças no comportamento das funções. Basicamente, apenas o EMI·BF₄ apresenta alguma disparidade, porém essa pode ser facilmente interpretada como apenas uma forma mais intensa e estreita das outras funções. Os resultados básicos dessas RDFs são apresentados na Tabela XLIII.

Tabela XLIII: Principais dados das RDFs entre os átomos centrais dos ânions dos ILs compostos por ânions tetraédricos.

	MMI·AlCl ₄	EMI·AlCl ₄	PMI·AlCl ₄	BMI·AlCl ₄	EMI·BF ₄	BMI·BF ₄
Posição Pico	7,440	7,579	7,749	8,323	6,446	7,039
Fim Pico	11,3683	11,8683	12,0210	12,3263	10,5060	10,8533

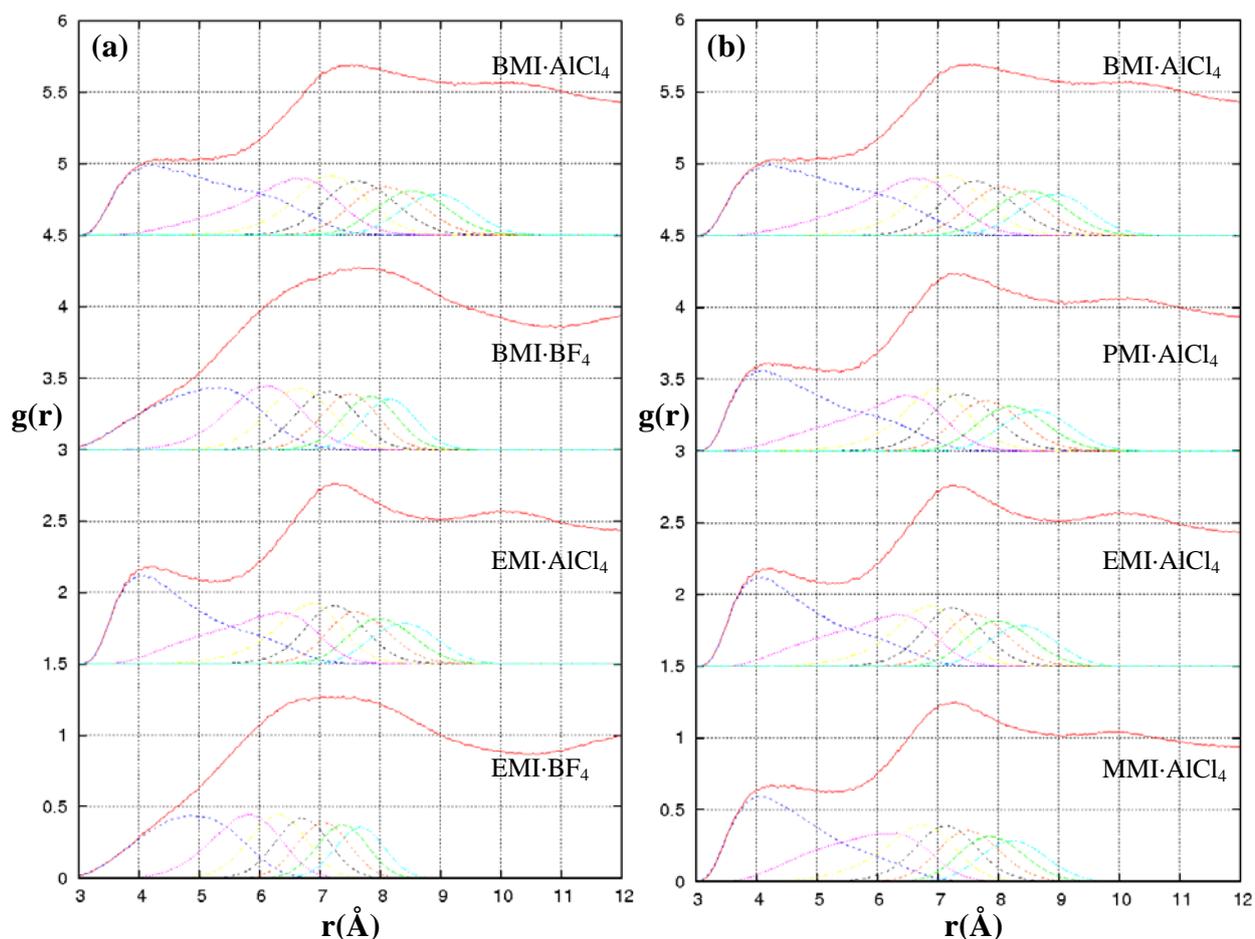


Figura 47: RDFs, apropriadamente deslocadas no eixo das ordenadas, medidas entre os átomos externos dos ânions dos seis ILs compostos de ânions tetraédricos, ordenadas de forma a indicar o (a) efeito do ânion e o (b) efeito do substituinte alquila em R₁.

Tabela XLIV: Principais dados das RDFs entre os átomos externos dos ânions dos ILs compostos por ânions tetraédricos.

	MMI·AlCl ₄	EMI·AlCl ₄	PMI·AlCl ₄	BMI·AlCl ₄	EMI·BF ₄	BMI·BF ₄
Posição pré-pico	4,325	4,200	4,232	4,325	--/--	--/--
Fim pré-pico	5,298	5,315	5,298	--/--	--/--	--/--
Integral pré-pico	3,4196	3,3728	2,8308	--/--	--/--	--/--
Posição pico	7,289	7,243	7,321	7,556	7,147	7,603
Fim pico	9,060	9,000	9,078	9,342	10,503	10,738
Integral pico	34,7552	31,8502	30,3331	29,7968	70,3398	61,5522

Já a figura 47 apresenta também as RDFs entre os ânions, porém medidas entre os átomos externos (cloro e flúor) dos mesmos para os seis ILs estudados. As mudanças nas formas das funções entre as apresentadas na figura 46 e esta, e mesmo entre os ILs, são absolutamente claras. É de significativa importância o aparecimento de um pré-pico também, mas agora para os ILs compostos pelo ânion AlCl₄⁻ (de maior tamanho) e não para o BF₄⁻ (de menor tamanho) como tinha sido observado quando das RDFs entre as origens dos cátions. Esse pré-pico, segundo as RDFs rankeadas apresentadas, seria decorrente de uma distribuição diferenciada do primeiro vizinho, mas apenas no que diz respeito aos seus átomos externos (cloro e flúor), pois não foi observado para as RDFs dos átomos internos (Figura 46). Combinados com os resultados dessas RDFs, resumidos na Tabela XLIV, pode-se concluir que a conformação específica desses ânions no líquido leva a uma aproximação dos seus átomos externos, mas não a uma aproximação dos ânions como um todo. Desse modo, observa-se pela integral das RDFs que os ILs compostos de AlCl₄⁻ como ânion apresentam uma forte presença de átomos de cloro nas suas proximidades, diferentemente dos compostos de BF₄⁻. Isso provavelmente é consequência da própria estrutura do AlCl₄⁻, apresentando-se como um grande tetraedro com ligações longas, que resultariam em espaços acessíveis entre os átomos de cloro.

Um aprofundamento do nosso estudo da estruturação ânion-ânion dos ILs passaria pela medição das 3D-SDFs e SDFs dos mesmos. Porém, essas análises não permitiram a obtenção de resultados significativos (aparentemente em função da baixíssima estruturação relativa dos ânions), e não serão apresentadas aqui.

Desse modo, a estruturação ânion-ânion dos ILs compostos de ânions tetraédricos pode ser resumida como:

1. Os ânions em si, no que diz respeito aos seus átomos centrais, não apresentam maior ordenamento relativo, distanciando-se em média para os primeiros vizinhos de 6 a 8Å;
2. O mesmo é verdade para os átomos externos do ânion BF_4^- , como seria de esperar dado o seu tamanho diminuto, a distâncias equivalentes;
3. No que diz respeito aos átomos externos do ânion AlCl_4^- , observa-se que existe uma aproximação entre os seus átomos de cloro;
4. Esse fato provavelmente é decorrente da dimensão das ligações químicas do ânion, suficientemente longas para manter os átomos separados e assim permitir uma maior “intercalação” do cátion ao qual se coordenam para com os seus átomos de cloro. Essa conjectura será retomada nos Capítulos seguintes.

5.4.2.3. Estruturação Cátion-Ânion

Como seria de se esperar em função da natureza carregada dos íons componentes dos ILs, a estruturação cátion-ânion é de significativa importância, senão a de maior importância. Essa estruturação será inicialmente estudada numa formulação básica neste capítulo, e será aprofundada em termos das ligações de hidrogênio (assim chamadas neste estudo, porém não entraremos no mérito da questão de se essas “interações” podem ou não ser classificadas como “ligações de hidrogênio”) no capítulo 5.4.2.4. Os estudos aqui apresentados foram efetuados em termos de diversas análises estruturais, tais como RDFs, SDFs e 3D-SDFs.

As RDFs entre as origens dos sistemas locais de coordenadas dos cátions e os átomos centrais dos ânions dos ILs estudados são apresentadas na Figura 48. Os dados dessas RDFs são resumidos na Tabela XLV.

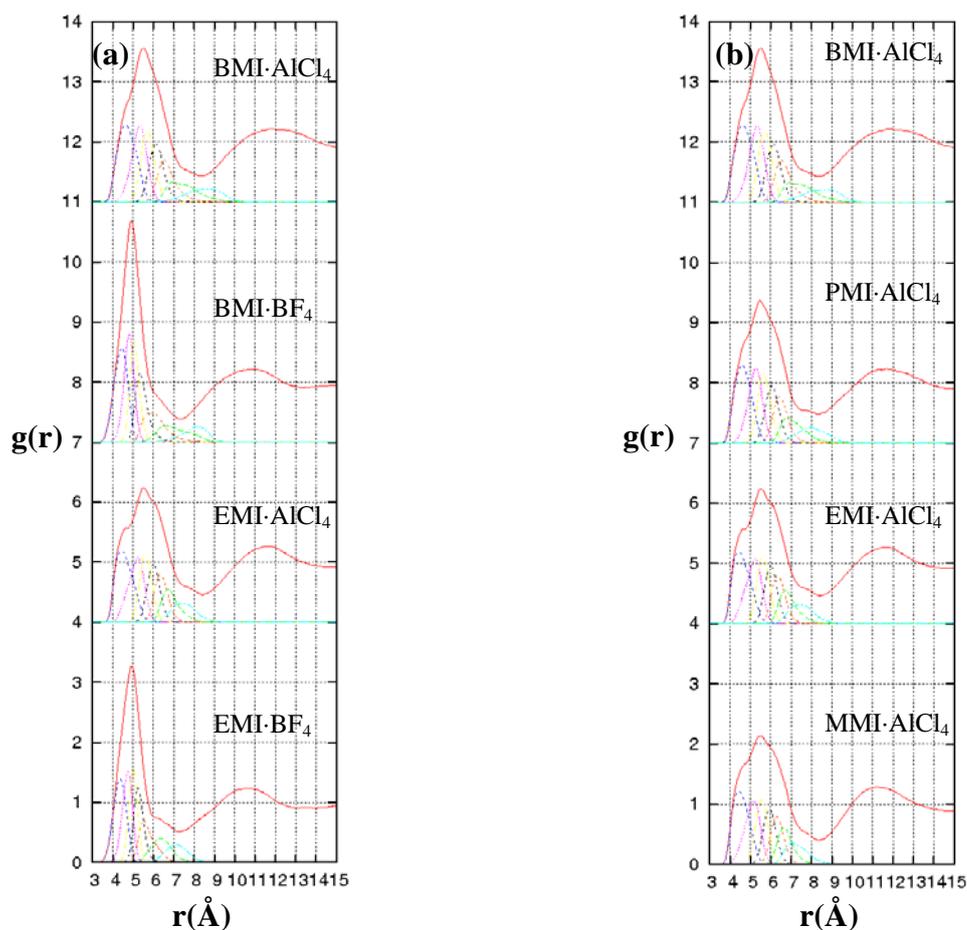


Figura 48: RDFs, apropriadamente deslocadas no eixo das ordenadas, medidas entre as origens dos sistemas locais de coordenadas dos cátions e os átomos internos dos ânions dos seis ILs compostos de ânions tetraédricos, ordenadas de forma a indicar o (a) efeito do ânion e o (b) efeito do substituinte alquila em R_1 .

Tabela XLV: Principais dados das RDFs entre as origens dos sistemas de coordenadas dos cátions e os átomos internos dos ânions dos ILs compostos por ânions tetraédricos.

	MMI·AlCl ₄	EMI·AlCl ₄	PMI·AlCl ₄	BMI·AlCl ₄	EMI·BF ₄	BMI·BF ₄
Posição ombro	--/--	--/--	--/--	--/--	--/--	--/--
Fim ombro	4,875	4,875	4,875	4,875	--/--	--/--
Integral ombro	1,0659	0,9738	0,9013	0,7567	--/--	--/--
Posição pico	5,525	5,475	5,475	5,525	4,975	4,925
Fim pico	8,325	8,375	8,375	8,425	7,225	7,375
Integral pico	6,6322	6,5456	5,9714	5,5877	6,5784	6,3444

A Figura 48 mostra de forma absolutamente clara que os ânions BF_4^- se posicionam de uma forma bem mais próxima e restrita ao redor dos cátions (entre 4 e 6Å) que os ânions

AlCl_4^- (entre 4 e 7 Å). Isso seria absolutamente esperado dado o próprio tamanho dos ânions. As RDFs rankeadas permitem ainda concluir que em média entre 5 e 7 ânions por vez podem ser encontrados na vizinhança próxima de cada cátion. Tal fato é corroborado pelas integrais das RDFs, apresentadas na Tabela XLV.

Dessa forma, é possível concluir, no que diz respeito à estruturação cátion-ânion dos ILs compostos de ânions tetraédricos, que um número muito grande de ânions faz parte da primeira camada de coordenação total de cada cátion. Porém, o “ombro” presente nas RDFs dos ILs compostos de AlCl_4^- implica na presença de um vizinho mais próximo que o geral naquela distância. Tal fato pode estar, novamente, relacionado com o grande espaçamento entre os átomos de cloro nesse ânion. Os valores excessivamente grandes nas integrais, por sua vez, diriam respeito a proximidade de outros grupos de cátions e ânions, que também contribuiriam mesmo sem fazer parte da coordenação principal do cátion em questão.

Uma análise mais profunda dessa faceta da estruturação desses ILs passa pelo estudo das respectivas SDFs e 3D-SDFs. Iniciando pelas últimas, apresentadas nas Figuras 49 e 50 ao redor dos cátions e dos ânions respectivamente, pode-se observar que, inicialmente, os ânions têm prioridade por se localizar ao redor dos átomos de hidrogênio do anel imidazólio dos cátions: H2, H4 e H5. Com alguma frequência, aparentemente mais comum nos ILs compostos pelo ânion AlCl_4^- que nos compostos pelo ânion BF_4^- , os ânions também podem se localizar acima ou abaixo do plano do anel. Dadas as conclusões sobre o empilhamento dos cátions apresentadas no Capítulo 5.4.2.1, pode-se rapidamente concluir que nessa posição ocorre uma competição com os cátions, o que pode levar justamente à ruptura do empilhamento observada no referido Capítulo.

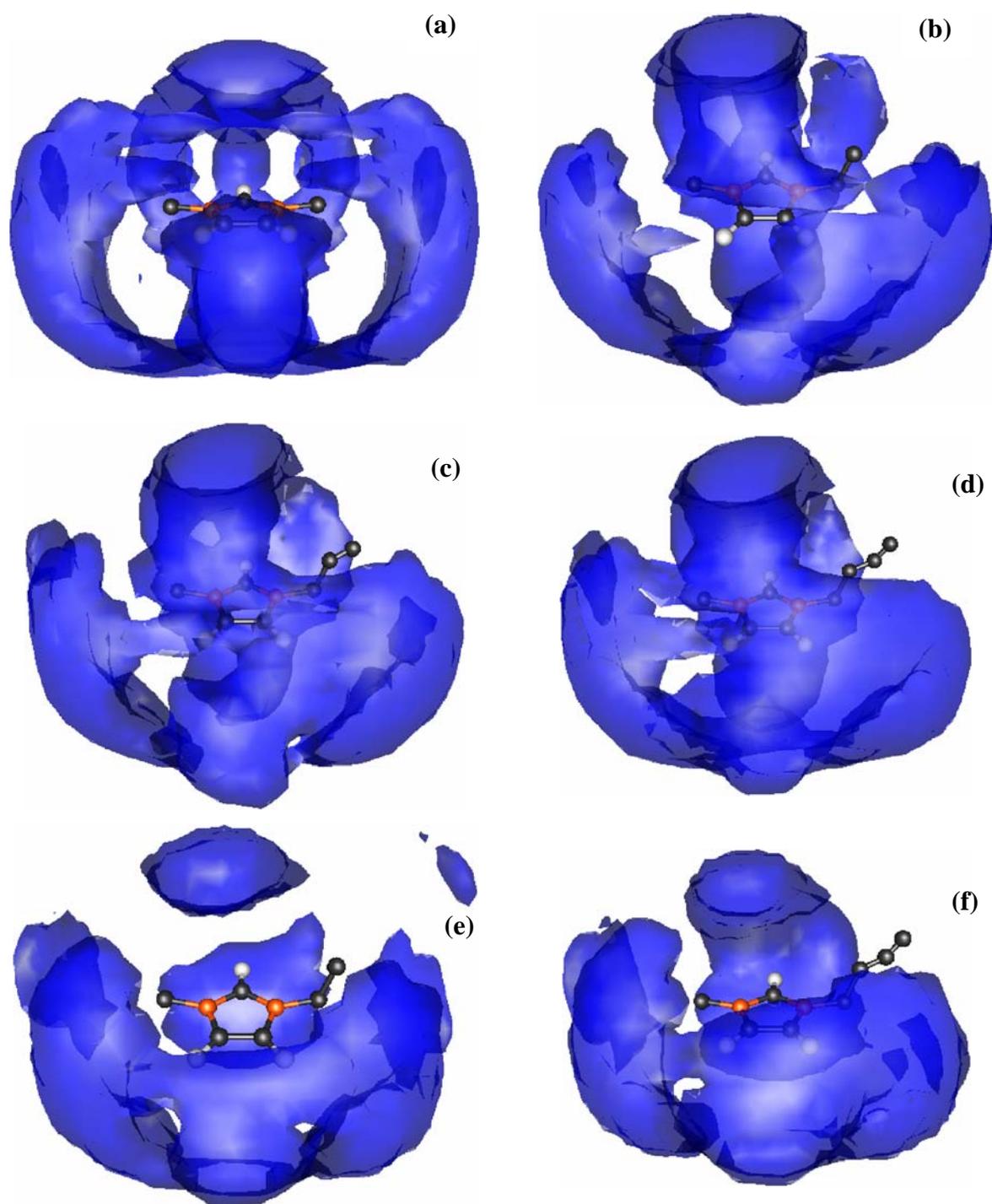


Figura 49: 3D-SDFs (em azul) medidas entre as origens dos sistemas de coordenadas dos cátions e os átomos centrais dos ânions dos seis ILs compostos de ânions tetraédricos, dos ILs: **(a)** MMI-AlCl₄, **(b)** EMI-AlCl₄, **(c)** PMI-AlCl₄, **(d)** BMI-AlCl₄, **(e)** EMI-BF₄, **(f)** BMI-BF₄. Em todos os casos as regiões de densidade populacional apresentadas representam populações iguais ou maiores que 2,5.

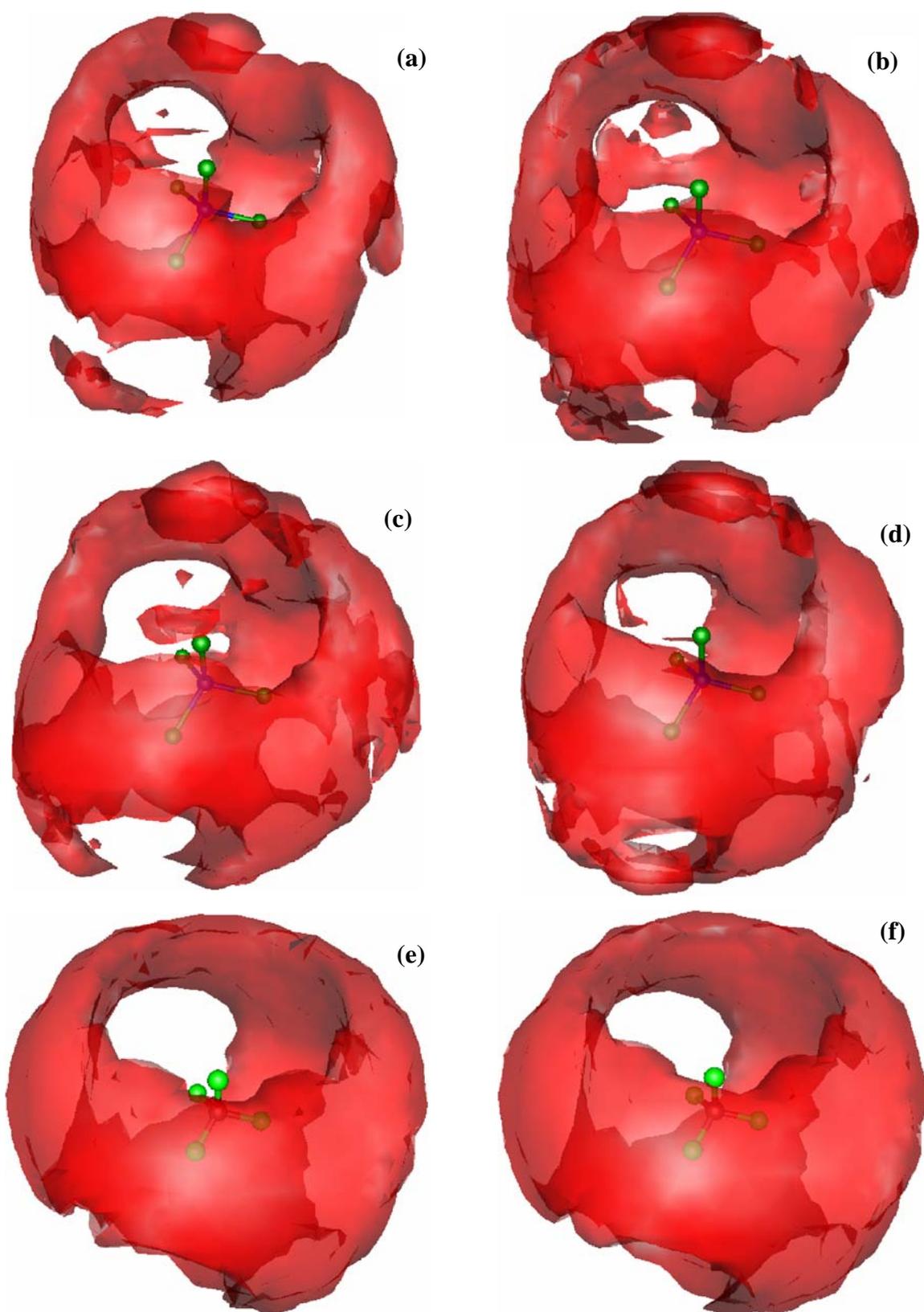


Figura 50: 3D-SDFs (em vermelho) medidas a partir dos sistemas de coordenadas locais dos ânions em direção às origens dos sistemas de coordenadas locais dos cátions dos seis ILs compostos de ânions tetraédricos, dos ILs: (a) MMI·AlCl₄, (b) EMI·AlCl₄, (c) PMI·AlCl₄, (d) BMI·AlCl₄, (e) EMI·BF₄, (f) BMI·BF₄. Em todos os casos as regiões de densidade populacional apresentadas representam populações iguais ou maiores que 2,5.

Levando-se em consideração as observações das 3D-SDFs apresentadas nas Figuras 49 e 50, é possível fazer uma escolha eficiente das SDFs de maior importância para o objetivo de estudo deste Capítulo. Dessa forma, pode-se concluir que as SDF_{YX} , SDF_{YZ} e SDF_{ZY} medidas ao redor dos cátions, e as SDF_{YX} medidas ao redor do ânion se mostram as de maior interesse para este estudo. As Figuras 51, 52, 53 e 54 mostram essas SDFs, respectivamente.

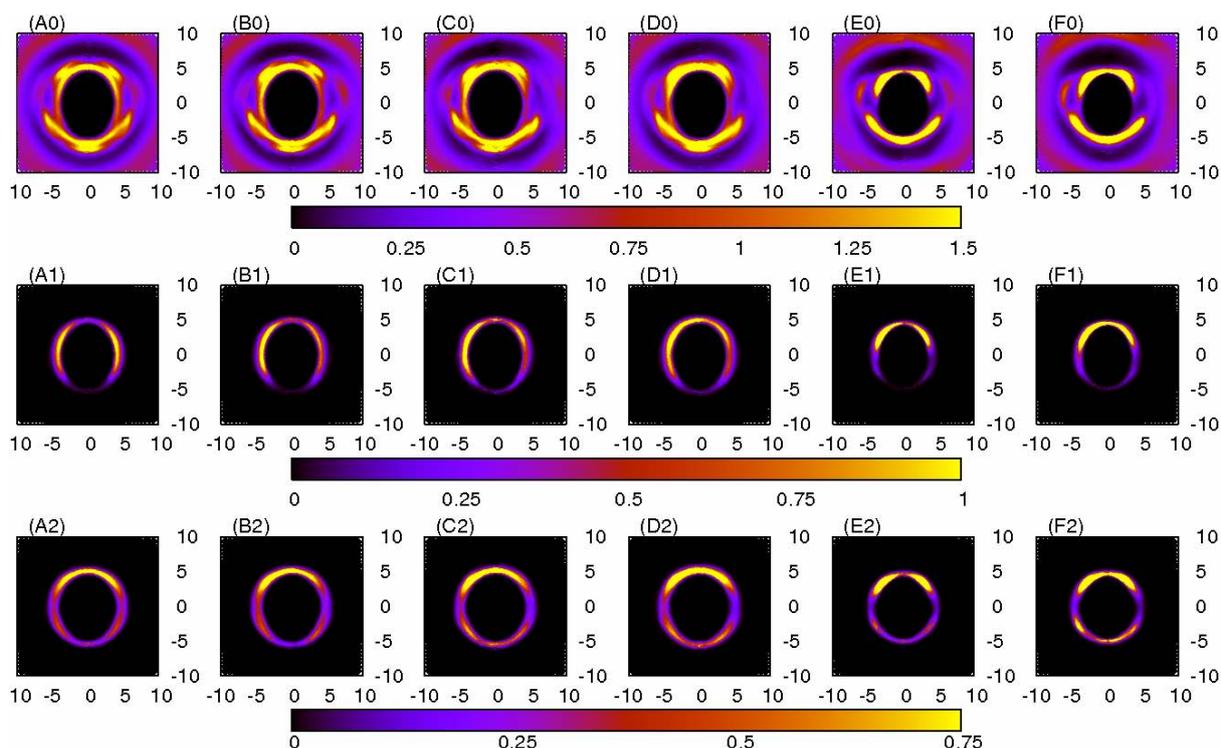


Figura 51: SDF_{YX} (abscissas e ordenadas em Å) medidas a partir das origens dos sistemas de coordenadas dos cátions em direção aos átomos internos dos ânions dos seis ILs compostos de ânions tetraédricos, em conjunto com as suas respectivas SDFs “ranqueadas”: **(A0)** total $MMI \cdot AlCl_4$, **(B0)** total $EMI \cdot AlCl_4$, **(C0)** total $PMI \cdot AlCl_4$, **(D0)** total $BMI \cdot AlCl_4$, **(E0)** total $EMI \cdot BF_4$, **(F0)** total $BMI \cdot BF_4$, **(A1)** par mais próximo do $MMI \cdot AlCl_4$, **(B1)** par mais próximo do $EMI \cdot AlCl_4$, **(C1)** par mais próximo do $PMI \cdot AlCl_4$, **(D1)** par mais próximo do $BMI \cdot AlCl_4$, **(E1)** par mais próximo do $EMI \cdot BF_4$, **(F1)** par mais próximo do $BMI \cdot BF_4$, **(A2)** segundo par mais próximo do $MMI \cdot AlCl_4$, **(B2)** segundo par mais próximo do $EMI \cdot AlCl_4$, **(C2)** segundo par mais próximo do $PMI \cdot AlCl_4$, **(D2)** segundo par mais próximo do $BMI \cdot AlCl_4$, **(E2)** segundo par mais próximo do $EMI \cdot BF_4$, **(F2)** segundo par mais próximo do $BMI \cdot BF_4$.

Os resultados das SDF_{YX} apresentados na figura 51 permitem observar que os sítios de interação cátion-ânion concentram-se ao redor dos átomos de hidrogênio do anel imidazólico dos mesmos, como seria esperado dada a sua postulada formação de ligações de hidrogênio (maiores detalhes no Capítulo 5.4.2.4) e pelas 3D-SDFs apresentadas na Figura 49. É interessante observar também que o aumento do tamanho da cadeia alquila em R_1 afasta

continuamente as populações na direção do sentido negativo do eixo x local. Isso seria esperado devido aos efeitos estéricos associados ao maior volume do ligante. Além disso, o “ranqueamento” indica claramente que existe muito pouca probabilidade de algum ânion ficar numa posição diretamente frontal para com o hidrogênio H_2 , apesar de que os ânions BF_4^- posicionam-se mais próximos desse setor que o $AlCl_4^-$. É também interessante notar que um segundo vizinho próximo pode ser encontrado na mesma região em algumas circunstâncias.

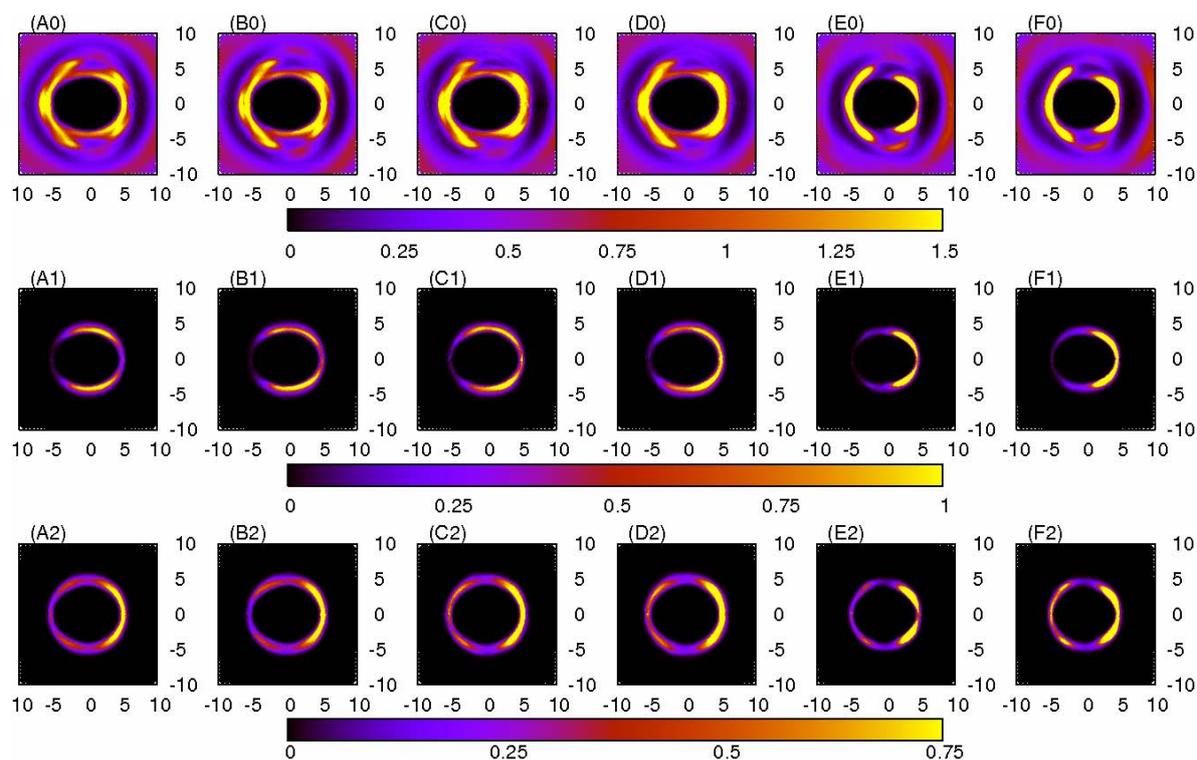


Figura 52: SDF_{YZ} (abcissas e ordenadas em Å) medidas a partir das origens dos sistemas de coordenadas dos cátions em direção aos átomos internos dos ânions dos seis ILs compostos de ânions tetraédricos, em conjunto com as suas respectivas SDFs “rankeadas”: **(A0)** total $MMI \cdot AlCl_4$, **(B0)** total $EMI \cdot AlCl_4$, **(C0)** total $PMI \cdot AlCl_4$, **(D0)** total $BMI \cdot AlCl_4$, **(E0)** total $EMI \cdot BF_4$, **(F0)** total $BMI \cdot BF_4$, **(A1)** par mais próximo do $MMI \cdot AlCl_4$, **(B1)** par mais próximo do $EMI \cdot AlCl_4$, **(C1)** par mais próximo do $PMI \cdot AlCl_4$, **(D1)** par mais próximo do $BMI \cdot AlCl_4$, **(E1)** par mais próximo do $EMI \cdot BF_4$, **(F1)** par mais próximo do $BMI \cdot BF_4$, **(A2)** segundo par mais próximo do $MMI \cdot AlCl_4$, **(B2)** segundo par mais próximo do $EMI \cdot AlCl_4$, **(C2)** segundo par mais próximo do $PMI \cdot AlCl_4$, **(D2)** segundo par mais próximo do $BMI \cdot AlCl_4$, **(E2)** segundo par mais próximo do $EMI \cdot BF_4$, **(F2)** segundo par mais próximo do $BMI \cdot BF_4$.

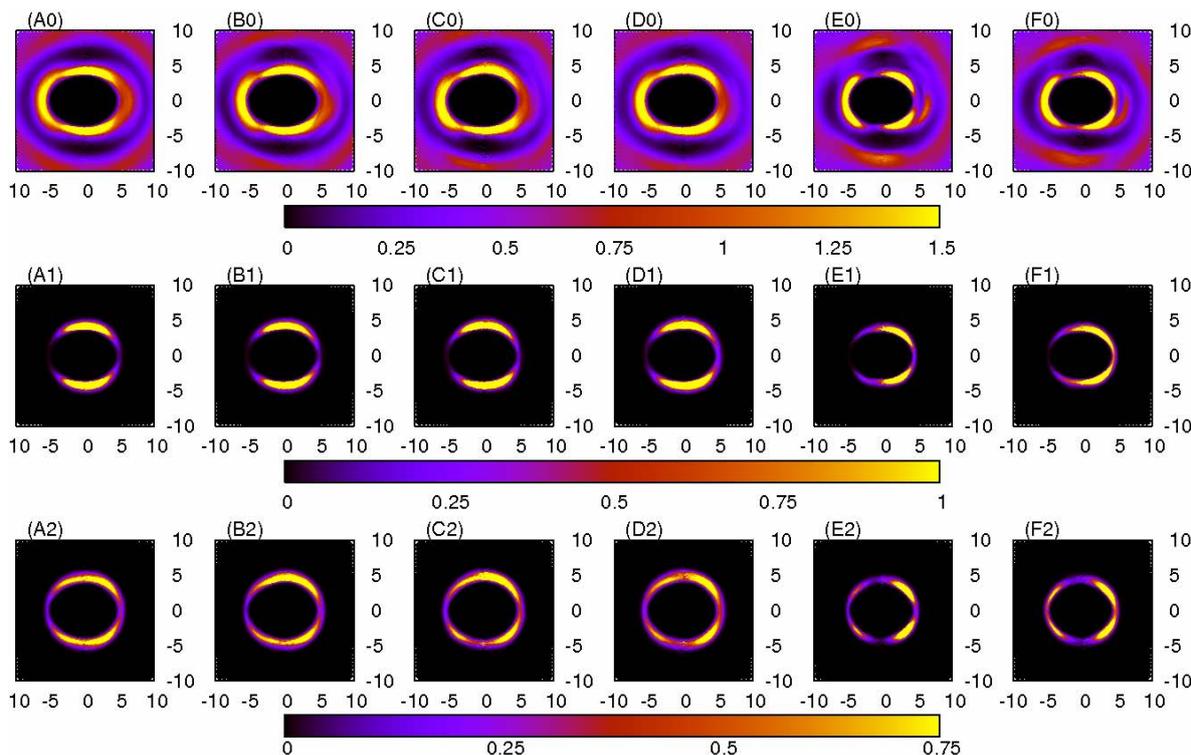


Figura 53: SDF_{ZY} (abscissas e ordenadas em Å) medidas a partir das origens dos sistemas de coordenadas dos cátions em direção aos átomos internos dos ânions dos seis ILs compostos de ânions tetraédricos, em conjunto com as suas respectivas SDFs “rankeadas”: **(A0)** total $MMI \cdot AlCl_4$, **(B0)** total $EMI \cdot AlCl_4$, **(C0)** total $PMI \cdot AlCl_4$, **(D0)** total $BMI \cdot AlCl_4$, **(E0)** total $EMI \cdot BF_4$, **(F0)** total $BMI \cdot BF_4$, **(A1)** par mais próximo do $MMI \cdot AlCl_4$, **(B1)** par mais próximo do $EMI \cdot AlCl_4$, **(C1)** par mais próximo do $PMI \cdot AlCl_4$, **(D1)** par mais próximo do $BMI \cdot AlCl_4$, **(E1)** par mais próximo do $EMI \cdot BF_4$, **(F1)** par mais próximo do $BMI \cdot BF_4$, **(A2)** segundo par mais próximo do $MMI \cdot AlCl_4$, **(B2)** segundo par mais próximo do $EMI \cdot AlCl_4$, **(C2)** segundo par mais próximo do $PMI \cdot AlCl_4$, **(D2)** segundo par mais próximo do $BMI \cdot AlCl_4$, **(E2)** segundo par mais próximo do $EMI \cdot BF_4$, **(F2)** segundo par mais próximo do $BMI \cdot BF_4$.

As figuras 52 e 53 representam as SDF_{YZ} e SDF_{ZY} , respectivamente. Basicamente, elas se diferenciam pelo fato de que, conforme explicado e justificado no Capítulo 5.4.1.3, as primeiras apresentarem boa sensibilidade e menores fontes de desvio nas regiões mais próximas ao eixo y , ao passo que as últimas têm resultados aceitáveis e claros na região próxima ao eixo z .

É interessantíssimo observar inicialmente que ao redor do eixo y (SDF_{YZ} , Figura 52) todas apresentam intensas populações tanto na região positiva quanto negativa do eixo (fato já discutido em termos das SDF_{YX} , Figura 51). Apesar dessa semelhança, é notável que nessas SDFs, medidas frente ao átomo central do ânion, os ânions $AlCl_4^-$ já tendem a se mostrar com uma considerável população dos seus primeiros vizinhos ao redor do eixo z , ou seja, acima e

abaixo do anel imidazólio dos cátions. Por outro lado, no caso dos ILs compostos de BF_4^- estes se posicionam preferencialmente ao redor do eixo y , evitando essas regiões. Esse assunto será retomado no Capítulo 5.4.2.4, pois tem direta relação com as ligações de hidrogênio entre os cátions e os ânions.

Já ao redor do eixo z (SDF_{ZY} , Figura 53), observa-se claramente essa tendência diferente entre os ILs compostos de ânion AlCl_4^- ou BF_4^- : enquanto os primeiros apresentam contribuição clara e até significativa nas proximidades do eixo z , os últimos evitam firmemente tal região. Combinando-se esta informação com a observação obtida no Capítulo 5.4.2.1 de que em ILs compostos por AlCl_4^- e BF_4^- empilham-se respectivamente um e dois cátions em média sobre cada, conclui-se que nessa posição apresenta-se uma competição entre o cátion e o ânion AlCl_4^- (de maior tamanho), resultando nas médias observadas e no rompimento do “empilhamento” observado (de forma coerente com as 3D-SDFs apresentadas na Figura 49). No caso do ânion BF_4^- , o mesmo não se observa e o “empilhamento” apresenta portanto uma menor tendência de ruptura.

Esse fato parece ser coerente também com a observação do pré-pico nas RDFs ânion-ânion apresentadas no Capítulo 5.4.2.3 (Figura 47). Nesse caso, um ânion AlCl_4^- localizado acima do plano do anel imidazólio e outro ânion AlCl_4^- localizado em frente ao eixo y permitiriam uma significativa aproximação entre seus átomos externos (cloro), o que resultaria no surgimento do pré-pico reportado. Esse assunto ainda será retomado nos Capítulos 5.4.2.4 e 5.4.2.5.

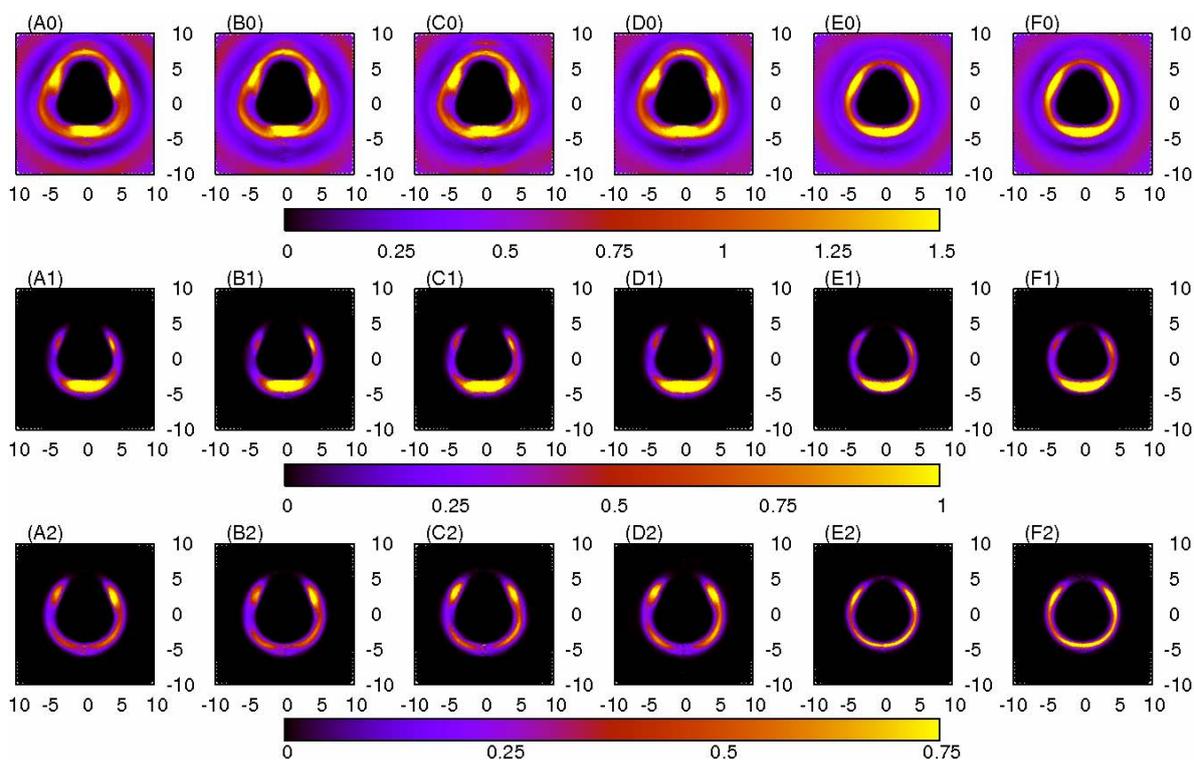


Figura 54: SDF_{YX} (abscissas e ordenadas em Å) medidas a partir das origens dos sistemas de coordenadas dos ânions em direção às origens dos cátions dos seis ILs compostos de ânions tetraédricos, em conjunto com as suas respectivas SDFs “rankeadas”: (A0) total MMI·AlCl₄, (B0) total EMI·AlCl₄, (C0) total PMI·AlCl₄, (D0) total BMI·AlCl₄, (E0) total EMI·BF₄, (F0) total BMI·BF₄, (A1) par mais próximo do MMI·AlCl₄, (B1) par mais próximo do EMI·AlCl₄, (C1) par mais próximo do PMI·AlCl₄, (D1) par mais próximo do BMI·AlCl₄, (E1) par mais próximo do EMI·BF₄, (F1) par mais próximo do BMI·BF₄, (A2) segundo par mais próximo do MMI·AlCl₄, (B2) segundo par mais próximo do EMI·AlCl₄, (C2) segundo par mais próximo do PMI·AlCl₄, (D2) segundo par mais próximo do BMI·AlCl₄, (E2) segundo par mais próximo do EMI·BF₄, (F2) segundo par mais próximo do BMI·BF₄.

Por fim, a Figura 54 apresenta algumas SDFs representativas da estruturação ânion-cátion dos ILs compostos por ânions tetraédricos. Pouca informação é obtível das mesmas, mas ainda assim é interessante observar a tendência mantida em todos os casos pelos ânions de coordenar o maior número possível de seus átomos externos (eletrodoadores) com os cátions. Esse fato é observado pela intensa população “basal”, logo abaixo de onde estariam localizados 3 átomos externos (cloro ou flúor) na figura. Isso é coerente com o observado nas 3D-SDFs centradas nos ânions apresentadas na Figura 50 deste mesmo Capítulo.

Assim, é possível descrever de forma resumida a estruturação cátion-ânion dos ILs compostos por ânions tetraédricos como:

1. Os ânions tentam interagir com o maior número de átomos externos (eletrodoadores) por vez com os cátions;
2. Os ânions se coordenam com os cátions ao redor, prioritariamente, dos átomos de hidrogênio do anel, mas evitando as posições diretamente frontais ao hidrogênios, em especial H2;
3. No caso do ânion AlCl_4^- , o ânion vizinho apresenta uma probabilidade significativa de se coordenar acima ou abaixo do próprio anel imidazólio do cátion. Isso leva a, de um lado, uma ruptura do empilhamento dos anéis, e de outro, uma aproximação maior entre os átomos de cloro deste ânion e de outro que esteja coordenado ao mesmo cátion, resultando no pré-pico observado para as RDFs ânion-ânion da Figura 47, Capítulo 5.4.2.2.

5.4.2.4. As Ligações de Hidrogênio

Aprofundando mais as interações cátion-ânion apresentadas no capítulo 5.4.2.3, neste capítulo trataremos das interações usualmente classificadas como “ligações de hidrogênio” dos ILs. Novamente lembrando que não entraremos neste trabalho no mérito da questão da classificação dessas interações como “ligações de hidrogênio”.

As interações de foco neste capítulo envolvem os três átomos de hidrogênio do anel imidazólio dos cátions estudados (H2, H4 e H5 do MMI^+ , EMI^+ , PMI^+ e BMI^+) e, no caso dos ânions tetraédricos, os átomos externos (cloro e flúor, eletrodoadores) dos ânions estudados. Este capítulo invocará diversos resultados já apresentados nos capítulos anteriores, em especial o 5.4.2.3, e focará principalmente os resultados das análises de RDFs, 3D-SDFs e SDFs dos ILs interessantes a este estudo.

As RDFs de interesse para este capítulo são as $\text{H2}\cdots\text{X}$, $\text{H4}\cdots\text{X}$ e $\text{H5}\cdots\text{X}$ (onde X = Cl ou F), e são apresentadas (ordenadas para observação dos efeitos da escolha do ânion e do tamanho do substituinte alquila em “a” e “b”, respectivamente) nas Figuras 55, 56 e 57 respectivamente. Seus resultados são resumidos nas Tabelas XLVI, XLVII e XLVIII para maior clareza. Essas são objeto de estudo inicial deste Capítulo.

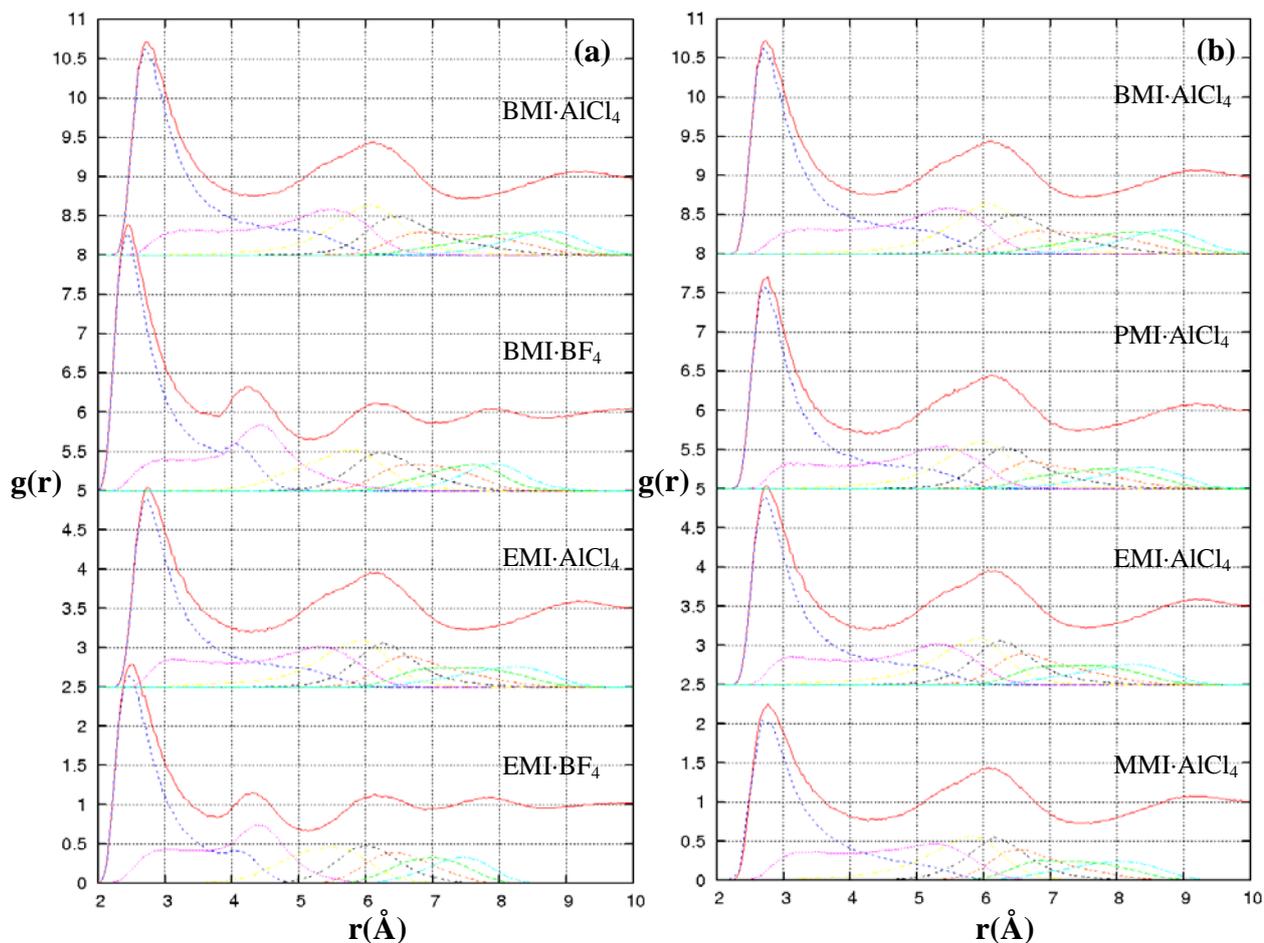


Figura 55: RDFs H2...X (onde X = Cl ou F), apropriadamente deslocadas no eixo das ordenadas, dos seis ILs compostos de ânions tetraédricos, ordenadas de forma a indicar o (a) efeito do ânion e o (b) efeito do substituinte alquila em R₁.

Tabela XLVI: Principais dados das RDFs H2...X dos ILs compostos por ânions tetraédricos.

	MMI·AlCl ₄	EMI·AlCl ₄	PMI·AlCl ₄	BMI·AlCl ₄	EMI·BF ₄	BMI·BF ₄
Posição 1º pico	2,775	2,775	2,775	2,725	2,525	2,475
Fim 1º pico	4,325	4,325	4,325	4,325	3,825	3,825
Integral 1º pico	4,1598	3,8124	3,7390	3,4062	4,226	3,8597
Posição pós-pico	--/--	--/--	--/--	--/--	4,325	4,275
Fim pós-pico	--/--	--/--	--/--	--/--	5,125	5,125
Integral pós-pico	--/--	--/--	--/--	--/--	8,7949	7,9667
Posição 2º pico	6,125	6,125	6,125	6,125	6,125	6,125
Fim 2º pico	7,475	7,275	7,475	7,475	6,925	7,025
Integral 2º pico	22,3387	20,3062	19,7633	18,0033	21,0700	18,2987

Com relação às RDFs H2...X medidas, a primeira observação importante diz respeito às formas das funções apresentadas. As RDFs dos ILs compostos de ânion AlCl_4^- são no geral equivalentes, apresentando diferenças pontuais basicamente nas intensidades e larguras dos picos. Também é absolutamente claro pelas suas RDFs rankeadas que o primeiro pico compõe-se majoritariamente de apenas um ânion vizinho mais próximo de cada cátion, fato claramente corroborado pelas integrais apresentadas na XLVI. É interessante observar também que, apesar da integral da função se manter basicamente constante em função do substituinte alquila em R_1 , a altura do primeiro pico cresce continuamente, levando a conclusão de um estreitamento do pico. Isso pode ser um indicativo de um aumento da cristalinidade do sistema (uma vez que a justificativa alternativa, um aumento da densidade do sistema, não condiz com o observado no Capítulo 5.3.1.2), que somente se tornaria significativo para comprimentos de cadeia bem maiores, conforme experimentalmente observado. Essa observação por sua vez pode ser um indicativo do posicionamento paralelo das cadeias alquila em R_1 numa conformação estirada.

Já no que concerne aos efeitos das substituições do ânion, pode ser basicamente observado que o primeiro pico desloca-se para regiões de maior proximidade, como seria de se esperar dado o tamanho dos átomos de flúor frente aos de cloro. Mais interessante porém são as observações referentes ao segundo pico presente nos ILs com AlCl_4^- , o qual se desdobra em dois picos nos ILs compostos de BF_4^- . Isso se torna claramente visível observando o comportamento da distribuição de população do segundo ânion vizinho próximo de cada cátion, apresentado em rosa na Figura 55a: este se desloca para posições mais curtas, mantendo a forma geral, e separando a sua contribuição das outras contribuições de maior distância presentes naquele pico (em geral, referentes a outros 3 ânions, conforme pode ser observado pelas RDFs rankeadas e pelas suas respectivas integrais apresentadas na Tabela XLVI).

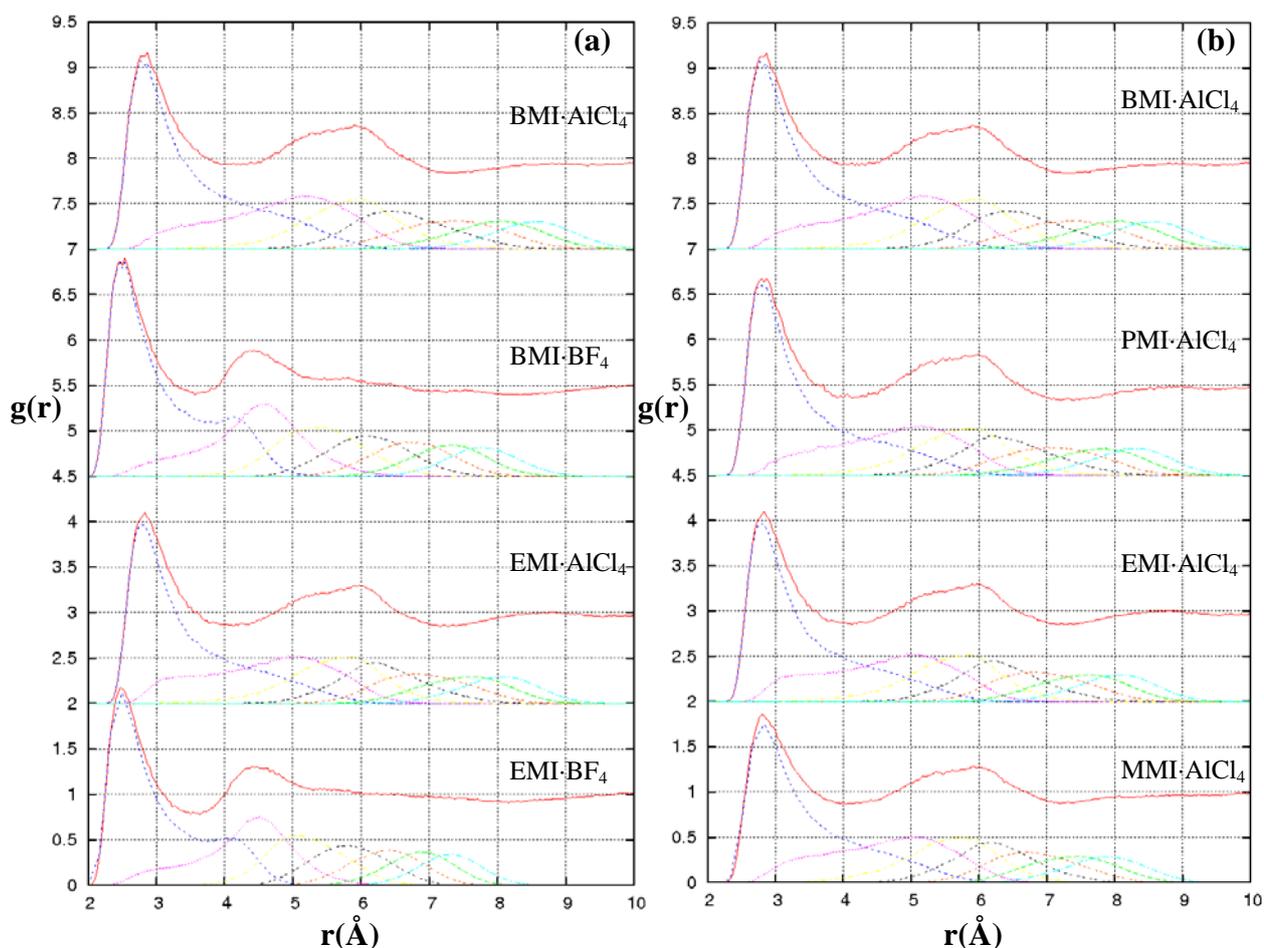


Figura 56: RDFs H4...X (onde X = Cl ou F), apropriadamente deslocadas no eixo das ordenadas, dos seis ILs compostos de ânions tetraédricos, ordenadas de forma a indicar o (a) efeito do ânion e o (b) efeito do substituinte alquila em R₁.

Tabela XLVII: Principais dados das RDFs H4...X dos ILs compostos por ânions tetraédricos.

	MMI·AlCl ₄	EMI·AlCl ₄	PMI·AlCl ₄	BMI·AlCl ₄	EMI·BF ₄	BMI·BF ₄
Posição 1º pico	2,825	2,825	2,825	2,825	2,475	2,475
Fim 1º pico	4,025	4,175	4,075	4,175	3,625	3,575
Integral 1º pico	3,0472	3,3316	3,1113	3,0535	2,8980	2,5841
Posição 2º pico	5,925	5,975	5,975	5,925	4,425	4,375
Fim 2º pico	7,225	7,225	7,225	7,225	--/--	--/--
Integral 2º pico	20,1991	19,3076	18,3285	16,7093	--/--	--/--

Com relação às RDFs H4...X medidas observa-se que, no que tange as RDFs envolvendo o ânion AlCl₄⁻, pouca mudança é percebida, com exceção principalmente da intensidade dos picos. Isso é perfeitamente visível ao observar-se a função rankeada referente

ao primeiro vizinho mais próximo, que visualmente estende-se agora para distâncias maiores. Apesar disso, as mesmas observações que levam a suposição de uma cristalinidade maior do sistema em função do aumento da cadeia do substituinte alquila R_1 são percebidas.

Já no que se refere às funções de distribuição encontradas nos ILs compostos pelo ânion BF_4^- , observa-se uma mudança clara entre a coordenação $H4 \cdots X$ e a coordenação $H2 \cdots X$ apresentada na Figura 56. Ao invés de um “desdobramento” do segundo pico em dois, agora observa-se que o pico muda de posição. Uma análise mais cuidadosa das RDFs rankeadas, porém, leva a uma conclusão mais correta: assim como no caso da coordenação ao redor de H2, o segundo ânion vizinho mais próximo desloca-se para distâncias mais curtas, porém no caso do H4 as outras (duas) componentes rankeadas espalham-se, eliminando o pico da função total. Além disso, novamente observa-se que o primeiro pico das funções referentes aos ILs compostos de BF_4^- desloca-se para distâncias menores, além de que em todos os casos esse primeiro pico ser geralmente composto por apenas um vizinho mais próximo, como pode ser visto pelas funções rankeadas. Esses fatos também são corroborados pelas integrais das funções, apresentadas na Tabela XLVII.

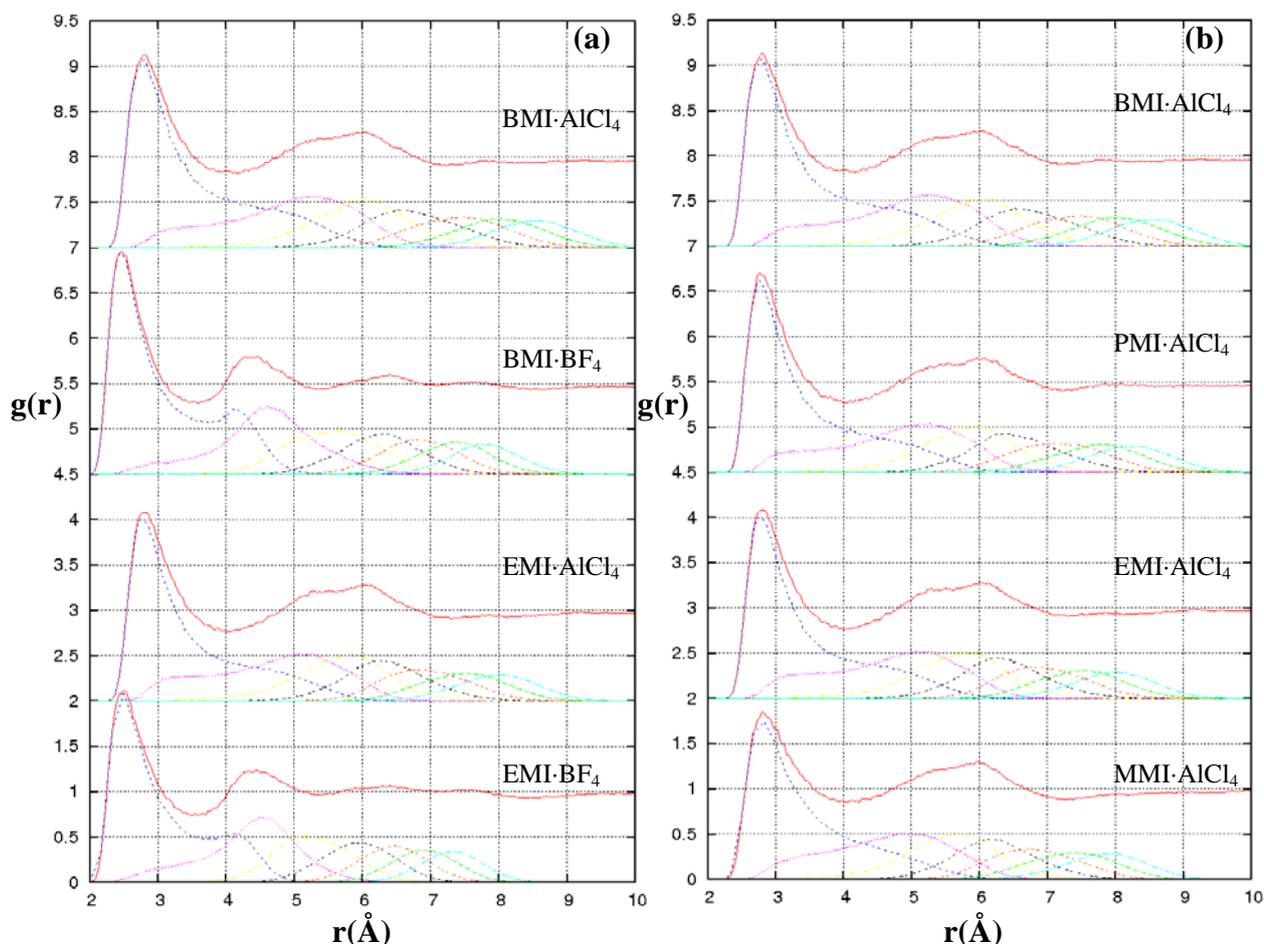


Figura 57: RDFs H5...X (onde X = Cl ou F), apropriadamente deslocadas no eixo das ordenadas, dos seis ILs compostos de ânions tetraédricos, ordenadas de forma a indicar o (a) efeito do ânion e o (b) efeito do substituinte alquila em R₁.

Com relação às RDFs H5...X medidas, observa-se que estas são muito similares às observadas no caso das interações H4...X, apresentadas na Figura 56. Esse fato não só leva à conclusão de que as observações efetuadas devem ser equivalentes, como também implica no indicativo de que os dois sítios de coordenação são equivalentes. Mais ainda, dado o posicionamento relativo de ambos, sem maiores impedimentos entre eles (totalmente diferentes portanto do hidrogênio H2, mais isolado) leva facilmente a conclusão de que um compartilhamento do mesmo ânion coordenado a ambos os hidrogênios em simultâneo é uma possibilidade que deve ser levada em conta. Observando-se os dados dessas RDFs compilados na Tabela XLVIII, em conjunto com os dados anteriores da Tabela XLVII, conclui-se que tanto H4 como H5 coordenam-se em média com três átomos externos (eletrodoadores) dos ânions tetraédricos. Dada a geometria local, pode-se supor que cada ânion coordena-se (preferencialmente) de forma “facial” com H4 e H5 isoladamente ou de forma compartilhada

(quando o ânion se situar “diretamente” sobre o eixo y do sistema local de coordenadas do cátion). Este tema será retomado ao longo deste Capítulo.

Tabela XLVIII: Principais dados das RDFs H5...X dos ILs compostos por ânions tetraédricos.

	MMI·AlCl ₄	EMI·AlCl ₄	PMI·AlCl ₄	BMI·AlCl ₄	EMI·BF ₄	BMI·BF ₄
Posição 1º pico	2,825	2,775	2,775	2,825	2,525	2,475
Fim 1º pico	4,025	4,025	4,075	4,175	3,575	3,575
Integral 1º pico	3,1070	3,1177	2,7911	2,8444	2,7276	2,4851
Posição 2º pico	5,975	6,125	6,025	6,025	4,425	4,325
Fim 2º pico	7,275	7,325	7,275	7,275	5,425	5,425
Integral 2º pico	20,8072	20,2600	18,3670	16,3402	10,3954	8,8161

Um aprofundamento dessas observações somente é possível mediante o estudo das 3D-SDFs e SDFs envolvidas. A 3D-SDF em questão, entre os átomos de hidrogênio do anel imidazólio dos cátions e os átomos externos (cloro ou flúor) dos ânions ao redor dos cátions é apresentada na Figura 58. Nela, observam-se distribuições coerentes com o que seria esperado mediante as observações efetuadas no Capítulo 5.4.2.3, Figura 52, ou seja, uma coordenação preferencialmente dando-se com os átomos de hidrogênio do anel imidazólio do cátion, bem como uma maior probabilidade de encontrar ânions acima e abaixo do anel nos ILs compostos pelo ânion AlCl₄⁻ que nos compostos pelo BF₄⁻.

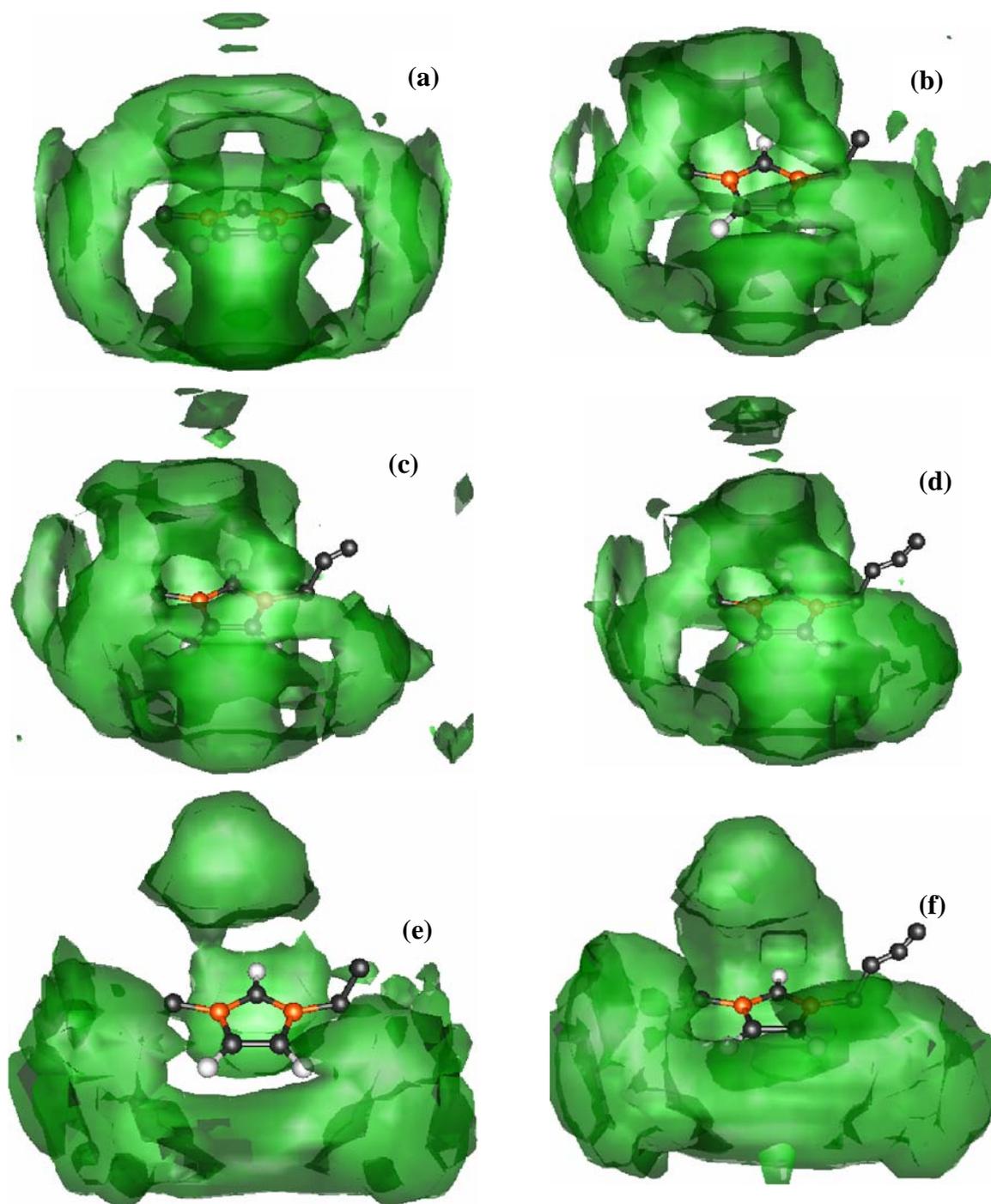


Figura 58: 3D-SDFs (em verde) medidas de H2...X, H4...X e H5...X (onde X = Cl ou F) ao redor dos cátions dos ILs: (a) MMI·AlCl₄, (b) EMI·AlCl₄, (c) PMI·AlCl₄, (d) BMI·AlCl₄, (e) EMI·BF₄, (f) BMI·BF₄. Em todos os casos as regiões de densidade populacional apresentadas representam populações iguais ou maiores que 2,0.

Como a coordenação entre cátions e ânions se mostrou visualmente dando-se através de interações entre os átomos de hidrogênio do anel imidazólio do cátion e os átomos externos dos ânions na Figura 58, escolheu-se apresentar as SDF_{YX} ao redor do cátion na Figura 59. Porém, diferentemente do Capítulo 5.4.2.3, em 59 se mostra a SDF_{YX} entre a origem do sistema de coordenadas locais do cátion e os átomos externos (cloro ou flúor) dos ânions.

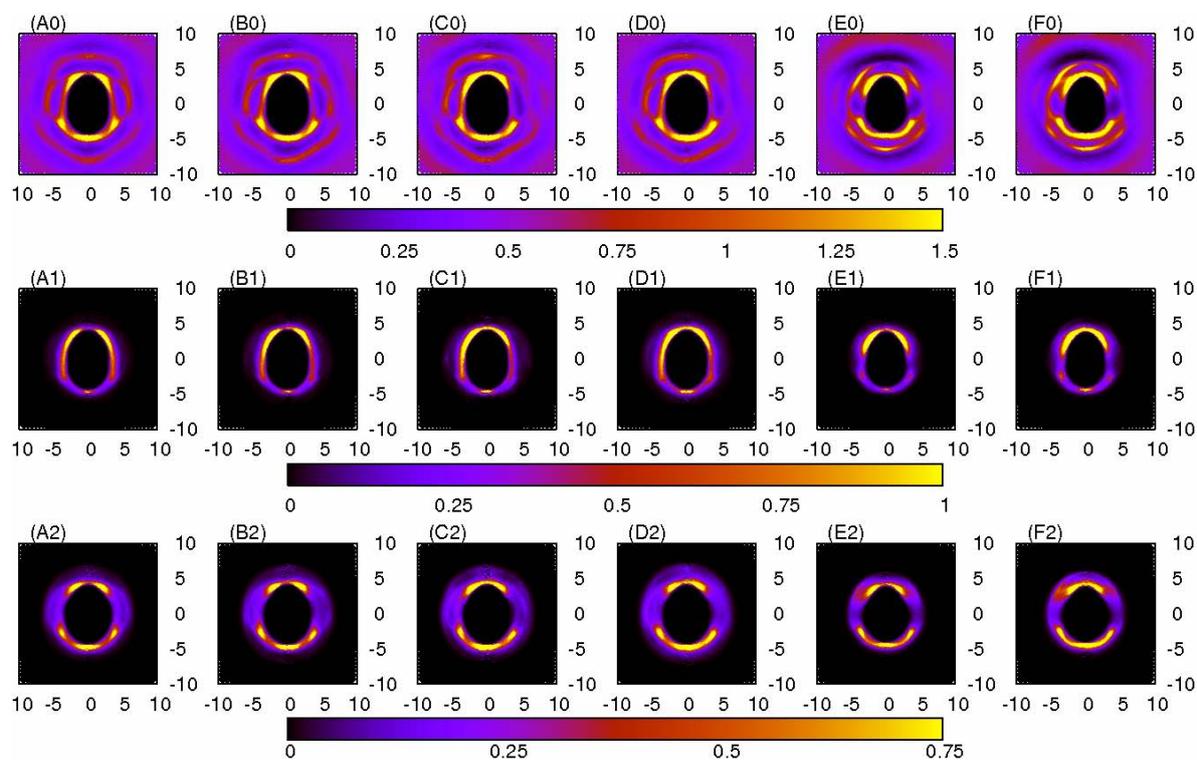


Figura 59: SDF_{YX} (abscissas e ordenadas em Å) medidas a partir das origens dos sistemas de coordenadas dos cátions em direção aos átomos externos dos ânions (Cl ou F) dos seis ILs compostos de ânions tetraédricos, em conjunto com as suas respectivas SDFs “rankeadas”: **(A0)** total MMI·AlCl₄, **(B0)** total EMI·AlCl₄, **(C0)** total PMI·AlCl₄, **(D0)** total BMI·AlCl₄, **(E0)** total EMI·BF₄, **(F0)** total BMI·BF₄, **(A1)** par mais próximo do MMI·AlCl₄, **(B1)** par mais próximo do EMI·AlCl₄, **(C1)** par mais próximo do PMI·AlCl₄, **(D1)** par mais próximo do BMI·AlCl₄, **(E1)** par mais próximo do EMI·BF₄, **(F1)** par mais próximo do BMI·BF₄, **(A2)** segundo par mais próximo do MMI·AlCl₄, **(B2)** segundo par mais próximo do EMI·AlCl₄, **(C2)** segundo par mais próximo do PMI·AlCl₄, **(D2)** segundo par mais próximo do BMI·AlCl₄, **(E2)** segundo par mais próximo do EMI·BF₄, **(F2)** segundo par mais próximo do BMI·BF₄.

É interessante notar que neste caso não se observa a significativa diferença nas tendências de estruturação observada na Figura 51 (Capítulo 5.4.2.4) em função do ânion. Isso se deve basicamente ao fato de que, sendo o AlCl₄⁻ um ânion muito grande, isso lhe permitia posicionar seus átomos de cloro de tal forma que estes ficassem fora do eixo y (semelhante aos ânions BF₄⁻ como um todo em função do seu tamanho) ao mesmo tempo em

que o átomo de alumínio se posicionava mais próximo a esse eixo. Como resultado dessa conformação, conforme já discutido no Capítulo 5.4.2.4, temos também os pré-picos observados nas RDFs entre os átomos de cloro dos ânions na Figura 47 do Capítulo 5.4.2.2. Além disso, o tamanho do substituinte alquila em R_1 novamente mostra seus efeitos, afastando os ânions daquela região de coordenação por efeitos estéricos.

Assim, no que diz respeito à estruturação das ligações de hidrogênio presentes entre cátions e ânions dos ILs compostos de ânions tetraédricos, pode-se concluir que:

1. Basicamente para cada hidrogênio do anel imidazólio dos cátions, um (geralmente único) ânion vizinho mais próximo coordena seus átomos externos (cloro ou flúor);
2. No caso dos hidrogênios H4 e H5, o mesmo ânion pode ser coordenado a ambos em simultâneo;
3. O substituinte alquila presente em R_1 afasta os ânions daquela região de coordenação por efeitos estéricos tanto mais quanto maior for o seu comprimento.

5.4.2.5. A Estruturação dos ILs Compostos de Ânions Tetraédricos como um Todo

Este capítulo resume e coordena as conclusões dos capítulos 5.4.2.1 a 5.4.2.4, na tentativa de criar uma descrição objetiva da estruturação dos ILs compostos por ânions tetraédricos. Assim sendo, este capítulo pode ser visto como a conclusão do Capítulo 5.4.2 como um todo.

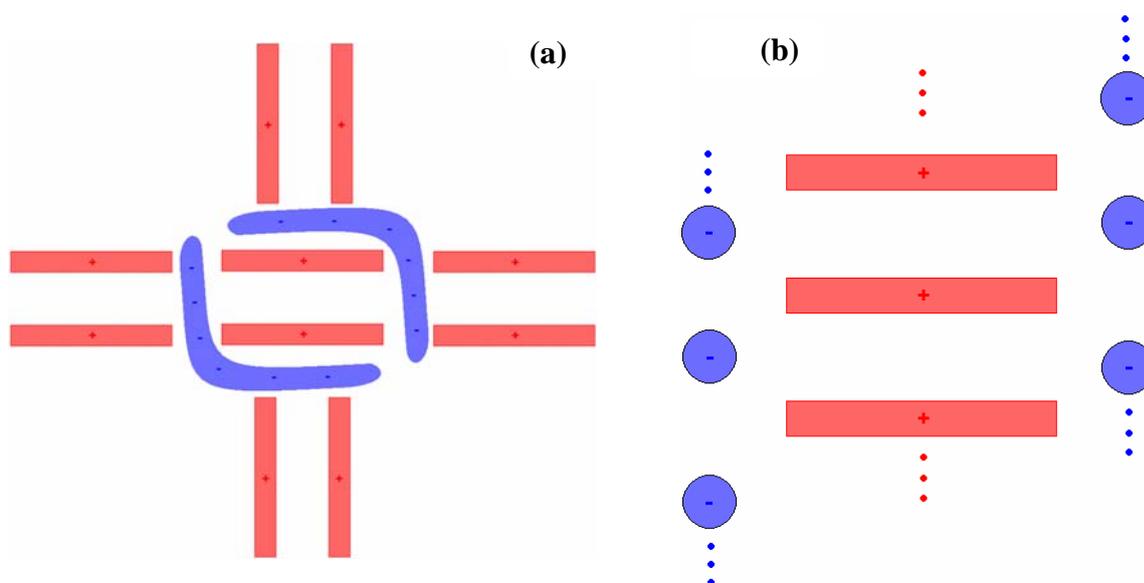


Figura 60: Figura esquemática descrevendo a estruturação geral dos ILs com ânion (a) AlCl_4^- e (b) BF_4^- .

A estruturação geral dos ILs compostos por ânions tetraédricos pode ser definida como mostrado na Figura 60. Nela, observa-se que o “empilhamento” do primeiro e dos dois primeiros cátions vizinhos, respectivamente para os ILs compostos por ânions AlCl_4^- e BF_4^- , previsto é apresentada. Os cátions a longa distância necessários para o surgimento das “*living-chain-polymers*” são apresentados paralelos com os planos dos anéis na Figura 60a, de forma a assegurar o encadeamento efetuado pelas “camadas intermediárias de ânions”.

No caso dos ILs compostos de AlCl_4^- como ânion, a estruturação perpendicular esperada para o segundo vizinho e isotrópica dali por diante é representada pelos vizinhos apresentados perpendicularmente acima ou abaixo dos planos dos anéis. Já no caso dos ILs compostos de BF_4^- como ânion, um empilhamento mais contínuo de cátions é possibilitado pela existência de dois cátions empilhados sobre cada, conforme representado. Mais ainda, nota-se claramente uma aproximação entre os ânions de AlCl_4^- , responsável pelo surgimento do pré-pico observado nas RDFs medidas entre seus átomos externos.

Os ânions apresentam-se na parte frontal e traseira de ambas as figuras, evitando o alinhamento com o átomo H2, mas no caso do AlCl_4^- também apresentam-se acima e abaixo dos pares de anéis empilhados, de forma a promover a ruptura do empilhamento observada.

Dessa forma, propõe-se que estes esquemas representam de maneira geral a estruturação observada nos ILs compostos de ânions tetraédricos, especificamente AlCl_4^- e BF_4^- . É importantíssimo destacar que estas propostas de estruturação, decorrentes exclusivamente das análises dos resultados das simulações, são muito coerentes com o observado para ILs compostos de ânions simples mas de tamanhos diferentes.^(122,191)

5.4.2.5. Os Reflexos dessa Estruturação Total nas Outras Propriedades dos ILs

Este capítulo concerne ao estudo dos efeitos que as propriedades estruturais de ILs compostos de ânions tetraédricos, apresentadas ao longo do Capítulo 5.4.3, têm nas propriedades termodinâmicas e de transporte dos mesmos. Inicialmente, no que tange as densidades molares dos ILs, como seria de esperar em função do volume dos ânions, observa-se uma densidade molar significativamente menor para ILs compostos de AlCl_4^- que para ILs compostos do ânion BF_4^- . Esse efeito é tão significativo que resultou em duas propostas de modelos de estruturação dos ILs compostos por ânions tetraédricos diferentes. Ao que tudo indica, a “mudança de regime de estruturação” seria controlada principalmente pelo volume do ânion. Já no que tange ao efeito do substituinte alquila em R_1 , nota-se que o aumento de seu comprimento implica numa menor densidade, efeito que seria resultado de um

posicionamento antiparalelo entre esses substituintes e resultaria num maior afastamento das cadeias de cátions entre si.

Com relação às observações das U_{inter} medidas, notou-se que estas apresentam desvios ao redor de seus valores médios em geral superiores às suas diferenças observadas de um sistema líquido para outro (ver Tabela XXXVIII, Capítulo 5.3.1.1) quando empregado o mesmo ânion. Desse modo, inferências claras sobre como o modelo de estruturação proposto se refletem sobre essa propriedade macroscópica se tornam impossíveis de serem efetuadas. Já no que diz respeito ao ânion, observou-se que a substituição de um ânion maior ($AlCl_4^-$) por um menor (BF_4^-) implica em U_{inter} menos intensas. Isso deve ser resultado combinado da maior aproximação entre cátions e ânions, promovida pelo menor volume do BF_4^- , ao mesmo tempo em que se reduz as interações entre ânions, em função da não-aproximação maior entre eles resultante do não posicionamento dos mesmos sobre e/ou abaixo dos anéis imidazólio dos cátions.

Por fim, no que tange à dinâmica dos ILs (levando-se em conta as ressalvas já apresentadas no Capítulo 5.3), observa-se que todos os ILs apresentam um comportamento equivalente para tempos longos. Mais interessante ainda, o IL BMI- $AlCl_4$, mesmo a baixas temperaturas, apresenta um comportamento não tão “sub-balístico”, comparável ao observado para o IL MMI- $AlCl_4$, simulado a temperatura significativamente mais alta. Isso pode ser decorrente da estruturação geral entre os cátions com ligantes alquila R_1 longos e ânions volumosos, que implicaria na formação de “vazios” dentro do líquido que explicariam tal comportamento para tempos curtos.

5.4.3. Líquidos Iônicos Compostos por Ânions do Grupo 2: Orgânicos

Os líquidos iônicos compostos por ânions do grupo 2 (orgânicos) já foram objeto de poucos estudos computacionais encontrados na literatura.⁽³⁶⁾ Porém, sob hipótese alguma esses poucos estudos podem ser comparados com os estudos sistemáticos e amplos aqui apresentados.

A seleção de ânions deste grupo, conforme já dito, permite um “*insight*” diferencial dos ILs, especialmente no que diz respeito a sua estrutura na fase líquida, em função da consideravelmente diferente estrutura destes ânions frente aos ânions tetraédricos estudados no Capítulo 5.4.3.1. Mais ainda, diversas lacunas de interpretação de resultados para esses ILs visíveis nos Capítulos anteriores são sanadas, permitindo uma maior compreensão dos líquidos iônicos como um todo.

5.4.3.1. Estruturação Cátion-Cátion

A estruturação cátion-cátion é de extrema importância para o estudo dos ILs devido a sua suposta (a partir de diversas medidas experimentais e qui investigada por técnicas de simulação)^(188,190) estruturação na forma de “pilha” entre os planos dos anéis imidazólio dos cátions. Da mesma forma, existem propostas de que, pelo menos no caso de substituintes alquila significativamente maiores, estes assumam uma conformação estirada em cada cátion e cada um deles também “empilhado” sobre outro (essa proposta decorre do comportamento como cristais líquidos no caso de ILs compostos de substituintes suficientemente longos)^(61,190).

Neste Capítulo, focaremos principalmente na existência ou não do “empilhamento” entre os anéis imidazólio dos cátions dos ILs. Esse estudo se dará através do emprego combinado de todas as formas de análise estrutural desenvolvidas (RDFs, SDFs, OCFs e 3D-SDFs), inclusive considerando a suas formas “rankeadas”. No decorrer deste e de outros capítulos, indícios do “empilhamento”, da conformação estirada em paralelo dos substituintes alquila e, principalmente, da formação de “*living-chain-polymers*” também serão observados e discutidos.

As RDFs referentes às distâncias entre as origens dos sistemas de coordenadas dos cátions (ver Capítulo 5.4.1.1) são apresentadas na Figura 61. Nela, pode-se observar os efeitos claros e significativos decorrentes da escolha do ânion. Por exemplo, as RDFs cátion-cátion entre o EMI·CH₃SO₄ e o EMI·CF₃SO₄ são virtualmente idênticas, ao passo que EMI·CH₃SO₃ e EMI·CF₃SO₃ são absolutamente diferentes, enquanto que EMI·CH₃CO₂ e EMI·CF₃CO₂ são muito semelhantes. Na verdade, é muito interessante notar que, se fôssemos agrupar estes ILs em função dessa função estrutural medida, teríamos que reunir num mesmo grupo EMI·CH₃SO₄, EMI·CF₃SO₄ e EMI·CH₃SO₃ (pré-pico bem definido ao redor de 4,25Å, e pico principal bem largo entre 7 e 8Å), enquanto que noutro EMI·CH₃CO₂, EMI·CF₃CO₂ e EMI·CF₃SO₃ (pré-pico não tão definido entre 4 e 5Å, e pico principal bem estabelecido entre 7 e 8Å). Especial atenção deve ser dada ao IL EMI·CF₃SO₃, o qual por mais que tenha sido estabelecido como membro do segundo grupo em função do seu pico principal bem estabelecido em 7,25Å, ele também tem um pré-pico muito bem estabelecido em 4,25Å, além de um terceiro pico consideravelmente claro em 9,5Å.

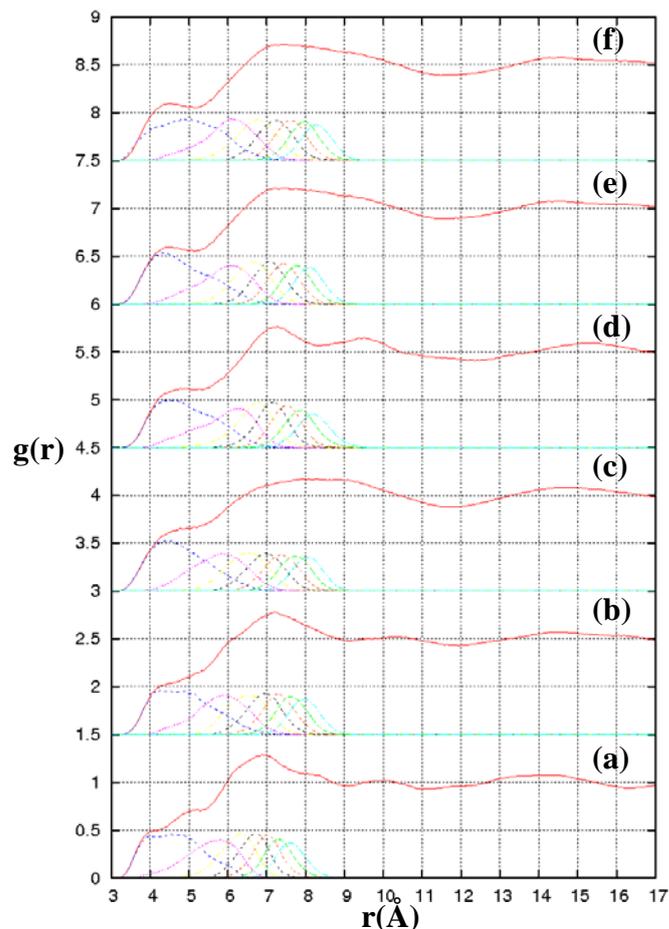


Figura 61: RDFs, apropriadamente deslocadas no eixo das ordenadas, medidas entre as origens dos sistemas de coordenadas dos cátions dos seis ILs compostos de ânions orgânicos: **(a)** EMI·H₃C-CO₂, **(b)** EMI·F₃C-CO₂, **(c)** EMI·H₃C-SO₃, **(d)** EMI·F₃C-SO₃, **(e)** EMI·H₃C-SO₄, **(f)** EMI·F₃C-SO₄.

Quanto às contribuições rankeadas pela distância, apresentadas abaixo das curvas principais, observa-se que o primeiro vizinho é, em geral, o componente isolado e único do chamado pré-pico. O segundo vizinho também é de significativa importância, ao passo que após esses dois todas as outras distribuições se mostram visualmente normais. As posições, intensidades e integrais apropriadamente normalizadas das RDFs de cada IL são resumidas na Tabela XLIX. As integrais se mostram muito coerentes com a distribuição das RDFs rankeadas por distância dos diversos vizinhos.

Tabela XLIX: Principais dados das RDFs entre as origens dos sistemas de coordenadas dos cátions dos ILs compostos por ânions orgânicos.

EMI ⁺	H ₃ C-CO ₂ ⁻	F ₃ C-CO ₂ ⁻	H ₃ C-SO ₃ ⁻	F ₃ C-SO ₃ ⁻	H ₃ C-SO ₄ ⁻	F ₃ C-SO ₄ ⁻
Posição pré-pico	4,125	--/--	--/--	4,775	4,425	4,475
Fim pré-pico	--/--	--/--	--/--	--/--	5,125	5,175
Integral pré-pico	--/--	--/--	--/--	--/--	0,6825	0,5745
Posição pico	6,875	7,225	8,025	7,225	7,275	7,425
Fim pico	9,025	9,075	11,725	8,325	11,625	11,625
Integral pico	11,6615	10,2081	23,1257	6,9547	21,8103	20,3675
Posição 2º pico	--/--	--/--	--/--	9,375	--/--	--/--
Fim 2º pico	--/--	--/--	--/--	--/--	--/--	--/--
Integral 2º pico	--/--	--/--	--/--	--/--	--/--	--/--

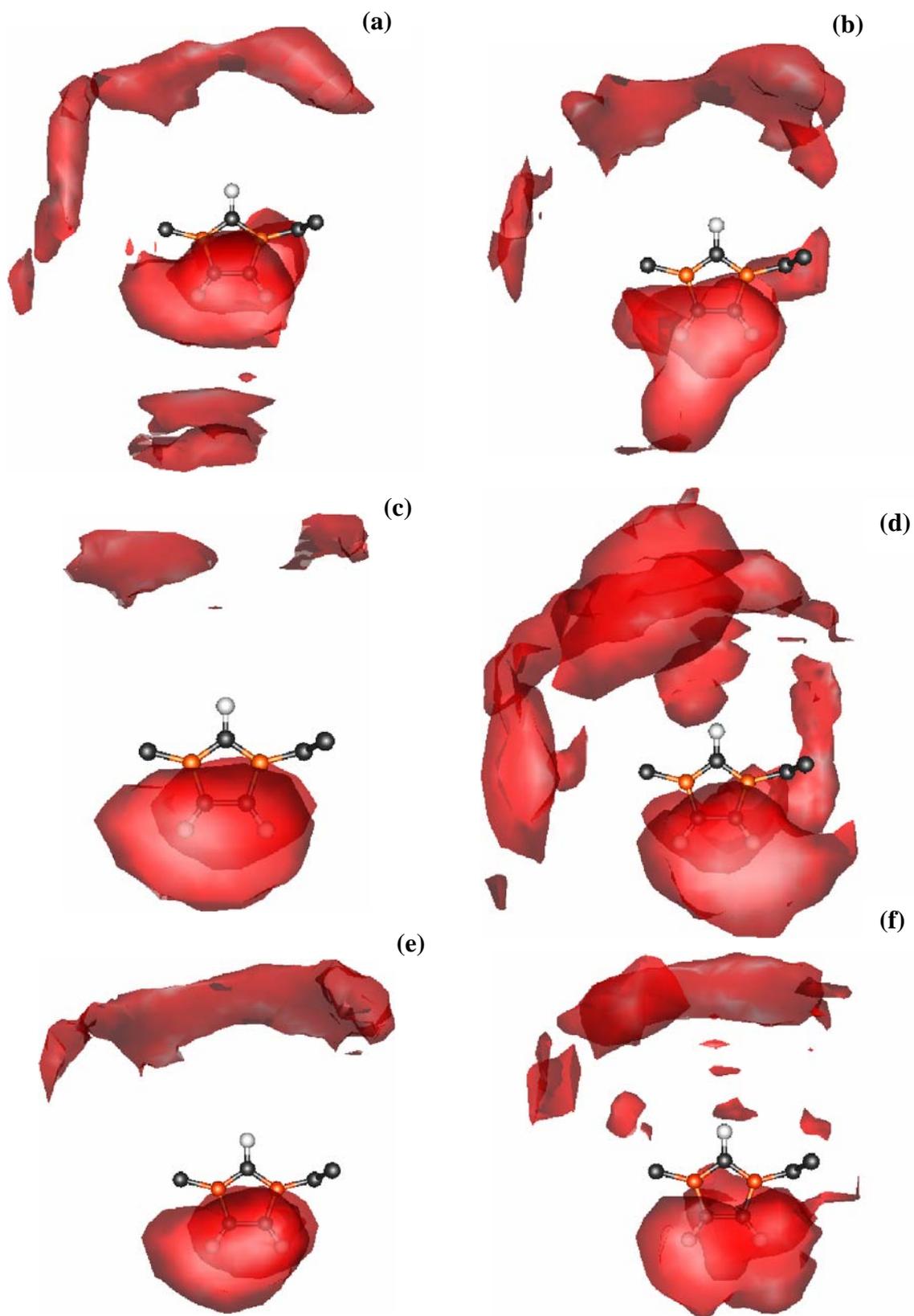


Figura 62: 3D-SDFs (em vermelho) medidas entre as origens dos sistemas de coordenadas dos cátions dos seis ILs compostos de ânions orgânicos, dos ILs (a) EMI-H₃C-CO₂, (b) EMI-F₃C-CO₂, (c) EMI-H₃C-SO₃, (d) EMI-F₃C-SO₃, (e) EMI-H₃C-SO₄, (f) EMI-F₃C-SO₄. Em todos os casos as regiões de densidade populacional apresentadas representam populações iguais ou maiores que 1,7.

O aprofundamento do entendimento da estruturação cátion-cátion dos ILs exige o aprofundamento das técnicas de análise empregadas. Uma boa imagem inicial da estruturação cátion-cátion pode ser obtida mediante as 3D-SDFs dos ILs, estas apresentadas na Figura 62. Nelas, pode-se ter uma visão inicial dessa estruturação. O primeiro fato observado é que existe sim, sempre, uma densidade populacional localizada sobre e abaixo dos anéis imidazólio dos cátions, preferencialmente localizada sobre a chamada “área basal” (ao redor de C4 e C5) dos mesmos. Também é importante perceber que sempre existe uma população frontal a longa distância, indicando um encadeamento de cátions que levaria à estruturação chamada de “*living-chain-polymers*”. Quanto a essa população é interessante observar que ela em geral se mostra equivalente para os ILs compostos de cátions com o mesmo grupamento funcional, sejam eles hidrogenados ou fluorados. A exceção é perceptível no caso dos ILs EMI·CH₃SO₃ e EMI·CF₃SO₃, onde se nota uma significativa população frontal de cátions para este último (fluorado), em contraponto com a população frontal de cátions insignificante para o primeiro (hidrogenado). Estudos mais profundos serão necessários para elucidar apropriadamente essa diferença de comportamento.

Essa análise, porém, em geral apenas serve de indicativo e guia para a escolha precisa das próximas análises, as quais não darão uma figura tão “visualmente clara”, mas uma “matemática e quantitativamente clara”. No caso, como temos um grande interesse na verificação da existência ou não do chamado “empilhamento” entre os anéis imidazólio dos cátions nos ILs, precisaremos tanto das SDFs quanto das OCFs respectivas, bem como das suas formas “rankeadas”. Mais ainda, levando em conta a limitação das SDFs que resultam na sua incapacidade de apresentar com clareza os resultados em ângulos nas regiões ao redor de $(n + 0.5)\pi$ rad, pode-se concluir que as SDFs de maior interesse para este estudo específico são as chamadas SDF_{ZX} e SDF_{ZY} (ver Capítulo 5.4.1.3). A SDF_{YZ} de cada IL também será apresentada para algumas conclusões importantes que serão apresentadas no momento oportuno.

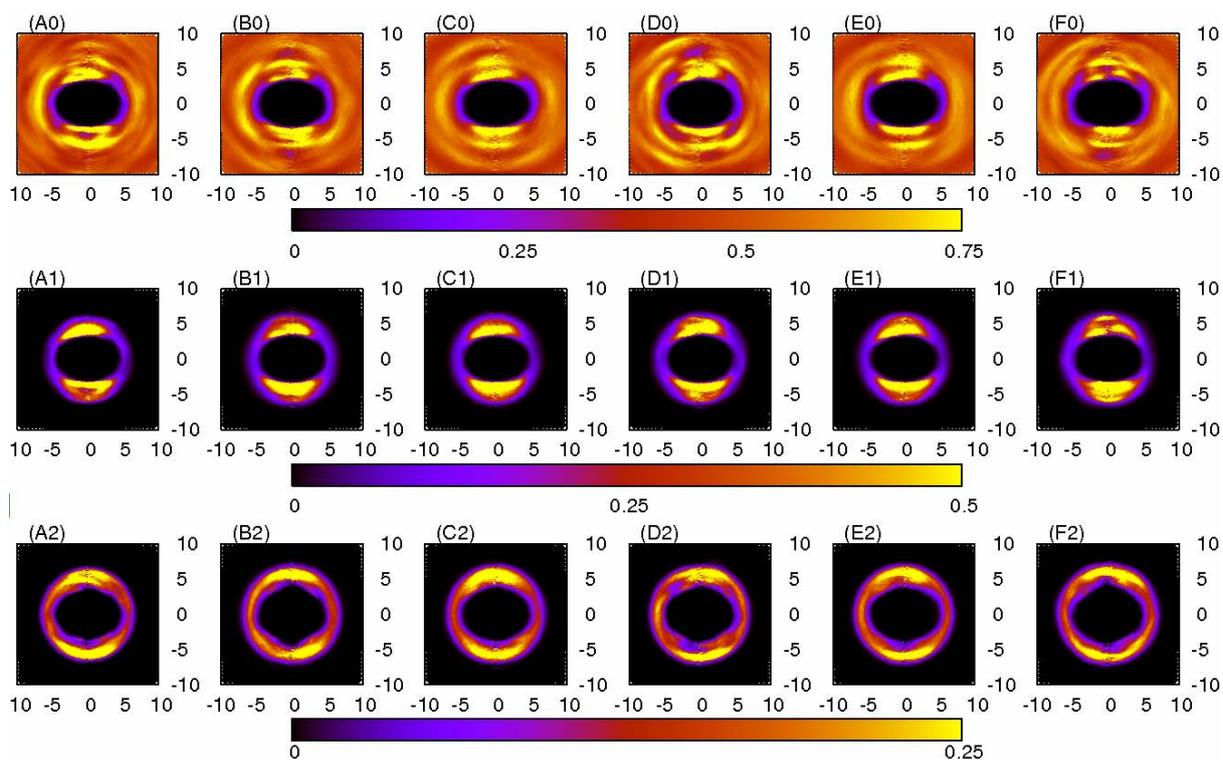


Figura 63: SDF_{ZX} (abscissas e ordenadas em Å) medidas entre as origens dos sistemas de coordenadas dos cátions dos seis ILs compostos de ânions orgânicos, em conjunto com as suas respectivas SDFs “rankeadas”: **(A0)** total EMI·H₃C-CO₂, **(B0)** total EMI-F₃C-CO₂, **(C0)** total EMI-H₃C-SO₃, **(D0)** total EMI-F₃C-SO₃, **(E0)** total EMI-H₃C-SO₄, **(F0)** total EMI-F₃C-SO₄, **(A1)** par mais próximo do EMI·H₃C-CO₂, **(B1)** par mais próximo do EMI-F₃C-CO₂, **(C1)** par mais próximo do EMI-H₃C-SO₃, **(D1)** par mais próximo do EMI-F₃C-SO₃, **(E1)** par mais próximo do EMI-H₃C-SO₄, **(F1)** par mais próximo do EMI-F₃C-SO₄, **(A2)** segundo par mais próximo do EMI·H₃C-CO₂, **(B2)** segundo par mais próximo do EMI-F₃C-CO₂, **(C2)** segundo par mais próximo do EMI-H₃C-SO₃, **(D2)** segundo par mais próximo do EMI-F₃C-SO₃, **(E2)** segundo par mais próximo do EMI-H₃C-SO₄, **(F2)** segundo par mais próximo do EMI-F₃C-SO₄.

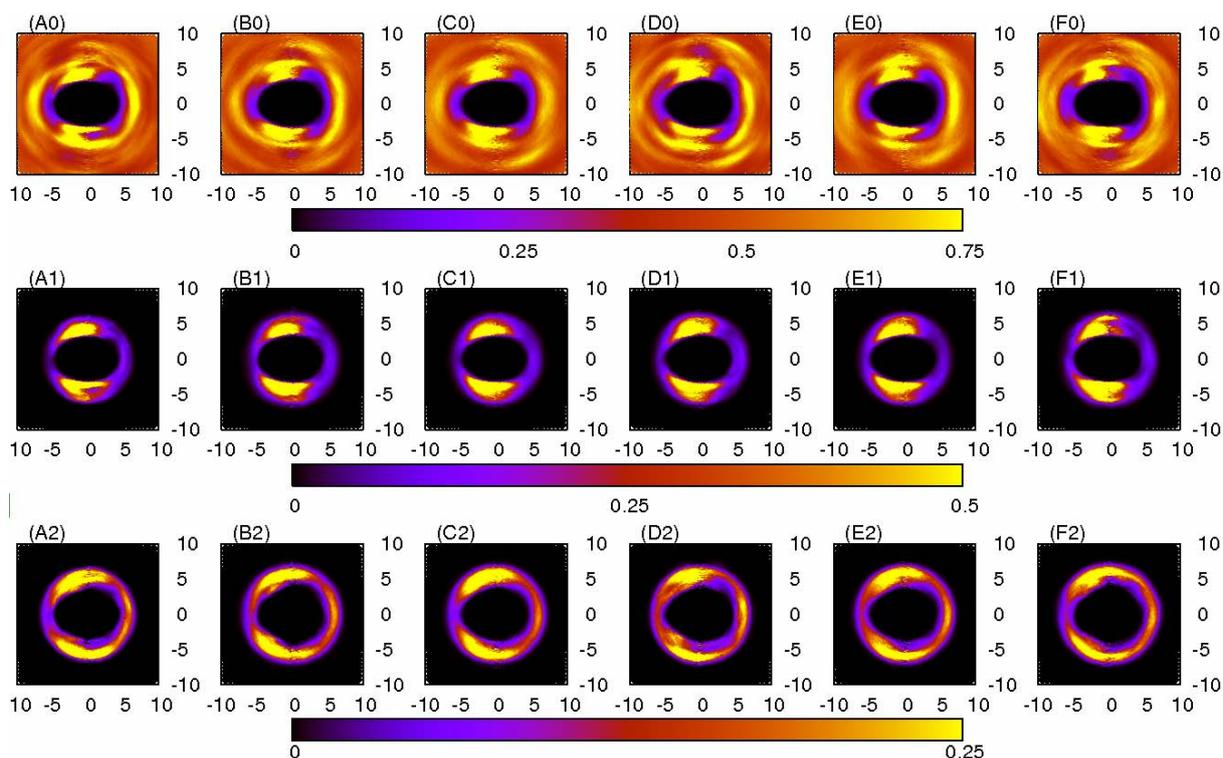


Figura 64: SDF_{ZY} (abscissas e ordenadas em Å) medidas entre as origens dos sistemas de coordenadas dos cátions dos seis ILs compostos de ânions orgânicos, em conjunto com as suas respectivas SDFs “rankeadas”: (A0) total EMI·H₃C-CO₂, (B0) total EMI·F₃C-CO₂, (C0) total EMI·H₃C-SO₃, (D0) total EMI·F₃C-SO₃, (E0) total EMI·H₃C-SO₄, (F0) total EMI·F₃C-SO₄, (A1) par mais próximo do EMI·H₃C-CO₂, (B1) par mais próximo do EMI·F₃C-CO₂, (C1) par mais próximo do EMI·H₃C-SO₃, (D1) par mais próximo do EMI·F₃C-SO₃, (E1) par mais próximo do EMI·H₃C-SO₄, (F1) par mais próximo do EMI·F₃C-SO₄, (A2) segundo par mais próximo do EMI·H₃C-CO₂, (B2) segundo par mais próximo do EMI·F₃C-CO₂, (C2) segundo par mais próximo do EMI·H₃C-SO₃, (D2) segundo par mais próximo do EMI·F₃C-SO₃, (E2) segundo par mais próximo do EMI·H₃C-SO₄, (F2) segundo par mais próximo do EMI·F₃C-SO₄.

As Figuras 63 e 64 são bastante elucidativas da estruturação cátion-cátion dos ILs compostos de ânions orgânicos. Nela é claramente observável uma forte tendência para a presença de cátions ao redor do eixo z do sistema local de coordenadas definido, ou seja, acima e abaixo do plano do anel. Mais ainda, observa-se que os vizinhos tendem a preferir a região basal (figura 64), em concordância com as 3D-SDFs apresentadas (figura 62). Além disso, por efeitos clara e obviamente estéricos, também tendem a se deslocar levemente para a região negativa do eixo x (figura 63).

Tais fatos são ainda mais claros quando se observam as SDFs rankeadas por distância, especialmente para o primeiro vizinho. O segundo vizinho em distância também apresenta

essas mesmas tendências, porém já mais deslocadas, iniciando o que tende naturalmente a se tornar uma estruturação isotrópica em distâncias longas.

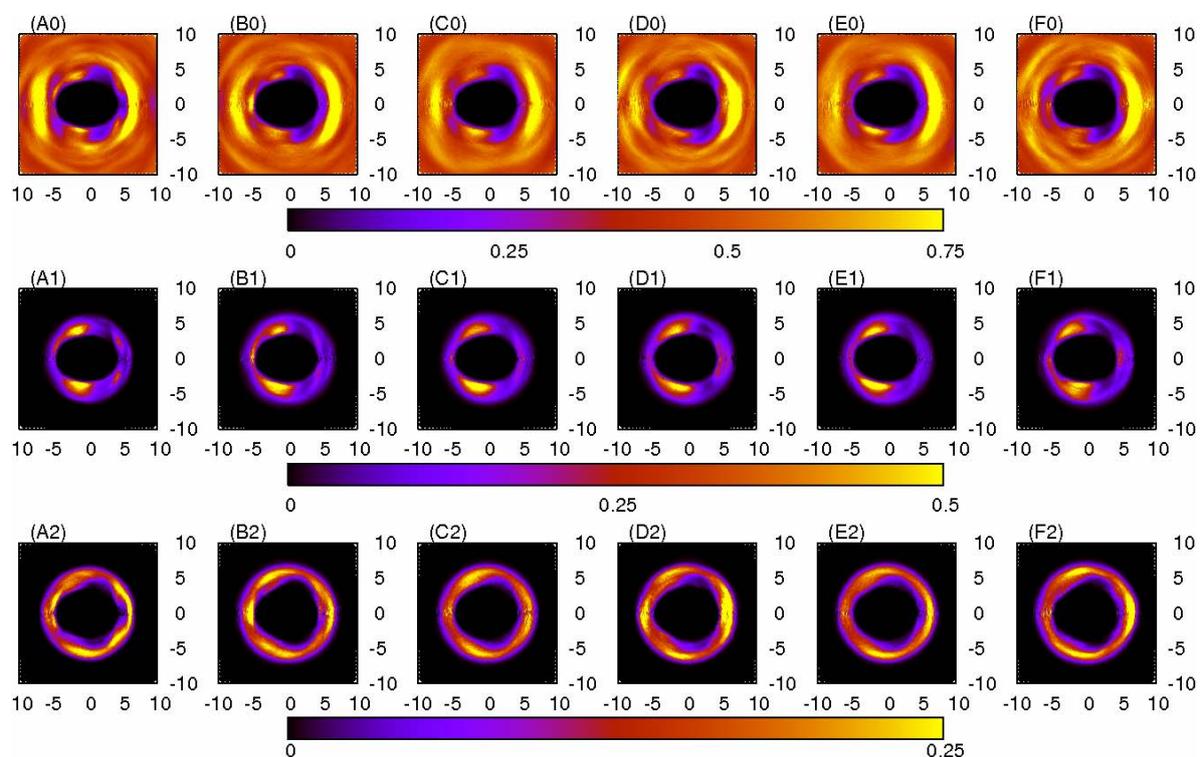


Figura 65: SDF_{YZ} (abscissas e ordenadas em Å) medidas entre as origens dos sistemas de coordenadas dos cátions dos seis ILs compostos de ânions orgânicos, em conjunto com as suas respectivas SDFs “rankeadas”: **(A0)** total EMI·H₃C-CO₂, **(B0)** total EMI·F₃C-CO₂, **(C0)** total EMI·H₃C-SO₃, **(D0)** total EMI·F₃C-SO₃, **(E0)** total EMI·H₃C-SO₄, **(F0)** total EMI·F₃C-SO₄, **(A1)** par mais próximo do EMI·H₃C-CO₂, **(B1)** par mais próximo do EMI·F₃C-CO₂, **(C1)** par mais próximo do EMI·H₃C-SO₃, **(D1)** par mais próximo do EMI·F₃C-SO₃, **(E1)** par mais próximo do EMI·H₃C-SO₄, **(F1)** par mais próximo do EMI·F₃C-SO₄, **(A2)** segundo par mais próximo do EMI·H₃C-CO₂, **(B2)** segundo par mais próximo do EMI·F₃C-CO₂, **(C2)** segundo par mais próximo do EMI·H₃C-SO₃, **(D2)** segundo par mais próximo do EMI·F₃C-SO₃, **(E2)** segundo par mais próximo do EMI·H₃C-SO₄, **(F2)** segundo par mais próximo do EMI·F₃C-SO₄.

A Figura 65 apresenta as SDF_{YX} dos mesmos ILs. Com relação as SDFs rankeadas apresentadas, é importante notar que a curtas distâncias, apenas observam-se populações significativas ao redor do eixo z, apesar desta SDF ter sido medida ao redor do eixo y e da baixa resolução a ser percebida portanto ao redor do eixo z. Isso é importante pois serve para deixar muito claro que a densidade populacional dos cátions vizinhos acima e abaixo do plano do anel é suficientemente grande para compensar o maior volume estatisticamente medido.

Além disso, é importante observar a clara presença de cátions a longa distância nas regiões positivas e negativas do eixo y . Índícios disso já haviam sido observados nas 3D-SDFs desses ILs (Figura 62), e apontam para a formação de cadeias contínuas de cátions, na forma do que é costumeiramente postulado para os mesmos sob a alcunha de “*living-chain-polymers*” (cadeia polimérica “viva”, tradução livre do autor).

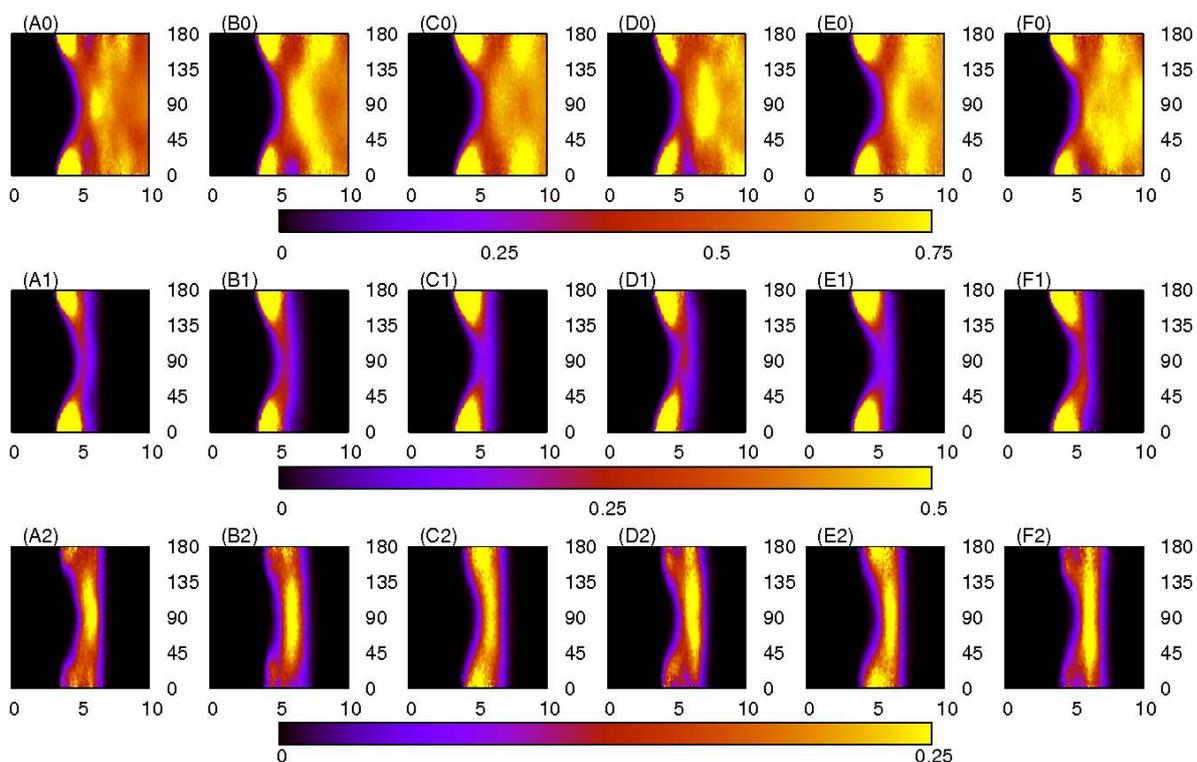


Figura 66: OCF_z (abscissa em Å, ordenada em graus) medidas entre as origens dos sistemas de coordenadas dos cátions dos seis ILs compostos de ânions orgânicos, em conjunto com as suas respectivas OCFs “ranqueadas”: (A0) total EMI·H₃C-CO₂, (B0) total EMI·F₃C-CO₂, (C0) total EMI·H₃C-SO₃, (D0) total EMI·F₃C-SO₃, (E0) total EMI·H₃C-SO₄, (F0) total EMI·F₃C-SO₄, (A1) par mais próximo do EMI·H₃C-CO₂, (B1) par mais próximo do EMI·F₃C-CO₂, (C1) par mais próximo do EMI·H₃C-SO₃, (D1) par mais próximo do EMI·F₃C-SO₃, (E1) par mais próximo do EMI·H₃C-SO₄, (F1) par mais próximo do EMI·F₃C-SO₄, (A2) segundo par mais próximo do EMI·H₃C-CO₂, (B2) segundo par mais próximo do EMI·F₃C-CO₂, (C2) segundo par mais próximo do EMI·H₃C-SO₃, (D2) segundo par mais próximo do EMI·F₃C-SO₃, (E2) segundo par mais próximo do EMI·H₃C-SO₄, (F2) segundo par mais próximo do EMI·F₃C-SO₄.

No que diz respeito as OCFs medidas, tanto em função das observações deste trabalho quanto da proposta de estruturação “empilhada” dos anéis imidazólio dos cátions, as mais importantes são as medidas ao redor do eixo z , apresentadas na Figura 66. Nela é perfeitamente observável que ângulos de 0° e 180° entre esses eixos, os quais levariam a essa

estruturação básica, são preferidos a curtas distâncias. Mais ainda, essa preferência é absolutamente clara para o primeiro cátion vizinho em todos os ILs estudados deste grupo, o que em conjunto com a preferência por um posicionamento acima ou abaixo do anel por esse mesmo vizinho implica que pelo menos o primeiro cátion vizinho é “empilhado”.

No que diz respeito ao segundo vizinho, maiores cuidados na análise se mostram necessários. Primeiramente, é notável para a maioria dos ILs apresentados que o segundo vizinho ou tem uma preferência clara por um posicionamento perpendicular ante ao plano do anel do cátion (representado pela grande população com ângulos ao redor de 90°) ou apresenta uma preferência muito baixa por qualquer posicionamento específico. O segundo grupo é caracterizado principalmente pelos ILs $\text{EMI}\cdot\text{H}_3\text{C}\cdot\text{SO}_3$ e $\text{EMI}\cdot\text{H}_3\text{C}\cdot\text{SO}_4$ (Figura 66, C2 e E2), onde se nota uma distribuição bastante isotrópica das populações em função desse ângulo para o mesmo segundo vizinho. Não se observa nenhuma modificação clara e significativa nas SDFs relativas a esse vizinho (Figuras 63, 64 e 65, C2 e E2), o que indicaria que eles ocupam a mesma região ao redor do cátion apesar de sua menor restrição angular.

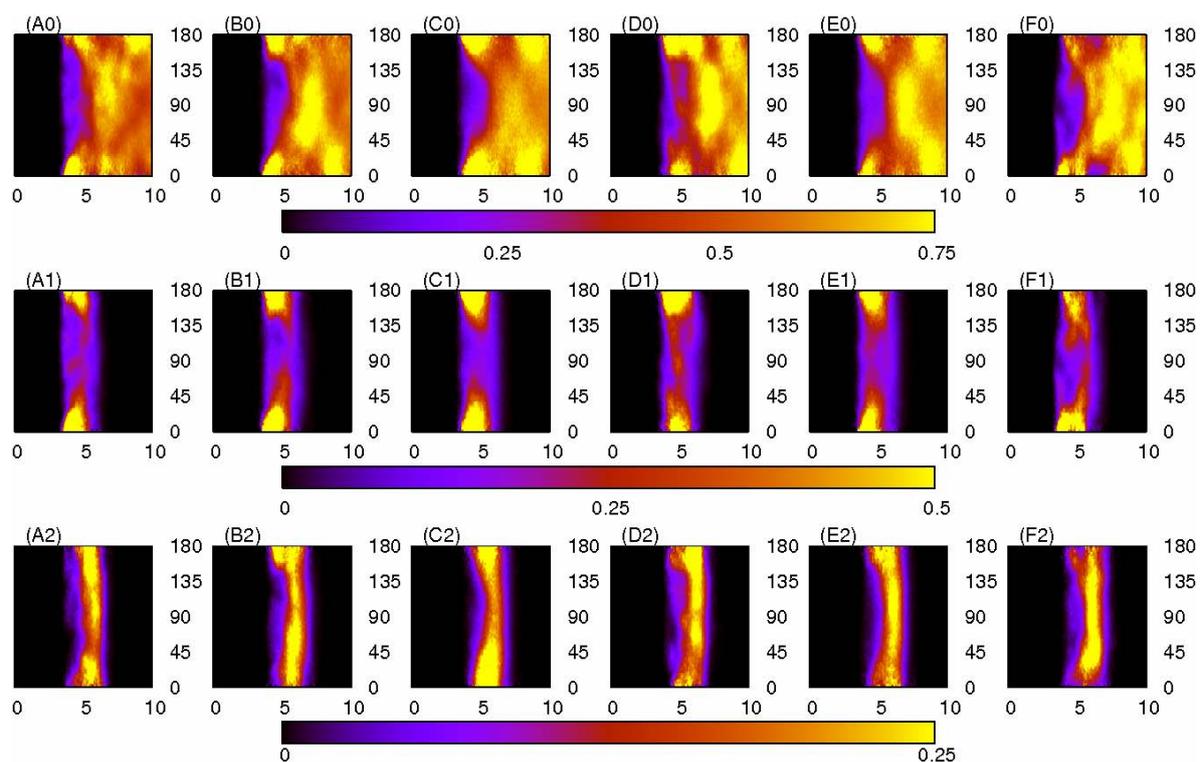


Figura 67: OCF_x (abscissa em Å, ordenada em graus) medidas entre as origens dos sistemas de coordenadas dos cátions dos seis ILs compostos de ânions orgânicos, em conjunto com as suas respectivas OCF_x “rankeadas”: (A0) total EMI·H₃C-CO₂, (B0) total EMI·F₃C-CO₂, (C0) total EMI·H₃C-SO₃, (D0) total EMI·F₃C-SO₃, (E0) total EMI·H₃C-SO₄, (F0) total EMI·F₃C-SO₄, (A1) par mais próximo do EMI·H₃C-CO₂, (B1) par mais próximo do EMI·F₃C-CO₂, (C1) par mais próximo do EMI·H₃C-SO₃, (D1) par mais próximo do EMI·F₃C-SO₃, (E1) par mais próximo do EMI·H₃C-SO₄, (F1) par mais próximo do EMI·F₃C-SO₄, (A2) segundo par mais próximo do EMI·H₃C-CO₂, (B2) segundo par mais próximo do EMI·F₃C-CO₂, (C2) segundo par mais próximo do EMI·H₃C-SO₃, (D2) segundo par mais próximo do EMI·F₃C-SO₃, (E2) segundo par mais próximo do EMI·H₃C-SO₄, (F2) segundo par mais próximo do EMI·F₃C-SO₄.

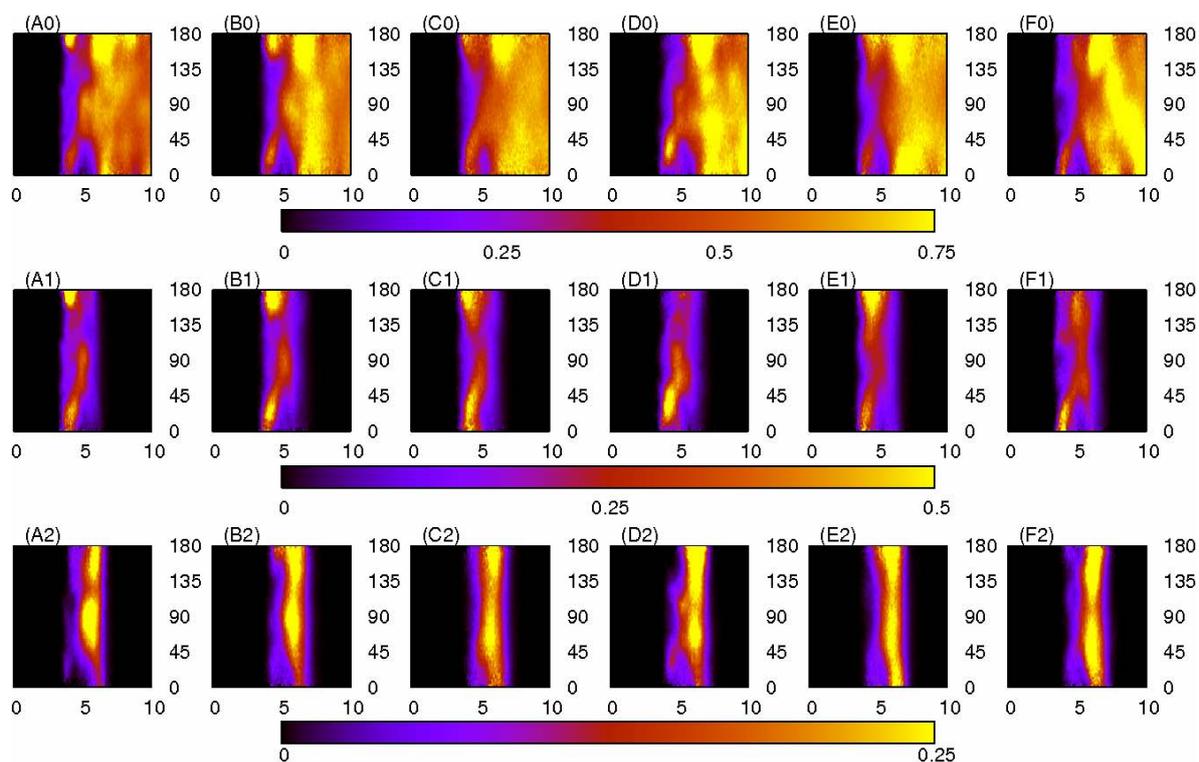


Figura 68: OCF_Y (abscissa em Å, ordenada em graus) medidas entre as origens dos sistemas de coordenadas dos cátions dos seis ILs compostos de ânions orgânicos, em conjunto com as suas respectivas OCF_Y “rankeadas”: (A0) total EMI·H₃C-CO₂, (B0) total EMI·F₃C-CO₂, (C0) total EMI·H₃C-SO₃, (D0) total EMI·F₃C-SO₃, (E0) total EMI·H₃C-SO₄, (F0) total EMI·F₃C-SO₄, (A1) par mais próximo do EMI·H₃C-CO₂, (B1) par mais próximo do EMI·F₃C-CO₂, (C1) par mais próximo do EMI·H₃C-SO₃, (D1) par mais próximo do EMI·F₃C-SO₃, (E1) par mais próximo do EMI·H₃C-SO₄, (F1) par mais próximo do EMI·F₃C-SO₄, (A2) segundo par mais próximo do EMI·H₃C-CO₂, (B2) segundo par mais próximo do EMI·F₃C-CO₂, (C2) segundo par mais próximo do EMI·H₃C-SO₃, (D2) segundo par mais próximo do EMI·F₃C-SO₃, (E2) segundo par mais próximo do EMI·H₃C-SO₄, (F2) segundo par mais próximo do EMI·F₃C-SO₄.

Por fim, as OCF_X e OCF_Y , mostradas nas figuras 67 e 68 respectivamente, permitem observar que o primeiro vizinho se posiciona também alinhando em paralelo ambos eixos x dos cátions, apesar de uma forte deslocalização com relação aos eixos y . No caso do segundo vizinho, diferentemente do eixo z , observa-se uma grande deslocalização para os mais diversos valores de ângulo, diferentemente da preferência perpendicular geralmente observada entre os eixos z .

Assim, pode-se resumir as conclusões obtidas da estruturação cátion-cátion dos ILs compostos por ânions orgânicos da forma que segue:

1. O primeiro par em distância localiza-se “empilhado” sobre o anel imidazólio do cátion;

2. O segundo par em distância continua se colocando acima ou abaixo do plano do anel imidazólio, mas preferencialmente sob ângulos perpendiculares (ou, no caso do $\text{EMI}\cdot\text{H}_3\text{C}\cdot\text{SO}_3$ e do $\text{EMI}\cdot\text{H}_3\text{C}\cdot\text{SO}_4$, sem preferência angular significativa);
3. A longa distância, na região frontal dos cátions, é possível observar a presença de outro cátion. Em alguns casos, também observa-se população significativamente concentrada na região negativa de y. Esse fato é um indício forte da existência das chamadas “*living-chain-polymers*” nesses ILs.

5.4.3.2. Estruturação Ânion-Ânion

A estruturação ânion-ânion dos ILs é importante também, como será observado neste estudo. Esse assunto será mais discutido, no que se refere aos ILs compostos de ânions do grupo 2 (orgânicos), neste capítulo e nos seguintes 5.4.3.3 e 5.4.3.4. Esses estudos foram efetuados em termos da análises estrutural das RDFs, SDFs e 3D-SDFs dos referidos ILs.

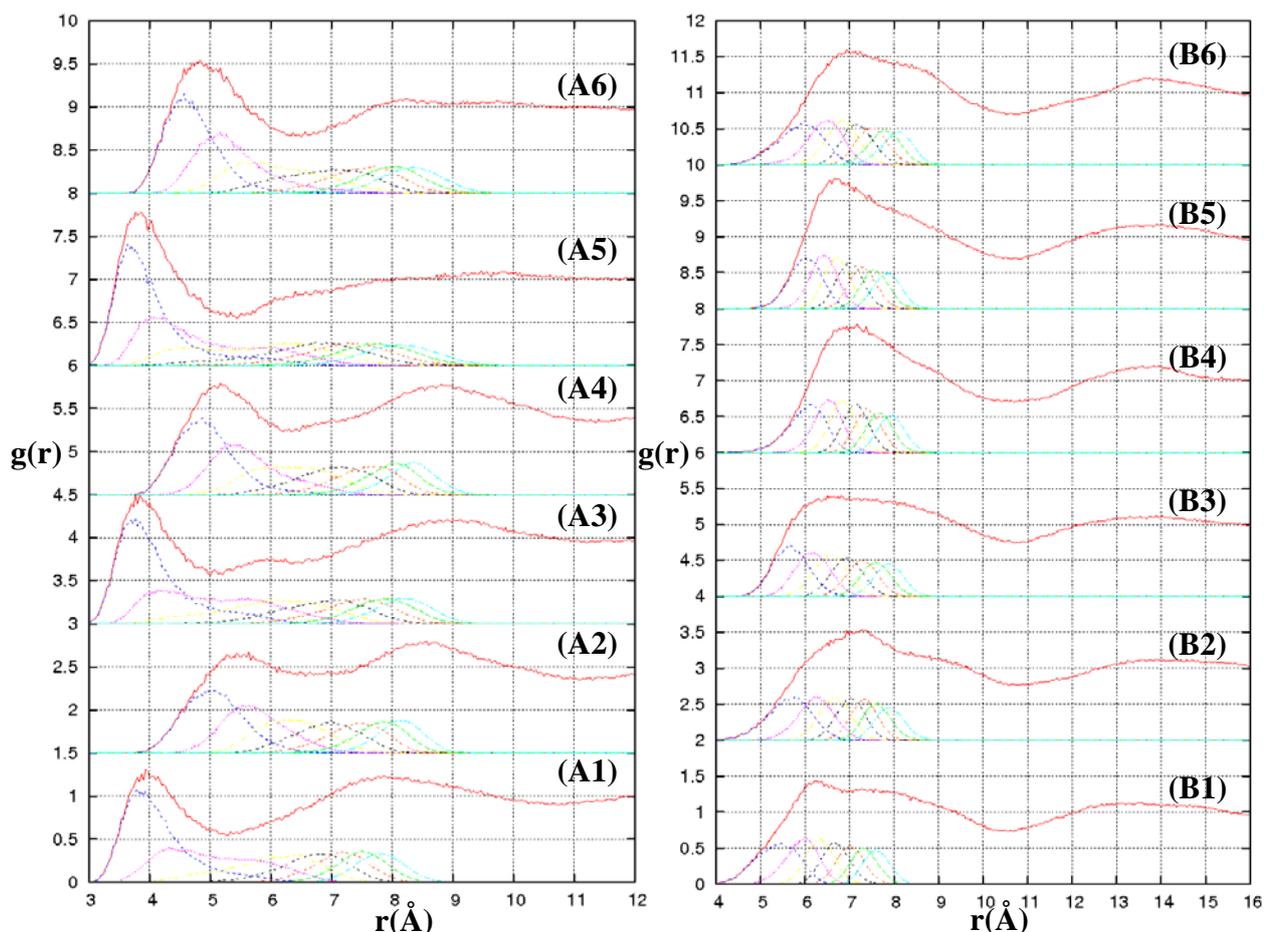


Figura 69: RDFs, apropriadamente deslocadas no eixo das ordenadas, medidas entre os grupamentos eletrodoadores e eletrorreceptores dos ânions dos seis ILs compostos de ânions orgânicos, ordenadas de forma a indicar a estruturação (A) X_3C (H, F) - X_3C (H, F) e dos (B) grupamentos eletrodoadores principais (CO_2^- , SO_3^- e SO_4^-) entre si. (1) EMI- H_3C-CO_2 , (2) EMI- F_3C-CO_2 , (3) EMI- H_3C-SO_3 , (4) EMI- F_3C-SO_3 , (5) EMI- H_3C-SO_4 , (6) EMI- F_3C-SO_4 .

A figura 69 apresenta as RDFs entre os ânions, porém medidas entre os grupamentos eletrodoadores e eletrorreceptores dos mesmos para os seis ILs estudados. Nota-se claramente que a estruturação entre os grupamentos eletrodoadores principais não apresenta forte coordenação, ao passo que uma estruturação mais definida é visível entre os grupamentos X_3C ($X = H$ ou F). Essa coordenação é mais forte e a menores distâncias no caso dos ânions hidrogenados. Em ambos os casos, o primeiro pico marca claramente a coordenação de entre um e três ânions, como pode ser visto por meio das RDFs rankeadas. Isso serve de um primeiro indício de que a coordenação entre os ânions orgânicos se dá por um efeito apolar, provavelmente através de interações de VDW.

A Tabela L resume os resultados das RDFs apresentadas na Figura 69. Por ela, pode-se observar que as RDFs rankeadas tem seus resultados apoiados pelas integrais das RDFs:

No que diz respeito às distâncias entre os grupamentos X_3C ($X = H$ ou F), tem-se um pico estreito e mais bem formado, representante da interação entre 1 e 3 (em geral entre 1 e 2) vizinhos por vez. Têm-se assim um primeiro indicativo da formação de “agregados de coordenação apolar” nos ILs.

No caso do pico referente às interações entre os grupamentos funcionais, tem-se um pico muito mais largo e menos definido, definitivamente característico apenas de uma pequena estruturação a média distância mas não de uma coordenação propriamente dita. Isso seria de se esperar, levando-se em conta a intensidade e o sinal das cargas encontradas nos grupamentos funcionais dos ânions, que resultariam em forte repulsão.

Tabela L: Principais dados das RDFs entre os grupamentos eletrodoadores e eletrorreceptores dos ânions dos ILs compostos por ânions orgânicos.

EMI^+	$H_3C-CO_2^-$	$F_3C-CO_2^-$	$H_3C-SO_3^-$	$F_3C-SO_3^-$	$H_3C-SO_4^-$	$F_3C-SO_4^-$
Posição pico X_3C	3,925	5,425	3,825	5,125	3,825	4,825
Fim Pico X_3C	5,325	6,775	5,025	6,325	5,425	6,475
Integral pico X_3C	1,5423	3,1030	1,2827	2,3087	1,7674	2,7693
Posição pico YO_n^-	6,225	7,275	--/--	7,025	6,675	6,925
Fim Pico YO_n^-	10,525	10,725	10,725	10,575	10,475	10,675
Integral pico YO_n^-	18,4363	17,1232	17,2783	15,4344	15,7269	15,4658

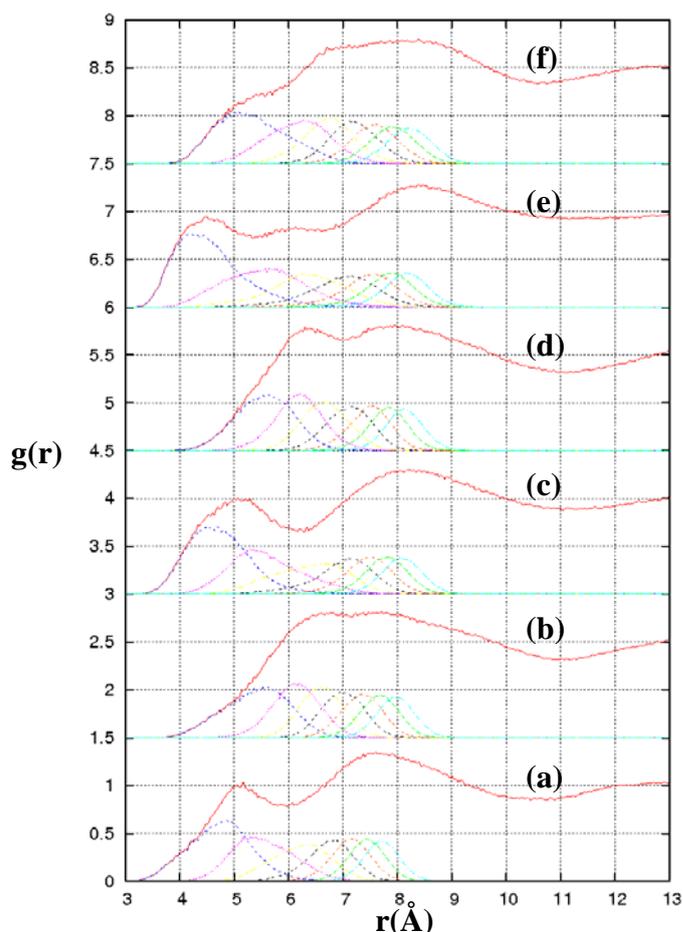


Figura 70: RDFs, apropriadamente deslocadas no eixo das ordenadas, medidas entre os grupamentos eletrodoadores e eletrorreceptores dos ânions dos seis ILs compostos de ânions orgânicos, ordenadas de forma a indicar a estruturação de X_3C (H, F) ao redor do grupamento eletrodoador principal (CO_2^- , SO_3^- e SO_4^-). (a) EMI- H_3C-CO_2 , (b) EMI- F_3C-CO_2 , (c) EMI- H_3C-SO_3 , (d) EMI- F_3C-SO_3 , (e) EMI- H_3C-SO_4 , (f) EMI- F_3C-SO_4 .

A figura 70 apresenta as RDFs entre os ânions, porém medidas entre os grupamentos eletrodoadores e eletrorreceptores dos mesmos para os seis ILs estudados. A primeira coisa que deve ser observada é que, novamente, essa forma de interação se mostra bastante fraca, implicando na inexistência de qualquer coordenação significativa. Em conjunto com as conclusões obtidas da Figura 69, isso leva este trabalho a se concentrar nas interações envolvendo apenas os grupamentos apolares (X_3C , onde $X = H$ ou F) entre si no que diz respeito as próximas análises (3D-SDFs e SDFs), uma vez que as outras duas alternativas de coordenação ânion-ânion possíveis se mostraram insignificantes.

É interessante observar, no que diz respeito a essas RDFs, que elas tem uma forma consideravelmente diferente das outras duas. Novamente temos os ânions hidrogenados apresentando população a distâncias mais curtas que os fluorados. Não seria possível afirmar

a existência de coordenação significativa nesses íons a julgar pela forma das RDFs e de suas formas rankeadas, com exceção dos ILs $\text{EMI}\cdot\text{H}_3\text{C}\text{-SO}_3^-$ e $\text{EMI}\cdot\text{H}_3\text{C}\text{-SO}_3^-$ (e mesmo esses não mostram resultados muito bons nas outras análises). De uma forma ou de outra, todas as funções apresentam um claro comportamento de dois picos, mesmo que um dos picos não seja claro e se mostre como um pré-pico ou apenas um “ombro” na função total. Os dois picos são mais claros nos ILs compostos de ânions hidrogenados do que os fluorados. O segundo pico mantém-se, porém, numa região fixa da função (entre 7 e 9Å), indicando que devem pertencer a outro grupo de ânions, pertencentes a outro “agregado de coordenação apolar” do IL.

Tabela LI: Principais dados das RDFs entre os grupamentos eletrodadores e eletrorreceptores dos ânions dos ILs compostos por ânions orgânicos.

EMI^+	$\text{H}_3\text{C}\text{-CO}_2^-$	$\text{F}_3\text{C}\text{-CO}_2^-$	$\text{H}_3\text{C}\text{-SO}_3^-$	$\text{F}_3\text{C}\text{-SO}_3^-$	$\text{H}_3\text{C}\text{-SO}_4^-$	$\text{F}_3\text{C}\text{-SO}_4^-$
Posição 1º pico	5,075	6,725	5,075	6,425	4,475	--/--
Fim 1º pico	6,025	--/--	6,275	7,025	5,375	--/--
Integral 1º pico	2,0504	--/--	2,1788	3,2170	1,2026	--/--
Posição 2º pico	7,525	7,625	8,125	7,975	8,425	8,275
Fim 2º pico	10,475	10,925	11,075	11,025	10,825	10,575
Integral 2º pico	18,2690	18,0680	19,2384	17,4714	17,4381	15,1373

No que diz respeito aos resultados sumarizados dessa RDF na Tabela LI, temos que, à semelhança das interações entre os grupamentos X_3C ($\text{X} = \text{H}$ ou F) identificadas na Figura 69a e Tabela L, encontram-se entre 2 e 3 grupamentos terminais vizinhos a cada grupamento funcional. Essa informação, em conjunto com as anteriores, indica que essa vizinhança não seria referente a uma coordenação direta entre os grupamentos terminais e os grupamentos funcionais, mas sim entre o grupamento funcional de um ânion que pertence a um “grupamento de estruturação apolar” e os grupamentos terminais pertencentes a esse “grupamento de estruturação apolar”. Esse fato é corroborado observando a posição dos picos entre as Figuras 69 e 70, ou entre as Tabelas L e LI.

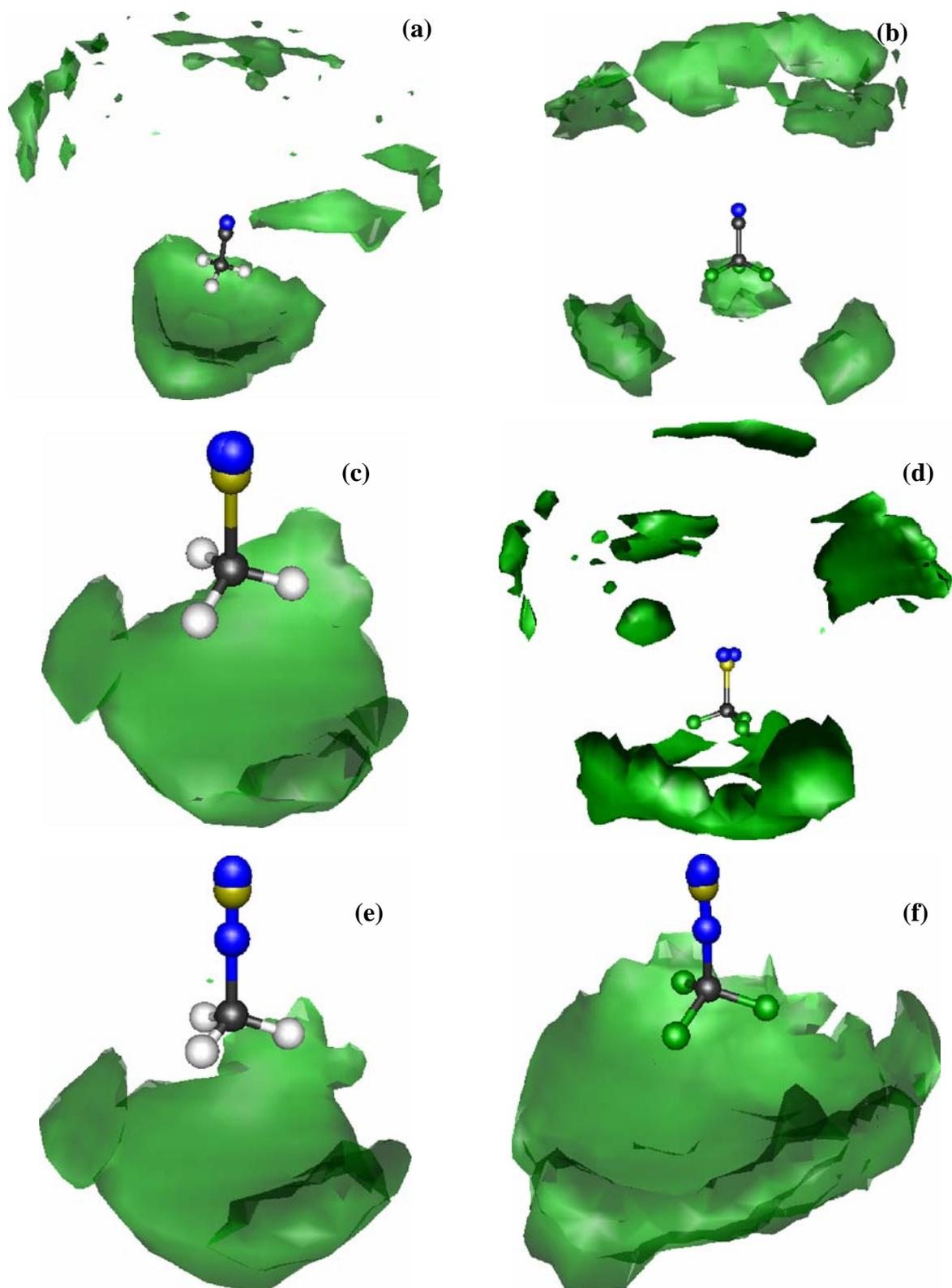


Figura 71: 3D-SDFs (em verde) medidas entre as origens dos sistemas de coordenadas dos ânions (do primeiro tipo, vide Capítulo 5.4.1.1) e os átomos de X dos grupamentos X_3C ($X = H, F$) dos ânions dos seis ILs compostos de ânions orgânicos, dos ILs (a) $EMI \cdot H_3C-CO_2$, (b) $EMI \cdot F_3C-CO_2$, (c) $EMI \cdot H_3C-SO_3$, (d) $EMI \cdot F_3C-SO_3$, (e) $EMI \cdot H_3C-SO_4$, (f) $EMI \cdot F_3C-SO_4$. Em todos os casos as regiões de densidade populacional apresentadas representam populações iguais ou maiores que 1,45.

Um aprofundamento do nosso estudo da estruturação ânion-ânion dos ILs passaria pela medição das 3D-SDFs em questão. Porém, na maioria dos casos essas análises não permitiram a obtenção de resultados significativos para este Capítulo, e não serão apresentadas aqui. O único caso que apresentou resultados significativos diz respeito à estruturação envolvendo os grupamentos apolares (X_3C , onde $X = H$ ou F) entre si. As respectivas 3D-SDFs são apresentadas na Figura 71.

As 3D-SDFs (Figura 71) mostram claramente que existe uma forte interação ânion-ânion entre as regiões apolares dos ânions. Isso implica na formação de regiões apolares no líquido, onde se concentram as regiões apolares dos ânions orgânicos estudados. Aparentemente, no caso dos ânions fluorados existe também alguma coordenação, de maior distância, entre a parte apolar e polar da molécula, por motivos ainda não elucidados por este estudo. Essa, porém, em momento algum se mostra tão clara como a interação $X\cdots X$ entre os átomos do grupamento X_3C ($X = H$ ou F) dos ânions, claramente visível na figura.

Essas 3D-SDFs não são, novamente, totalmente conclusivas, mas indicam claramente quais as SDFs que devem ser foco de estudo. Em função do observado na Figura 71, as SDF_{YX} foram medidas e são apresentadas na Figura 72, por se mostrarem as mais significativas para o estudo dessa estruturação em especial. Elas representam as SDF_{YX} a partir do sistema de coordenadas do primeiro tipo dos ânions para os átomos X (onde $X = H$ ou F) do grupamento X_3C do ânion vizinho.

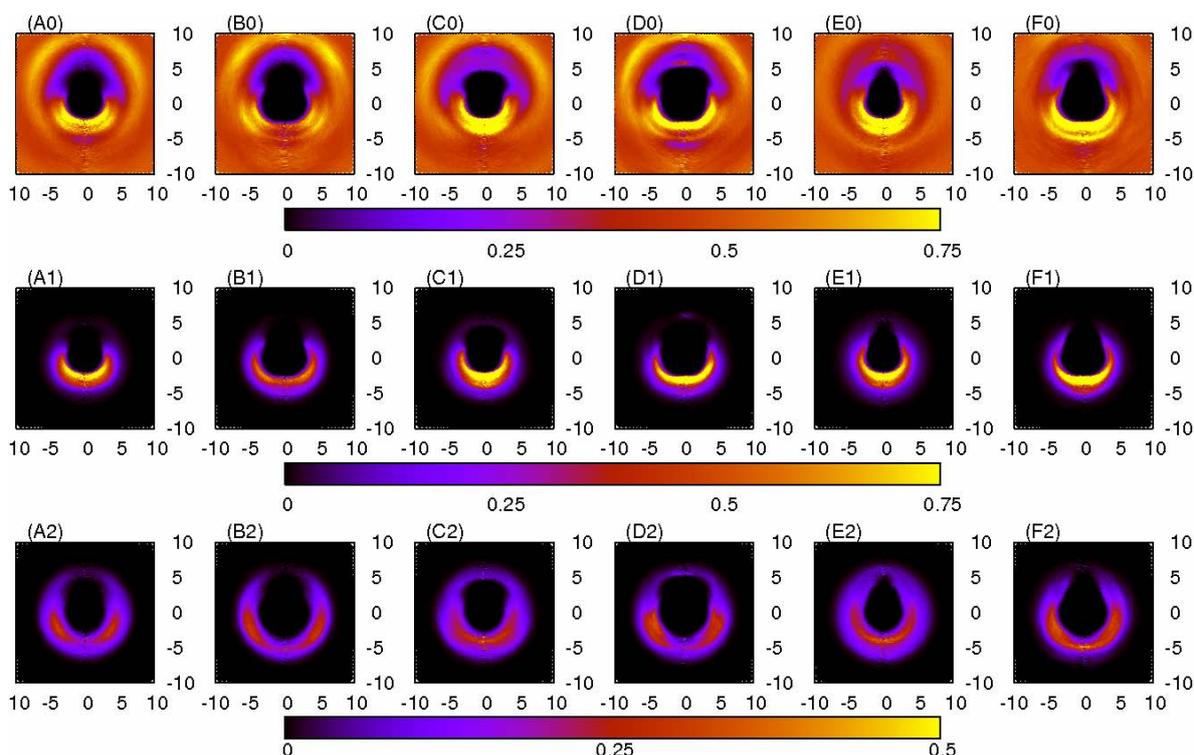


Figura 72: SDF_{YX} (abscissas e ordenadas em Å) medidas entre as origens dos sistemas de coordenadas (do primeiro tipo, vide Capítulo 5.4.1.1) dos ânions dos seis ILs compostos de ânions orgânicos e os átomos X (X = H, F) do grupamento X_3C dos ânions, em conjunto com as suas respectivas SDFs “rankeadas”: **(A0)** total $EMI \cdot H_3C-CO_2$, **(B0)** total $EMI \cdot F_3C-CO_2$, **(C0)** total $EMI \cdot H_3C-SO_3$, **(D0)** total $EMI \cdot F_3C-SO_3$, **(E0)** total $EMI \cdot H_3C-SO_4$, **(F0)** total $EMI \cdot F_3C-SO_4$, **(A1)** par mais próximo do $EMI \cdot H_3C-CO_2$, **(B1)** par mais próximo do $EMI \cdot F_3C-CO_2$, **(C1)** par mais próximo do $EMI \cdot H_3C-SO_3$, **(D1)** par mais próximo do $EMI \cdot F_3C-SO_3$, **(E1)** par mais próximo do $EMI \cdot H_3C-SO_4$, **(F1)** par mais próximo do $EMI \cdot F_3C-SO_4$, **(A2)** segundo par mais próximo do $EMI \cdot H_3C-CO_2$, **(B2)** segundo par mais próximo do $EMI \cdot F_3C-CO_2$, **(C2)** segundo par mais próximo do $EMI \cdot H_3C-SO_3$, **(D2)** segundo par mais próximo do $EMI \cdot F_3C-SO_3$, **(E2)** segundo par mais próximo do $EMI \cdot H_3C-SO_4$, **(F2)** segundo par mais próximo do $EMI \cdot F_3C-SO_4$.

A figura 72 permite observar que um primeiro ânion vizinho se localiza imediatamente abaixo do tetraedro “rebaixado” do grupamento X_3C em questão. Mais ainda, um segundo ânion vizinho, ainda que com probabilidade significativamente menor, tende a se localizar ao redor da mesma região, apoiando a idéia proposta anteriormente da formação de regiões apolares nas interações “ânion-ânion”. Desse modo, a estruturação ânion-ânion dos ILs pode ser resumida como:

1. Formação de aglomerados apolares locais favorecidos por interações de VDW, para onde os ânions orgânicos direcionam suas terminações X_3C (onde X = H ou F) em grupos de dois à quatro em média;

2. Os grupamentos eletrodoadores ou “funcionais” afastam-se dessas regiões, aparentemente de forma radial, para otimizar as interações energéticas entre si e favorecer as interações para com os cátions (vide Capítulo 5.4.3.3).

5.4.3.3. Estruturação Cátion-Ânion

Novamente, como esperado em função da natureza carregada dos ILs, a estruturação cátion-ânion é de significativa importância. Essa estruturação é inicialmente estudada numa formulação básica neste capítulo, e aprofundada em termos das ligações de hidrogênio no capítulo 5.4.3.4. Os estudos aqui apresentados foram efetuados em termos de RDFs, SDFs e 3D-SDFs.

As RDFs entre as origens dos sistemas locais de coordenadas dos cátions e os grupamentos eletrodoadores e eletrorreceptores dos ânions dos ILs estudados são apresentadas na Figura 73. Os dados dessas RDFs são resumidos na Tabela LII.

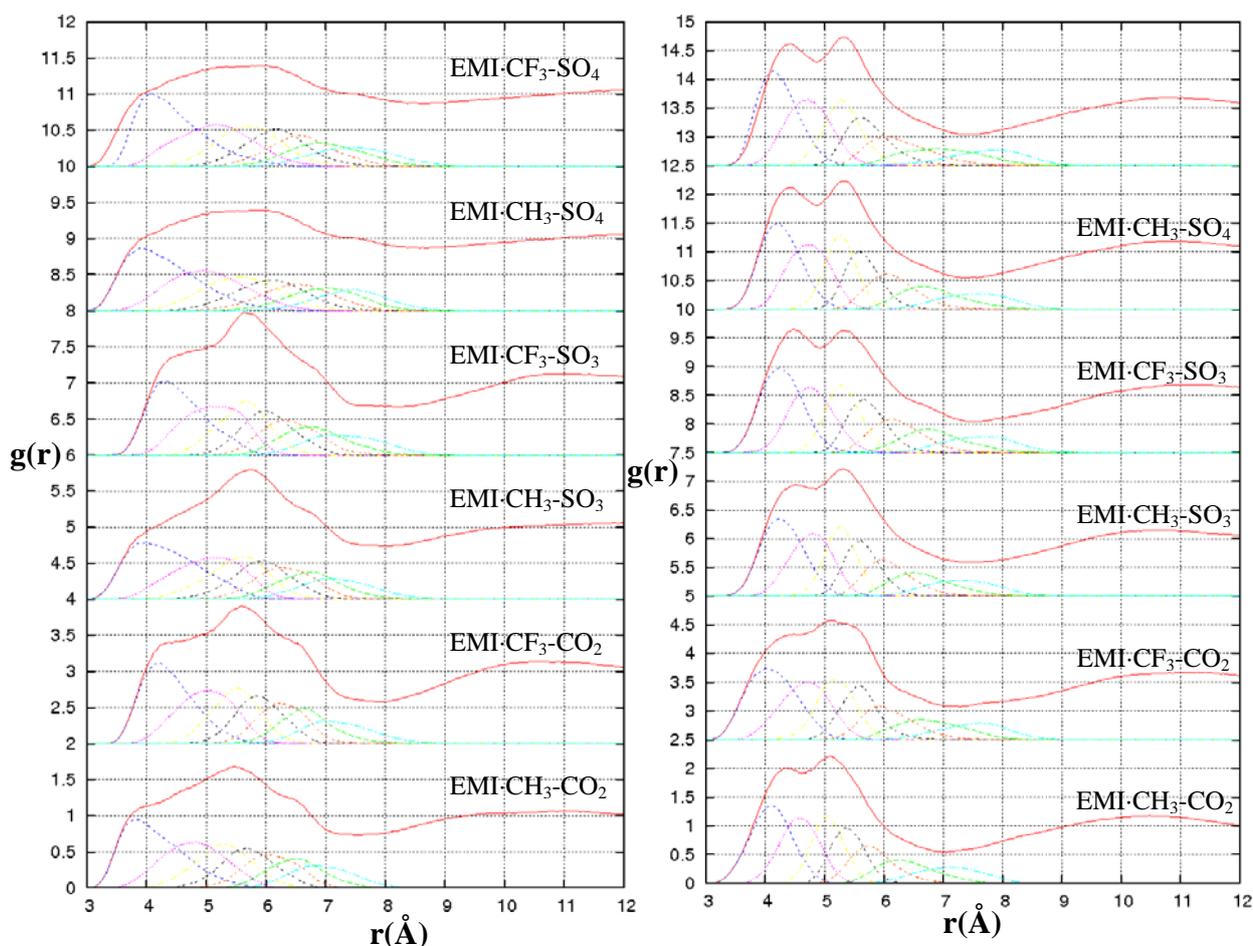


Figura 73: RDFs, apropriadamente deslocadas no eixo das ordenadas, medidas entre as origens dos sistemas locais de coordenadas dos cátions e os grupamentos eletrodadores e eletrorreceptores dos ânions dos seis ILs compostos de ânions orgânicos, mostrando as funções ao redor do (a) X_3C (H, F) e do (b) grupamento eletrodador principal (CO_2^- , SO_3^- e SO_4^-).

Tabela LII: Principais dados das RDFs entre as origens dos sistemas de coordenadas dos cátions e os grupamentos eletrodadores principais dos ânions dos ILs compostos por ânions orgânicos.

EMI ⁺	H ₃ C-CO ₂ ⁻	F ₃ C-CO ₂ ⁻	H ₃ C-SO ₃ ⁻	F ₃ C-SO ₃ ⁻	H ₃ C-SO ₄ ⁻	F ₃ C-SO ₄ ⁻
Posição 1º pico	4,375	4,425	4,525	4,475	4,425	4,425
Fim 1º pico	4,625	--/--	4,825	4,925	4,875	4,825
Integral 1º pico	1,5490	--/--	1,5315	1,7119	1,6895	1,6111
Posição 2º pico	5,175	5,125	5,325	5,325	5,325	5,325
Fim 2º pico	7,025	7,275	7,525	7,425	7,375	7,375
Integral 2º pico	6,3584	6,1318	6,7533	6,2204	6,2433	5,9118

Inicialmente, vale a pena mostrar que a coordenação mais efetiva se dá entre o cátion e o grupamento eletrodoador principal, de forma bastante condizente com as fortes interações eletrostáticas em questão. Interações com o grupamento terminal X_3C (onde $X = H$ ou F) são possíveis porém menos significativas para a estruturação do IL, como seria esperado em função da estruturação ânion-ânion dos mesmos conforme apresentada no Capítulo 5.4.3.2, segundo a formação de “agregados de coordenação apolar”.

É interessante observar que as interações cátion-ânion envolvendo o grupamento eletrodoador principal do ânion têm RDFs que apresentam um pico duplo claro sempre, com primeiro máximo em aproximadamente $4,4\text{\AA}$, e o segundo máximo entre 5 e $5,3\text{\AA}$. A formulação rankeada apresentada na figura permite identificar até 4 vizinhos próximos, o que *a priori* nos levaria claramente a um problema de interações estéricas fortes. Vale a pena ainda ressaltar que essas coordenações mostram-se coerentes com o observado nas integrais dos picos, mostradas na Tabela LII.

Uma análise mais aprofundada dessa faceta da estruturação desses ILs passa pelo estudo das respectivas SDFs e 3D-SDFs. Iniciando pelas últimas, apresentadas nas Figuras 74 a 76 ao redor dos cátions e dos ânions, faremos agora uma análise de como os cátions e ânions se estruturam nos ILs.

Pode-se observar que, como seria de se esperar, os ânions se coordenam ao redor dos cátions (Figuras 74 e 75) por meio dos átomos de hidrogênio eletorreceptores dos anéis imidazólio dos mesmos. Essa preferência de arranjo se dá tanto para a coordenação com o grupamento eletrodoador principal (ou funcional) quanto para com o terminal (X_3C , onde $X = H$ ou F) dos ânions. Já no caso da coordenação dos cátions ao redor dos ânions, informações mais interessantes podem ser obtidas. É possível observar, por exemplo, que os cátions se coordenam de forma a se expor ao máximo de átomos eletrodoadores dos ânions possível, mantendo entre si uma distância também clara, provavelmente por uma combinação de fatores estéricos e, principalmente, eletrostáticos. Dessa forma, imediatamente a frente dos átomos eletrodoadores dos ânions observam-se regiões com “vazios” de densidade populacional, bastante característicos destes e dos ânions tetraédricos já discutidos no Capítulo 5.4.2.3. Também é interessante observar que, pelo menos para o $EMI\cdot CF_3\text{-}CO_2$ e $EMI\cdot CF_3\text{-}SO_3$, observa-se uma pequena coordenação cátion-ânion se dando nas proximidades do grupamento X_3C destes últimos.

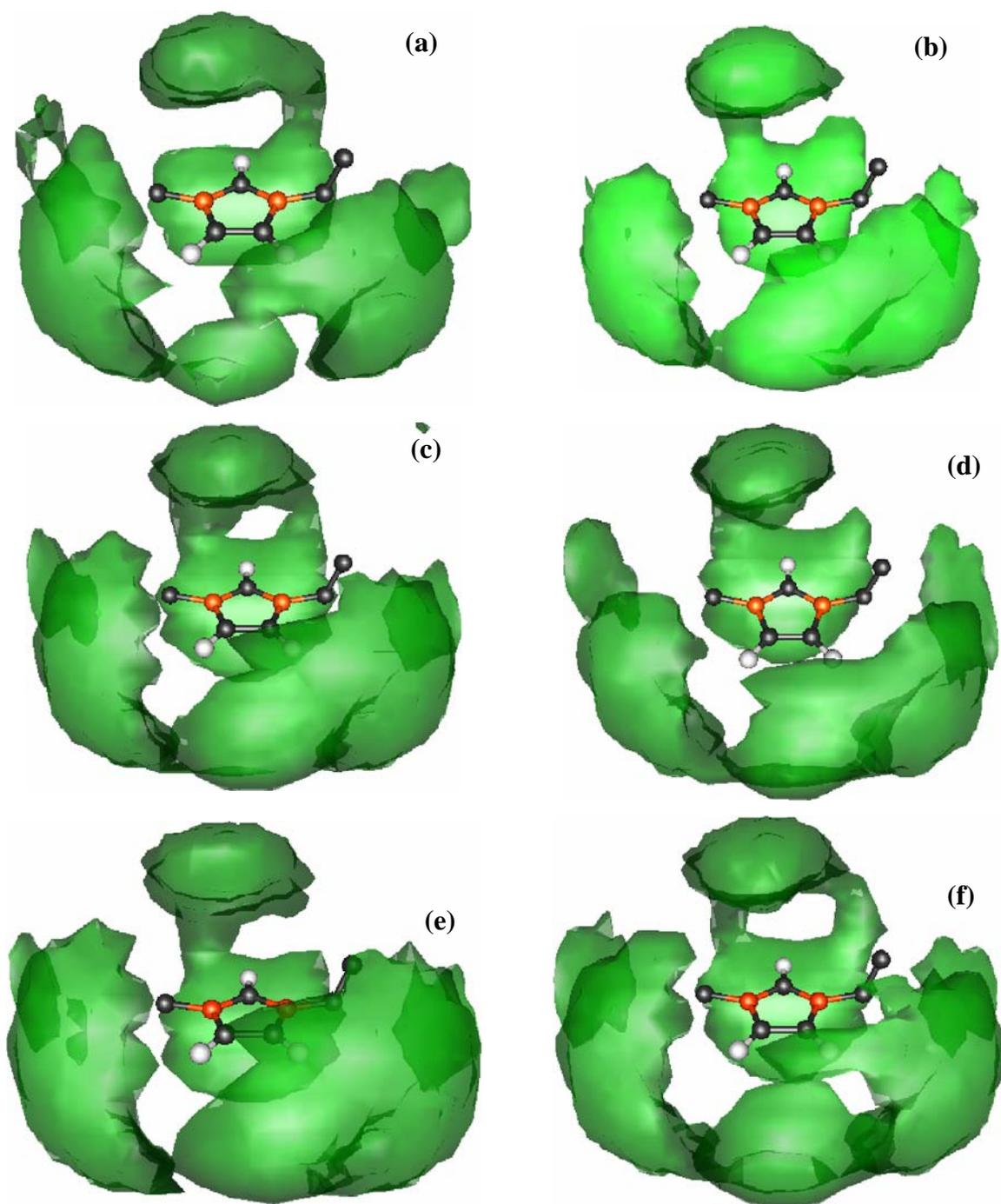


Figura 74: 3D-SDFs (em verde) medidas entre as origens dos sistemas de coordenadas dos cátions e os grupamentos X_3C ($X = H$ ou F) dos ânions dos seis ILs compostos de ânions orgânicos, dos ILs (a) EMI- H_3C-CO_2 , (b) EMI- F_3C-CO_2 , (c) EMI- H_3C-SO_3 , (d) EMI- F_3C-SO_3 , (e) EMI- H_3C-SO_4 , (f) EMI- F_3C-SO_4 . Em todos os casos as regiões de densidade populacional apresentadas representam populações iguais ou maiores que 2,5.

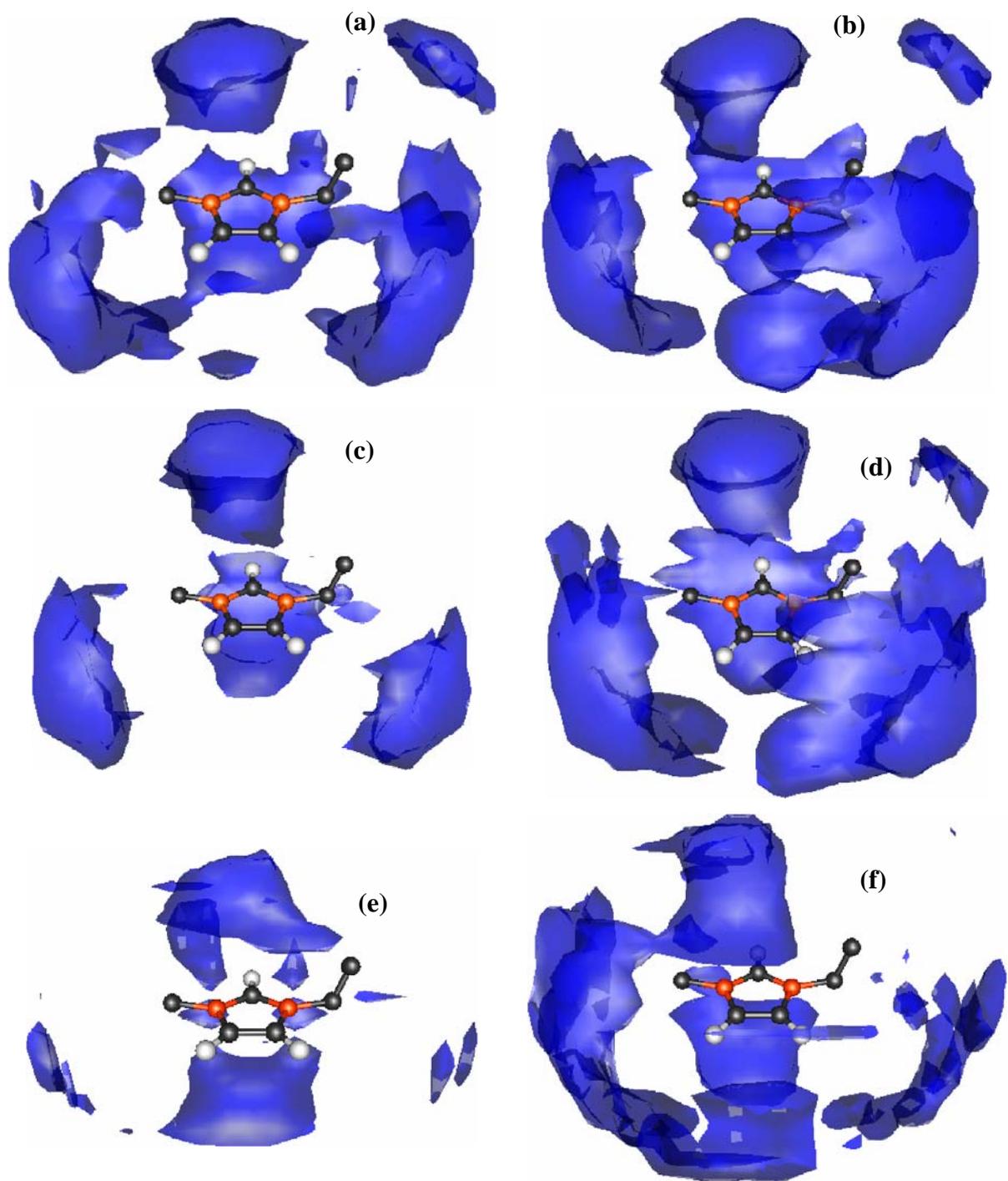


Figura 75: 3D-SDFs (em azul) medidas entre as origens dos sistemas de coordenadas dos cátions e as terminações características (YO_n^- , $Y = C$ ou X , $n = 0, 1$ ou 2) dos ânions dos seis ILs compostos de ânions orgânicos, dos ILs (a) EMI-H₃C-CO₂, (b) EMI-F₃C-CO₂, (c) EMI-H₃C-SO₃, (d) EMI-F₃C-SO₃, (e) EMI-H₃C-SO₄, (f) EMI-F₃C-SO₄. Em todos os casos as regiões de densidade populacional apresentadas representam populações iguais ou maiores que 2,5.

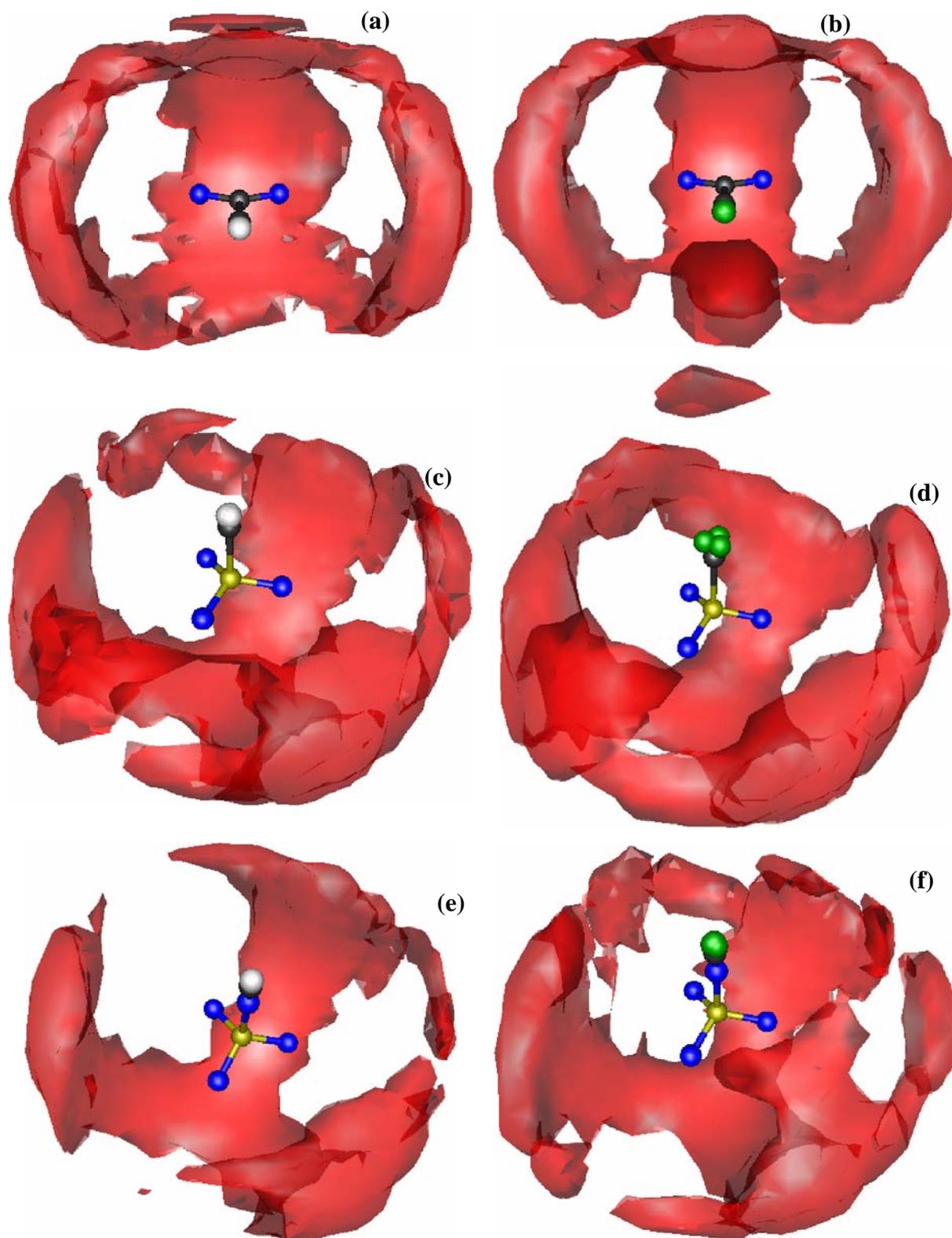


Figura 76: 3D-SDFs (em vermelho) medidas entre as origens dos sistemas de coordenadas dos ânions (do segundo tipo, vide Capítulo 5.4.1.1) e dos cátions dos seis ILs compostos de ânions orgânicos, dos ILs (a) $\text{EMI-H}_3\text{C-CO}_2$, (b) $\text{EMI-F}_3\text{C-CO}_2$, (c) $\text{EMI-H}_3\text{C-SO}_3$, (d) $\text{EMI-F}_3\text{C-SO}_3$, (e) $\text{EMI-H}_3\text{C-SO}_4$, (f) $\text{EMI-F}_3\text{C-SO}_4$. Em todos os casos as regiões de densidade populacional apresentadas representam populações iguais ou maiores que 2,5.

Levando-se em consideração as observações das 3D-SDFs apresentadas nas Figuras 74 a 76, é possível fazer uma escolha eficiente das SDFs de maior importância para o objetivo de estudo deste Capítulo. Dessa forma, pode-se concluir que as SDF_{YX} , SDF_{YZ} e SDF_{ZY} medidas ao redor dos cátions, e as SDF_{YX} medidas ao redor do ânion se mostram as de maior interesse para este estudo. As Figuras 77 a 83 mostram essas SDFs.

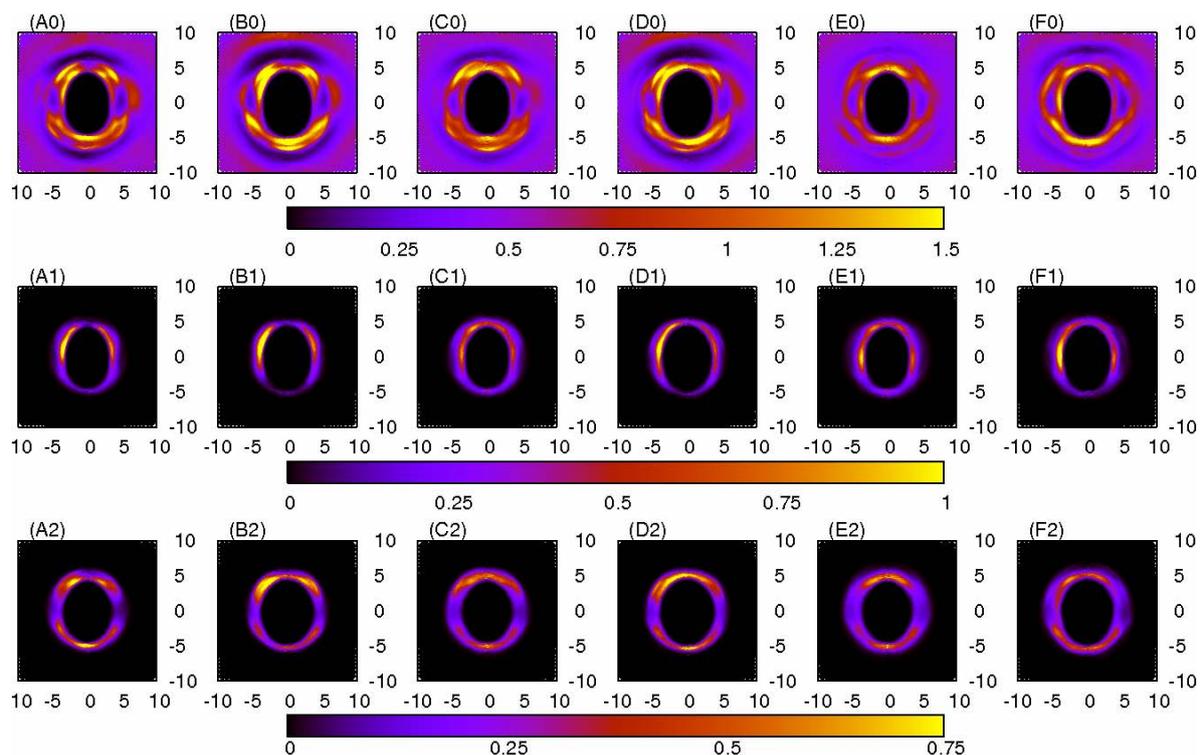


Figura 77: SDF_{YX} (abscissas e ordenadas em Å) medidas a partir das origens dos sistemas de coordenadas dos cátions em direção aos grupamentos X_3C ($X = H, F$) dos ânions dos seis ILs compostos de ânions orgânicos, em conjunto com as suas respectivas SDFs “ranqueadas”: **(A0)** total EMI·H₃C-CO₂, **(B0)** total EMI·F₃C-CO₂, **(C0)** total EMI·H₃C-SO₃, **(D0)** total EMI·F₃C-SO₃, **(E0)** total EMI·H₃C-SO₄, **(F0)** total EMI·F₃C-SO₄, **(A1)** par mais próximo do EMI·H₃C-CO₂, **(B1)** par mais próximo do EMI·F₃C-CO₂, **(C1)** par mais próximo do EMI·H₃C-SO₃, **(D1)** par mais próximo do EMI·F₃C-SO₃, **(E1)** par mais próximo do EMI·H₃C-SO₄, **(F1)** par mais próximo do EMI·F₃C-SO₄, **(A2)** segundo par mais próximo do EMI·H₃C-CO₂, **(B2)** segundo par mais próximo do EMI·F₃C-CO₂, **(C2)** segundo par mais próximo do EMI·H₃C-SO₃, **(D2)** segundo par mais próximo do EMI·F₃C-SO₃, **(E2)** segundo par mais próximo do EMI·H₃C-SO₄, **(F2)** segundo par mais próximo do EMI·F₃C-SO₄.

Os resultados das SDF_{YX} apresentados na Figura 77 permitem observar que os sítios de interação entre os cátions e os grupamentos terminais X_3C ($X = H$ ou F) dos ânions concentram-se ao redor dos átomos de hidrogênio do anel imidazólio dos mesmos. Isso é

coerente com o observado nas 3D-SDFs apresentadas na Figura 74. É possível notar uma espécie de segmentação, principalmente nas áreas positivas de y , indicando aparentemente duas regiões de coordenação independentes em cada um dos quadrantes ao redor do hidrogênio H2. Aqui, o rankeamento apenas serve de confirmação a essa estruturação, ao apresentar que com alta probabilidade um segundo vizinho mais próximo da origem do cátion ainda se encontrará ao redor do átomo de hidrogênio H2.

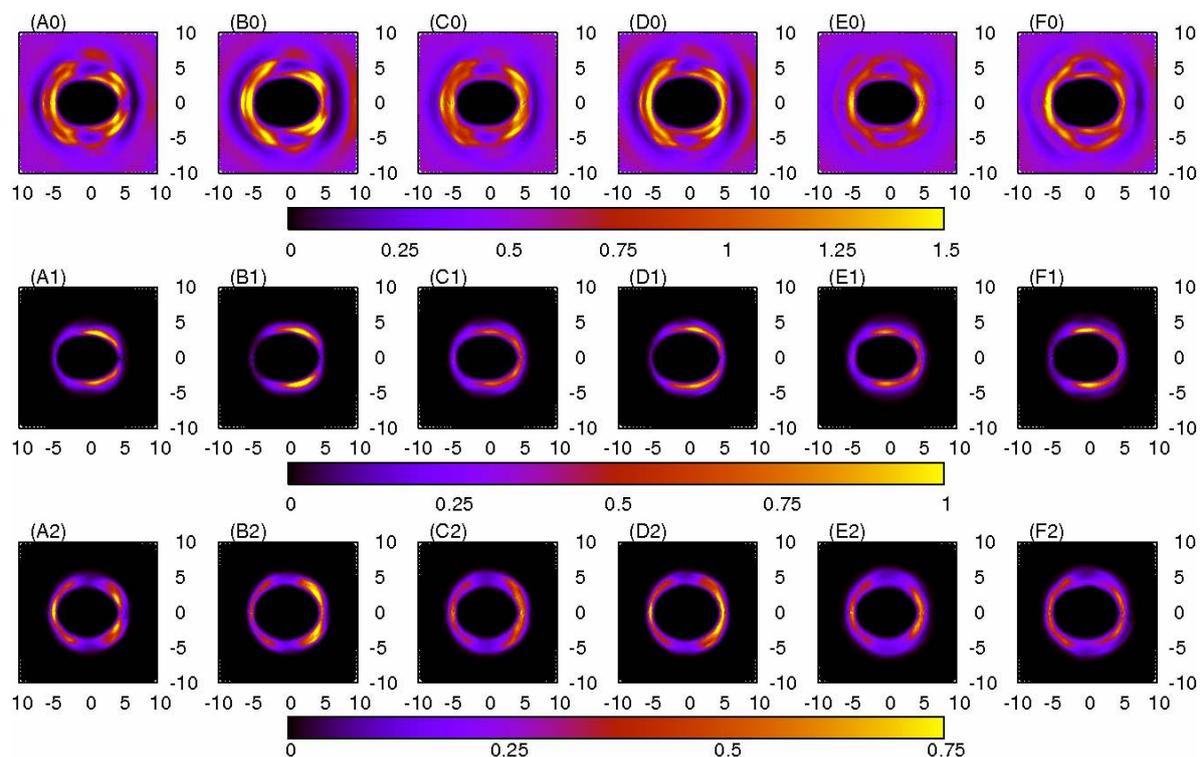


Figura 78: SDF_{YZ} (abscissas e ordenadas em Å) medidas a partir das origens dos sistemas de coordenadas dos cátions em direção aos grupamentos X_3C ($X = H, F$) dos ânions dos seis ILs compostos de ânions orgânicos, em conjunto com as suas respectivas SDFs “rankeadas”: **(A0)** total EMI- H_3C-CO_2 , **(B0)** total EMI- F_3C-CO_2 , **(C0)** total EMI- H_3C-SO_3 , **(D0)** total EMI- F_3C-SO_3 , **(E0)** total EMI- H_3C-SO_4 , **(F0)** total EMI- F_3C-SO_4 , **(A1)** par mais próximo do EMI- H_3C-CO_2 , **(B1)** par mais próximo do EMI- F_3C-CO_2 , **(C1)** par mais próximo do EMI- H_3C-SO_3 , **(D1)** par mais próximo do EMI- F_3C-SO_3 , **(E1)** par mais próximo do EMI- H_3C-SO_4 , **(F1)** par mais próximo do EMI- F_3C-SO_4 , **(A2)** segundo par mais próximo do EMI- H_3C-CO_2 , **(B2)** segundo par mais próximo do EMI- F_3C-CO_2 , **(C2)** segundo par mais próximo do EMI- H_3C-SO_3 , **(D2)** segundo par mais próximo do EMI- F_3C-SO_3 , **(E2)** segundo par mais próximo do EMI- H_3C-SO_4 , **(F2)** segundo par mais próximo do EMI- F_3C-SO_4 .

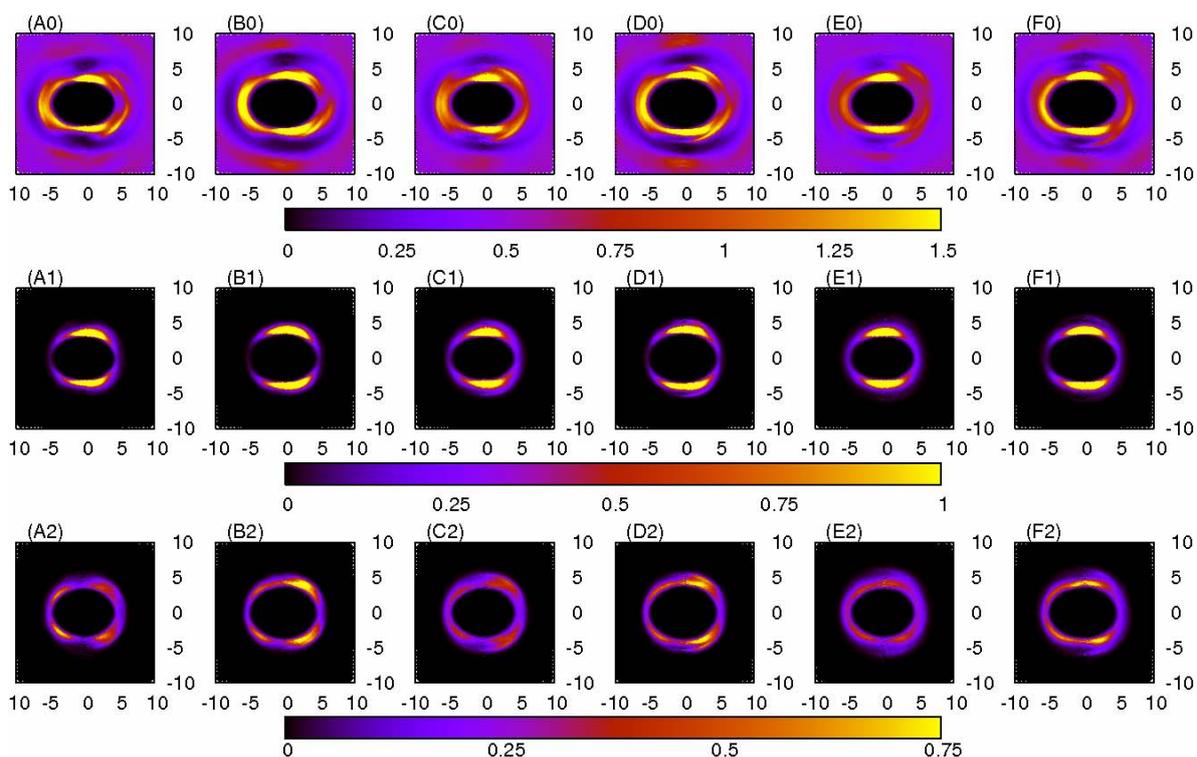


Figura 79: SDF_{ZY} (abscissas e ordenadas em Å) medidas a partir das origens dos sistemas de coordenadas dos cátions em direção aos grupamentos X_3C ($X = H, F$) dos ânions dos seis ILs compostos de ânions orgânicos, em conjunto com as suas respectivas SDFs “rankeadas”: **(A0)** total EMI·H₃C-CO₂, **(B0)** total EMI·F₃C-CO₂, **(C0)** total EMI·H₃C-SO₃, **(D0)** total EMI·F₃C-SO₃, **(E0)** total EMI·H₃C-SO₄, **(F0)** total EMI·F₃C-SO₄, **(A1)** par mais próximo do EMI·H₃C-CO₂, **(B1)** par mais próximo do EMI·F₃C-CO₂, **(C1)** par mais próximo do EMI·H₃C-SO₃, **(D1)** par mais próximo do EMI·F₃C-SO₃, **(E1)** par mais próximo do EMI·H₃C-SO₄, **(F1)** par mais próximo do EMI·F₃C-SO₄, **(A2)** segundo par mais próximo do EMI·H₃C-CO₂, **(B2)** segundo par mais próximo do EMI·F₃C-CO₂, **(C2)** segundo par mais próximo do EMI·H₃C-SO₃, **(D2)** segundo par mais próximo do EMI·F₃C-SO₃, **(E2)** segundo par mais próximo do EMI·H₃C-SO₄, **(F2)** segundo par mais próximo do EMI·F₃C-SO₄.

As figuras 78 e 79 representam as SDF_{YZ} e SDF_{ZY} , respectivamente. Basicamente, elas se diferenciam pelo fato de que, conforme explicado e justificado no Capítulo 5.4.1.3, as primeiras apresentarem boa sensibilidade e menores fontes de desvio nas regiões mais próximas ao eixo y , ao passo que as últimas têm resultados aceitáveis e claros na região próxima ao eixo z .

É interessante observar inicialmente que ao redor do eixo y (SDF_{YZ} , Figura 78) todas apresentam intensas populações, tanto na região positiva quanto negativa do eixo (fato já discutido em termos das SDF_{YX}). Apesar dessa semelhança, é notável que, como usual já para os ILs (tomando o exemplo dos compostos por ânions tetraédricos, vide Capítulo 5.4.2.3), os ânions evitam se coordenar diretamente sobre o eixo y , mantendo-se ao redor do mesmo. Da

mesma maneira que na Figura 77, observa-se a segmentação da população nos quadrantes referentes às regiões próximas de H2. Nota-se também que existe uma grande probabilidade de o segundo ânion vizinho mais próximo da origem do sistema de coordenadas locais do cátion também se encontrar na mesma região conforme as SDFs rankeadas apresentadas, o que novamente vai de encontro às observações das RDFs apresentadas na Figura 73.

Já ao redor do eixo z (SDF_{ZY} , Figura 79), observa-se uma tendência de o primeiro ânion se localizar acima e abaixo do plano do anel ao longo do eixo y na sua região positiva. Essa tendência é consideravelmente importante, pois conforme já mostrado no caso dos ILs compostos de ânions tetraédricos, implica na quebra do “empilhamento” dos cátions. Essa quebra faria todo o sentido, uma vez que no Capítulo 5.4.3.1 já se observou que o “empilhamento” dos cátions nestes ILs dificilmente passa do primeiro vizinho. Novamente, tal fato seria justificado pelo fato de a outra face do cátion ser geralmente ocupada por um ânion.

Um fator importante, e que diferencia estes ILs dos compostos por ânions tetraédricos, é que o primeiro ânion vizinho ao cátion apresenta essa conformação, ao invés do segundo. Tal fato aparenta implicar num considerável favorecimento dessa região ante a diretamente frontal, e em conjunto com os dados que serão apresentados para as ligações de hidrogênio nesses ILs (Capítulo 5.4.3.4) poderão finalmente levar à conclusão “total” da estruturação destes ILs, conforme proposta apresentada no Capítulo 5.4.3.5.

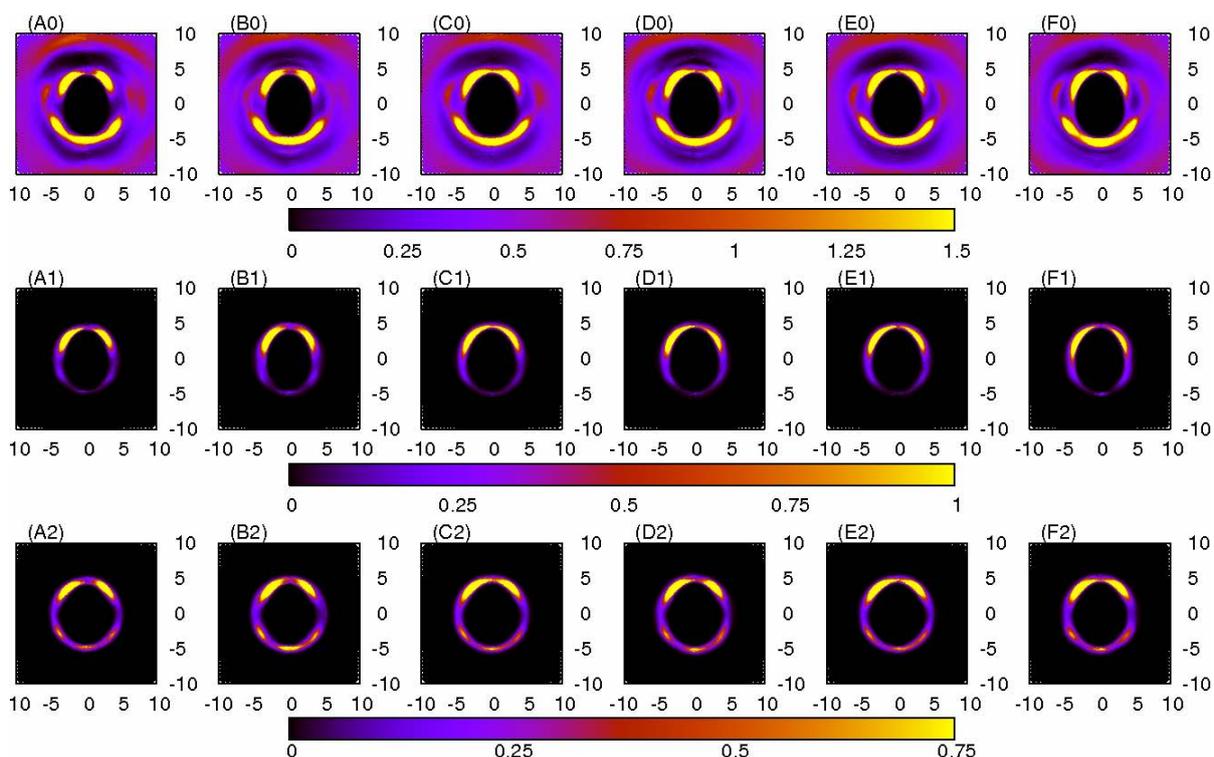


Figura 80: SDF_{YX} (abscissas e ordenadas em Å) medidas a partir das origens dos sistemas de coordenadas dos cátions em direção às terminações características (CO_2^- e SO_3^-) dos ânions dos seis ILs compostos de ânions orgânicos, em conjunto com as suas respectivas SDFs “rankeadas”: **(A0)** total EMI·H₃C-CO₂, **(B0)** total EMI·F₃C-CO₂, **(C0)** total EMI·H₃C-SO₃, **(D0)** total EMI·F₃C-SO₃, **(E0)** total EMI·H₃C-SO₄, **(F0)** total EMI·F₃C-SO₄, **(A1)** par mais próximo do EMI·H₃C-CO₂, **(B1)** par mais próximo do EMI·F₃C-CO₂, **(C1)** par mais próximo do EMI·H₃C-SO₃, **(D1)** par mais próximo do EMI·F₃C-SO₃, **(E1)** par mais próximo do EMI·H₃C-SO₄, **(F1)** par mais próximo do EMI·F₃C-SO₄, **(A2)** segundo par mais próximo do EMI·H₃C-CO₂, **(B2)** segundo par mais próximo do EMI·F₃C-CO₂, **(C2)** segundo par mais próximo do EMI·H₃C-SO₃, **(D2)** segundo par mais próximo do EMI·F₃C-SO₃, **(E2)** segundo par mais próximo do EMI·H₃C-SO₄, **(F2)** segundo par mais próximo do EMI·F₃C-SO₄.

Os resultados das SDF_{YX} apresentados na Figura 80 permitem observar que os sítios de interação cátion-ânion para com os grupamentos eletrodadores dos ânions concentram-se ao redor dos átomos de hidrogênio do anel imidazólio dos cátions, como seria esperado dada a sua postulada formação de ligações de hidrogênio (maiores detalhes no Capítulo 5.4.3.4) e de forma similar ao observador para com os grupamentos terminais (Figura 77). A imagem, porém, indica que essa coordenação é bem mais localizada e intensa. Novamente, o segundo grupamento eletrodador vizinho mais próximo também tem alta probabilidade de se encontrar ao redor do átomo de hidrogênio H2, conforme pode ser notado pelas SDFs rankeadas e de forma semelhante ao visto para os grupamentos terminais (Figura 77).

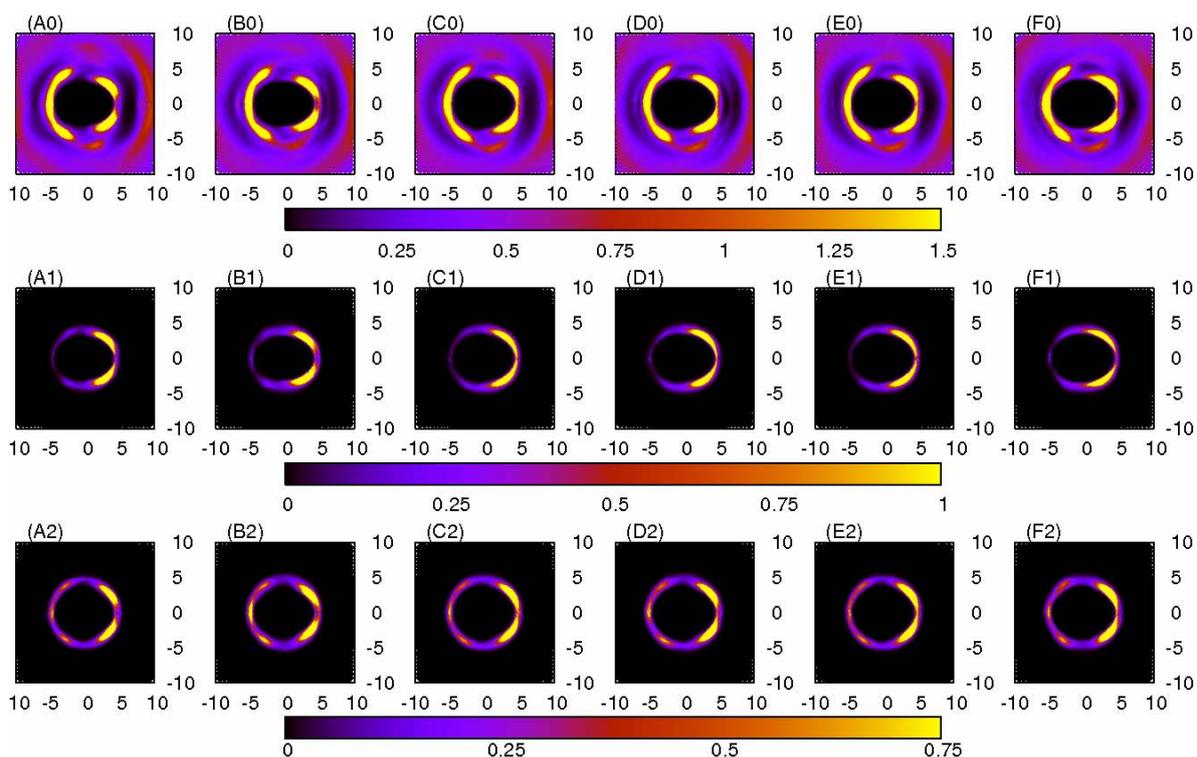


Figura 81: SDF_{YZ} (abscissas e ordenadas em Å) medidas a partir das origens dos sistemas de coordenadas dos cátions em direção às terminações características (CO_2^- e SO_3^-) dos ânions dos seis ILs compostos de ânions orgânicos, em conjunto com as suas respectivas SDFs “rankeadas”: **(A0)** total EMI·H₃C-CO₂, **(B0)** total EMI·F₃C-CO₂, **(C0)** total EMI·H₃C-SO₃, **(D0)** total EMI·F₃C-SO₃, **(E0)** total EMI·H₃C-SO₄, **(F0)** total EMI·F₃C-SO₄, **(A1)** par mais próximo do EMI·H₃C-CO₂, **(B1)** par mais próximo do EMI·F₃C-CO₂, **(C1)** par mais próximo do EMI·H₃C-SO₃, **(D1)** par mais próximo do EMI·F₃C-SO₃, **(E1)** par mais próximo do EMI·H₃C-SO₄, **(F1)** par mais próximo do EMI·F₃C-SO₄, **(A2)** segundo par mais próximo do EMI·H₃C-CO₂, **(B2)** segundo par mais próximo do EMI·F₃C-CO₂, **(C2)** segundo par mais próximo do EMI·H₃C-SO₃, **(D2)** segundo par mais próximo do EMI·F₃C-SO₃, **(E2)** segundo par mais próximo do EMI·H₃C-SO₄, **(F2)** segundo par mais próximo do EMI·F₃C-SO₄.

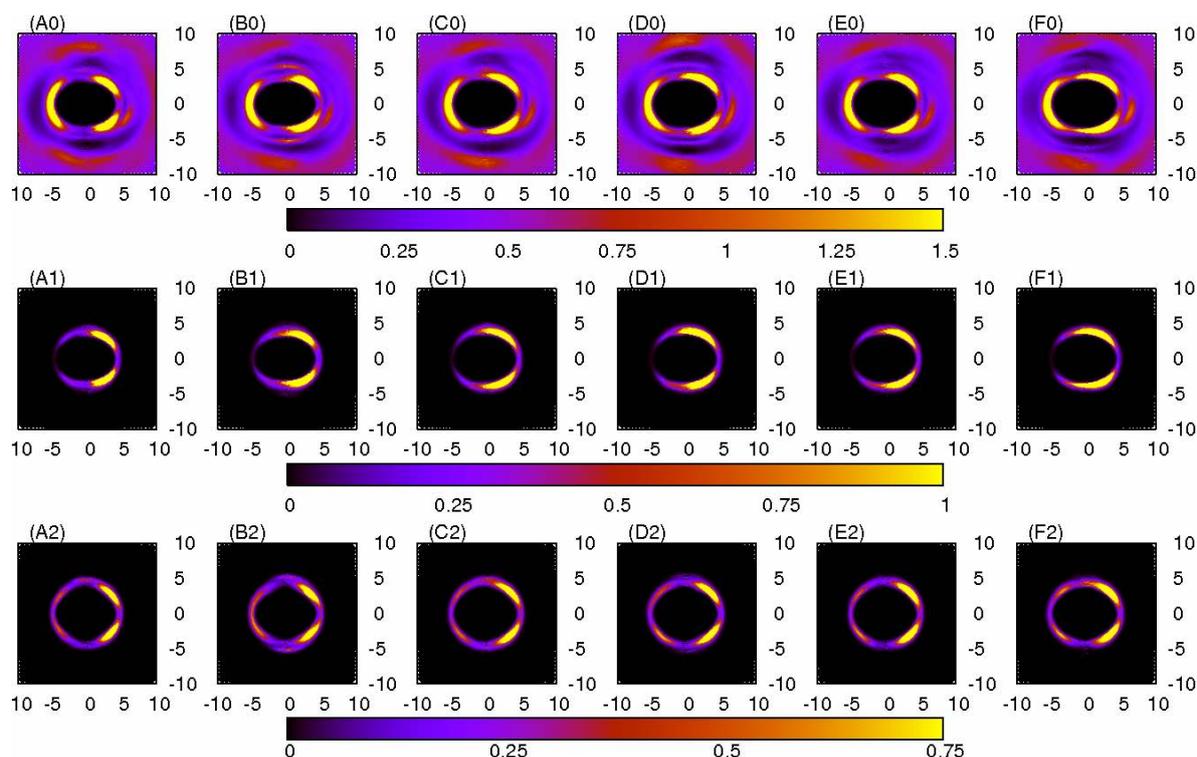


Figura 82: SDF_{ZY} (abscissas e ordenadas em Å) medidas a partir das origens dos sistemas de coordenadas dos cátions em direção às terminações características (CO_2^- e SO_3^-) dos ânions dos seis ILs compostos de ânions orgânicos, em conjunto com as suas respectivas SDFs “rankeadas”: **(A0)** total EMI·H₃C-CO₂, **(B0)** total EMI·F₃C-CO₂, **(C0)** total EMI·H₃C-SO₃, **(D0)** total EMI·F₃C-SO₃, **(E0)** total EMI·H₃C-SO₄, **(F0)** total EMI·F₃C-SO₄, **(A1)** par mais próximo do EMI·H₃C-CO₂, **(B1)** par mais próximo do EMI·F₃C-CO₂, **(C1)** par mais próximo do EMI·H₃C-SO₃, **(D1)** par mais próximo do EMI·F₃C-SO₃, **(E1)** par mais próximo do EMI·H₃C-SO₄, **(F1)** par mais próximo do EMI·F₃C-SO₄, **(A2)** segundo par mais próximo do EMI·H₃C-CO₂, **(B2)** segundo par mais próximo do EMI·F₃C-CO₂, **(C2)** segundo par mais próximo do EMI·H₃C-SO₃, **(D2)** segundo par mais próximo do EMI·F₃C-SO₃, **(E2)** segundo par mais próximo do EMI·H₃C-SO₄, **(F2)** segundo par mais próximo do EMI·F₃C-SO₄.

As figuras 81 e 82 representam as SDF_{YZ} e SDF_{ZY} , respectivamente. Basicamente, elas se diferenciam pelo fato de que, conforme explicado e justificado no Capítulo 5.4.1.3, as primeiras apresentarem boa sensibilidade e menores fontes de desvio nas regiões mais próximas ao eixo y , ao passo que as últimas têm resultados aceitáveis e claros na região próxima ao eixo z .

É interessantíssimo observar inicialmente que, ao redor do eixo y (SDF_{YZ} , Figura 81), todas apresentam intensas populações tanto na região positiva quanto negativa desse eixo (fato já discutido em termos das SDF_{YX}). Da mesma maneira que os grupamentos terminais, estas apresentam essas populações evitando a localização diretamente frontal ao átomo H2 e se localizam acima e abaixo do eixo, porém numa posição bem mais distanciada das posições

superiores e inferiores do mesmo que o grupamento terminal dos ânions. Enfim, novamente as RDFs rankeadas indicam claramente que existe um primeiro e, com alta probabilidade, um segundo grupamento eletrodoador (funcional) do ânion coordenando-se ao redor do hidrogênio H2 dos cátions. É importante observar também que para as medições centradas no eixo z (SDF_{ZY} , Figura 82) o mesmo tipo de comportamento é observado, indicando a alta densidade de população nessas regiões, suficiente para suplantar a sua minimização na medida que seria ocasionada pela normalização da parte angular.

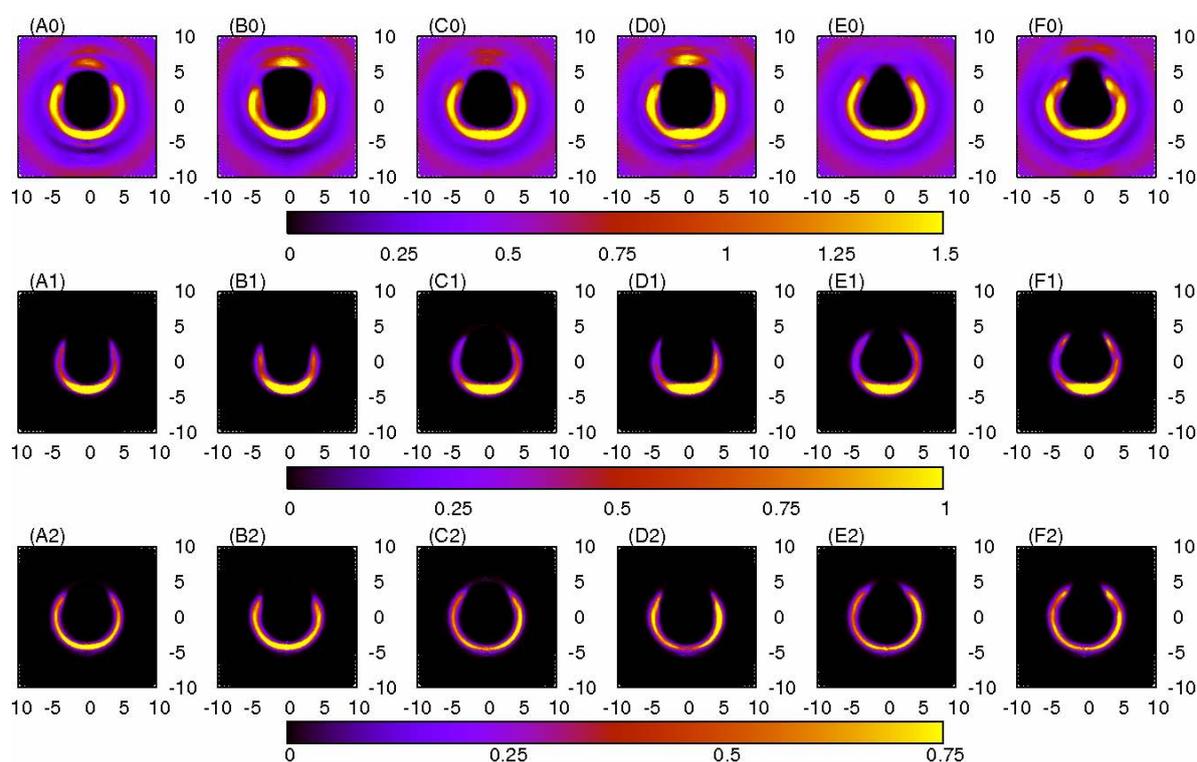


Figura 83: SDF_{YX} (abscissas e ordenadas em Å) medidas a partir das origens dos sistemas de coordenadas dos ânions (do segundo tipo, vide Capítulo 5.4.1.1) em direção as origens dos cátions dos seis ILs compostos de ânions orgânicos, em conjunto com as suas respectivas SDFs “rankeadas”: **(A0)** total EMI·H₃C-CO₂, **(B0)** total EMI·F₃C-CO₂, **(C0)** total EMI·H₃C-SO₃, **(D0)** total EMI·F₃C-SO₃, **(E0)** total EMI·H₃C-SO₄, **(F0)** total EMI·F₃C-SO₄, **(A1)** par mais próximo do EMI·H₃C-CO₂, **(B1)** par mais próximo do EMI·F₃C-CO₂, **(C1)** par mais próximo do EMI·H₃C-SO₃, **(D1)** par mais próximo do EMI·F₃C-SO₃, **(E1)** par mais próximo do EMI·H₃C-SO₄, **(F1)** par mais próximo do EMI·F₃C-SO₄, **(A2)** segundo par mais próximo do EMI·H₃C-CO₂, **(B2)** segundo par mais próximo do EMI·F₃C-CO₂, **(C2)** segundo par mais próximo do EMI·H₃C-SO₃, **(D2)** segundo par mais próximo do EMI·F₃C-SO₃, **(E2)** segundo par mais próximo do EMI·H₃C-SO₄, **(F2)** segundo par mais próximo do EMI·F₃C-SO₄.

Por fim, a Figura 83 apresenta algumas SDFs ânion-cátion perfeitamente coerentes com as 3D-SDFs apresentada na Figura 76. Novamente se observa uma considerável preferência

pelo que seria a área “basal” do ânion, diretamente abaixo e em contato direto com todos os principais átomos eletrodadores dos mesmos. As coordenações seguintes se dão ao redor da estrutura eletrodadora, tentando maximizar o contato sempre que possível. Ainda é interessante notar que foram medidas populações coordenadas ao redor do grupamento terminal X_3C (onde $X = H$ ou F) dos ILs $EMI \cdot CH_3CO_2$, $EMI \cdot CF_3CO_2$ e $EMI \cdot CF_3SO_3$. Nos dois últimos casos tal fenômeno poderia ser esperado, em função da concentração de cargas negativas característica dos átomos de flúor na modelagem deste trabalho. Porém, pelo mesmo motivo não é justificável tal fenômeno no primeiro IL. Maiores estudos serão necessários para melhor elucidar tal fenômeno.

Assim, é possível descrever de forma resumida a estruturação cátion-ânion dos ILs compostos por ânions orgânicos como:

1. Os grupamentos eletrodadores (funcionais) dos ânions posicionam-se de forma a coordenar em média o máximo dos seus átomos de oxigênio eletrodadores com os átomos de hidrogênio eletorreceptores dos anéis imidazólio;
2. Os grupamentos terminais (X_3C , onde $X = H$ ou F) de pelo menos um ânion tendem a se colocar sobre o anel de um cátion, levando assim ao rompimento do “empilhamento” para além de pares de cátions, conforme observado no Capítulo 5.4.3.1;
3. Em média, coordenam-se entre um e dois ânions ao átomo de hidrogênio H2, e dois aos átomos de hidrogênio H4 e H5 de cada cátion;

5.4.3.4. As Ligações de Hidrogênio

Aprofundando mais as interações cátion-ânion apresentadas no capítulo 5.4.3.3, neste capítulo trataremos das interações usualmente classificadas como “ligações de hidrogênio” dos ILs. Novamente lembrando que não entraremos neste trabalho no mérito da questão da classificação dessas interações como “ligações de hidrogênio”.

As interações em foco neste capítulo envolvem os três átomos de hidrogênio do anel imidazólio (H2, H4 e H5) do cátion EMI^+ e, no caso dos ânions do grupo 2 (orgânicos), os átomos eletrodadores (flúor e oxigênio) e eletorreceptores (hidrogênio) presentes nos mesmos. Este capítulo invocará diversos resultados já apresentados nos capítulos anteriores, em especial o 5.4.3.3, e focará principalmente os resultados das análises de RDF e SDF dos ILs interessantes a este estudo.

As RDFs de interesse para este capítulo são as $H2\cdots X$, $H4\cdots X$ e $H5\cdots X$ (onde $X = H, F$ ou $O_{e\text{-doador}}$), e são apresentadas nas Figuras 84, 85 e 86 respectivamente. Seus resultados são resumidos nas Tabelas LIII, LIV e LV para maior clareza. Essas são objeto de estudo inicial deste Capítulo.

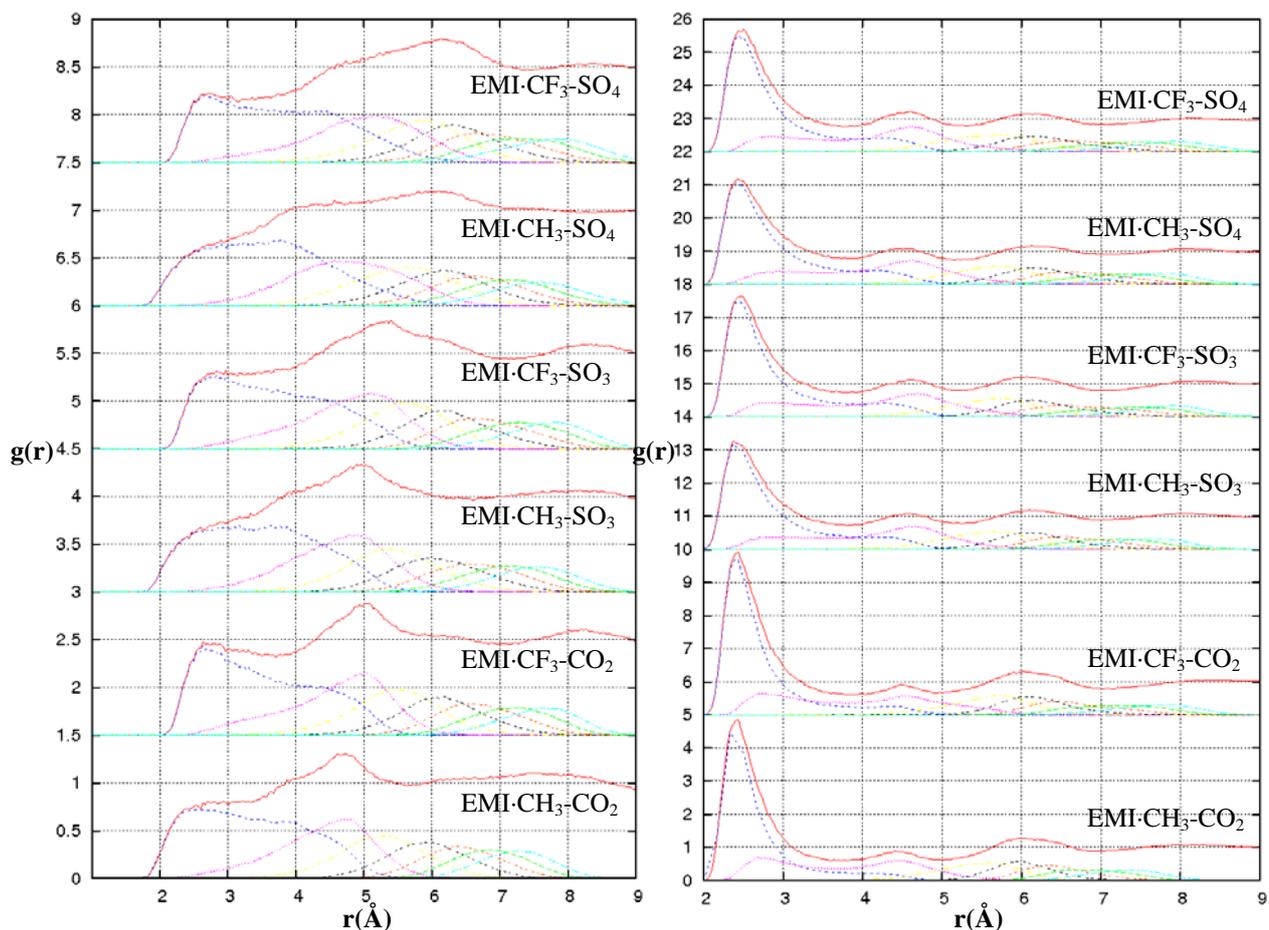


Figura 84: RDFs $H2\cdots X$ (onde $X = H, F$ ou O), apropriadamente deslocadas no eixo das ordenadas, dos seis ILs compostos de ânions orgânicos, ordenadas de forma a mostrar a coordenação ao redor do (a) X_3C ($X = H, F$) e do (b) grupamento eletrodoador principal (CO_2^- e SO_3^-).

Com relação à coordenação com o átomo de hidrogênio H2 do anel imidazólio do cátion, é visualmente perceptível que não há coordenação significativa entre este e os átomos terminais X (do grupamento X_3C , onde $X = H$ ou F) dos ânions.

A situação é totalmente diversa na Figura 84b. Nela, observa-se uma forte tendência à coordenação entre o átomo de hidrogênio H2 e os átomos de oxigênio eletrodoadores dos ânions, apresentando um pico com máximo um pouco abaixo de $2,5\text{Å}$. É interessante notar pelas RDFs rankeadas mostradas que em geral apenas um ânion está coordenado ao átomo H2, com probabilidades muito baixas associadas à existência de um segundo vizinho nessa

região. Essas afirmações são corroboradas pelas integrais dessas funções, apresentadas na Tabela LIII.

Tabela LIII: Principais dados das RDFs $H2\cdots O_{e-doador}$ dos ILs compostos por ânions orgânicos.

EMI ⁺	H ₃ C-CO ₂ ⁻	F ₃ C-CO ₂ ⁻	H ₃ C-SO ₃ ⁻	F ₃ C-SO ₃ ⁻	H ₃ C-SO ₄ ⁻	F ₃ C-SO ₄ ⁻
Posição pico	2,425	2,425	2,375	2,525	2,425	2,425
Fim pico	3,675	3,825	3,825	3,725	3,725	3,775
Integral pico	2,2800	2,1608	2,8038	2,7311	2,6932	2,8310

Com relação às RDFs $H2\cdots O_{e-doador}$ medidas (Figura 84b e Tabela LIII), observa-se que em geral apenas um ânion se coordena em cada átomo H2 do cátion em média. Tal fato pode ser visto nas funções rankeadas (onde apenas uma pequena contribuição de um segundo ânion vizinho é perceptível) e na Tabela LIII pelas integrais das RDFs. É importante ressaltar que a combinação das duas informações permite constatar que os ânions tendem a se coordenar com todos os átomos de oxigênio eletrodoadores (não são considerados aqui os átomos de oxigênio em ponte presentes nos ânions do tipo $X_3C-O-SO_3^-$, onde X = H ou F) dos seus grupamentos funcionais disponíveis.

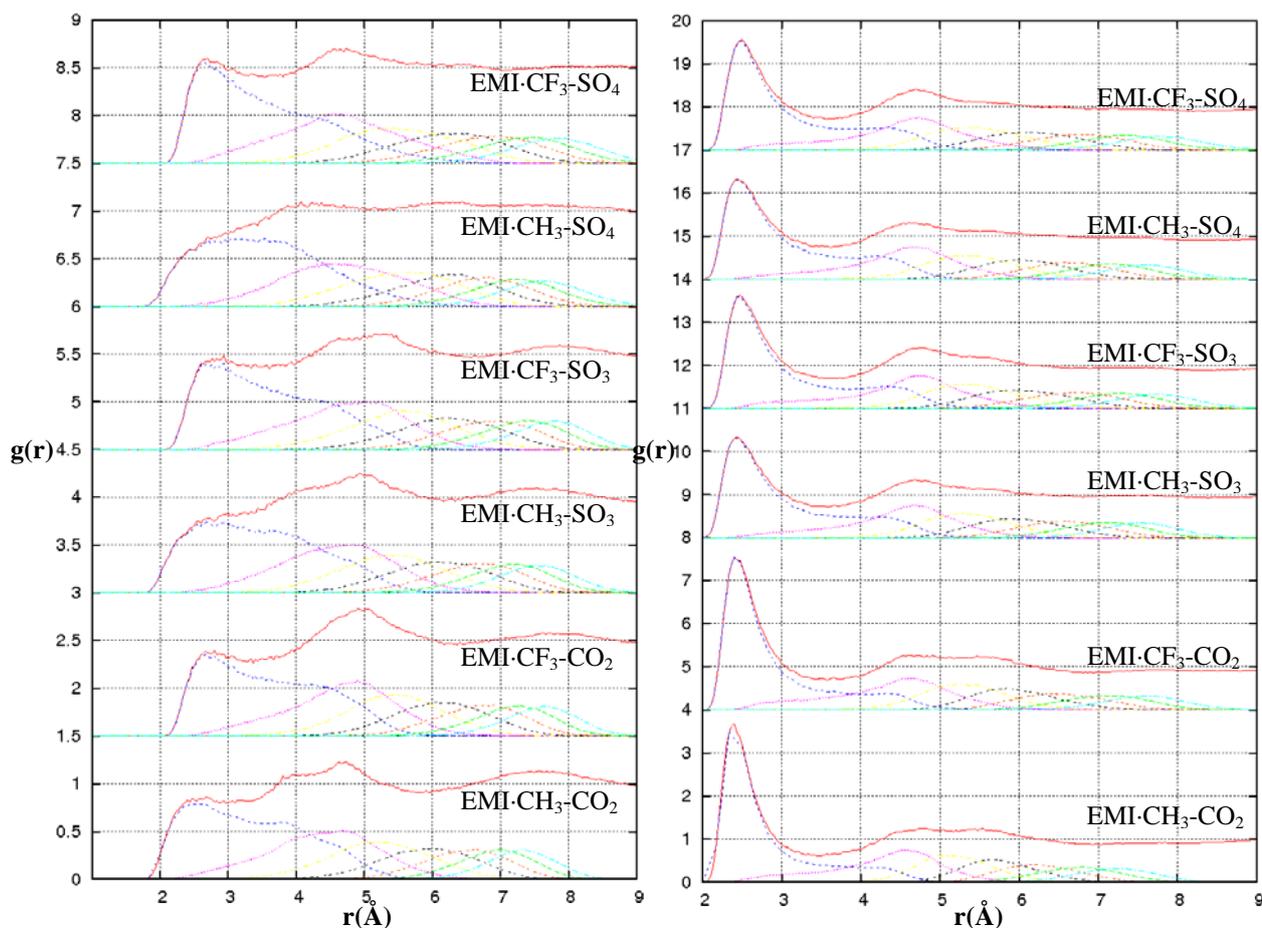


Figura 85: RDFs $H4 \cdots X$ (onde $X = H, F$ ou O), apropriadamente deslocadas no eixo das ordenadas, dos seis ILs compostos de ânions orgânicos, ordenadas de forma a mostrar a coordenação ao redor do (a) X_3C ($X = H, F$) e do (b) grupo eletrodoador principal (CO_2^- e SO_3^-).

Com relação às coordenações observadas ao redor dos átomos de hidrogênio H4 dos ânions, a mesma observação de H2 é percebida: não há coordenação significativa frente aos átomos terminais X dos grupos X_3C (onde $X = H$ ou F), porém uma coordenação absolutamente clara dos átomos $O_{e-doadores}$ dos ânions, na forma do primeiro pico bastante claro da função em distâncias menores que $2,5\text{Å}$. Novamente, em geral apenas um ânion se encontra coordenado, com baixíssima probabilidade de um segundo vizinho ser encontrado (fato claramente visível pelas RDFs rankeadas apresentadas). Novamente, essa afirmação é corroborada pelas integrais das funções, apresentadas na Tabela LIV abaixo.

Tabela LIV: Principais dados das RDFs $H4 \cdots O_{e-doador}$ dos ILs compostos por ânions orgânicos.

EMI ⁺	H ₃ C-CO ₂ ⁻	F ₃ C-CO ₂ ⁻	H ₃ C-SO ₃ ⁻	F ₃ C-SO ₃ ⁻	H ₃ C-SO ₄ ⁻	F ₃ C-SO ₄ ⁻
Posição pico	2,375	2,425	2,425	2,425	2,425	2,475
Fim pico	3,475	3,625	3,575	3,625	3,575	3,575
Integral pico	1,3899	1,5609	1,8714	1,9543	1,8928	1,7628

Ainda com relação às RDFs $H4 \cdots O_{e-doador}$ medidas (Figura 85b e Tabela LIV), observa-se que, de forma semelhante mas ainda mais clara que nas RDFs $H2 \cdots O_{e-doador}$ medidas (Figura 84b e Tabela LIII), existe uma baixa probabilidade de haver um segundo ânion coordenado a H4 (ainda mais baixa que a H2). Mais ainda, pelas RDFs rankeadas é perceptível que existe uma probabilidade maior de o ânion estar mais afastado do átomo de hidrogênio. Por fim, é interessante observar que as integrais das RDFs, apresentadas na Tabela LIV, levam-nos a concluir que os ânions não coordenam todos os seus átomos de oxigênio $O_{e-doador}$ a H4 e/ou nem todos os átomos de H4 apresentam um ânion coordenado.

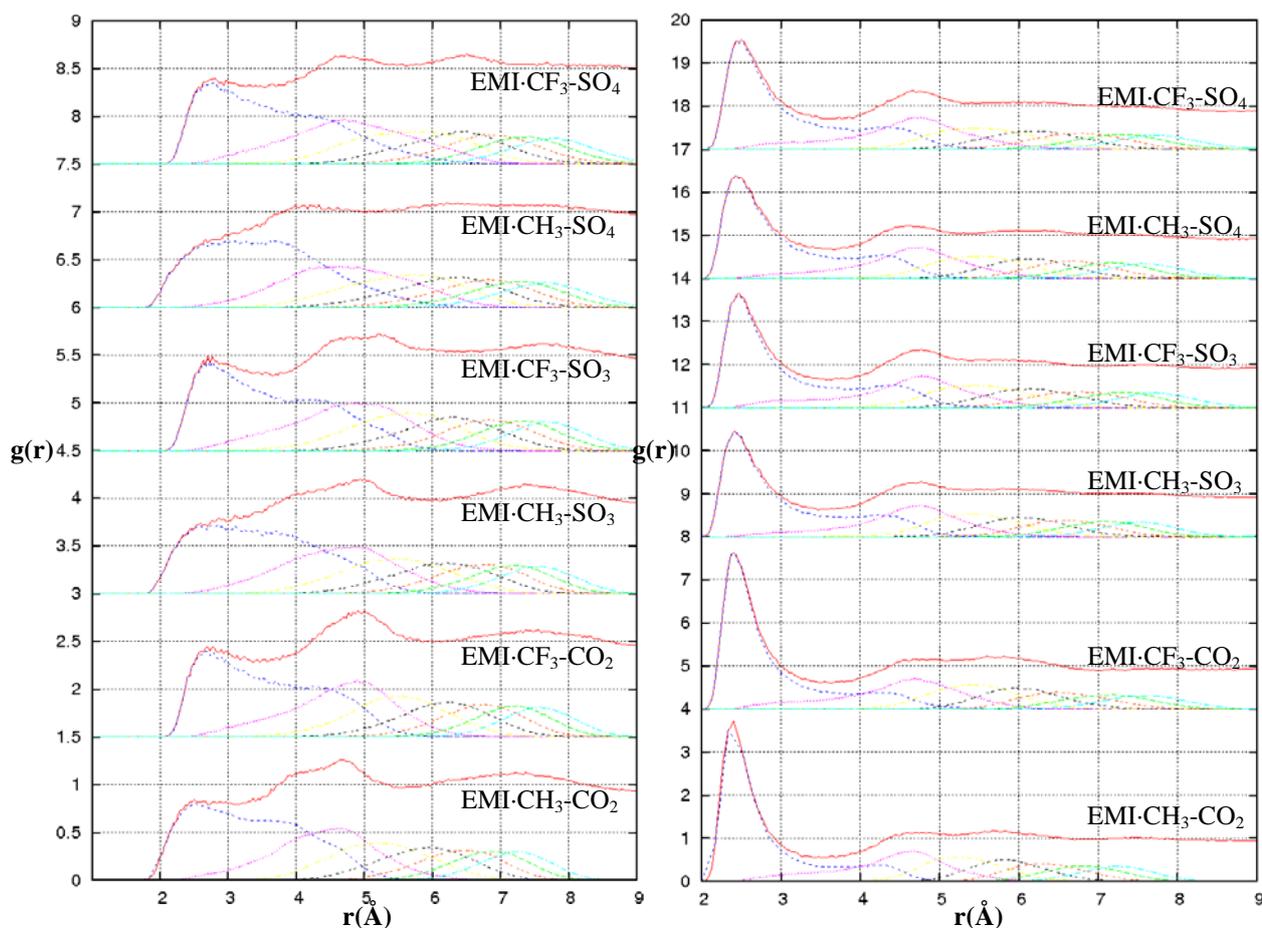


Figura 86: RDFs $H5 \cdots X$ (onde $X = H, F$ ou O), apropriadamente deslocadas no eixo das ordenadas, dos seis ILs compostos de ânions orgânicos, ordenadas de forma a mostrar a coordenação ao redor do (a) X_3C ($X = H, F$) e do (b) grupo eletrodoador principal (CO_2^- e SO_3^-).

As RDFs entre o átomo H5 e os ânions novamente indicam uma coordenação virtualmente inexistente para com os átomos X do grupo terminal X_3C (onde $X = H$ ou F) na Figura 86a, e absolutamente clara e bem marcada para com os átomos de oxigênio eletrodoadores do ânion na Figura 86b. Novamente, nota-se a tendência pela coordenação de apenas um ânion por átomo H5 em média, com baixíssima probabilidade de um segundo vizinho próximo, segundo as RDFs rankeadas. Esse fato, como de costume, é firmemente corroborado pelas integrais das RDFs, mostradas na Tabela LV.

Tabela LV: Principais dados das RDFs $H5 \cdots O_{e-doador}$ dos ILs compostos por ânions orgânicos.

EMI ⁺	H ₃ C-CO ₂ ⁻	F ₃ C-CO ₂ ⁻	H ₃ C-SO ₃ ⁻	F ₃ C-SO ₃ ⁻	H ₃ C-SO ₄ ⁻	F ₃ C-SO ₄ ⁻
Posição pico	2,425	2,375	2,425	2,475	2,425	2,475
Fim pico	3,475	3,525	3,525	3,575	3,575	3,625
Integral pico	1,4348	1,3744	1,8038	1,5793	1,8613	1,8252

Com relação às RDFs $H5 \cdots O_{e-doador}$ medidas (Figura 86b e Tabela LV), observa-se que, de forma semelhante às RDFs $H4 \cdots O_{e-doador}$ medidas (Figura 85b e Tabela LIV), menor contribuição de um segundo ânion vizinho é encontrada no primeiro pico, ao mesmo tempo que uma parcela maior do primeiro vizinho é encontrada a distâncias maiores. Novamente, também é interessante observar que os valores das integrais apresentados na Tabela LV levam a crer que nem todos os átomos de oxigênio $O_{e-doador}$ se coordenam a H5 e/ou nem todos os átomos de hidrogênio H5 dos anéis imidazólio do cátion apresentam um ânion coordenado.

As observações efetuadas para as pontes de hidrogênio ao redor de H4 e H5 explicitadas nas Figuras 86b e 87b e Tabelas LIV e LV, em conjunto com a observação da vizinhança sem restrições entre ambos os átomos de hidrogênio H4 e H5, nos levam a uma conclusão bastante interessante, equivalente a já observada para os ILs compostos de ânions tetraédricos (Capítulo 5.4.2.4): esses dois átomos formariam um único ambiente químico comum de coordenação para o ânion, de tal modo que poderiam coordenar-se simultaneamente a um mesmo cátion ou de forma independente a um ou a outro, resultando possivelmente na dispersão observada no pico referente à RDF rankeada para o primeiro ânion vizinho.

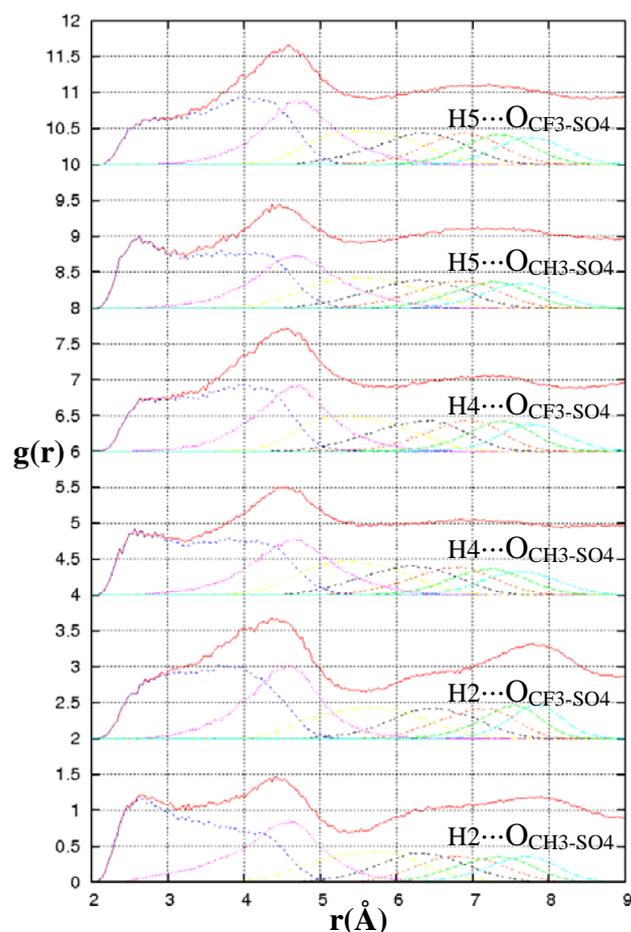


Figura 87: RDFs $H_n \cdots O$ (onde $n = 2, 4$ ou 5), apropriadamente deslocadas no eixo das ordenadas, dos seis ILs compostos de ânions orgânicos, ordenadas de forma a mostrar a coordenação ao redor do átomo de oxigênio em ponte.

Por fim, é necessário apresentar as RDFs medidas entre os átomos de oxigênio em ponte (O_{ponte}) dos ILs compostos por ânions do tipo $X_3C-O-SO_3^-$ (onde $X = H$ ou F), e os átomos de hidrogênio do anel imidazólio dos cátions (H_2 , H_4 e H_5). Em todos os casos, observa-se um comportamento equivalente ao observado para os átomos X dos grupamentos terminais X_3C (onde $X = H$ ou F), indicando que esse átomo de oxigênio é preferencialmente não coordenante, seja qual for o hidrogênio eletroreceptor em questão. Em função da sua não-coordenação, suas RDFs (a semelhança das RDFs envolvendo os átomos X) não são sumarizados em tabela específica devido à sua irrelevância para este estudo.

Um aprofundamento dessas observações somente é possível mediante o estudo das 3D-SDFs e SDFs envolvidas. As 3D-SDFs em questão, entre os átomos de hidrogênio do anel imidazólio dos cátions e os átomos eletrodoadores (flúor e oxigênio) dos ânions ao redor dos cátions são apresentadas nas Figuras 88, 89 e 90. Nelas, observam-se distribuições coerentes com o que seria esperado mediante as observações efetuadas no Capítulo 5.4.3.3.

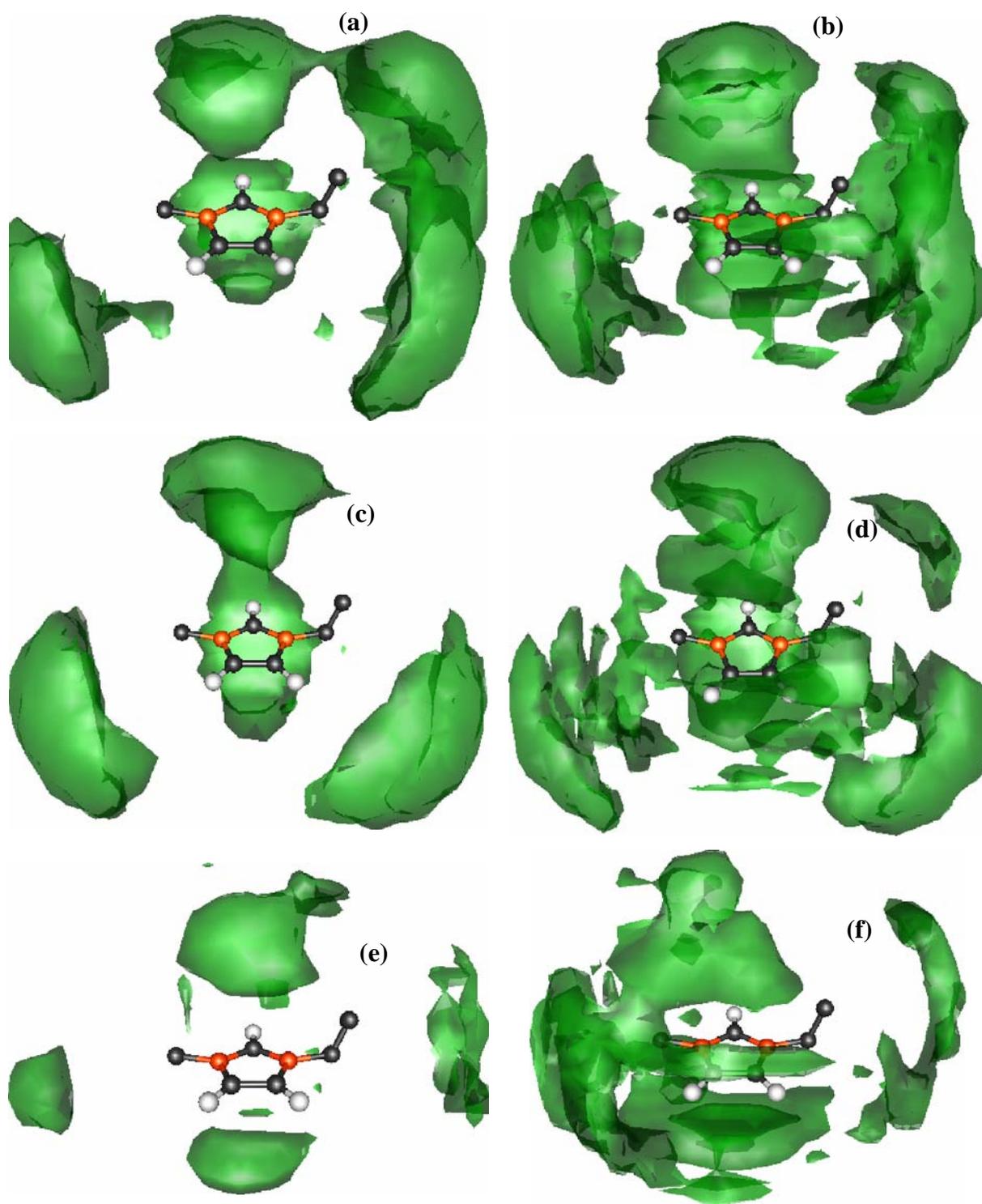


Figura 88: 3D-SDFs (em verde) medidas de $H2\cdots X$, $H4\cdots X$ e $H5\cdots X$ (onde $X = H$ ou F) ao redor dos cátions dos ILs (a) $EMI\text{-}H_3C\text{-CO}_2$, (b) $EMI\text{-}F_3C\text{-CO}_2$, (c) $EMI\text{-}H_3C\text{-SO}_3$, (d) $EMI\text{-}F_3C\text{-SO}_3$, (e) $EMI\text{-}H_3C\text{-SO}_4$, (f) $EMI\text{-}F_3C\text{-SO}_4$. Em todos os casos as regiões de densidade populacional apresentadas representam populações iguais ou maiores que 1,7.

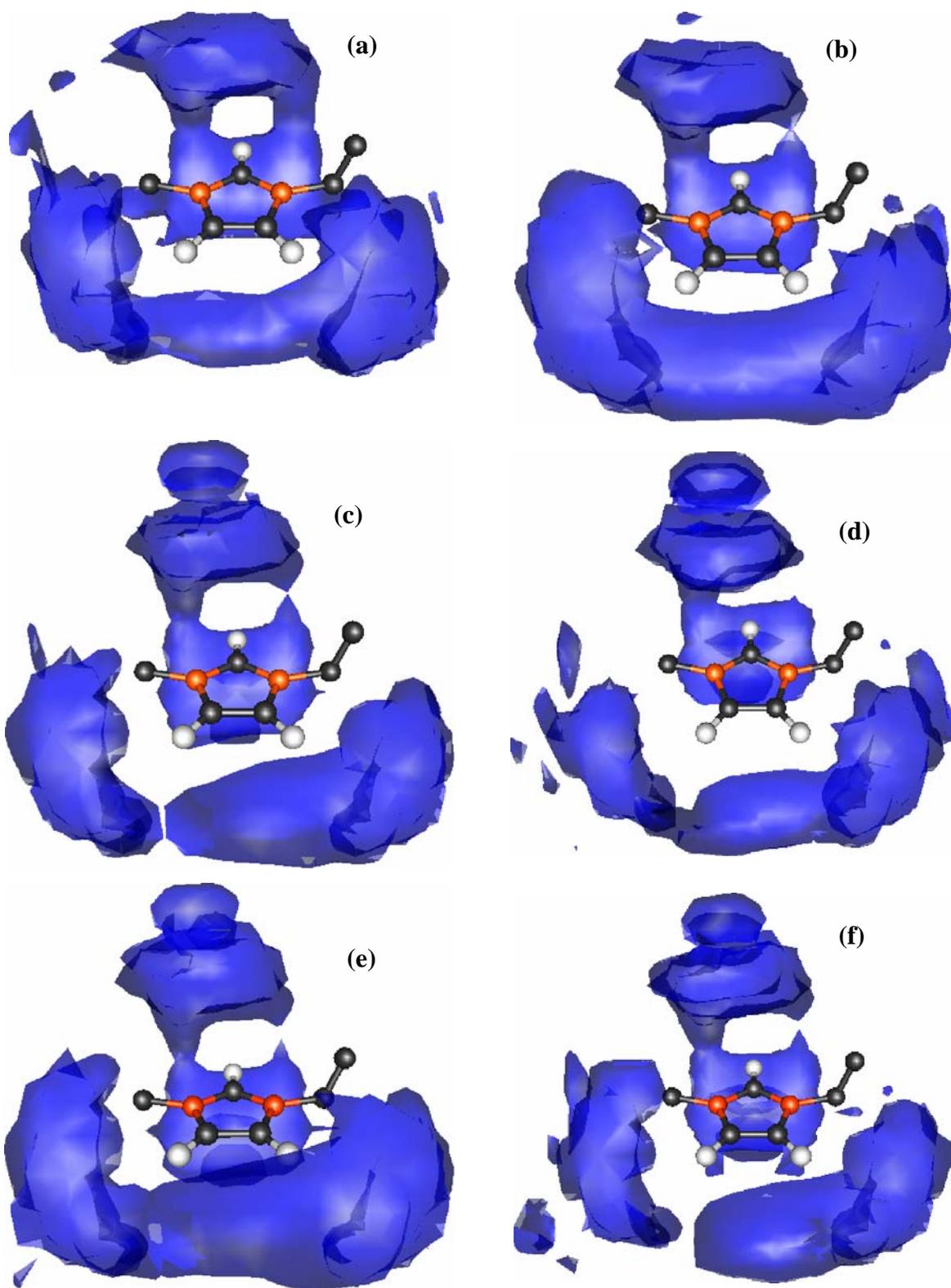


Figura 89: 3D-SDFs (em azul) medidas de H2...X, H4...X e H5...X (onde X = O terminal) ao redor dos cátions dos ILs (a) EMI-H₃C-CO₂, (b) EMI-F₃C-CO₂, (c) EMI-H₃C-SO₃, (d) EMI-F₃C-SO₃, (e) EMI-H₃C-SO₄, (f) EMI-F₃C-SO₄. Em todos os casos as regiões de densidade populacional apresentadas representam populações iguais ou maiores que 2,5.

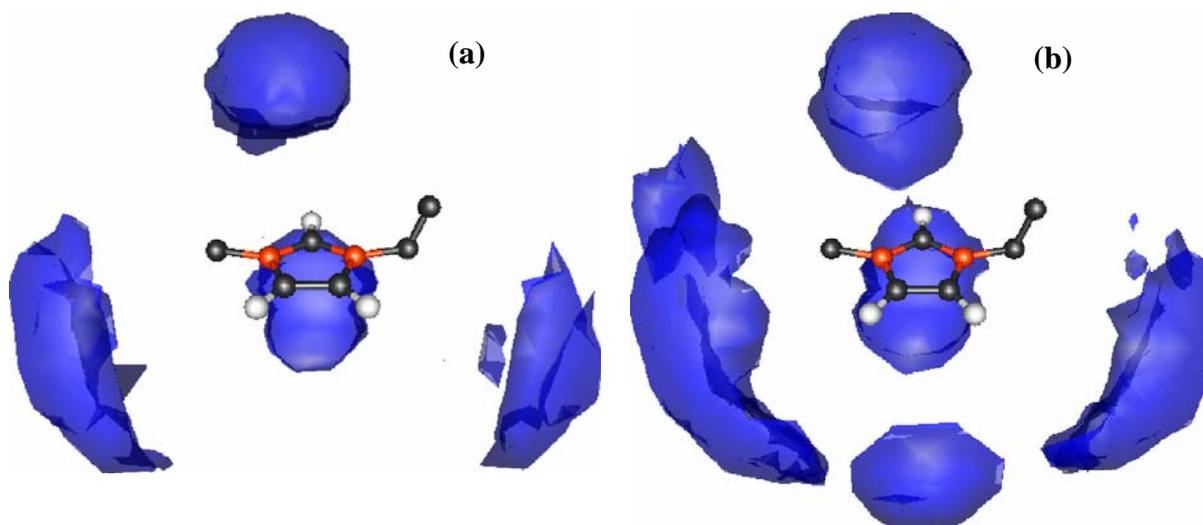


Figura 90: 3D-SDFs (em azul) medidas de $H2\cdots X$, $H4\cdots X$ e $H5\cdots X$ (onde $X = O_{\text{ponte}}$ do grupamento SO_4^-) ao redor dos cátions dos ILs (a) $EMI\cdot H_3C-SO_4$, (b) $EMI\cdot F_3C-SO_4$. Em todos os casos as regiões de densidade populacional apresentadas representam populações iguais ou maiores que 2,5.

Como a coordenação entre cátions e ânions se mostrou visualmente dando-se através de interações entre os átomos de hidrogênio do anel imidazólio do cátion e os átomos externos dos ânions nas Figuras 88 a 90, escolheu-se apresentar as SDF_{YX} ao redor do cátion e do ânion nas Figuras 91, 92 e 93, respectivamente para as funções apontando para o átomo X do grupamento terminal X_3C (onde $X = H, F$), o átomo $O_{\text{e-doador}}$ e o átomo O_{ponte} dos ânions do tipo $X_3C-SO_4^-$ (onde $X = H, F$).

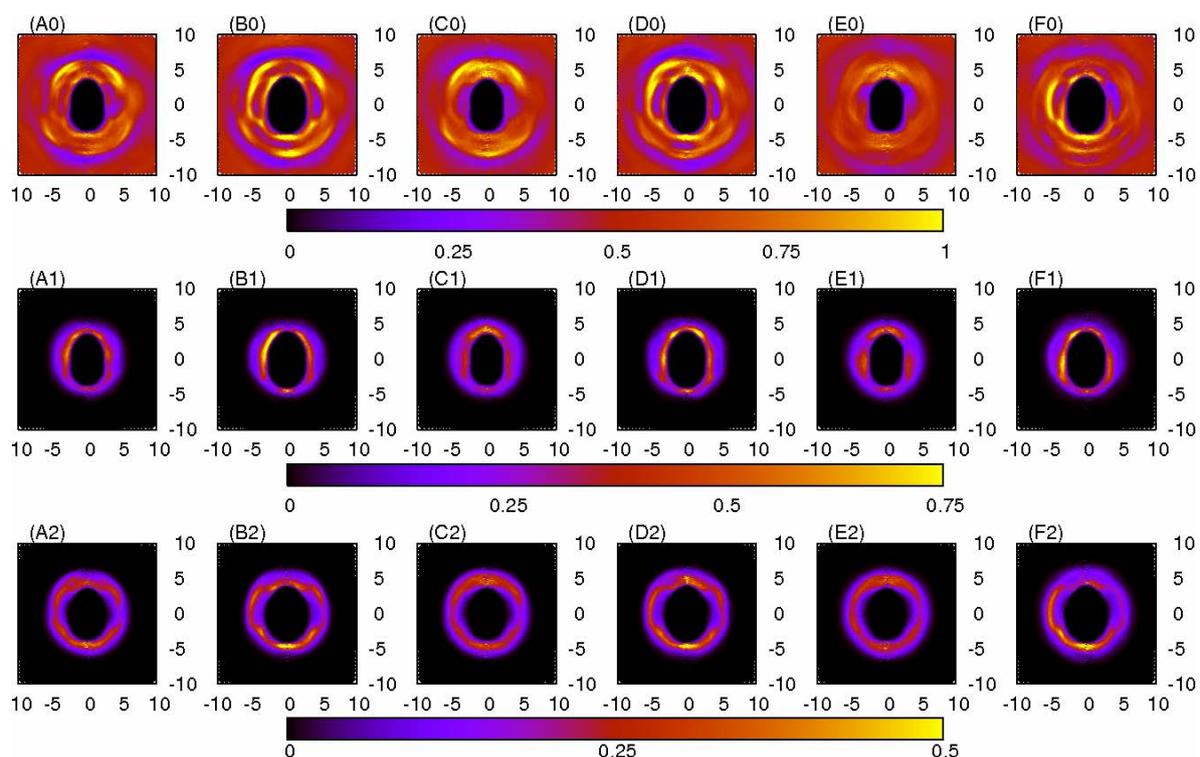


Figura 91: SDF_{YX} (abscissas e ordenadas em Å) medidas a partir das origens dos sistemas de coordenadas dos cátions em direção aos átomos X dos grupamentos X_3C ($X = H$ ou F) dos ânions dos seis ILs compostos de ânions orgânicos, em conjunto com as suas respectivas SDFs “rankeadas”: **(A0)** total EMI- H_3C-CO_2 , **(B0)** total EMI- F_3C-CO_2 , **(C0)** total EMI- H_3C-SO_3 , **(D0)** total EMI- F_3C-SO_3 , **(E0)** total EMI- H_3C-SO_4 , **(F0)** total EMI- F_3C-SO_4 , **(A1)** par mais próximo do EMI- H_3C-CO_2 , **(B1)** par mais próximo do EMI- F_3C-CO_2 , **(C1)** par mais próximo do EMI- H_3C-SO_3 , **(D1)** par mais próximo do EMI- F_3C-SO_3 , **(E1)** par mais próximo do EMI- H_3C-SO_4 , **(F1)** par mais próximo do EMI- F_3C-SO_4 , **(A2)** segundo par mais próximo do EMI- H_3C-CO_2 , **(B2)** segundo par mais próximo do EMI- F_3C-CO_2 , **(C2)** segundo par mais próximo do EMI- H_3C-SO_3 , **(D2)** segundo par mais próximo do EMI- F_3C-SO_3 , **(E2)** segundo par mais próximo do EMI- H_3C-SO_4 , **(F2)** segundo par mais próximo do EMI- F_3C-SO_4 .

Com relação aos átomos X dos grupamentos terminais X_3C (onde $X = H$ ou F) dos ânions, nota-se que existe uma coordenação suave, não muito marcada (coerente com o observado nas RDFs apresentadas nas Figuras 84 a 86) de forma geral, bastante semelhante ao observado para as SDF_{YX} frente ao grupamento terminal (Figura 77, Capítulo 5.4.3.3) como seria esperado. A baixa coordenação para eses átomos, observada claramente nas RDFs, já implicava numa baixa intensidade relativa das SDFs medidas, implicando nas poucas informações obtidas das funções rankeadas apresentadas na Figura 91.

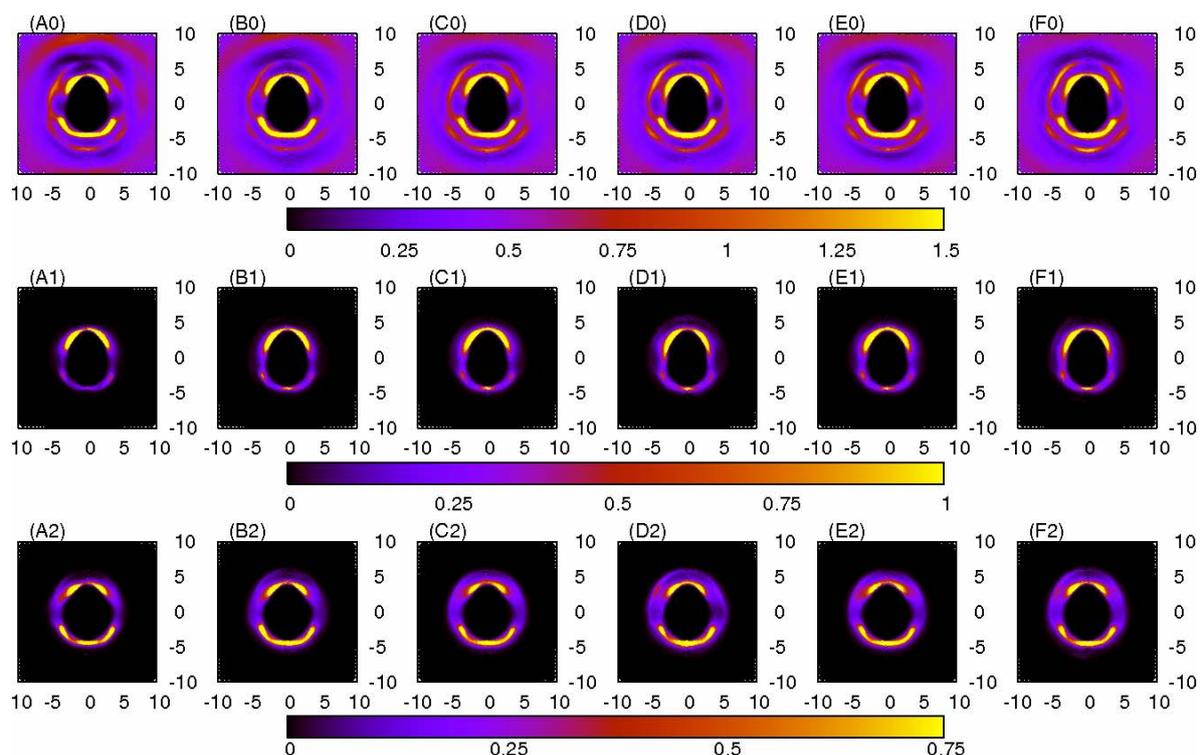


Figura 92: SDF_{YX} (abscissas e ordenadas em Å) medidas a partir das origens dos sistemas de coordenadas dos cátions em direção aos átomos de oxigênio dos grupamentos terminais (CO_2^- e SO_3^-) dos ânions dos seis ILs compostos de ânions orgânicos, em conjunto com as suas respectivas SDFs “rankeadas”: **(A0)** total $\text{EMI}\cdot\text{H}_3\text{C}\text{-CO}_2$, **(B0)** total $\text{EMI}\cdot\text{F}_3\text{C}\text{-CO}_2$, **(C0)** total $\text{EMI}\cdot\text{H}_3\text{C}\text{-SO}_3$, **(D0)** total $\text{EMI}\cdot\text{F}_3\text{C}\text{-SO}_3$, **(E0)** total $\text{EMI}\cdot\text{H}_3\text{C}\text{-SO}_4$, **(F0)** total $\text{EMI}\cdot\text{F}_3\text{C}\text{-SO}_4$, **(A1)** par mais próximo do $\text{EMI}\cdot\text{H}_3\text{C}\text{-CO}_2$, **(B1)** par mais próximo do $\text{EMI}\cdot\text{F}_3\text{C}\text{-CO}_2$, **(C1)** par mais próximo do $\text{EMI}\cdot\text{H}_3\text{C}\text{-SO}_3$, **(D1)** par mais próximo do $\text{EMI}\cdot\text{F}_3\text{C}\text{-SO}_3$, **(E1)** par mais próximo do $\text{EMI}\cdot\text{H}_3\text{C}\text{-SO}_4$, **(F1)** par mais próximo do $\text{EMI}\cdot\text{F}_3\text{C}\text{-SO}_4$, **(A2)** segundo par mais próximo do $\text{EMI}\cdot\text{H}_3\text{C}\text{-CO}_2$, **(B2)** segundo par mais próximo do $\text{EMI}\cdot\text{F}_3\text{C}\text{-CO}_2$, **(C2)** segundo par mais próximo do $\text{EMI}\cdot\text{H}_3\text{C}\text{-SO}_3$, **(D2)** segundo par mais próximo do $\text{EMI}\cdot\text{F}_3\text{C}\text{-SO}_3$, **(E2)** segundo par mais próximo do $\text{EMI}\cdot\text{H}_3\text{C}\text{-SO}_4$, **(F2)** segundo par mais próximo do $\text{EMI}\cdot\text{F}_3\text{C}\text{-SO}_4$.

Com relação aos átomos de $\text{O}_{\text{e-doadores}}$ dos ânions, as SDF_{YX} medidas se mostraram muito mais promissoras. A coordenação mais clara resultou em SDFs com picos relativamente mais intensos, o que se reflete na clareza da Figura 92. Nela, observam-se as estruturas cation-átomo eletrodoador do ânion características dos ILs, já observadas para os ânions tetraédricos no Capítulo 5.4.2.4. São visíveis as áreas de coordenação ao redor dos hidrogênios do anel imidazólio do cátion, bem como o efeito estérico do substituinte etila reduzindo as populações nas regiões positivas do eixo x .

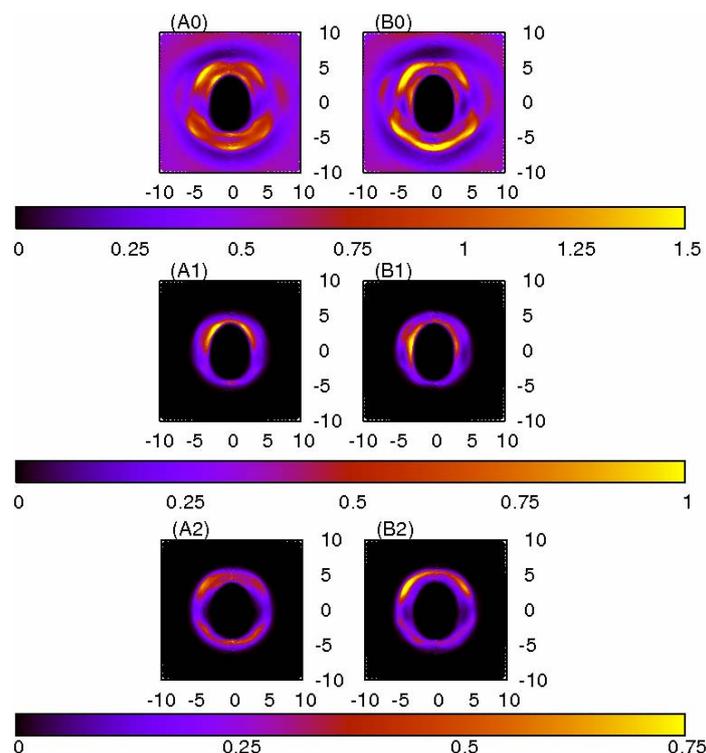


Figura 93: SDF_{YX} (abscissas e ordenadas em Å) medidas a partir das origens dos sistemas de coordenadas dos cátions em direção aos átomos oxigênio em ponte dos ânions dos dois ILs compostos de ânions do tipo $X_3C-O-SO_3^-$, em conjunto com as suas respectivas SDFs “rankeadas”: **(A0)** total $EMI \cdot H_3C-SO_4$, **(B0)** total $EMI \cdot F_3C-SO_4$, **(A1)** par mais próximo do $EMI \cdot H_3C-SO_4$, **(A1)** par mais próximo $EMI \cdot F_3C-SO_4$, **(A2)** segundo par mais próximo do $EMI \cdot H_3C-SO_4$, **(B2)** segundo par mais próximo do $EMI \cdot F_3C-SO_4$.

Por fim, com relação às SDF_{YX} frente aos átomos O_{ponte} dos ânions do tipo $X_3C-SO_4^-$ (onde $X = H$ ou F), novamente observa-se a estruturação de populações ao redor dos átomos de hidrogênio do anel, ainda que bem menos coordenados que quando comparados com os átomos $O_{\text{e-doador}}$. Tal fato provavelmente se deve a uma combinação de fatores, desde o impedimento estérico que dificulta o acesso a esse átomo, até a competição dos outros átomos de oxigênio por essa “prioridade de coordenação”. Uma pequena maior intensidade de coordenação com o O_{ponte} , observada para o caso do IL composto do ânion fluorado, pode ser justificada em função da maior carga pontual sobre esse átomo no ânion fluorado que no ânion hidrogenado.

Assim, no que diz respeito à estruturação das ligações de hidrogênio presentes entre cátions e ânions dos ILs compostos de ânions orgânicos, pode-se concluir que:

1. Os sítios preferenciais de coordenação cátion-ânion se situam nos átomos de hidrogênio do anel imidazólio do cátion e nos átomos de oxigênio eletrodadores (ou “terminais”) do ânion;

2. Essa coordenação evita um posicionamento frontal para com H₂, reduzindo fortemente a densidade populacional medida diretamente sobre as regiões positivas do eixo y;
3. Os átomos X do grupamento X₃C (onde X = H ou F) terminal dos ânions tem possibilidade de coordenação nos mesmos sítios do cátion (em especial os átomos de flúor), o que possibilita a formação de “agregados de coordenação apolar”;
4. Também os átomos de oxigênio em ponte O_{ponte} dos ânions do tipo X₃C-SO₄⁻ (onde X = H ou F) tem possibilidade de coordenação nos mesmos sítios do cátion, porém são relativamente insignificantes em função da alta prioridade na ligação apresentada no item 2

5.4.3.5. A Estruturação dos ILs Compostos de Ânions Orgânicos como um Todo

Este capítulo resume e coordena as conclusões dos capítulos 5.4.3.1 a 5.4.3.4, na tentativa de criar uma descrição objetiva da estruturação dos ILs compostos por ânions orgânicos. Assim sendo, este capítulo pode ser visto como a conclusão do Capítulo 5.4.3 como um todo.

Um fator que deve ser levado em conta é a significativa complexidade extra gerada pelo emprego de ânions como os apresentados neste Capítulo, quando comparados com os ânions tetraédricos. A existência de dois sítios diferenciais, um fortemente carregado e outro altamente apolar no ânion, implicando inclusive na formação de “agregados de coordenação apolar”, resulta numa substancial maior dificuldade na formulação de hipóteses de estruturação para esses ILs.

Essa dificuldade na análise combinada dos resultados leva à proposta de uma estruturação mais dinâmica, na qual três formulações básicas de coordenação cátion-ânion convivem e se interconvertem continuamente na dinâmica do líquido. Essa proposta é possivelmente apenas a mais viável dentre as propostas para a estruturação destes ILs, mas *a priori* não existem argumentos definitivos nos estudos deste trabalho para sustentar esta proposta ante a outras que surjam.

A proposta aqui apresentada parte das conclusões obtidas no que tange a formação de “agregados de coordenação apolar” duplos, triplos e até quádruplos (com dois, três e quatro ânions respectivamente). A estruturação mais simples, envolvendo uma cadeia linear e apresentada na Figura 94a, explica facilmente as interações entre os cátions e os átomos de

oxigênio eletrodoadores ($O_{e\text{-doador}}$) dos ânions, bem como o “empilhamento” de um cátion vizinho observado, além da formação de “agregados de coordenação apolar” duplos.

O cruzamento de duas cadeias como esta pode implicar na sua interconversão na estrutura apresentada na Figura 94b. Esta, além de mostrar a existência de agrupamentos apolares triplos (ou quádruplos) além dos duplos, mantém também uma explicação sensata para a formação de “*living-chain-polymers*”, “empilhamento” do primeiro cátion vizinho e a coordenação preferencial observada entre os cátions e os átomos $O_{e\text{-doador}}$ dos ânions.

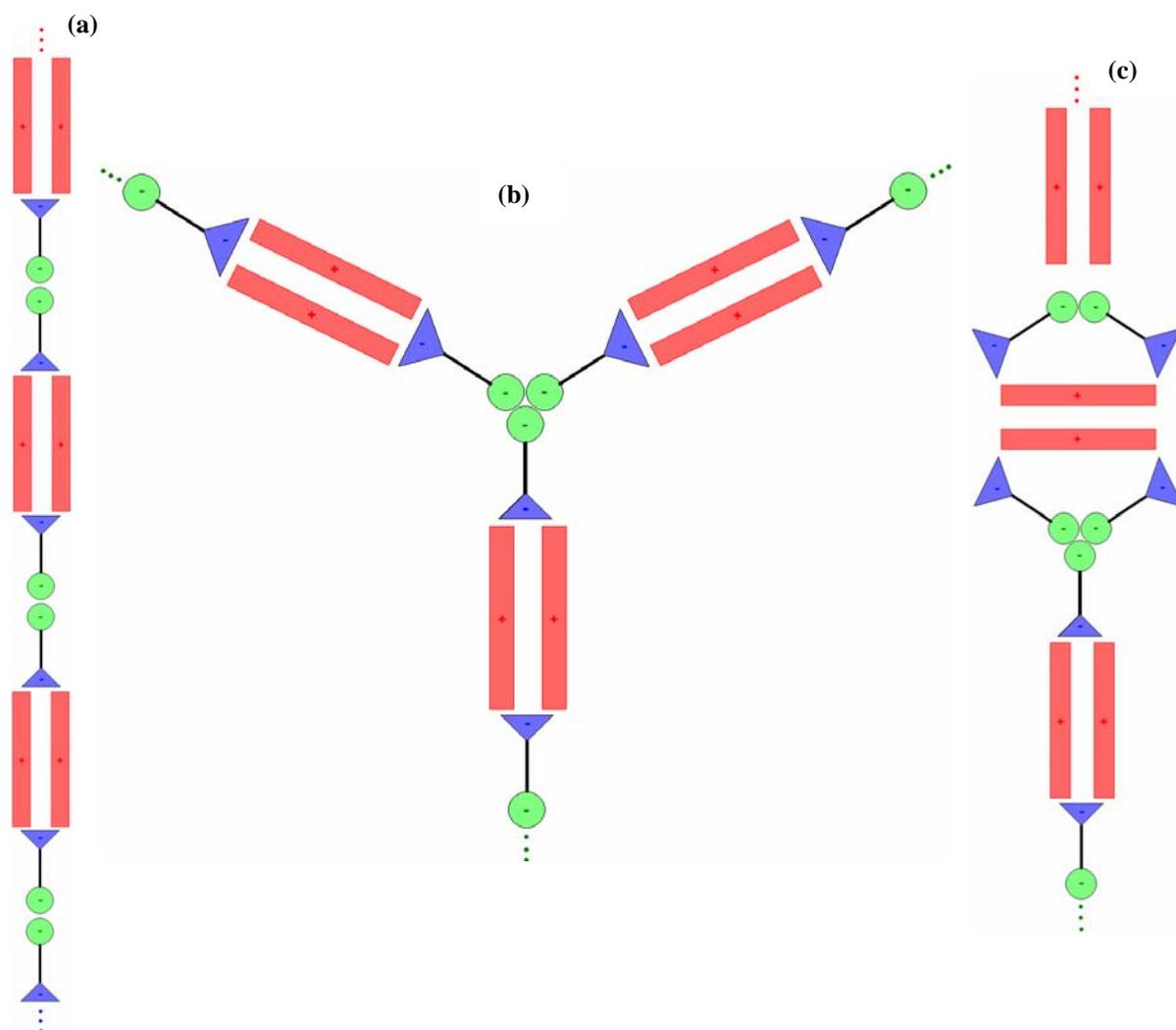


Figura 94: Figura esquemática descrevendo a estruturação geral dos ILs com ânions do orgânicos (a) “*living-chain-polymers*” com agrupamento apolar duplo, (b) estruturação ao redor de um agrupamento apolar triplo e (c) “*living-chain-polymers*” com reagrupamento de cátions e ânions.

Nenhuma das propostas acima, porém, explica a observação de que o segundo cátion vizinho mais próximo de outro cátion se posicione de forma perpendicular aos primeiros.

Essa possibilidade pode ser obtida por meio de cadeias de cátions (de estruturas equivalentes aos modelos apresentados nas Figuras 94a e 94b) diversas e próximas interagindo, ou através do resultado de uma interconversão da forma apresentada em 94b, a qual resultaria na estrutura apresentada em 94c. Essa última proposta apresenta, além dos agrupamentos apolares duplos e triplos de ânions, e da estruturação cátion-ânion com os átomos $O_{e-doador}$, o “empilhamento” do primeiro cátion vizinho mais próximo de um cátion, o posicionamento perpendicular do segundo cátion vizinho, o aparecimento de grupamentos X_3C (onde $X = H$ ou F) sobre o plano dos anéis levando à ruptura do “empilhamento” e ainda apresenta a proposta de estruturação cátion-ânion envolvendo os átomos X do grupamento terminal X_3C dos ânions. É de se esperar que esta última estruturação seja bastante rara, como se pode esperar pela pouca probabilidade de ocorrência dessa última forma de coordenação cátion-ânion atestada pelas análises anteriores.

É muito importante observar ainda que essas propostas de estruturação, especialmente as representadas genericamente em 94a e 94b, encontra embasamento experimental a partir de estudos de difração de raios-X em fase sólida, como pode ser visto na referência 188.

5.4.3.6. Os Reflexos dessa Estruturação Total nas Outras Propriedades dos ILs

Este capítulo concerne ao estudo dos efeitos que as características estruturais de ILs compostos de ânions orgânicos, apresentadas ao longo do Capítulo 5.4.3, tem nas propriedades termodinâmicas e de transporte dos mesmos. Inicialmente, no que tange às densidades molares dos ILs, como seria de esperar em função do volume dos ânions, observa-se uma densidade molar significativamente menor para ILs compostos de SO_4^- que para ILs compostos do ânion CO_2^- . Da mesma maneira, o maior volume dos átomos de flúor ante aos átomos de hidrogênio implica que a densidade dos primeiros é sempre menor que a dos últimos.

Com relação às observações das U_{inter} medidas, nota-se que algumas inferências podem ser efetuadas. Inicialmente, a observação de que a magnitude da U_{inter} medida para os ILs compostos de ânions orgânicos hidrogenados é mais intensa do que a dos compostos de ânions fluorados ganha um novo fator contribuinte, além das interações eletrostáticas cátion-ânion mais intensas: a formação das “regiões de agregação apolar”, que favoreceria a formação de interações de VDW, as quais possivelmente tenham uma significativa contribuição nessa observação. Já no que diz respeito às terminações funcionais entre si, observa-se novamente que, infelizmente, não é possível traçar inferências relacionando

diretamente estes com a U_{inter} , em função do fato de que a diferença entre os valores médios de U_{inter} de diferentes sistemas líquidos serem inferiores aos desvios padrões das suas medidas.

Por fim, no que tange à dinâmica dos ILs (ver Figura 24, levando-se em conta as ressalvas já apresentadas no Capítulo 5.3), observa-se que todos os ILs apresentam um comportamento equivalente para tempos longos. Mais interessante ainda, os ILs $EMI \cdot CH_3SO_3$ e $EMI \cdot CH_3SO_4$ apresentam um comportamento muito similar ao longo de todo o espaço de tempo analisado (especialmente o observado a tempos médios). O IL $EMI \cdot CF_3CO_2$, por sua vez, apresenta um comportamento intermediário entre aqueles dois e os outros três ILs compostos de ânions orgânicos estudados ($EMI \cdot CH_3CO_2$, $EMI \cdot CF_3SO_3$ e $EMI \cdot CF_3SO_4$). Tal comportamento aparentemente pode ser relacionado à estrutura desses ILs, de tal modo que implicaria na possibilidade do surgimento de regimes subdifusivos “cage”, aparentemente como consequência das diversas estruturação das cadeias das “*living-chain-polymers*” formadas. No que diz respeito aos ILs $EMI \cdot CH_3SO_3$ e $EMI \cdot CH_3SO_4$, porém, o único momento em que as análises estruturais indicam uma clara diferença fora de conjunto para com os outros ILs formados por ânions orgânicos aqui estudados foi na análise da OCF_Z referente ao segundo cátion vizinho mais próximo (ver Figura 66, Capítulo 5.4.3.1). Nessa análise observa-se claramente que, enquanto que para os outros ILs têm-se um comportamento preferencialmente perpendicular frente ao cátion, nesses dois ILs esse segundo vizinho já apresenta uma conformação relativa bem mais isotrópica. Tal fato pode ou não estar relacionado de alguma forma com o comportamento “oscilatório” característico do regime sub-difusivo tipo “cage” desses dois ILs específicos.

5.4.4. Líquidos Iônicos Compostos por Ânions do Grupo 3: “Complexos”

Os líquidos iônicos compostos por ânions do grupo 3 (“complexos”) já foram objeto de alguns poucos estudos, conforme a literatura^(193,194). Mesmo essa pouca literatura existente concentrou-se exclusivamente no IL de composição $EMI \cdot F \cdot 2,3HF$. Neste trabalho, os mais diversos efeitos da composição em HF no mesmo são o principal foco de estudo dos ILs compostos por ânions dessa classe. Devido à esse fato, em conjunto com a maior simplicidade do modelo aqui apresentado ante ao modelo presente na literatura, os estudos aqui apresentados são de grande significância.

5.4.4.1. Estruturação Cátion-Cátion

A estruturação cátion-cátion é de extrema importância para o estudo dos ILs devido a sua suposta (aqui investigada) estruturação na forma de “pilha” entre os planos dos anéis imidazólio dos cátions.^(188,190) Da mesma forma, existe a possibilidade de formação de estruturações do tipo “living-chain-polymers”. Ambos esses aspectos serão tratados neste Capítulo, através do emprego combinado de todas as formas de análise estrutural desenvolvidas (RDFs, SDFs, OCFs e 3D-SDFs), inclusive considerando a suas formas “rankeadas”.

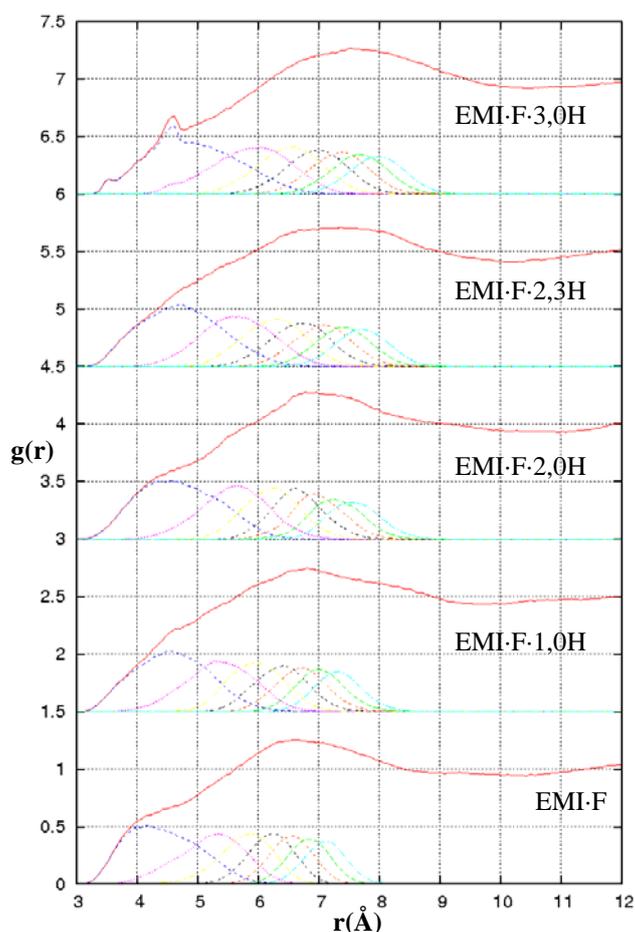


Figura 95: RDFs, apropriadamente deslocadas no eixo das ordenadas, medidas entre as origens dos sistemas de coordenadas dos cátions dos seis ILs compostos de ânions “complexos”, ordenadas de forma a indicar o efeito da composição em HF do IL.

As RDFs referentes às distâncias entre as origens dos sistemas de coordenadas dos cátions (ver Capítulo 5.4.1.1) são apresentadas na Figura 95. Nela, pode-se observar a quase total inexistência dos pré-picos observados anteriormente, substituído por um suave “ombro”. A integral da região do “ombro” mostra a coordenação de apenas um cátion naquela distância,

bem como as RDFs rankeadas apresentadas na Figura 95. Tal fato, já sabemos de análises equivalentes nos Capítulos anteriores, implica em impacto sobre o alcance do “empilhamento” que será observado nos cátions. Poucos dados podem ser obtidos dessas funções para esses sistemas, como pode ser notado pelos seus dados apresentados na forma resumida na Tabela LVI.

Tabela LVI: Principais dados das RDFs entre as origens dos sistemas de coordenadas dos cátions dos ILs compostos por ânions “complexos”.

	EMI·F	EMI·F·1,0HF	EMI·F·2,0HF	EMI·F·2,3HF	EMI·F·3,0HF
Posição pico	6,575	6,875	6,825	7,325	7,475
Fim pico	--/--	9,975	10,575	10,125	10,425

O aprofundamento do entendimento da estruturação cátion-cátion dos ILs exige o aprofundamento das técnicas de análise empregadas. Uma boa imagem inicial da estruturação cátion-cátion pode ser obtida mediante as 3D-SDFs dos ILs, apresentadas na Figura 96. Nelas, pode-se ter uma visão inicial dessa estruturação, onde se nota que tanto a existência de população de cátion sobreposta ao anel do cátion imidazólio, quanto à presença visual clara de uma população distante de cátions ao longo do eixo y. Como já é sabido dos estudos dos outros ILs, isso serve de indicativo para a possibilidade de formação de estruturas do tipo “*living-chain-polymers*” entre as diversas cadeias de cátions.

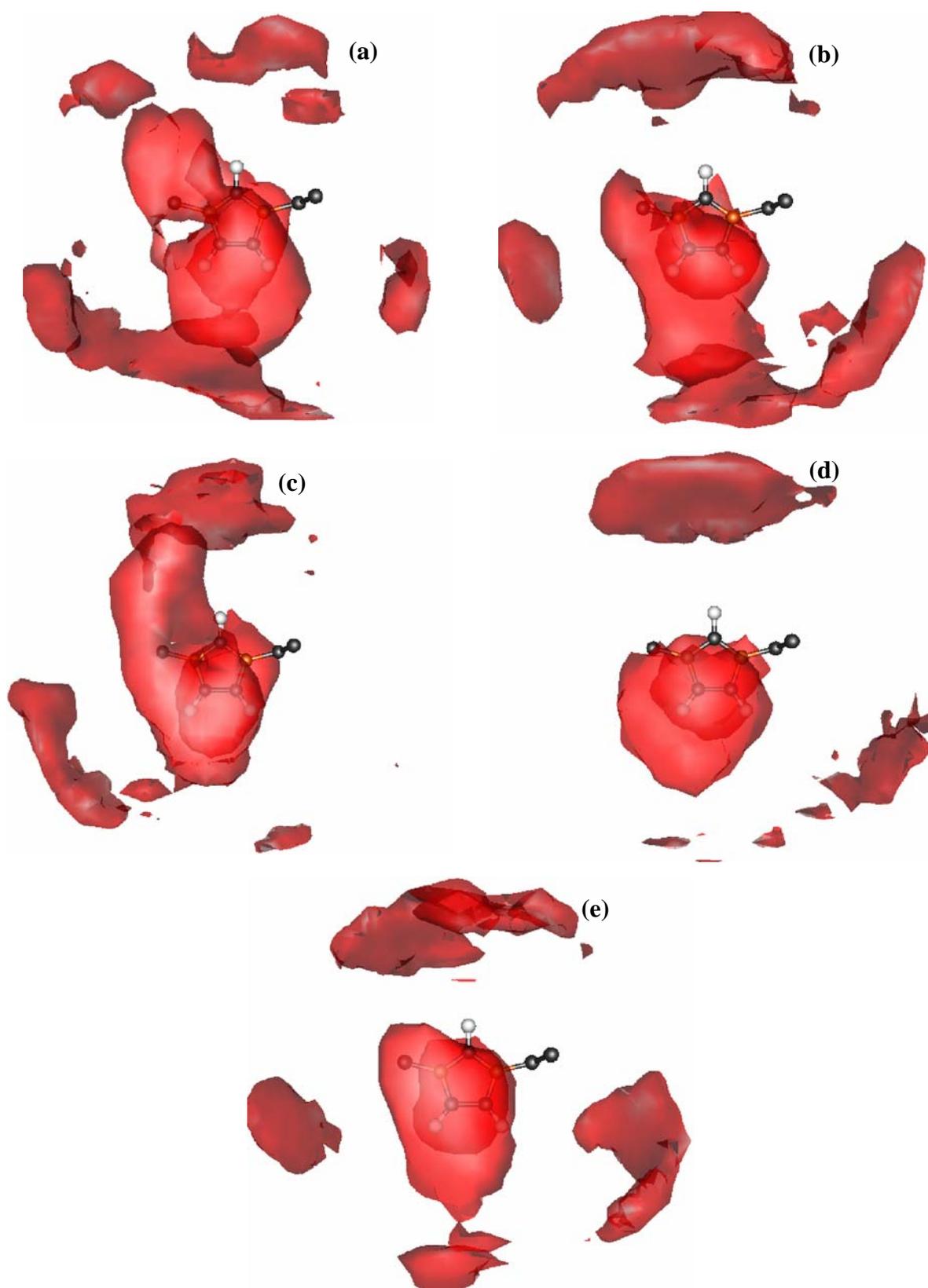


Figura 96: 3D-SDFs (em vermelho) medidas entre as origens dos sistemas de coordenadas dos cátions dos seis ILs compostos de ânions “complexos”, dos ILs (a) EMI-F-1,0HF, (b) EMI-F-2,0HF, (c) EMI-F-2,3HF, (d) EMI-F-3,0HF, (e) EMI-F. Em todos os casos as regiões de densidade populacional apresentadas representam populações iguais ou maiores que 1,6.

Essa análise, porém, em geral apenas serve de indicativo e guia para a escolha precisa das próximas análises, quais “quantitativas” por assim dizer. No caso, como temos um grande interesse na verificação da existência ou não do chamado “empilhamento” entre os anéis imidazólio dos cátions nos ILs, precisaremos tanto das SDFs quanto das OCFs respectivas, além das suas formas “rankeadas”. Mais ainda, levando em conta a limitação das SDFs que resultam na sua incapacidade de apresentar com clareza os resultados em ângulos nas regiões ao redor de $(n + 0.5)\pi$ rad, pode-se concluir que as SDFs de maior interesse para este estudo específico são as chamadas SDF_{ZX} e SDF_{ZY} (ver Capítulo 5.4.1.3). A SDF_{YZ} de cada IL também será apresentada para algumas conclusões importantes que serão apresentadas no momento oportuno.

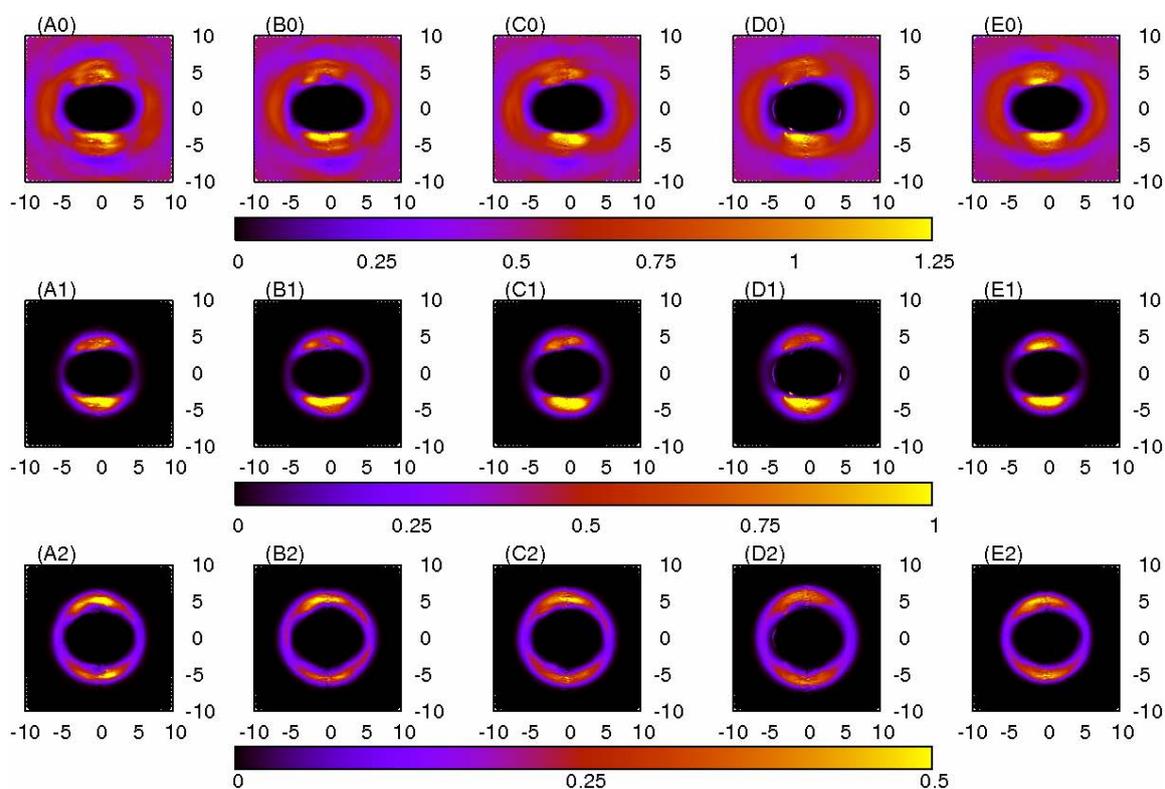


Figura 97: SDF_{ZX} (abscissas e ordenadas em Å) medidas entre as origens dos sistemas de coordenadas dos cátions dos seis ILs compostos de ânions “complexos”, em conjunto com as suas respectivas SDFs “rankeadas”: (A0) total EMI-F-1,0HF, (B0) total EMI-F-2,0HF, (C0) total EMI-F-2,3HF, (D0) total EMI-F-3,0HF, (E0) total EMI-F, (A1) par mais próximo do EMI-F-1,0HF, (B1) par mais próximo do EMI-F-2,0HF, (C1) par mais próximo do EMI-F-2,3HF, (D1) par mais próximo do EMI-F-3,0HF, (E1) par mais próximo do EMI-F, (A2) segundo par mais próximo do EMI-F-1,0HF, (B2) segundo par mais próximo do EMI-F-2,0HF, (C2) segundo par mais próximo do EMI-F-2,3HF, (D2) segundo par mais próximo do EMI-F-3,0HF, (E2) segundo par mais próximo do EMI-F.

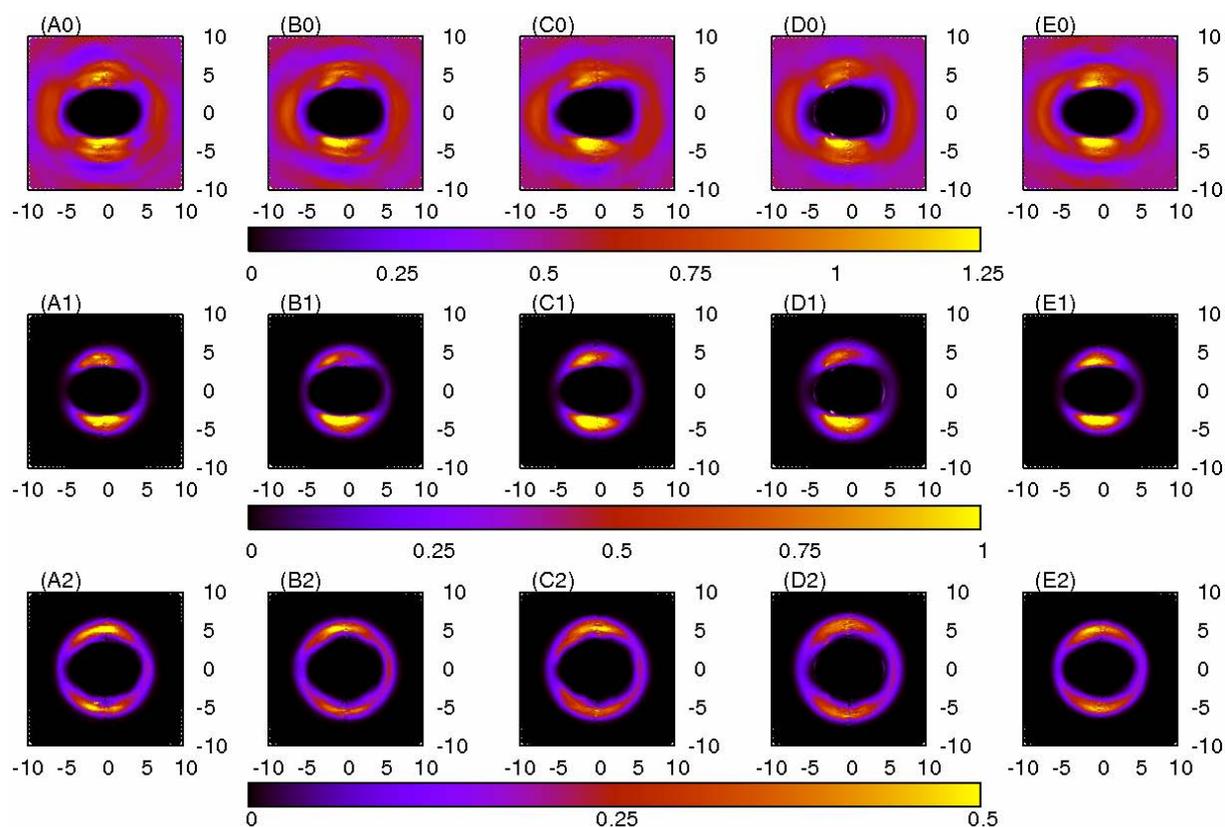


Figura 98: SDF_{ZY} (abscissas e ordenadas em Å) medidas entre as origens dos sistemas de coordenadas dos cátions dos seis ILs compostos de ânions “complexos”, em conjunto com as suas respectivas SDFs “rankeadas”: **(A0)** total EMI-F-1,0HF, **(B0)** total EMI-F-2,0HF, **(C0)** total EMI-F-2,3HF, **(D0)** total EMI-F-3,0HF, **(E0)** total EMI-F, **(A1)** par mais próximo do EMI-F-1,0HF, **(B1)** par mais próximo do EMI-F-2,0HF, **(C1)** par mais próximo do EMI-F-2,3HF, **(D1)** par mais próximo do EMI-F-3,0HF, **(E1)** par mais próximo do EMI-F, **(A2)** segundo par mais próximo do EMI-F-1,0HF, **(B2)** segundo par mais próximo do EMI-F-2,0HF, **(C2)** segundo par mais próximo do EMI-F-2,3HF, **(D2)** segundo par mais próximo do EMI-F-3,0HF, **(E2)** segundo par mais próximo do EMI-F.

As Figuras 97 e 98 são bastante elucidativas da estruturação cátion-cátion dos ILs compostos de ânions “complexos”. Nela é claramente observável uma forte tendência para a presença de cátions ao redor do eixo z do sistema local de coordenadas definido, ou seja, acima e abaixo do plano do anel. Mais ainda, essa tendência estende-se ao segundo vizinho, como outrora observado para os ILs compostos pelo ânion BF_4^- (Capítulo 5.4.2.1) e ânions orgânicos (Capítulo 5.4.3.1).

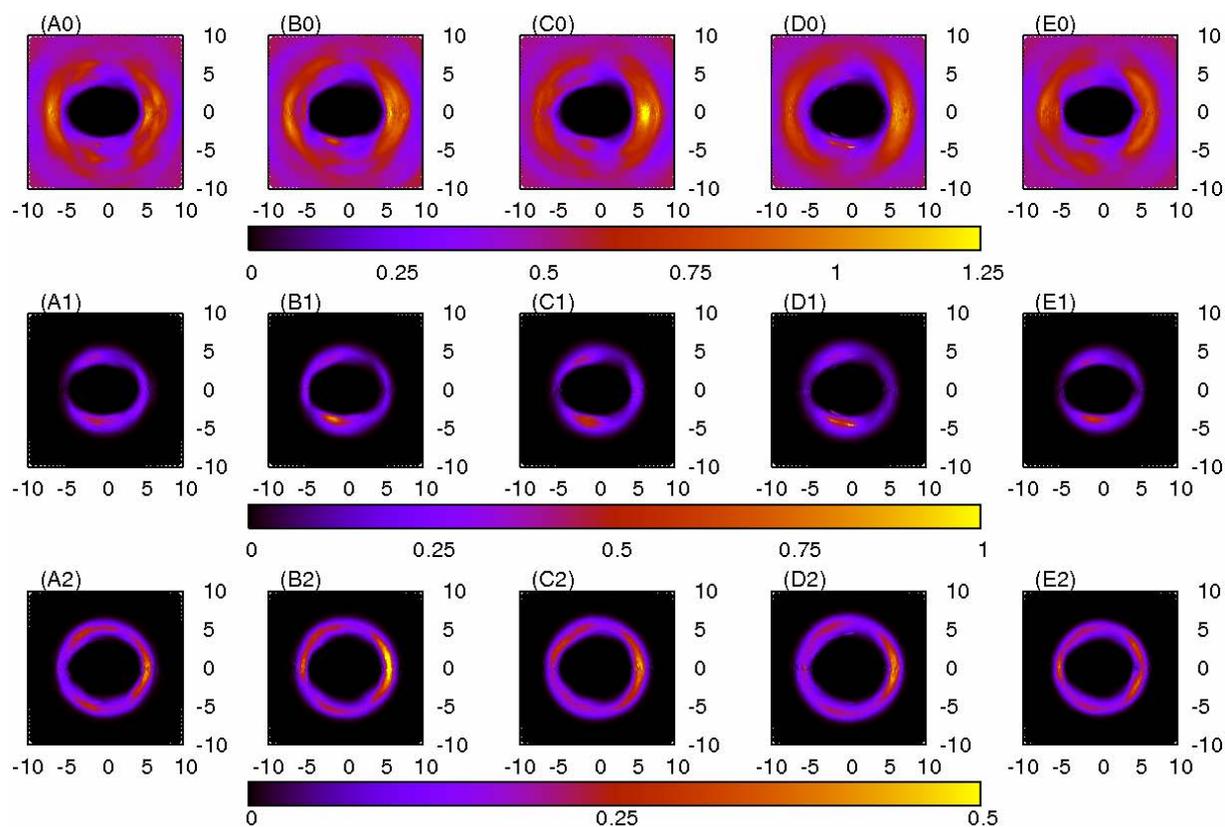


Figura 99: SDF_{YZ} (abscissas e ordenadas em Å) medidas entre as origens dos sistemas de coordenadas dos cátions dos seis ILs compostos de ânions “complexos”, em conjunto com as suas respectivas SDFs “rankeadas”: **(A0)** total EMI-F-1,0HF, **(B0)** total EMI-F-2,0HF, **(C0)** total EMI-F-2,3HF, **(D0)** total EMI-F-3,0HF, **(E0)** total EMI-F, **(A1)** par mais próximo do EMI-F-1,0HF, **(B1)** par mais próximo do EMI-F-2,0HF, **(C1)** par mais próximo do EMI-F-2,3HF, **(D1)** par mais próximo do EMI-F-3,0HF, **(E1)** par mais próximo do EMI-F, **(A2)** segundo par mais próximo do EMI-F-1,0HF, **(B2)** segundo par mais próximo do EMI-F-2,0HF, **(C2)** segundo par mais próximo do EMI-F-2,3HF, **(D2)** segundo par mais próximo do EMI-F-3,0HF, **(E2)** segundo par mais próximo do EMI-F.

A Figura 99 apresenta as SDF_{YZ} dos mesmos ILs. Pouca informação é obtida a partir de sua forma “rankeada”, sendo estas portando apresentadas apenas para critérios ilustrativos. Apesar disso, é importante observar a clara presença de cátions a longa distância nas regiões positivas e negativas do eixo y. Índícios disso já haviam sido observados nas 3D-SDFs desses ILs (ver Figura 97), e apontam para a formação de estruturas do tipo “*living chain polymers*”.

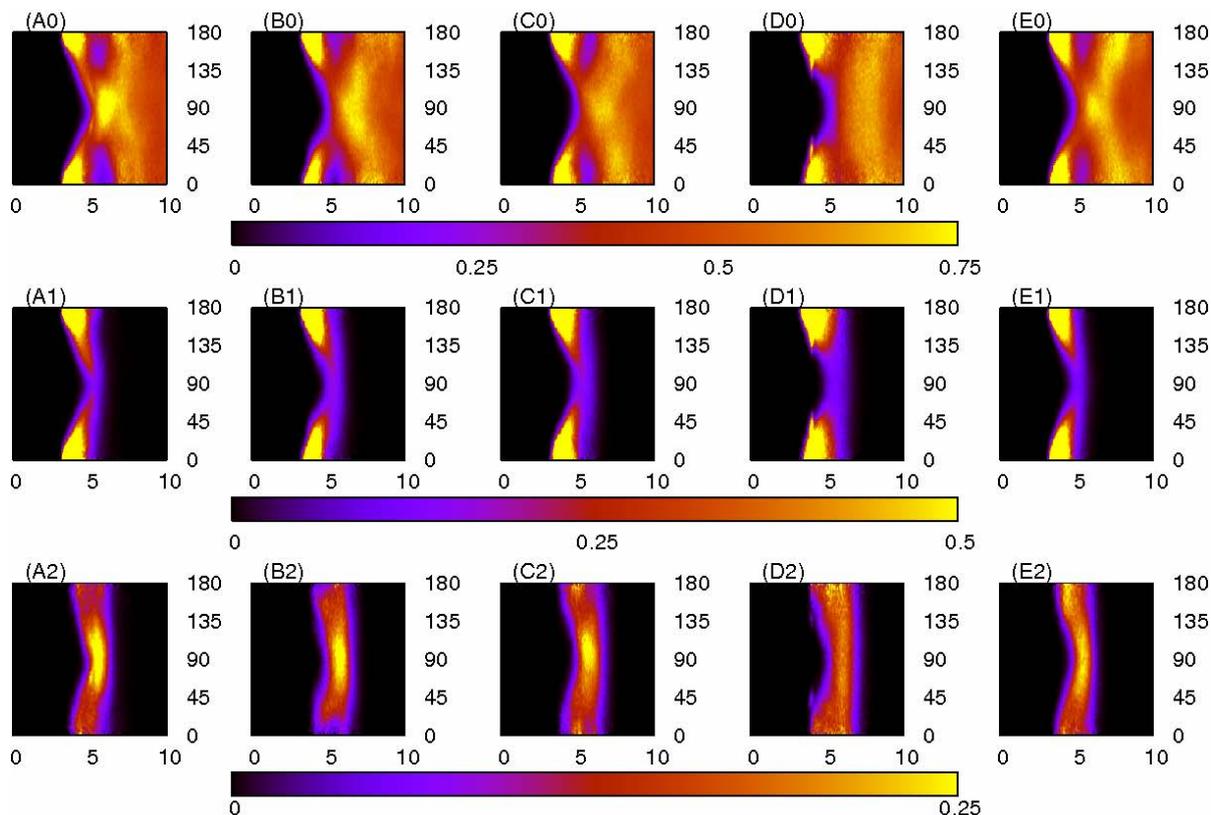


Figura 100: OCF_z (abscissa em Å, ordenada em graus) medidas entre as origens dos sistemas de coordenadas dos cátions dos seis ILs compostos de ânions “complexos”, em conjunto com as suas respectivas OCFs “rankeadas”: **(A0)** total EMI·F·1,0HF, **(B0)** total EMI·F·2,0HF, **(C0)** total EMI·F·2,3HF, **(D0)** total EMI·F·3,0HF, **(E0)** total EMI·F, **(A1)** par mais próximo do EMI·F·1,0HF, **(B1)** par mais próximo do EMI·F·2,0HF, **(C1)** par mais próximo do EMI·F·2,3HF, **(D1)** par mais próximo do EMI·F·3,0HF, **(E1)** par mais próximo do EMI·F, **(A2)** segundo par mais próximo do EMI·F·1,0HF, **(B2)** segundo par mais próximo do EMI·F·2,0HF, **(C2)** segundo par mais próximo do EMI·F·2,3HF, **(D2)** segundo par mais próximo do EMI·F·3,0HF, **(E2)** segundo par mais próximo do EMI·F.

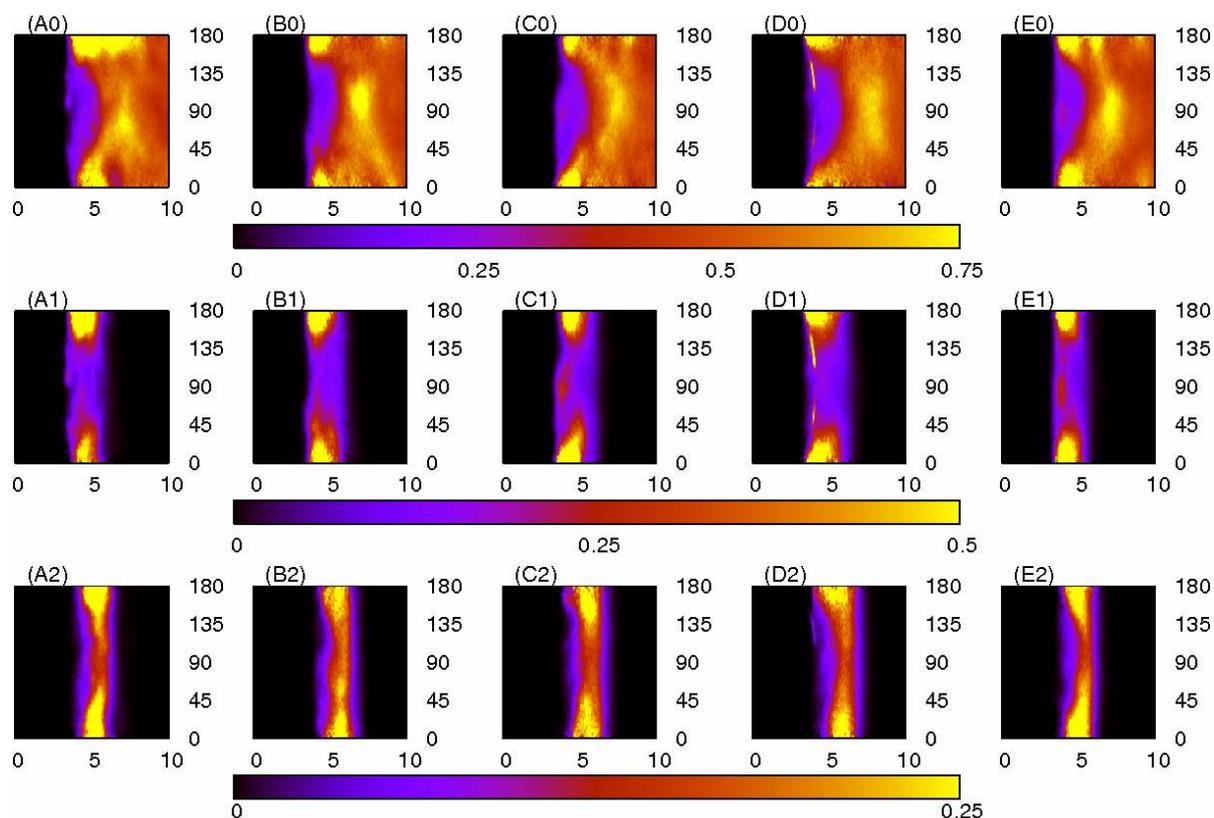


Figura 101: OCF_x (abscissa em Å, ordenada em graus) medidas entre as origens dos sistemas de coordenadas dos cátions dos seis ILs compostos de ânions “complexos”, em conjunto com as suas respectivas OCFs “rankeadas”: **(A0)** total EMI·F·1,0HF, **(B0)** total EMI·F·2,0HF, **(C0)** total EMI·F·2,3HF, **(D0)** total EMI·F·3,0HF, **(E0)** total EMI·F, **(A1)** par mais próximo do EMI·F·1,0HF, **(B1)** par mais próximo do EMI·F·2,0HF, **(C1)** par mais próximo do EMI·F·2,3HF, **(D1)** par mais próximo do EMI·F·3,0HF, **(E1)** par mais próximo do EMI·F, **(A2)** segundo par mais próximo do EMI·F·1,0HF, **(B2)** segundo par mais próximo do EMI·F·2,0HF, **(C2)** segundo par mais próximo do EMI·F·2,3HF, **(D2)** segundo par mais próximo do EMI·F·3,0HF, **(E2)** segundo par mais próximo do EMI·F.

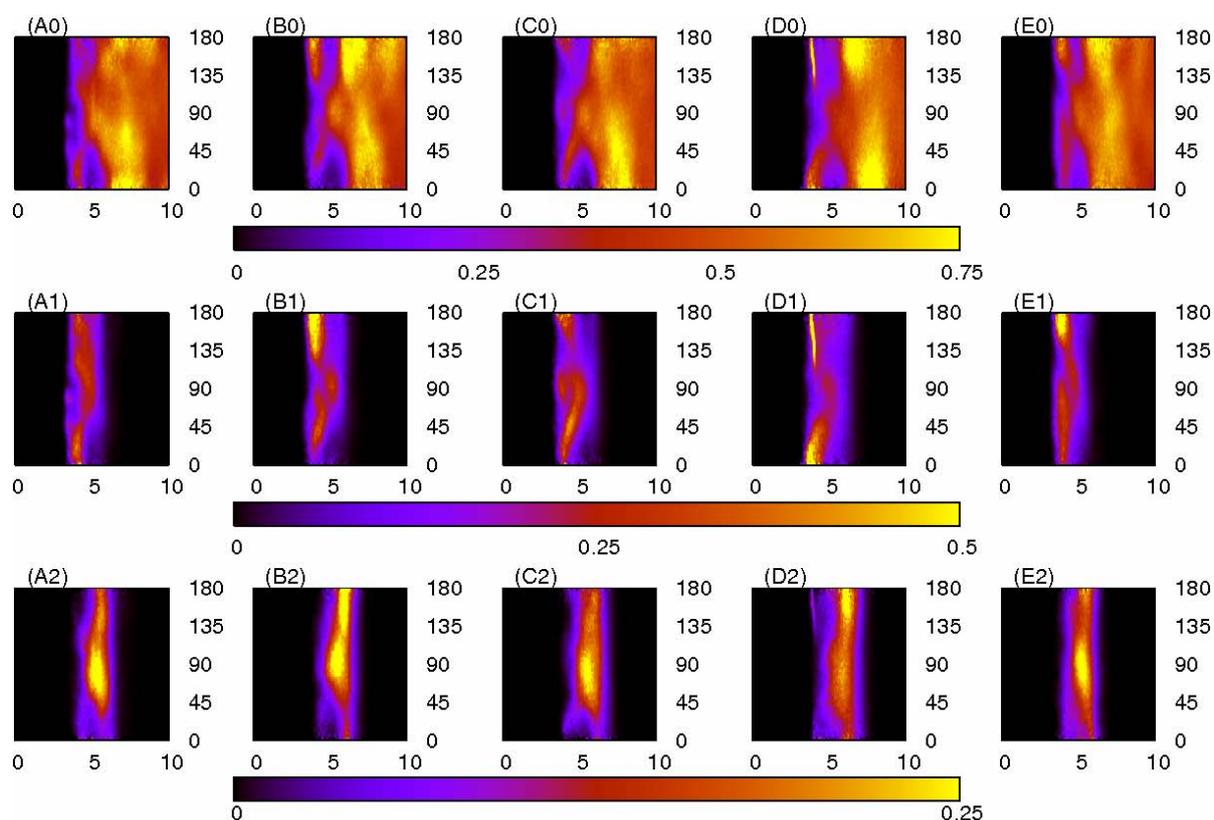


Figura 102: OCF_Y (abscissa em Å, ordenada em graus) medidas entre as origens dos sistemas de coordenadas dos cátions dos seis ILs compostos de ânions “complexos”, em conjunto com as suas respectivas OCFs “rankeadas”: (A0) total EMI-F-1,0HF, (B0) total EMI-F-2,0HF, (C0) total EMI-F-2,3HF, (D0) total EMI-F-3,0HF, (E0) total EMI-F, (A1) par mais próximo do EMI-F-1,0HF, (B1) par mais próximo do EMI-F-2,0HF, (C1) par mais próximo do EMI-F-2,3HF, (D1) par mais próximo do EMI-F-3,0HF, (E1) par mais próximo do EMI-F, (A2) segundo par mais próximo do EMI-F-1,0HF, (B2) segundo par mais próximo do EMI-F-2,0HF, (C2) segundo par mais próximo do EMI-F-2,3HF, (D2) segundo par mais próximo do EMI-F-3,0HF, (E2) segundo par mais próximo do EMI-F.

No que diz respeito as OCFs medidas, tanto em função das observações deste trabalho quanto da proposta de estruturação “empilhada” dos anéis imidazólio dos cátions, as mais importantes são as medidas ao redor do eixo z , apresentadas na Figura 100. Nela é perfeitamente observável que ângulos de 0° e 180° entre esses eixos, os quais levariam a essa estruturação básica, são preferidos à curtas distâncias, especialmente para os ILs com menor composição de ligantes HF. Mais ainda, verificando as OCFs rankeadas, verificamos que o primeiro vizinho está claramente “empilhado”, enquanto que o segundo cátion vizinho apresenta um posicionamento preferencial perpendicular para com o par de cátions. Tal fato, porém, não é tão claro para o segundo vizinho do EMI-F puro (sem composição de ligante

HF), uma vez que a sua distribuição é mais isotrópica. No caso dos ILs com mais alta composição em ligante HF, o segundo vizinho arranja-se de forma altamente isotrópica.

Por fim, as OCF_X e OCF_Y , mostradas nas figuras 101 e 102 respectivamente, permitem observar que para as primeiras existe uma tendência por posicionar os eixos x de forma paralela entre si, ao passo que os eixos y não apresentam informações suficientemente claras nesse sentido.

Assim, pode-se resumir as conclusões obtidas da estruturação cátion-cátion dos ILs compostos por ânions “complexos” da forma que segue:

1. O primeiro cátion vizinho de outro cátion mostra-se claramente “empilhado”;
2. O segundo cátion vizinho mantém-se acima ou abaixo do plano formado pelo primeiro par, porém uma posição perpendicular preferencialmente;
3. Essa preferência se desfaz na inexistência ou excesso de HF na composição do IL;
4. A longas distâncias ainda pode ser observada com clareza a presença de um cátion vizinho ao longo do eixo y , que serve de indicativo para a formação de estruturação do tipo “*living-chain-polymers*” nestes ILs.

5.4.4.2. Estruturação Cátion-Ânion

Como seria de se esperar em função da natureza carregada dos íons componentes dos ILs, a estruturação cátion-ânion é de significativa importância, senão a de maior importância. Essa estruturação será inicialmente estudada numa formulação básica neste capítulo, e será aprofundada em termos das ligações de hidrogênio no capítulo 5.4.3.3. Os estudos aqui apresentados foram efetuados em termos de diversas análises estruturais, a citar: RDFs, SDFs e 3D-SDFs.

As RDFs entre as origens dos sistemas locais de coordenadas dos cátions e os átomos de flúor são apresentadas na Figura 103. Os dados dessas RDFs são resumidos nas Tabelas LVII e LVIII.

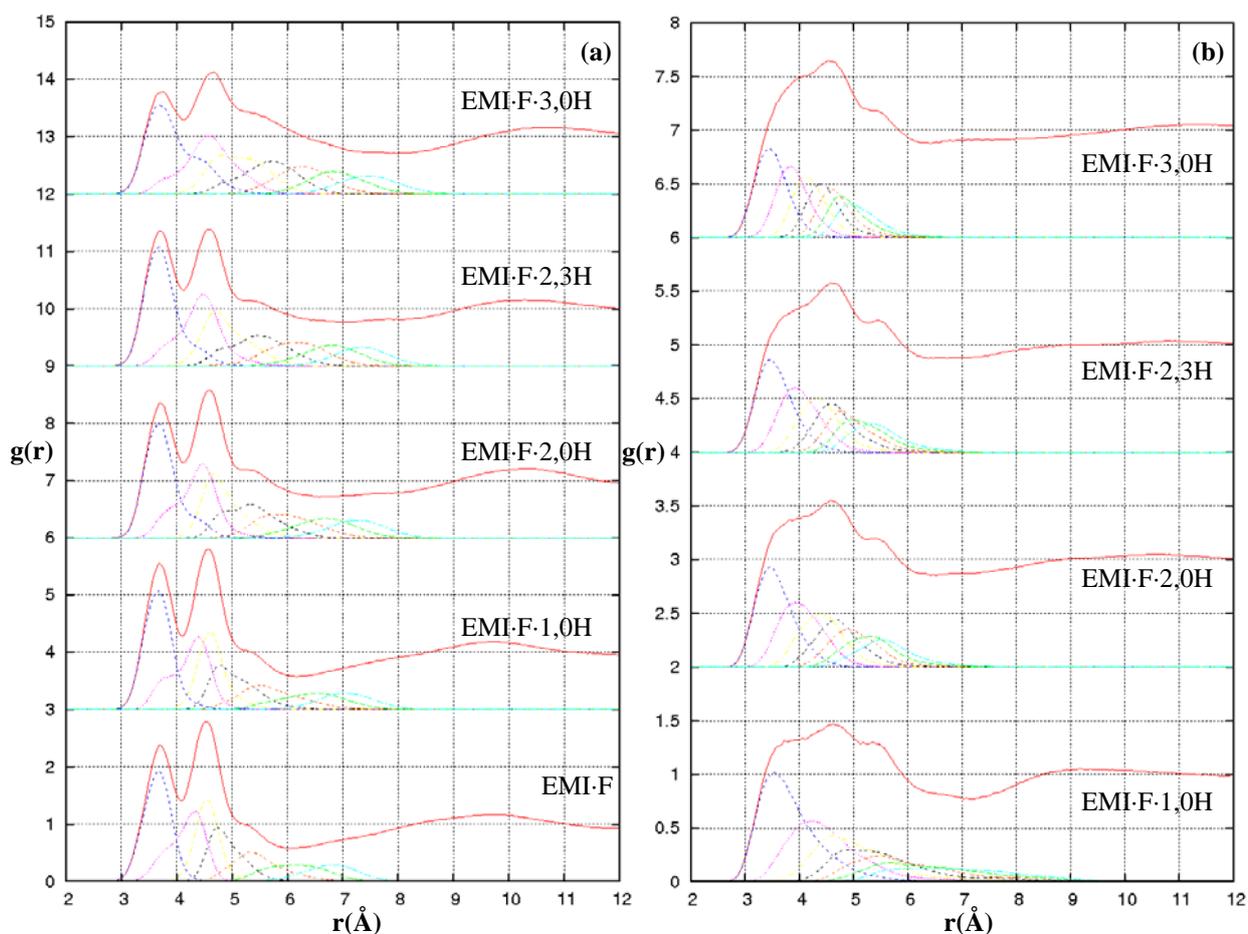


Figura 103: RDFs, apropriadamente deslocadas no eixo das ordenadas, medidas entre as origens dos sistemas locais de coordenadas dos cátions e os átomos de flúor dos seis ILs compostos de ânions “complexos”, ordenadas de forma a indicar a distribuição ao redor dos átomos de flúor (a) do fluoreto (F) e (b) do HF.

Tabela LVII: Principais dados das RDFs entre as origens dos sistemas de coordenadas dos cátions e os átomos de flúor do fluoreto (F) dos ILs compostos por ânions “complexos”.

	EMI·F	EMI·F·1,0HF	EMI·F·2,0HF	EMI·F·2,3HF	EMI·F·3,0HF
Posição 1º pico	3,675	3,675	3,675	3,725	3,725
Fim 1º pico	4,075	4,075	4,125	4,125	4,125
Integral 1º pico	1,3282	1,2304	1,0839	1,0499	0,7843
Posição 2º pico	4,525	4,575	4,575	4,575	4,675
Fim 2º pico	6,075	6,175	6,575	7,025	7,975
Integral 2º pico	5,3583	5,0673	5,3245	5,8881	7,4230

Tabela LVIII: Principais dados das RDFs entre as origens dos sistemas de coordenadas dos cátions e os átomos de flúor do HF dos ILs compostos por ânions “complexos”.

	EMI·F·1,0HF	EMI·F·2,0HF	EMI·F·2,3HF	EMI·F·3,0HF
Posição Ombro	3,725	3,825	3,975	4,025
Posição 1º pico	4,675	4,675	4,625	4,575
Fim 1º pico	5,175	5,225	5,225	--/--
Integral 1º pico	2,7426	5,1567	5,5964	--/--
Posição 2º pico	5,425	5,425	5,475	5,425
Fim 2º pico	7,025	6,475	6,425	6,425
Integral 2º pico	6,4267	9,2472	10,2204	12,3134

Dessa forma, é possível concluir no que, diz respeito à estruturação cátion-ânion dos ILs compostos de ânions “complexos”, entre um e dois fluoretos se coordenam a cada cátion (conclusão obtida tanto das funções rankeadas quanto das integrais apresentadas na Tabela LVII), tantos mais quanto menor for a composição em ligante HF do IL. No que diz respeito a esses próprios ligantes, porém, não é possível visualizar corretamente o grau de coordenação direta, por mais que seja claro pelas RDFs e suas formas rankeadas que o número dessas moléculas nas imediações dos cátions aumenta com a composição em HF.

Uma análise mais profunda dessa característica da estruturação desses ILs passa pelo estudo das respectivas SDFs e 3D-SDFs. Iniciando pelas últimas, apresentadas nas Figuras 104 e 105 ao redor dos cátions frente aos átomos de flúor (do fluoreto e do HF, respectivamente), pode-se observar que os átomos de flúor provenientes tanto dos ânions fluoreto quanto das moléculas ligantes HF se posicionam nas regiões típicas ao redor dos cátion, ou seja, de forma a se coordenar com os átomos de hidrogênio do seu anel imidazólio. É muito interessante notar também que o fluoreto se posiciona diretamente sobre o eixo y (ou diretamente “em frente” ao hidrogênio H2) nos ILs com nenhuma ou baixa composição de HF (Figuras 104a e 104e), o mesmo não sendo claramente observado para outras composições (Figuras 104b, 104c e 104d) ou para o átomo de flúor do ligante HF (Figura 105), nem para os outros ILs já estudados nesta Tese.

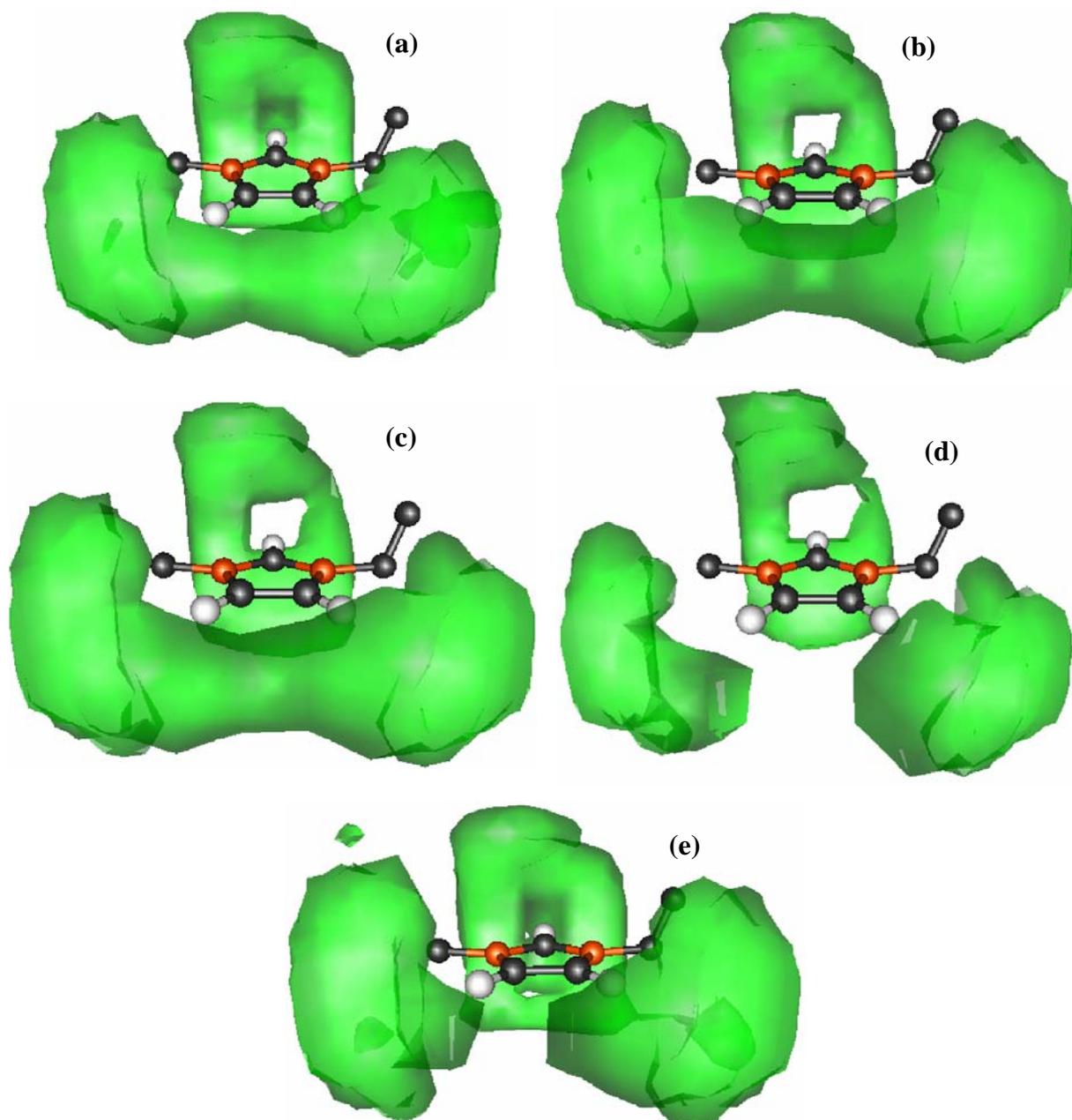


Figura 104: 3D-SDFs (em verde) medidas entre as origens dos sistemas de coordenadas dos cátions e os átomos de flúor do fluoreto (F^-) dos cinco ILs compostos de ânions “complexos”: (a) EMI-F-1,0HF, (b) EMI-F-2,0HF, (c) EMI-F-2,3HF, (d) EMI-F-3,0HF, (e) EMI-F. Em todos os casos as regiões de densidade populacional apresentadas representam populações iguais ou maiores que 3,5.

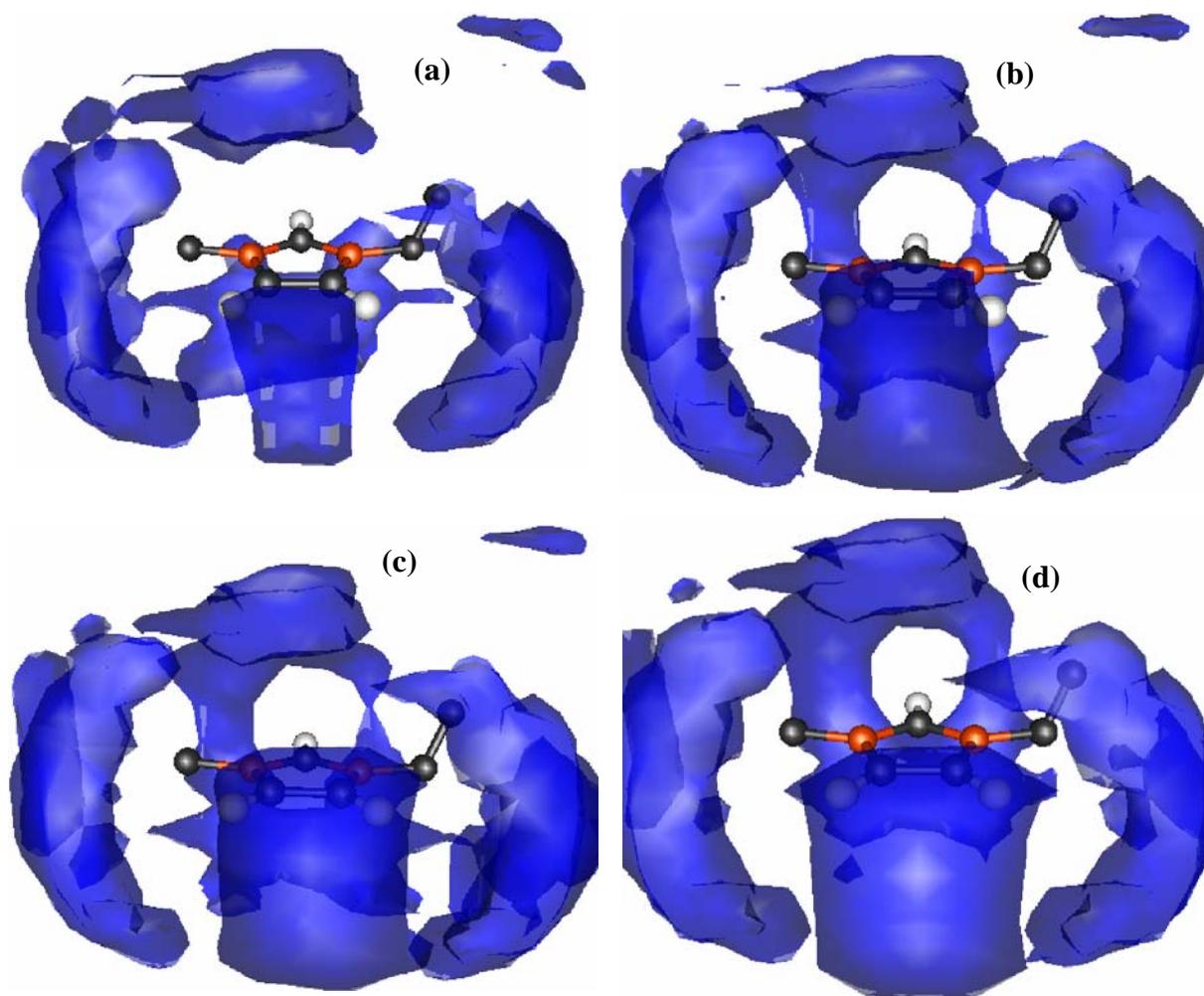


Figura 105: 3D-SDFs (em azul) medidas entre as origens dos sistemas de coordenadas dos cátions e os átomos de flúor do HF dos quatro ILs compostos de ânions “complexos”: **(a)** EMI-F-1,0HF, **(b)** EMI-F-2,0HF, **(c)** EMI-F-2,3HF, **(d)** EMI-F-3,0HF. Em todos os casos as regiões de densidade populacional apresentadas representam populações iguais ou maiores que 2,25.

Levando-se em consideração as observações das 3D-SDFs apresentadas nas Figuras 104 e 105, é possível fazer uma escolha eficiente das SDFs de maior importância para o objetivo de estudo deste Capítulo. Dessa forma, pode-se concluir que as SDF_{YX} , SDF_{YZ} e SDF_{ZY} medidas ao redor dos cátions se mostram as de maior interesse para este estudo. As Figuras 106 a 111 mostram essas SDFs.

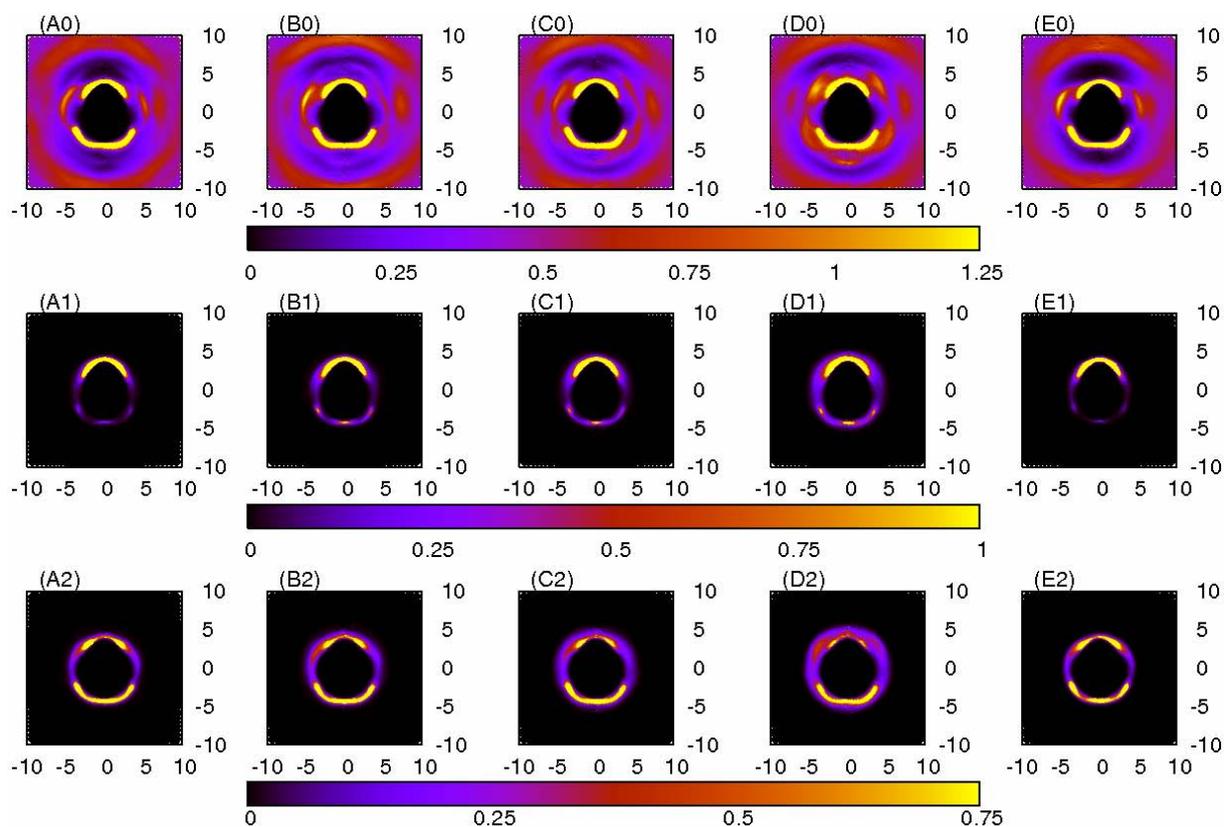


Figura 106: SDF_{YX} (abscissas e ordenadas em Å) medidas a partir das origens dos sistemas de coordenadas dos cátions em direção aos átomos de flúor dos fluoretos (F) dos cinco ILs compostos de ânions “complexos”, em conjunto com as suas respectivas SDFs “rankeadas”: **(A0)** total EMI-F-1,0HF, **(B0)** total EMI-F-2,0HF, **(C0)** total EMI-F-2,3HF, **(D0)** total EMI-F-3,0HF, **(E0)** total EMI-F, **(A1)** par mais próximo do EMI-F-1,0HF, **(B1)** par mais próximo do EMI-F-2,0HF, **(C1)** par mais próximo do EMI-F-2,3HF, **(D1)** par mais próximo do EMI-F-3,0HF, **(E1)** par mais próximo do EMI-F, **(A2)** segundo par mais próximo do EMI-F-1,0HF, **(B2)** segundo par mais próximo do EMI-F-2,0HF, **(C2)** segundo par mais próximo do EMI-F-2,3HF, **(D2)** segundo par mais próximo do EMI-F-3,0HF, **(E2)** segundo par mais próximo do EMI-F.

Os resultados das SDF_{YX} apresentados na figura 106 permitem observar que os sítios de interação cátion-fluoreto concentram-se ao redor dos átomos de hidrogênio do anel imidazólio dos mesmos, como seria esperado dada a sua postulada formação de ligações de hidrogênio (maiores detalhes no Capítulo 5.4.3.4). É interessante observar também que, como de costume, existe uma probabilidade clara de um segundo fluoreto vizinho ainda ao redor de H2, mas a grande prioridade segue para a região ao redor de H4 e H5. É muito interessante o fato de que, na medida em que aumenta a composição do IL em ligante HF, mais se torna provável que o primeiro vizinho se coordene na região de H4 e H5 ao invés de H2, sendo que o segundo vizinho se torna cada vez menos provável ao redor de H2 (Figura 106). Tal fato é coerente com o observado no RDF rankeada referente ao primeiro vizinho na Figura

103a, onde maiores concentrações de HF continuamente deslocam o primeiro fluoreto para distância maiores do anel. Também é absolutamente coerente com as 3D-SDFs apresentadas na Figura 104.

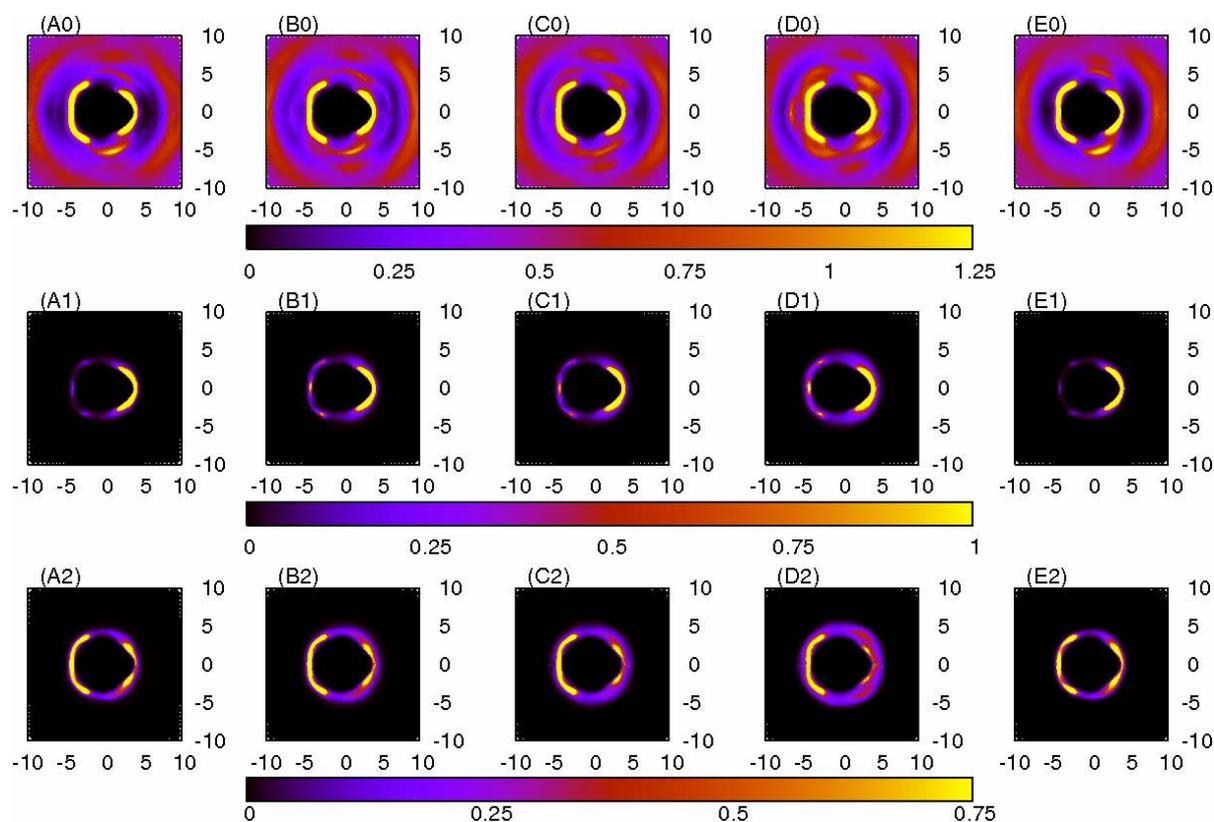


Figura 107: SDF_{YZ} (abscissas e ordenadas em Å) medidas a partir das origens dos sistemas de coordenadas dos cátions em direção aos átomos de flúor dos fluoretos (F) dos cinco ILs compostos de ânions “complexos”, em conjunto com as suas respectivas SDFs “rankeadas”: **(A0)** total EMI·F-1,0HF, **(B0)** total EMI·F-2,0HF, **(C0)** total EMI·F-2,3HF, **(D0)** total EMI·F-3,0HF, **(E0)** total EMI·F, **(A1)** par mais próximo do EMI·F-1,0HF, **(B1)** par mais próximo do EMI·F-2,0HF, **(C1)** par mais próximo do EMI·F-2,3HF, **(D1)** par mais próximo do EMI·F-3,0HF, **(E1)** par mais próximo do EMI·F, **(A2)** segundo par mais próximo do EMI·F-1,0HF, **(B2)** segundo par mais próximo do EMI·F-2,0HF, **(C2)** segundo par mais próximo do EMI·F-2,3HF, **(D2)** segundo par mais próximo do EMI·F-3,0HF, **(E2)** segundo par mais próximo do EMI·F.

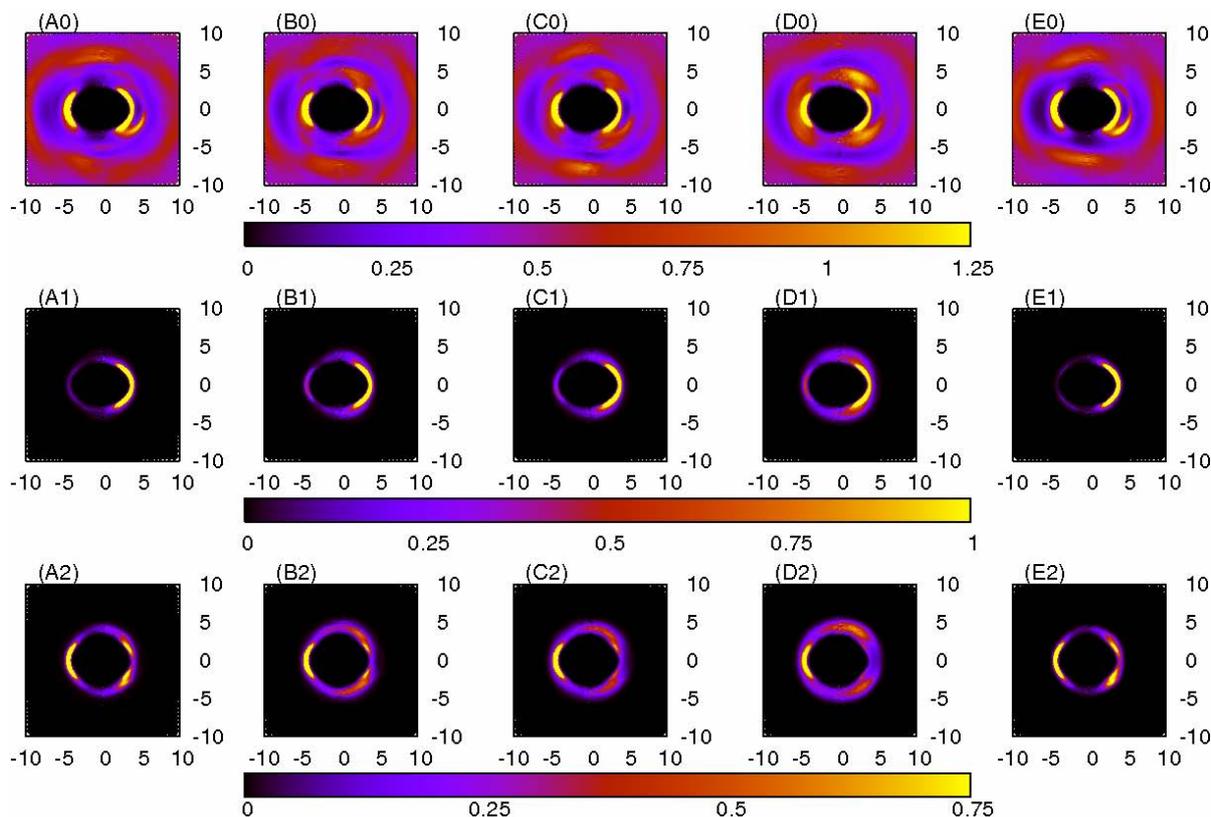


Figura 108: SDF_{ZY} (abscissas e ordenadas em Å) medidas a partir das origens dos sistemas de coordenadas dos cátions em direção aos átomos de flúor dos fluoretos (F) dos cinco ILs compostos de ânions “complexos”, em conjunto com as suas respectivas SDFs “rankeadas”: (A0) total EMI-F-1,0HF, (B0) total EMI-F-2,0HF, (C0) total EMI-F-2,3HF, (D0) total EMI-F-3,0HF, (E0) total EMI-F, (A1) par mais próximo do EMI-F-1,0HF, (B1) par mais próximo do EMI-F-2,0HF, (C1) par mais próximo do EMI-F-2,3HF, (D1) par mais próximo do EMI-F-3,0HF, (E1) par mais próximo do EMI-F, (A2) segundo par mais próximo do EMI-F-1,0HF, (B2) segundo par mais próximo do EMI-F-2,0HF, (C2) segundo par mais próximo do EMI-F-2,3HF, (D2) segundo par mais próximo do EMI-F-3,0HF, (E2) segundo par mais próximo do EMI-F.

As figuras 107 e 108 representam as SDF_{YZ} e SDF_{ZY} , respectivamente. Nelas, é importantíssimo observar que não é perceptível uma população significativa de fluoretos nas regiões acima e abaixo do plano do anel (ao redor do eixo z) em nenhuma composição em ligante HF dos ILs. Tanto o primeiro como o segundo vizinho se localizam ao redor dos sítios principais, ou seja, os átomos H2, H4 e H5 dos cátions. Esses fatos encontram confirmação nas 3D-SDFs apresentadas na Figura 104. A maior composição em ligante HF tem, porém, um tênue efeito de deslocar o segundo vizinho que se coordena a H2 para regiões acima e abaixo do anel, mas de forma suficientemente sutil para ser desconsiderada para termos de estruturação geral do IL. Nesse sentido, o fluoreto pode ser comparado em comportamento ao

BF_4^- , apresentado no Capítulo 5.4.2. Isso serve de indicativo claro de que a tendência do ânion por se localizar nas regiões acima e abaixo do anel é guiada pelo tamanho do íon.

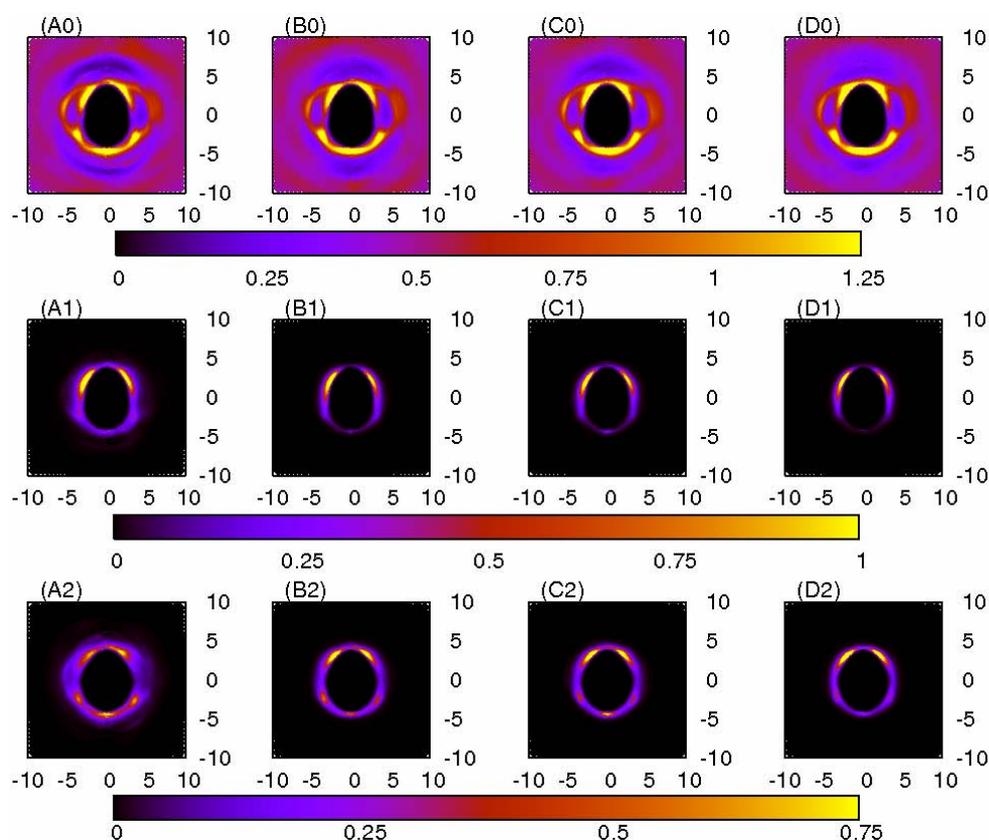


Figura 109: SDF_{YX} (abscissas e ordenadas em Å) medidas a partir das origens dos sistemas de coordenadas dos cátions em direção aos átomos de flúor das moléculas de HF dos quatro ILs compostos de ânions “complexos”, em conjunto com as suas respectivas SDFs “rankeadas”: **(A0)** total EMI-F-1,0HF, **(B0)** total EMI-F-2,0HF, **(C0)** total EMI-F-2,3HF, **(D0)** total EMI-F-3,0HF, **(A1)** par mais próximo do EMI-F-1,0HF, **(B1)** par mais próximo do EMI-F-2,0HF, **(C1)** par mais próximo do EMI-F-2,3HF, **(D1)** par mais próximo do EMI-F-3,0HF, **(A2)** segundo par mais próximo do EMI-F-1,0HF, **(B2)** segundo par mais próximo do EMI-F-2,0HF, **(C2)** segundo par mais próximo do EMI-F-2,3HF, **(D2)** segundo par mais próximo do EMI-F-3,0HF.

Os resultados das SDF_{YX} apresentados na figura 109 permitem observar que os sítios de interação cátion-flúor do HF ligante concentram-se ao redor dos átomos de hidrogênio do anel imidazólio dos mesmos (conforme previsto pelas 3D-SDFs apresentadas na Figura 105), como seria esperado dada a sua postulada formação de ligações de hidrogênio (maiores detalhes no Capítulo 5.4.2.4). É interessante observar também que o primeiro flúor vizinho se localiza claramente ao redor de H2, tendência essa reforçada pelo aumento da composição do IL em ligante HF. O segundo vizinho tem um comportamento mais interessante: não só se concentra também ao redor de H2, como essa concentração aumenta em detrimento de H4 e

H5 com o aumento da composição em ligante HF. Esses fatos parecem apontar claramente para a formação de “clusters” envolvendo as moléculas ligantes de HF, e as observações da Figura 106 apontam que os fluoretos devem estar diretamente envolvidos na formação dos mesmos, dada a sua região preferencial de coordenação ao cátion competir diretamente com as regiões preferenciais dos ligantes HF.

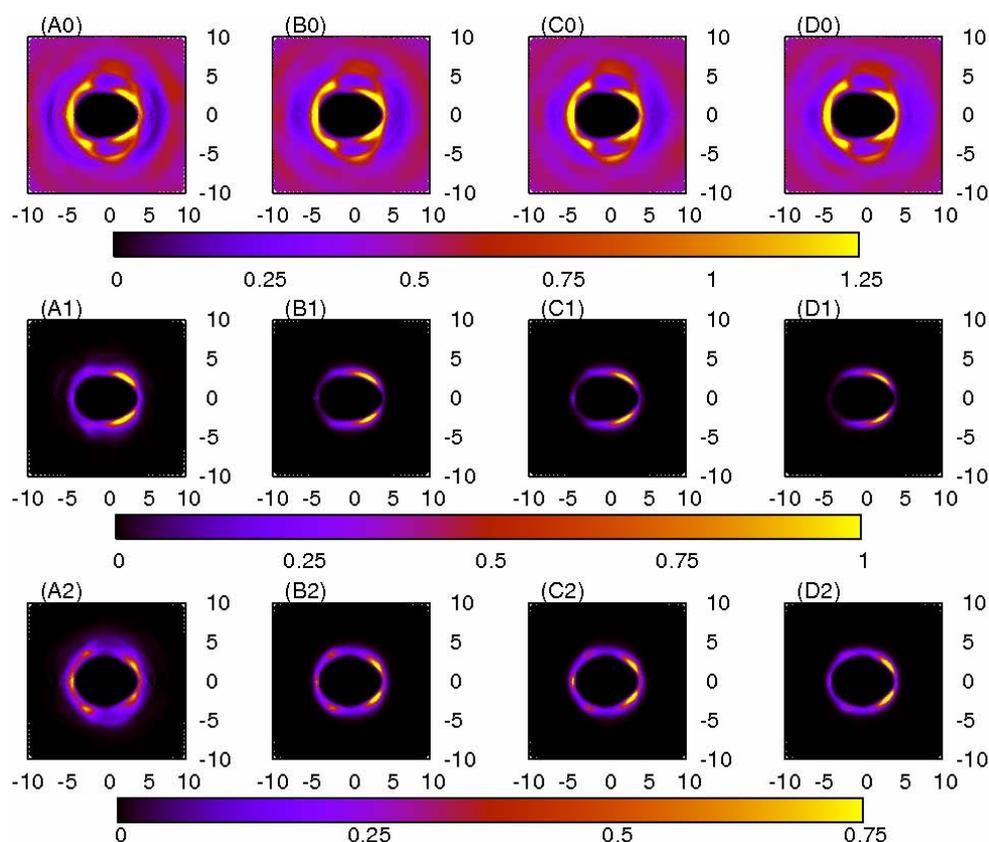


Figura 110: SDF_{YZ} (abscissas e ordenadas em Å) medidas a partir das origens dos sistemas de coordenadas dos cátions em direção aos átomos de flúor das moléculas de HF dos quatro ILs compostos de ânions “complexos”, em conjunto com as suas respectivas SDFs “rankeadas”: **(A0)** total EMI-F-1,0HF, **(B0)** total EMI-F-2,0HF, **(C0)** total EMI-F-2,3HF, **(D0)** total EMI-F-3,0HF, **(A1)** par mais próximo do EMI-F-1,0HF, **(B1)** par mais próximo do EMI-F-2,0HF, **(C1)** par mais próximo do EMI-F-2,3HF, **(D1)** par mais próximo do EMI-F-3,0HF, **(A2)** segundo par mais próximo do EMI-F-1,0HF, **(B2)** segundo par mais próximo do EMI-F-2,0HF, **(C2)** segundo par mais próximo do EMI-F-2,3HF, **(D2)** segundo par mais próximo do EMI-F-3,0HF.

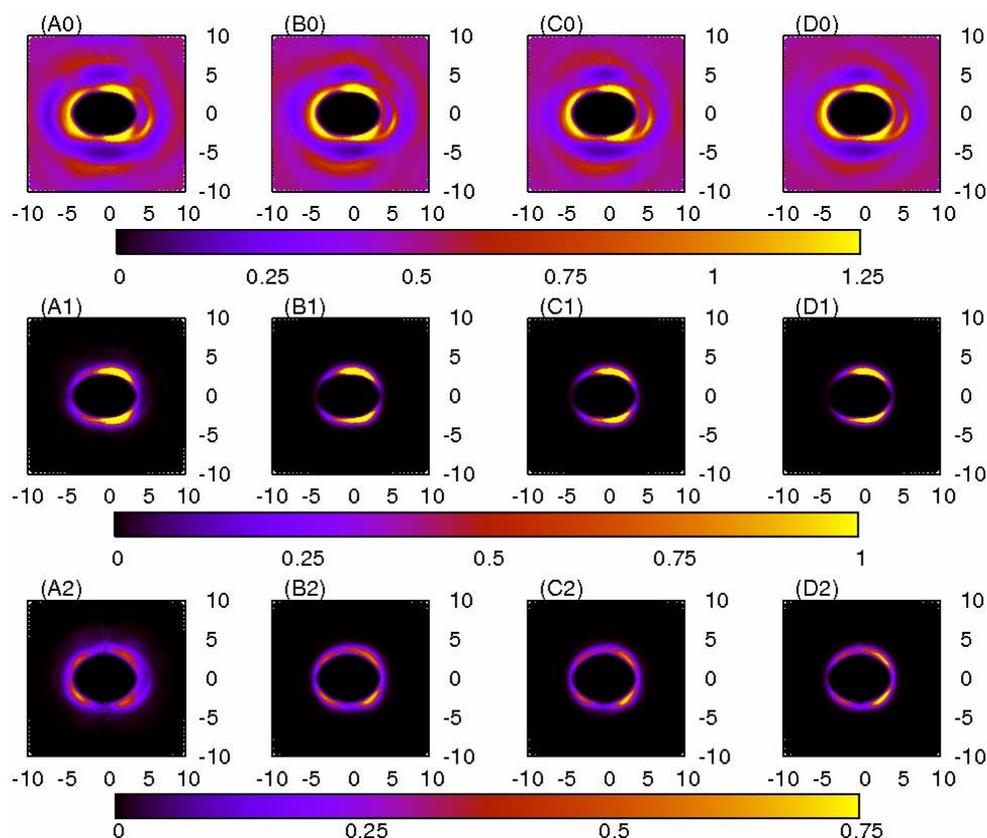


Figura 111: SDF_{ZY} (abscissas e ordenadas em Å) medidas a partir das origens dos sistemas de coordenadas dos cátions em direção aos átomos de flúor das moléculas de HF dos quatro ILs compostos de ânions “complexos”, em conjunto com as suas respectivas SDFs “rankeadas”: **(A0)** total EMI-F-1,0HF, **(B0)** total EMI-F-2,0HF, **(C0)** total EMI-F-2,3HF **(D0)** total EMI-F-3,0HF, **(A1)** par mais próximo do EMI-F-1,0HF, **(B1)** par mais próximo do EMI-F-2,0HF, **(C1)** par mais próximo do EMI-F-2,3HF, **(D1)** par mais próximo do EMI-F-3,0HF, **(A2)** segundo par mais próximo do EMI-F-1,0HF, **(B2)** segundo par mais próximo do EMI-F-2,0HF, **(C2)** segundo par mais próximo do EMI-F-2,3HF, **(D2)** segundo par mais próximo do EMI-F-3,0HF.

As figuras 110 e 111 representam as SDF_{YZ} e SDF_{ZY} , respectivamente. Aqui, entra em questão um ponto de significativa importância: enquanto que o fluoreto evita firmemente posições ao redor do eixo z , como pôde ser verificado nas Figuras 104, 108 e 107 anteriormente, o primeiro HF vizinho tem uma preferência clara por essa região (fato já constatado nas 3D-SDFs apresentada na Figura 105). O segundo HF vizinho já tem preferência por regiões bastante díspares a essa. Dado, porém, que de um lado o fluoreto tendia a favorecer a formação de “empilhamento” como outros ânions de menor dimensão (como o BF_4^- , vide Capítulo 5.4.2), a maior composição em HF desfavorece esse comportamento claramente (explicando assim observações equivalentes efetuadas no Capítulo 5.4.1), fato já observado nas Figuras 97 e 98. Afora esses fatos, a estruturação do flúor das moléculas de HF ao redor dos cátions se mostra similar à estruturação dos fluoretos.

Assim, é possível descrever de forma resumida a estruturação cátion-ânion dos ILs compostos por ânions “complexos” como:

1. O fluoreto, conforme seria esperado, coordena-se preferencial e diretamente aos átomos de hidrogênio do anel imidazólio H2, H4 e H5, evitando firmemente as regiões acima e abaixo do plano do anel;
2. Os ligantes HF competem por essas regiões com os ânions fluoreto, porém se colocam preferencialmente justamente acima e/ou abaixo do plano do anel;
3. A maior composição em HF tende a afastar o fluoreto das regiões imediatamente ao redor dos hidrogênios do anel imidazólio dos cátions, em especial H2, resultando numa tênue realocização de parte de sua população para acima e abaixo do plano do anel;
4. Esse fato é absolutamente coerente com as 3D-SDFs apresentadas, onde é visível que, nas situações limite de baixa ou nula concentração de ligante HF, o fluoreto apresenta uma tendência por se coordenar direta e frontalmente com o átomo H2 do cátion.

5.4.4.3. As Ligações de Hidrogênio Cátion-Ânion e Cátion-Ligante

Aprofundando mais as interações cátion-ânion apresentadas no capítulo 5.4.3.3, neste capítulo trataremos das interações usualmente classificadas como “ligações de hidrogênio” dos ILs. Novamente lembrando que não entraremos neste trabalho no mérito da questão da classificação dessas interações como “ligações de hidrogênio” ou não.

As interações de foco neste capítulo envolvem os três átomos de hidrogênio do anel imidazólio do cátion EMI^+ (H2, H4 e H5) e, no caso dos ânions e ligantes HF do grupo 3 (“complexos”), os átomos de flúor (eletrodoadores) dos mesmos. Mais adiante, no Capítulo 5.4.4.4, receberão significativa atenção os complexos aniônicos formados (estudados exclusivamente em termos das RDFs). Este capítulo invocará diversos resultados já apresentados nos capítulos anteriores e focará principalmente os resultados das análises de RDF e SDF dos ILs interessantes a este estudo.

As RDFs de interesse para este capítulo são as $\text{H2}\cdots\text{F}$, $\text{H4}\cdots\text{F}$ e $\text{H5}\cdots\text{F}$ (onde F provém do F^- ou do HF), e são apresentadas (ordenadas para observação dos efeitos diferenciados entre o flúor do F^- e o do HF em “a” e “b”, respectivamente) nas Figuras 112, 113 e 114 respectivamente. Seus resultados são resumidos nas Tabelas LVII a LXII para maior clareza. Essas são objeto de estudo inicial deste Capítulo.

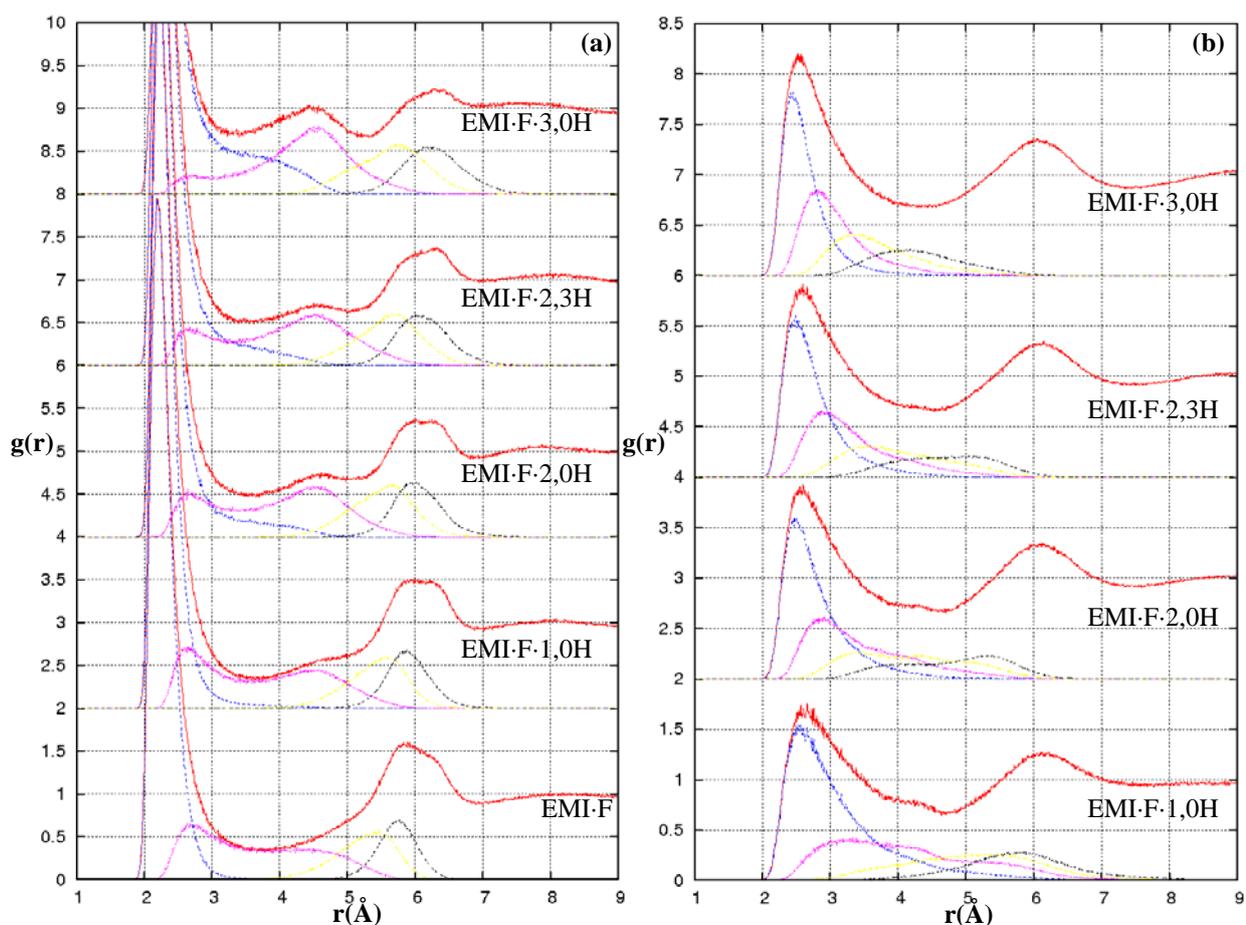


Figura 112: RDFs H2...F, apropriadamente deslocadas no eixo das ordenadas, dos cinco ILs compostos de ânions “complexos”, ordenadas de forma a indicar a distribuição ao redor dos átomos de flúor (a) do fluoreto (F⁻) e (b) do HF, em conjunto com as RDFs “rankeadas” respectivas.

As RDFs apresentadas na Figura 112 tem grande importância. Primeiramente, é absolutamente clara, pela intensidade do primeiro pico (entre 2 e 3 Å) de aproximadamente 8, a relevância das ligações de hidrogênio nesses sistemas para a estabilidade dos fluoretos no meio dos ILs. Mais ainda, é perfeitamente claro que a maioria absoluta da contribuição de um único vizinho, sendo que existe uma pequena probabilidade de encontrar um segundo fluoreto vizinho à H2, fato claramente visível pelas RDFs rankeadas apresentadas na Figura 112a e pelas integrais da função apresentadas na Tabela LIX.

Ainda com relação às interações do átomo H2 do anel imidazólio dos cátions com o fluoreto, observa-se que para maiores composições de ligante HF o segundo fluoreto vizinho deixa cada vez mais de contribuir para o primeiro pico, formulando uma contribuição intermediária (chamada de “2º pico”, entre 4 e 5 Å) que somente é visível nas concentrações mais altas em HF. O terceiro e quarto fluoretos vizinhos mais próximos sofrem muito pouco

efeito da concentração de HF, resultando num terceiro pico virtualmente constante para todas as composições.

Tabela LIX: Principais dados das RDFs H2...F (onde F provém do F) dos ILs compostos por ânions “complexos”.

	EMI·F	EMI·F·1,0HF	EMI·F·2,0HF	EMI·F·2,3HF	EMI·F·3,0HF
Posição 1º pico	2,175	2,225	2,225	2,225	2,225
Intens. 1º pico	8	8,5	7,6	7,6	5,6
Fim 1º pico	3,675	3,625	3,625	3,575	3,575
Integral 1º pico	1,3428	1,2612	1,1067	1,0606	0,8483
Posição 2º pico	--/--	--/--	4,625	4,525	4,475
Fim 2º pico	--/--	--/--	5,025	5,025	5,325
Integral 2º pico	--/--	--/--	1,6449	1,8654	2,1186
Posição 3º pico	5,875	6,025	6,125	6,325	6,275
Fim 3º pico	6,925	6,925	6,875	6,975	6,925
Integral 3º pico	7,1630	6,4021	5,4885	5,4816	4,8394

Tabela LX: Principais dados das RDFs H2...F (onde F provém do HF) dos ILs compostos por ânions “complexos”.

	EMI·F·1,0HF	EMI·F·2,0HF	EMI·F·2,3HF	EMI·F·3,0HF
Posição 1º pico	2,625	2,575	2,575	2,525
Fim 1º pico	4,725	4,675	4,525	4,325
Integral 1º pico	1,6807	2,8795	2,8909	3,2513
Posição 2º pico	6,125	6,075	6,125	6,075
Fim 2º pico	--/--	7,475	7,475	7,375
Integral 2º pico	--/--	13,8636	6,1597	17,4796

Já no que concerne as interações entre o átomo H2 do cátion e o átomo de flúor dos ligantes HF, observa-se um comportamento bem diferente. Primeiramente, como até seria esperado devido a maior competitividade pela região de coordenação, a intensidade do primeiro pico (entre 2 e 4Å) aumenta continuamente com o aumento da composição em ligante HF do IL. Isso é especialmente interessante de observar verificando o efeito da

composição sobre as funções “rankeadas”: quanto maior a composição em ligante HF do IL, mais se aproximam e contribuem para o primeiro pico os vizinhos mais distantes. Isso indicaria que, quanto maior a composição em HF, maiores “clusters” próximos a H2 são encontrados. Esses fatos são também apoiados pelas integrais da função, apresentados na Tabela LX. O pico mais distante (“segundo pico”, entre 5 e 7Å), presente e praticamente constante em todas as composições, é provavelmente referente a um ou mais “clusters” de HF vizinhos ao “cluster” coordenado diretamente ao átomo H2 do cátion.

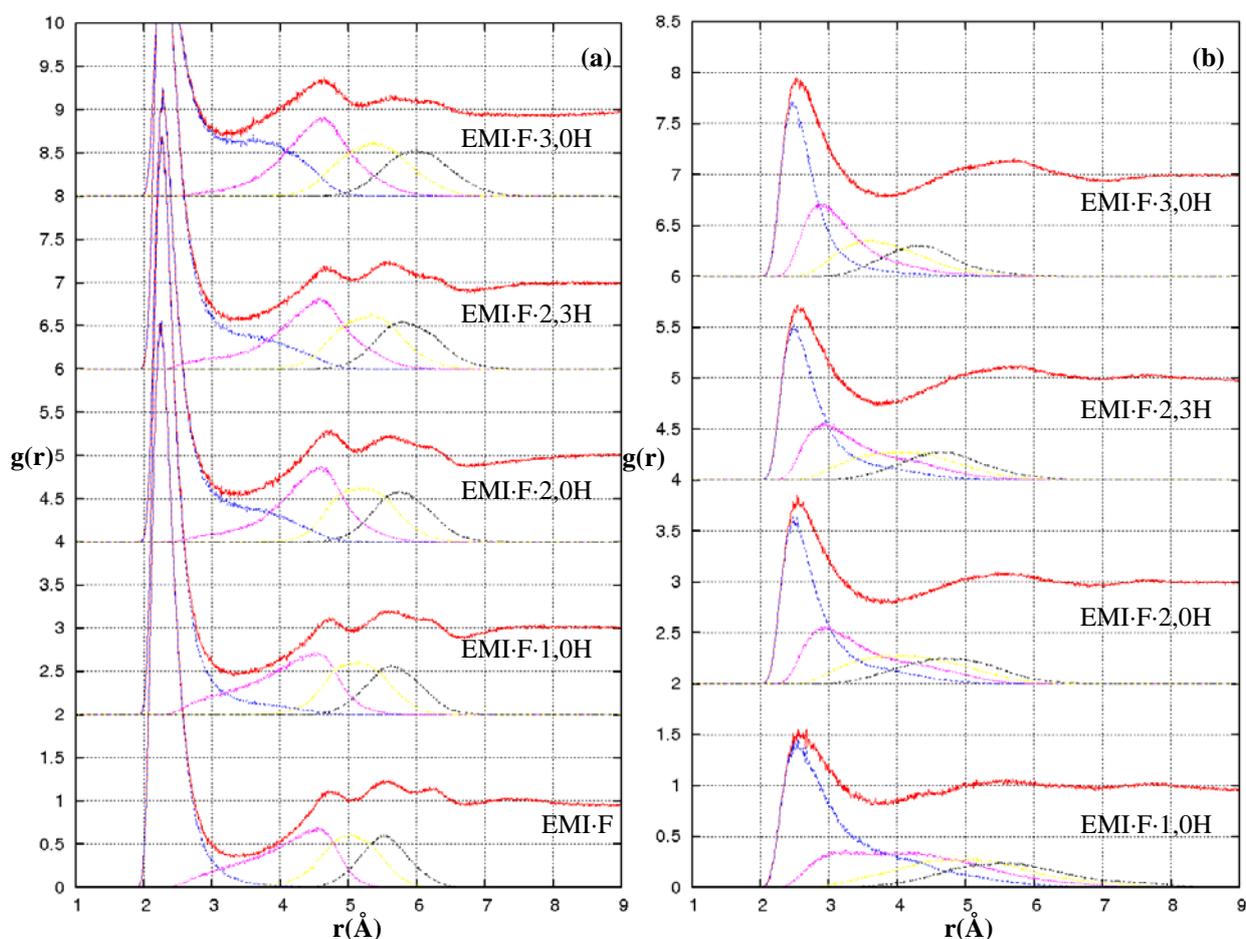


Figura 113: RDFs H4...F, apropriadamente deslocadas no eixo das ordenadas, dos cinco ILs compostos de ânions “complexos”, ordenadas de forma a indicar a distribuição ao redor dos átomos de flúor (a) do fluoreto (F) e (b) do HF, em conjunto com as RDFs “rankeadas” respectivas.

No que diz respeito às interações entre o átomo H4 e o fluoreto do IL, observações similares às resultantes da interação com o átomo H2 já apresentadas podem ser obtidas. Novamente, observa-se um intenso primeiro pico (entre 2 e 3Å), composto basicamente de pura contribuição do primeiro fluoreto vizinho mais próximo. Entretanto, da mesma forma que o observado em H2, observa-se uma redução da intensidade do pico com o aumento da

composição do IL em ligante HF. Essa redução se dá tanto pelo deslocamento de parte da contribuição do primeiro vizinho para distâncias maiores, como pela relativamente menor (quando comparada com as interações com H₂) contribuição do segundo vizinho mais próximo para esse pico.

A distâncias maiores, observa-se uma estruturação complexa (entre 4,5 e 6,5Å), formada pelos segundo ao quarto (e outros) fluoretos vizinhos mais próximos. A estruturação sob inexistência de ligante HF, que resulta num pico triplo, evolui continuamente para um pico duplo (EMI·F·2,0HF) e enfim para um único pico (EMI·F·3,0HF). Isso se dá por dois fatores: alargamento das distribuições dos terceiro e quarto fluoretos mais próximos, que eliminam o último e o penúltimo pico, e transferência da contribuição do primeiro vizinho mais próximo para distâncias maiores, reforçando o chamado “segundo pico”. Todos esses fatos podem ser visualizados também pelas integrais das RDFs, apresentadas na Tabela LXI.

Tabela LXI: Principais dados das RDFs H₄...F (onde F provém do F) dos ILs compostos por ânions “complexos”.

	EMI·F	EMI·F·1,0HF	EMI·F·2,0HF	EMI·F·2,3HF	EMI·F·3,0HF
Posição 1º pico	2,225	2,275	2,275	2,325	2,325
Intens. 1º pico	6,5	6,5	5,25	5,4	5
Fim 1º pico	3,325	3,325	3,425	3,425	3,225
Integral 1º pico	1,0401	0,9688	0,7788	0,7927	0,5012
Posição 2º pico	4,725	4,725	4,725	4,675	4,625
Fim 2º pico	5,025	5,075	5,125	5,075	5,175
Integral 2º pico	2,4565	2,3912	2,2865	2,1113	2,1469
Posição 3º pico	5,525	5,625	5,575	5,575	--/--
Fim 3º pico	5,975	5,675	6,675	6,675	--/--
Integral 3º pico	4,4866	3,4593	5,2023	4,9410	--/--
Posição 4º pico	6,225	--/--	--/--	--/--	--/--
Fim 4º pico	6,725	--/--	--/--	--/--	--/--
Integral 4º pico	6,4614	--/--	--/--	--/--	--/--

Tabela LXII: Principais dados das RDFs H4...F (onde F provém do HF) dos ILs compostos por ânions “complexos”.

	EMI·F·1,0HF	EMI·F·2,0HF	EMI·F·2,3HF	EMI·F·3,0HF
Posição pico	2,575	2,525	2,525	2,525
Fim pico	3,725	3,825	3,725	3,825
Integral pico	0,8081	1,6516	1,5941	2,2388

Com relação às interações entre o átomo H4 e o flúor das moléculas ligantes HF, nota-se um comportamento bastante similar ao observado ao redor de H2, com um primeiro pico (entre 2 e 4Å) cuja intensidade cresce com a composição em ligante HF do IL (decorrente também do deslocamento das segunda a quarta distribuições populacionais dos HFs vizinhos para distâncias menores). Isso parece indicar novamente um aumento contínuo do tamanho médio dos “clusters” de HF coordenados ao redor de H4, fato que também pode ser visualizado pelas integrais das RDFs, apresentadas na Tabela LXII. Entretanto, diferentemente da coordenação ao redor de H2, não é observado um segundo pico constante entre as concentrações, mas a suave formação de um segundo pico (entre 5 e 6Å) com o aumento da composição de HF do IL.

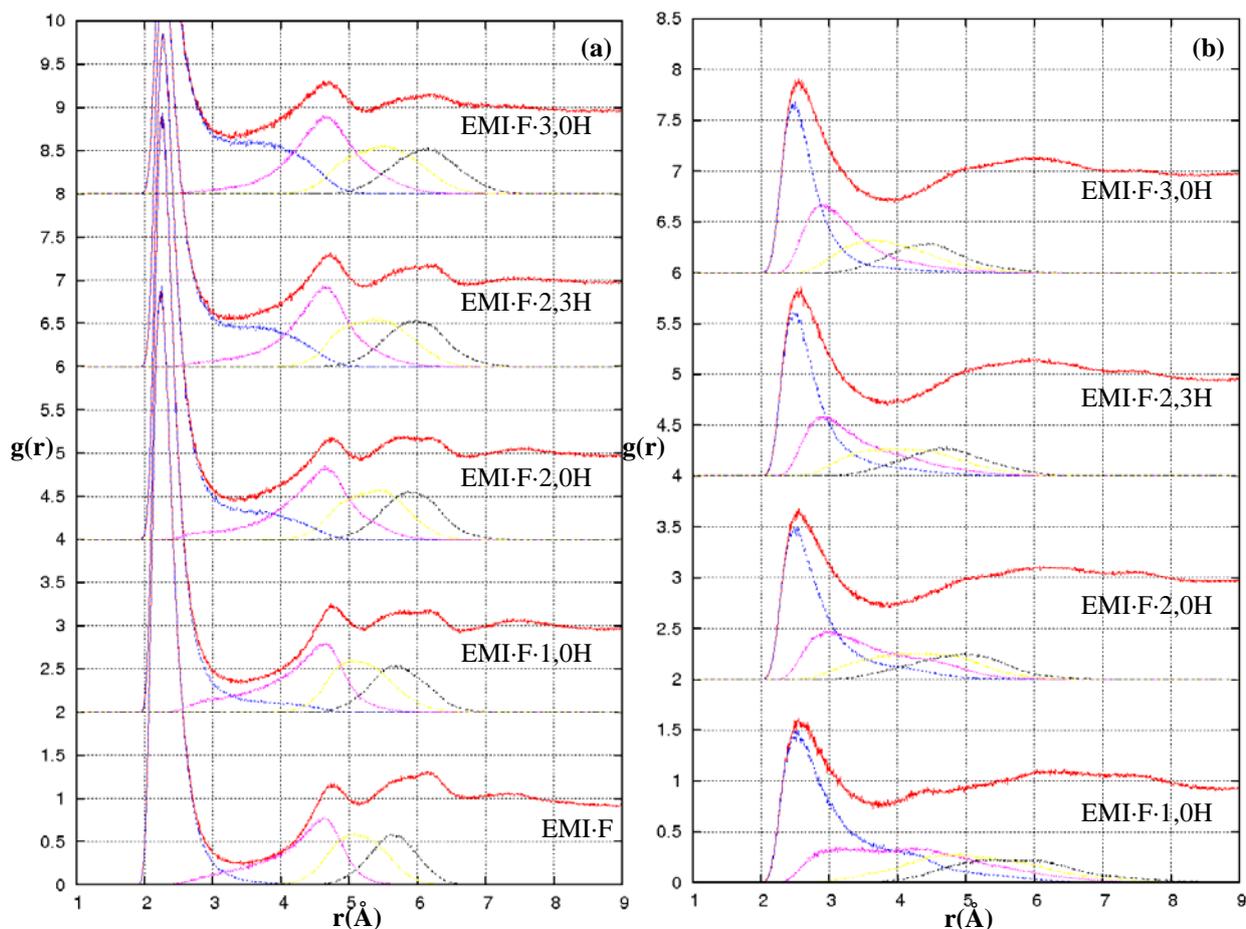


Figura 114: RDFs H5...F, apropriadamente deslocadas no eixo das ordenadas, dos cinco ILs compostos de ânions “complexos”, ordenadas de forma a indicar a distribuição ao redor dos átomos de flúor (a) do fluoreto (F) e (b) do HF, em conjunto com as RDFs “rankeadas” respectivas.

A interação entre o fluoreto e o átomo H5 do anel imidazólio dos cátions (apresentada na Figura 114a), por sua vez, é bastante similar à apresentada entre H4 e o fluoreto. Novamente, observa-se um primeiro pico (entre 2 e 3Å) cuja alta intensidade decai com a composição do IL em HF. Assim como no caso de H4, esse decaimento se dá por uma transferência de parte da população do primeiro fluoreto vizinho mais próximo para distâncias maiores.

Diferentemente de H4, porém, em H5 observa-se não um pico triplo decaindo a pico simples, mas dois picos simples, um estreito entre 4,5 e 5Å, e um largo (com clara contribuição significativa de mais de um vizinho) entre 5,2 e 6,5Å, decaindo para basicamente um único pico estreito em composições mais concentradas de HF. Esse “decaimento” novamente se dá pelas mesmas razões observadas para a coordenação ao redor de H4 e aqui novamente claramente visíveis nas RDFs “rankeadas”: transferência de

contribuição da população do primeiro fluoreto vizinho para distâncias maiores (aumentando a intensidade do “segundo pico”) e alargamento das distribuições do terceiro e quarto vizinhos (eliminando o “terceiro pico”). Essas observações podem todas ser facilmente confirmadas pelas integrais das RDFs, apresentadas na Tabela LXIII.

Tabela LXIII: Principais dados das RDFs H5...F (onde F provém do F) dos ILs compostos por ânions “complexos”.

	EMI·F	EMI·F·1,0HF	EMI·F·2,0HF	EMI·F·2,3HF	EMI·F·3,0HF
Posição 1º pico	2,225	2,275	2,275	2,275	2,275
Intens. 1º Pico	7	7	6,5	5,8	5,1
Fim 1º pico	3,425	3,475	3,375	3,225	3,275
Integral 1º pico	1,0378	0,9686	0,7866	0,6344	0,5329
Posição 2º pico	4,775	4,775	4,725	4,725	4,725
Fim 2º pico	5,125	5,175	5,175	5,175	5,225
Integral 2º pico	2,4558	2,4505	2,1949	2,1761	2,0883
Posição 3º pico	6,175	6,225	6,225	6,225	6,175
Fim 3º pico	6,725	6,625	6,725	6,775	6,825
Integral 3º pico	6,4618	5,5157	5,1665	5,0574	4,7915

Tabela LXIV: Principais dados das RDFs H5...F (onde F provém do HF) dos ILs compostos por ânions “complexos”.

	EMI·F·1,0HF	EMI·F·2,0HF	EMI·F·2,3HF	EMI·F·3,0HF
Posição pico	2,525	2,525	2,525	2,525
Fim pico	3,725	3,825	3,825	3,925
Integral pico	0,7952	1,5214	1,7587	2,2738

No que diz respeito às interações entre o átomo H5 do anel imidazólio do cátion e o átomo de flúor dos ligantes HF (cujas RDFs são apresentadas na Figura 114b), observa-se um comportamento muito semelhante ao encontrado na mesma interação para com o átomo H4. Basicamente, um primeiro pico, composto principalmente pelo primeiro vizinho mais próximo, cuja intensidade cresce continuamente com a concentração de HF em função do deslocamento das distribuições de vizinhos próximos para distâncias menores, fator indicativo

forte da formação de clusters maiores em média para composições mais ricas em HF e coordenados a H5. Esses fatos podem ser verificados pelas integrais das RDFs apresentadas na Tabela LXIV.

No que diz respeito ao segundo pico, novamente se verifica a sua formação ao longo do aumento contínuo da composição de HF no IL. Esse fato será retomado mais adiante no momento oportuno.

É interessante observar que, pelas integrais do número de fluoretos coordenados ao redor de H4 e H5 (Figuras 113a e 114a, Tabelas LXI e LXIII), pode notar que entre meio e um fluoreto é coordenado, numa quantidade que é função da composição em HF. Dessa forma, pode-se concluir que sítio sofre uma forte concorrência do HF enquanto sítio de interação para o fluoreto. Mais ainda, pode-se esperar que apenas um fluoreto em geral se encontre nesta região, compartilhado para coordenação por ambos os átomos H4 e H5.

Um aprofundamento dessas observações somente é possível mediante o estudo das 3D-SDFs e SDFs envolvidas. As 3D-SDFs em questão, entre os átomos de hidrogênio do anel imidazólio dos cátions e os átomos de flúor (proveniente do F⁻ ou do HF, respectivamente) dos ânions medidas ao redor dos cátions, já foram apresentadas nas Figuras 104 e 105. Nelas, observam-se distribuições já descritas, com o fluoreto tendendo a se localizar nas regiões de coordenação padrão, ao redor dos átomos de hidrogênio H2, H4 e H5 do anel imidazólio dos cátions, e o átomo de flúor do HF competindo por essas regiões além de se posicionar acima e abaixo dos anéis dos cátions.

Como a coordenação entre cátions e ânions se mostrou visualmente dando-se através de interações entre os átomos de hidrogênio do anel imidazólio do cátion e os átomos de flúor dos ânions e ligantes nas Figuras 104 e 105 já apresentadas, escolheu-se apresentar as SDF_{YX} ao redor do cátion nas Figuras 106 e 109, também já apresentadas no Capítulo anterior. Delas, se conclui que o fluoreto realmente evita as posições acima e abaixo do anel imidazólio, somente “ensaiando” um deslocamento de distribuição para concentrações altas de ligante HF. Por outro lado, o flúor do HF claramente se posiciona acima e abaixo dos anéis imidazólio.

Maiores informações sobre a estruturação dos ligantes HF ao redor dos átomos de hidrogênio do anel, porém, podem ser obtidas mediante o estudo das interações entre os fluoretos em si (estes sim forte e firmemente coordenados aos átomos de hidrogênio do anel imidazólio do cátion) e as moléculas ligantes HF. Uma elucidação da formação dos clusters nestes ILs, que será apresentada no Capítulo 5.4.4.4, se mostra muito necessária.

Assim, no que diz respeito à estruturação das ligações de hidrogênio presentes entre cátions e átomos de flúor dos ânions e ligantes dos ILs compostos de ânions “complexos”, pode-se concluir que:

1. O fluoreto, conforme seria esperado, coordena-se fortemente aos átomos de hidrogênio do anel imidazólio H2, H4 e H5, evitando as regiões acima e abaixo do plano do anel;
2. Para concentrações maiores de HF, observa-se que uma pequena fração de fluoreto desloca-se para distâncias maiores;
3. Os ligantes HF competem pela coordenação com os átomos de hidrogênio do anel imidazólio dos cátions com os ânions fluoreto, porém se colocam preferencialmente acima e abaixo do plano do anel;
4. Os ligantes HF também competem com os cátions pela coordenação com os fluoretos;
5. A maior composição em HF tende a afastar o fluoreto das regiões imediatamente ao redor dos hidrogênios do anel imidazólio dos cátions, em especial H2, resultando numa tênue realocação de parte de sua população para acima e abaixo do plano do anel. Esse fato pode ser ligado ao descrito em 2.

5.4.4.4. As Ligações de Hidrogênio Ânion-Ligante

No caso específico dos ânions “complexos”, uma maior profundidade no estudo da formação dos mesmos é necessária. Esse é o objetivo deste Capítulo, o qual concerne a formação de ligações de hidrogênio internas entre o fluoreto e os ligantes HF, formando assim complexos aniônicos diversos. Essas ligações de hidrogênio envolvem os átomos de flúor (provenientes tanto do F^- quanto do HF, mas em termos da modelagem aqui apresentada apenas levam em conta o F^-) e os átomos de hidrogênio. As dificuldades computacionais de implementação e a baixa performance associada às identificações de “clusters” (inicialmente planejadas) no meio, implicaram na sua exclusão deste estudo. Portanto, a análise se dará através do estudo de RDFs átomo-átomo “rankeadas” muito bem escolhidas.

As RDFs de interesse para este capítulo são as $F_{F^-} \cdots H_{HF}$ (responsável principalmente pelo estudo das ligações de hidrogênio e quantificação dos complexos no meio), $F_{F^-} \cdots F_{HF}$ (empregada para a observação da existência ou não de linearidade nas ligações dos ILs) e

$H_{HF}\cdots H_{HF}$ nas Figuras 115, 116 e 117 respectivamente. Seus resultados são resumidos nas Tabelas LXV, LXVI e LXVII para maior clareza.

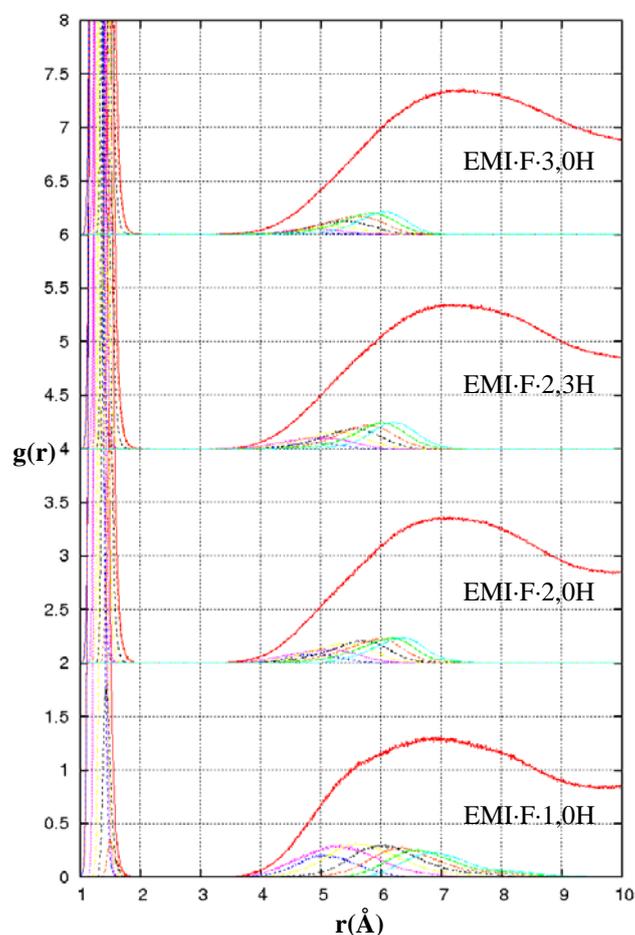


Figura 115: RDFs $F_F\cdots H_{HF}$, apropriadamente deslocadas no eixo das ordenadas, dos quatro ILs compostos de ânions “complexos” com composição não-nula de HF, em conjunto com as RDFs “rankeadas” respectivas.

A Figura 115 apresenta as RDFs referentes à coordenação existente entre o fluoreto e o átomo de hidrogênio do ligante HF. Como se pode ver, se trata de uma ligação de hidrogênio clara, com até 5 átomos de hidrogênio de moléculas ligantes HF vizinhas próximas (em raros casos observou-se 6). A clareza e o isolamento das ligações de hidrogênio nessas RDFs permite uma integração clara da mesma naquela região, e em especial das suas RDFs “rankeadas” naquela região. Dessa forma, obtém-se uma forma prática e simples de quantificar o número de moléculas de HF coordenadas aos fluoretos em distâncias menores que 2.

Mais ainda, isso permite a quantificação da população relativa de “clusters” de diferentes tamanhos no IL. Isso se torna possível em função da expressão (68) já apresentada

no Capítulo 5.4.1.6, reescrita da forma apresentada na expressão (71). As quantidades de F⁻ e HF livres então são dadas pelas expressões (72) e (73), naturalmente:

$$P_i = \left[\int_{r_{\min}}^{r_{\max}} g_i(r) dr \right]_{HF} - \left[\int_{r_{\min}}^{r_{\max}} g_{i+1}(r) dr \right]_{HF} \quad (71)$$

$$n_{F^-}^{livre} = 1 - \sum_{i=1}^5 P_i \quad (72)$$

$$n_{HF}^{livre} = n - \sum_{i=1}^5 i \cdot P_i \quad (73)$$

Os principais dados das RDFs apresentadas na Figura 115, bem como os resultados das integrais necessárias para a resolução das expressões 71 a 73 e as populações de cada “cluster” calculado são apresentados na Tabela LXV.

Com relação às RDFs F_{F⁻...H_{HF}} medidas, os dados resumidos apresentados na Tabela LXV mostram que na medida em que se aumenta a composição do IL em ligante HF, reduz-se a proporção de fluoreto livre, ao mesmo tempo em que se aumenta contínua e inexoravelmente a composição do IL em complexos aniônicos de maior tamanho.

Tabela LXV: Principais dados das RDFs $F_{F\cdots H_{HF}}$ dos ILs compostos por ânions “complexos”, integradas frente à densidade de átomos de flúor do ligante HF.

	EMI·F·1,0HF	EMI·F·2,0HF	EMI·F·2,3HF	EMI·F·3,0HF
Posição Pico	1,328	1,328	1,328	1,328
Fim Pico	1,975	1,975	1,975	1,975
Integral Pico F ⁻	1,0000	0,9969	0,9995	0,9972
Integral Pico HF	1,0000	1,9937	2,2987	2,9916
Posição 1º Viz.	1,257	1,270	1,270	1,277
Posição 2º Viz.	1,330	1,330	1,330	1,337
Posição 3º Viz.	1,377	1,383	1,383	1,377
Posição 4º Viz.	1,450	1,450	1,437	1,443
Posição 5º Viz.	1,497	1,503	1,510	1,510
Integral 1º Viz.	0,6328	0,7969	0,8606	0,9453
Integral 2º Viz.	0,2422	0,5625	0,6337	0,7945
Integral 3º Viz.	0,0859	0,3487	0,4276	0,6778
Integral 4º Viz.	0,0313	0,2031	0,2738	0,4230
Integral 5º Viz.	0,0078	0,0826	0,1030	0,1510
HF _{livre}	0,0000	0,0062	0,0014	0,0084
F _{livre}	0,3672	0,2031	0,1395	0,0547
HF ₂ ⁻	0,3906	0,2344	0,2269	0,1508
H ₂ F ₃ ⁻	0,1563	0,2138	0,2061	0,1167
H ₃ F ₄ ⁻	0,0547	0,1455	0,1538	0,2548
H ₄ F ₅ ⁻	0,0234	0,1205	0,1708	0,2720
H ₅ F ₆ ⁻	0,0078	0,0826	0,1030	0,1510

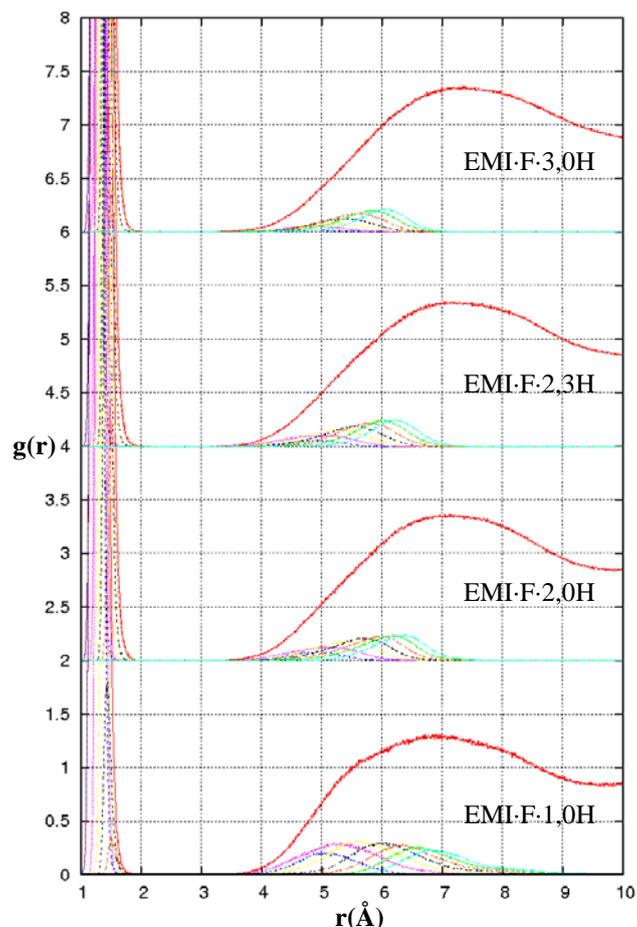


Figura 116: RDFs $F_{F^{\cdots}F_{HF}}$, apropriadamente deslocadas no eixo das ordenadas, dos quatro ILs compostos de ânions “complexos” com composição não-nula de HF, em conjunto com as RDFs “rankeadas” respectivas.

A Figura 116 por sua vez apresenta as RDFs $F_{F^{\cdots}F_{HF}}$ medidas. A sua importância está no fato de que, em conjunto com as RDFs $F_{F^{\cdots}H_{HF}}$ apresentadas na Figura 115, pode-se obter um indicativo do grau de linearidade de $F_{F^{\cdots}H}-F$. Isso é fácil e obviamente obtido pelo fato de que, dado o comprimento médio quase constante da ligação da molécula de HF (0,911 Å), essa linearidade é tão maior quanto mais próximo das distâncias medidas para a interação $F_{F^{\cdots}F_{HF}}$ for a soma desse comprimento de ligação com a distância medida para a interação $F_{F^{\cdots}H_{HF}}$. Isso pode ser facilmente expressado numa forma matemática, mais clara, da forma da expressão (74):

$$r_{F^{\cdots}H_{HF}} + r_{H-F} \begin{cases} = r_{F^{\cdots}F_{HF}}, & \text{s.s.s.linear} \\ > r_{F^{\cdots}F_{HF}}, & \text{s.s.s.não-linear} \end{cases} \quad (74)$$

Tabela LXVI: Principais dados das RDFs $F_{F\cdots HF}$ dos ILs compostos por ânions “complexos”.

	EMI·F·1,0HF	EMI·F·2,0HF	EMI·F·2,3HF	EMI·F·3,0HF
Posição Pico	2,257	2,270	2,270	2,283
Fim Pico	2,803	2,890	2,890	2,903
Integral Pico F	0,9999	0,9969	0,9994	0,9972
Integral Pico HF	0,9999	1,9937	2,2987	2,9916
Posição 1° Viz.	2,237	2,250	2,237	2,243
Posição 2° Viz.	2,283	2,283	2,283	2,290
Posição 3° Viz.	2,330	2,323	2,337	2,330
Posição 4° Viz.	2,377	2,377	2,377	2,370
Posição 5° Viz.	2,443	2,437	2,437	2,443
Comprimento HF	0,9743	0,9656	0,9643	0,9621
Total 1° $F_{F\cdots H}-F$	2,2310	2,2356	2,2343	2,2388
Total 2° $F_{F\cdots H}-F$	2,3043	2,2956	2,2943	2,2988
Total 3° $F_{F\cdots H}-F$	2,3510	2,3489	2,3476	2,3388
Total 4° $F_{F\cdots H}-F$	2,4243	2,4156	2,4010	2,4054
Total 5° $F_{F\cdots H}-F$	2,4710	2,4689	2,4743	2,4721

Com relação aos resultados sumarizados na Tabela LXVI, conclui-se que uma forte linearidade entre os átomos de flúor do fluoreto e do ligante HF é observada nos “clusters” aniônicos. O estranho fato relativo aos valores totais menores que o esperado para os primeiros vizinhos, dada as suas dimensões relativas, pode ser associado à alguma forma de imprecisão na identificação do próprio pico, ou que os valores médios do comprimento do HF do 1° ligante vizinho mais próximo à cada fluoreto sejam ainda mais distorcidos pelas maiores interações eletrostáticas. Nos outros vizinhos, observa-se que as distâncias são muito próximas, com o total excedendo minimamente a distância real, implicando portanto em desvios mínimos da linearidade para essas ligações.

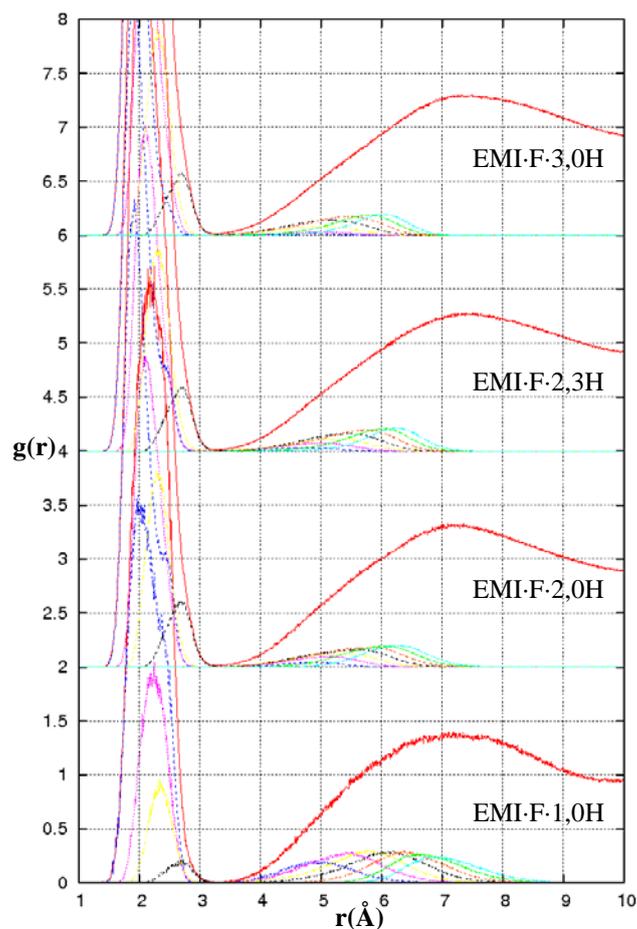


Figura 117: RDFs $H_{HF}\cdots H_{HF}$, apropriadamente deslocadas no eixo das ordenadas, dos quatro ILs compostos de ânions “complexos” com composição não-nula de HF, em conjunto com as RDFs “rankeadas” respectivas.

Tabela LXVII: Principais dados das RDFs $H_{HF}\cdots H_{HF}$ dos ILs compostos por ânions “complexos”.

	EMI-F-1,0HF	EMI-F-2,0HF	EMI-F-2,3HF	EMI-F-3,0HF
Posição Pico	2,250	2,063	2,037	2,030
Fim Pico	3,283	3,217	3,257	3,223
Integral Pico	1,078	2,207	2,371	2,690
Posição 1° Viz.	1,983	1,923	1,903	1,910
Posição 2° Viz.	2,250	2,083	2,103	2,110
Posição 3° Viz.	2,330	2,283	2,310	2,297
Posição 4° Viz.	2,703	2,743	2,723	2,703

Por fim, as RDFs medidas entre os átomos de hidrogênio das moléculas de HF são reportadas para título de informação. Essa análise já se mostra bastante dificultada, pois o isolamento do primeiro pico não é tão claro como nas outras RDFs mostradas. Os resultados dessas RDFs são apresentados na Tabela LXVII.

Com relação às RDFs $H_{HF}\cdots H_{HF}$ medidas, um primeiro pensamento leva a crer que elas podem ser empregadas na obtenção das geometrias dos “clusters” aniônicos formados entre o fluoreto e os ligantes HF: porém, tal possibilidade acaba não se mostrando real em função principalmente da sobreposição dos “rankings” de diversos tamanhos de “clusters” formados (em outras palavras, a sobreposição da RDF característica do primeiro vizinho dos ânions HF_2^- , $H_2F_3^-$, $H_3F_4^-$ e $H_4F_5^-$).

Assim, no que diz respeito à estruturação das ligações de hidrogênio internas dos ânions “complexos”, pode-se concluir que:

1. As moléculas de ligantes HF coordenam-se aos fluoretos em números de um a cinco, coordenando seus átomos de hidrogênio diretamente ao fluoreto;
2. Essas moléculas se arranjam de forma linear, afastando ao máximo o seu átomo de flúor do fluoreto e aproximando ao máximo o átomo de hidrogênio do mesmo;
3. Independente da composição em moléculas de HF do IL, todos os “clusters” possíveis do tipo $F^-(HF)_n$ com n entre 1 e 5 são encontrados, bem como também as espécies livres fluoreto e HF;
4. A proporção em que todas essas espécies são encontradas no IL é diretamente dependente da composição do líquido iônico em HF;

5.4.4.5. A Estruturação dos ILs Compostos de Ânions “Complexos” como um Todo

Este capítulo resume e coordena as conclusões dos capítulos 5.4.4.1 a 5.4.4.4, na tentativa de criar uma descrição objetiva da estruturação dos ILs compostos por ânions complexos. Assim sendo, este capítulo pode ser visto como a conclusão do Capítulo 5.4.4 como um todo.

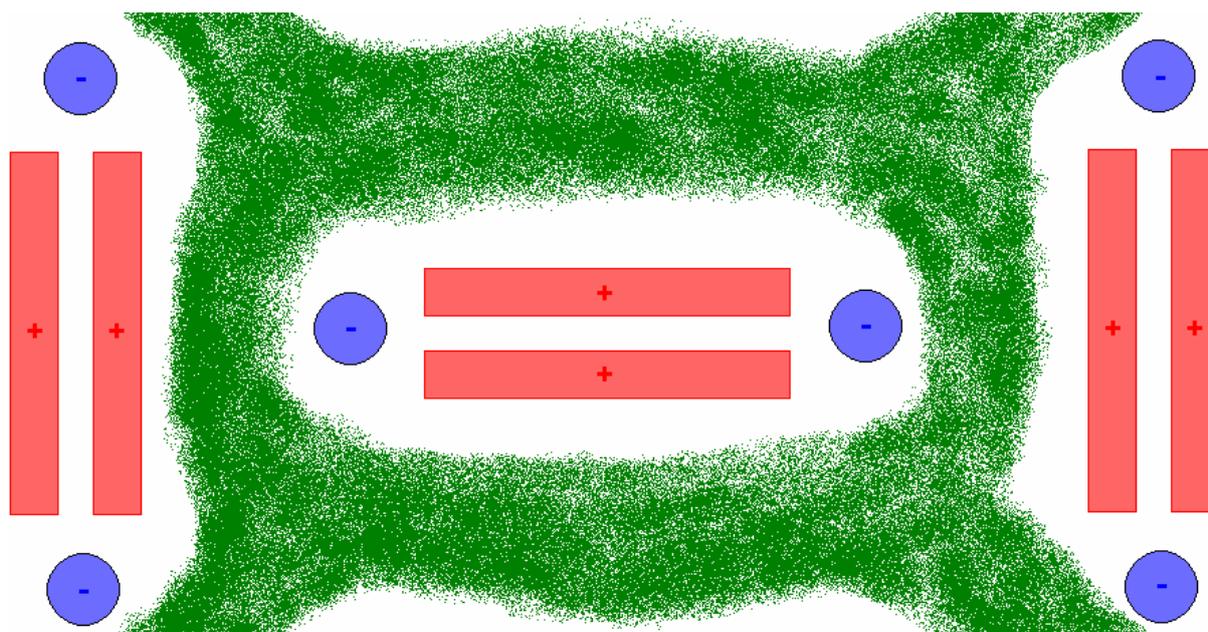


Figura 118: Figura esquemática descrevendo a estruturação geral dos ILs com ânions “complexos”. Em vermelho os planos dos anéis dos cátions, em azul os fluoretos e dispersos em verde as regiões ocupadas pelas moléculas de ligante HF que se coordenam aos fluoretos.

A estruturação geral dos ILs compostos por ânions “complexos” pode ser definida como mostrado na Figura 118. Nela, observa-se que o primeiro cátion vizinho de cada cátion está “empilhado”, e os fluoretos assumem posições coerentes para otimizar as suas interações com os átomos de hidrogênio do anel imidazólio desses cátions. As moléculas de HF se distribuem no espaço, formando “clusters” de tamanhos diversos em função de pequenos fatores espaciais locais, como o espaço livre e a presença ou não de fluoretos nas proximidades.

Já no que diz respeito aos ânions “complexos” em si, pode se concluir que estes estruturam seus “clusters” numa proporção relativamente alta, como seria esperado. Além disso, a composição em HF afeta diretamente a população destes “clusters”, de tal forma que uma maior composição em HF implica no aumento contínuo da presença dos “clusters”, especialmente os de maior número de unidades.

5.4.4.6. Os Reflexos dessa Estruturação Total nas Outras Propriedades dos ILs

Este capítulo concerne ao estudo dos efeitos que as características estruturais de ILs compostos de ânions “complexos”, apresentadas ao longo do Capítulo 5.4.4, tem nas propriedades termodinâmicas e de transporte dos mesmos. Inicialmente, no que tange as densidades molares dos ILs, observa-se que esta diminui continuamente com o aumento da

composição em ligante HF, como seria de se esperar ao aumentar o volume médio da molécula ao aumentar-se o número de átomos que a compõem.

Com relação às observações das U_{inter} medidas, nota-se que esta aumenta continuamente com a composição do IL. Novamente, isso seria totalmente esperado, uma vez que se aumentam os números de interações intermoleculares possíveis nesse processo. Adiciona-se a isso o fato que, com esse aumento, se por um lado reduz-se lentamente a probabilidade de coordenação entre os fluoretos e os cátions, em contrapartida as fortíssimas interações entre os fluoretos e os ligantes HF aumentam continuamente de número.

Por fim, no que tange à dinâmica dos ILs (levando-se em conta as ressalvas já apresentadas no Capítulo 5.3), em todos os casos observou-se um aumento da “fluidez” do IL com o aumento da composição em HF dos ILs (ressalva dada ao EMI·F, sem HF e de “fluidez” intermediária). Aparentemente, tal fato está relacionado ao fato que, com maior composição em HF, uma maior proporção dos ânions ficava livre de interações fortes e diretas com os complexos aniônicos de menor tamanho, os quais apresentariam ainda interações fortes cátion-ânion, mas associadas a maiores volumes e impedimentos estéricos das quais está livre o EMI·F puro.

6. Conclusões Finais

Este estudo propôs-se a uma série de objetivos, seqüenciados e focados na simulação por técnicas clássicas de líquidos iônicos (ILs) baseados nos cátions tipo dialquilimidazólio. Esses objetivos, respeitando a ordem em que eles são propostos e citados no capítulo 1 deste trabalho (Introdução), são:

1. Criar uma metodologia para desenvolver e selecionar os diversos parâmetros de campo de força necessários para a simulação desses líquidos;
2. Validar essa metodologia e a sua modelagem contra diversas de suas propriedades físicas já medidas experimentalmente;
3. Efetuar um estudo estrutural profundo desses líquidos, de forma a relacionar as suas propriedades mais básicas com a sua estrutura;

A metodologia gerada foi desenvolvida, com muito poucas modificações, a partir da metodologia utilizada pelos desenvolvedores do AMBER na geração dos parâmetros do seu campo de força. Essa escolha foi feita em função, dentre outros fatores, da extensa bibliografia disponível para este campo de força, inclusive no âmbito da extensão do campo de força. Além disso, essa metodologia apresenta uma grande independência dos parâmetros desenvolvidos com relação aos dados experimentais, o que era de nosso interesse. As aproximações por similaridade com o substituinte do aminoácido histidina na sua forma protonada, parametrizado nesse campo de força, também foram de grande valia para este estudo.

A validação desse campo de força pode ser considerada em três âmbitos. Primeiramente, de forma a avaliar propriedades estáticas dos íons e moléculas, por meio de cálculos de MM, este se mostrou bastante confiável, reproduzindo os dados da estrutura de equilíbrio (validada contra resultados experimentais e de QM), modos normais de vibração (validada contra resultados experimentais e de QM) e momento de dipolo elétrico (validada contra resultados de QM). Em seguida, na forma de um campo de força para MD, ele pôde reproduzir muito bem as grandezas estáticas do sistema, tais como a energia interna do sistema (considerada válida pela observação experimental de *quasi*-não-volatilidade para os ILs), densidade (validada contra resultados experimentais) e estrutura do líquido (validada contra resultados experimentais de difração de nêutrons dos ILs presentes).

A terceira linha de validação envolveu ainda as simulações de MD, para avaliação da capacidade da modelagem aqui desenvolvida de descrever dinamicamente os ILs. Neste ponto, a fragilidade dos modelos baseados em simples interações aos pares mostrou os seus efeitos, implicando na inabilidade da obtenção de regimes dinâmicos característicos para os

ILs, resultando assim na impossibilidade da obtenção dos coeficientes de autodifusão dos íons. Tal fragilidade somente poder ser corrigida mediante o uso de técnicas mais avançadas, tais como a inclusão de modelos de polarizabilidade ou transferência de carga entre os íons, ou métodos de dinâmica quântica.

Por fim, a análise estrutural por sua vez teve resultados bastante animadores, permitindo uma boa avaliação da ordenação do sistema. Essa se deu tanto no que diz respeito à formação de ligações de hidrogênio entre os cátions e ânions, como também com relação ao “empilhamento” dos planos dos anéis imidazólio dos cátions, ambas características da estrutura dos ILs identificadas experimentalmente. Indicações da possibilidade de formação de estruturação do tipo “*living-chain-polymer*” também foram encontradas, bem como a formação de “*clusters*” aniônicos no caso dos ILs do tipo EMI·F·nHF pôde inclusive ser quantificada. Propostas gerais da estruturação de cada IL foram efetuadas, e a forma como essas se relacionam com as propriedades termodinâmicas puderam ser estudadas.

Dessa forma, pode-se concluir que a metodologia utilizada e os campos de força por ela gerados permitem calcular diversas propriedades dos ILs, dos tipos estudados neste trabalho, com alta precisão. Embora estudos complementares ainda sejam necessários para aperfeiçoar os estudos obtidos para as propriedades dinâmicas (através da inclusão de efeitos de polarização, bem como possivelmente estudos em NEMD para um estudo avançado das propriedades dinâmicas), os resultados indicam que a possibilidade do uso desta metodologia no aperfeiçoamento e “*design*” de ILs é uma possibilidade iminente próxima.

Como desenvolvimentos futuros desta bem sucedida linha de trabalho várias linhas têm sido pensadas pelo Grupo de Química Teórica da UFRGS. Inicialmente, objetiva-se a já mencionada inclusão dos efeitos de polarização (para a modelagem dos íons) e do emprego de técnicas de NEMD (para o estudo de propriedades dinâmicas avançadas). Posteriormente, a automatização computacional das rotinas de desenvolvimento de campo de força para novos íons e o desenvolvimento de potenciais específicos para simulações do tipo “*coarse-grained*” (esta última objetivando maiores escalas de simulação) também fazem parte das intenções do grupo.

7. Bibliografia Emplegada

- (1) Anastas, P. T.; Williamson, T. C. *Green Chemistry, Designing Chemistry for the Environment*, 1st Ed.; American Chemical Society: Washington DC, 1996.
- (2) Lenardão, E. J.; Freitag, R. A.; Dabdoub, M. J; Batista, A. C. F.; Silveira, C. da C. *Quím. Nova* **2003**, *26*, 123.
- (3) Anastas, P. T., Kirchhoff, M. M. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 686.
- (4) Lancaster M. *GREEN CHEMISTRY: An Introductory Text*, 1st Ed.; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2003.
- (5) Metzger, J. O. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2975
- (6) Crampton, M. R.; Cropper, E. L.; Gibbons, L. M.; Millar, R. W. *Green Chem.* **2002**, *4*, 275.
- (7) Kaupp, G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1452.
- (8) Dupont, J.; Consorti, C. S.; Spencer, J. *J. of the Braz. Chem. Soc.* **2000**, *11*, 337.
- (9) Hussey, C. L. *Advances in Molten Salt Chemistry* Mamantov, G. (Ed.); Amsterdam: Elsevier, 1983.
- (10) Earle, M. J; Esperança, J. M. M. S.; Gilea, M. A.; Lopes, J. N. C.; Rebelo, L. P. N.; Magee, J. W.; Seddon, K. R; Widegren, J. A. *Nature* **2006**, *439*, 831.
- (11) Karmakar, R.; Samanta, A. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 4447; referências inclusas no trabalho.
- (12) Dietz, M. L.; Dzielawa, J. A. *Chem. Comm.* **2001**, 2124; Earle, M. J.; Seddon, K. R. *Pure Appl. Chem.*, **2000**, *72*, 1391; Huddleston, J.; Willauer, H. D.; Swatloski, R. P.; Visser, A. E.; Rogers, R. D. *Chem. Comm.* **1998**, 1765.
- (13) Suarez, P. A. Z.; Dullius, J. E. L.; Einloft, S.; de Souza, R. F.; Dupont, J. *Polyedron* **1996**, *15*, 1217; Einloft, S.; Dietrich, F. K.; de Souza, R. F.; Dupont, J. *Polyedron* **1996**, *15*, 3257; Mathews, C. J.; Smith, P. J.; Welton, T. *Chem. Comm.* **2000**, 1249.
- (14) Kulachi, K. J.; Lamberty, G. A. *Green Chem.* **2008**, *10*, 104.
- (15) Takahashi, S.; Curtiss, L. A.; Gosztola, D.; Koura, N.; Saboungi, M.-L. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2990.
- (16) Takahashi, S.; Suzuya, K.; Kohara, S.; Koura, N.; Curtiss, L. A.; Saboungi, M.-L. *Z. Phys. Chem.* **1999**, *209*, 209.
- (17) Dymek Jr., C. J.; Stewart, J. J. P. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1472.

- (18) Wilkes, S. J.; Lewisky, J. A.; Wilson, R. A.; Hussey, C. L. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1263.
- (19) Hagiwara, R.; Matsumoto, K.; Tsuda, T.; Ito, Y.; Kohara, S.; Suzuya, K.; Matsumoto, H.; Miyzzaki, Y. *J. Non-Cryst. Sol.* **2002**, *312*, 414.
- (20) Matsumoto, K.; Hagiwara, R.; Ito, Y.; Kohara, S.; Suzuya, K. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. Section B-Beam Inter. Mater. Atoms* **2003**, *199*, 29.
- (21) Hanke, C. G.; S. L. Price; Lynden-Bell, R. M. *Mol. Phys.*, **2001**, *99*, 801.
- (22) Hanke, C. G.; Atamas, N. A.; Lynden-Bell, R. M. *Green Chem.* **2002**, *4*, 107.
- (23) Hanke, C. G.; Johansson, A.; Harper, J. B.; Lynden-Bell, R. M. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *374*, 85.
- (24) Lynden-Bell, R. M.; Atamas, N. A.; Vasilyuk, A.; Hanke, C. G. *Mol. Phys.* **2002**, *100*, 3225.
- (25) de Andrade, J.; Böes, E. S.; Stassen, H. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, p. 3546.
- (26) de Andrade, J.; Böes, E. S.; Stassen, H. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, p. 13344.
- (27) de Andrade, J. ; Böes, E. S.; Stassen, H. In *ACS Symposium Series 2001 – Ionic Liquids IIIA: Fundamentals, Progress, Challenges, and Opportunities - Properties and Structure* Rogers, R. D. (Edt.); Seddon, K. R. (Edt.), p. 118.
- (28) de Andrade, J. *Desenvolvimento de Campo de Força e Estudo de Propriedades Físicas de Líquidos Iônicos do Tipo Dialquilimidazólio*; UFRGS: Porto Alegre, 2002.
- (29) Morrow, T. I.; Maginn, E. J. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 12807.
- (30) Margulis, C. J.; Stern, H. A.; Berne, B. J. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 12107.
- (31) Shah, J. K.; Brennecke, J. F.; Maginn E. J. *Green Chem.* **2004**, *4*, 112.
- (32) Micaelo NM, Baptista AM, Soares CM *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 14444.
- (33) Meng, Z.; Dölle, A.; Carper, W. R. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2002**, *585*, 119; Turner, E. A.; Pye, C. C.; Singer, R. D. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 2277; Izgorodina, E. I.; Forsyth, M.; MacFarlane, D. R. *Aust. J. Chem.* **2007**, *60*, 15.
- (34) Lopes, J. N. C.; Deschamps, J.; Pádua, A. A. H. In *ACS Symposium Series 2001 – Ionic Liquids IIIA: Fundamentals, Progress, Challenges, and Opportunities - Properties and Structure* Rogers, R. D. (Edt.); Seddon, K. R. (Edt.), p. 134.
- (35) Deschamps, J.; Pádua, A. A. H. In *ACS Symposium Series 2001 – Ionic Liquids IIIA: Fundamentals, Progress, Challenges, and Opportunities - Properties and Structure* Rogers, R. D. (Edt.); Seddon, K. R. (Edt.), p. 150.

- (36) Lopes, J. N. C.; Pádua, A. A. H. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 16893.
- (37) Lopes, J. N. C.; Deschamps, J.; Pádua, A. A. H. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 2038;
Lopes, J. N. C.; Pádua, A. A. H. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 19586; Lopes, J. N. C.;
Gomes, M. F. C.; Pádua, A. A. H. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 16816; Pádua, A. A.
H.; Gomes, M. F. C.; Lopes, J. N. C. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1087.
- (38) Del Pópolo, M. G.; Lynden-Bell, R. M.; Kohanoff, J. *J. Chem. Phys.* **2005**, *109*,
5895.
- (39) del Pópolo, M. G.; Voth, G. A. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 1744; Yan, T.;
Burnham, C. H.; del Pópolo, M. G.; Voth, G. A. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 1877.
- (40) Young, T. G. A.; Hardacre, C. "Application of Static Charge Transfer within an
Ionic Liquid Forcefield and its Effect on Structure and Dynamics", aceite para
publicação no *J. Phys. Chem. B*.
- (41) Wang, Y.; Izvekov, S.; Yan, T.; Voth, G. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 3564;
Wang, Y.; Jiang, W.; Yan, T.; Voth, G. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1193.
- (42) Blanchard, L. A.; Gu, Z.; Brennecke, J. F. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 2437;
Kamps, A. P.-S.; Tuma, D.; Xiz, J.; Maurer, G. *J. Chem. Eng. Data* **2003**, *48*, 746;
Husson-Borg, P.; Majer, V.; Gomes, M. F. C. *J. Chem. Eng. Data* **2003**, *48*, 480.
- (43) Welton, T. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071.
- (44) Walden, P. *Bull. Acad. Imper. Sci. (St. Petersburg)* **1914**, 1800.
- (45) Hurley, F. H. *U. S. Patent 2.446.331*, **1948**.
- (46) Hurley, F. H.; Wier Jr., T. P. *J. Electrochem. Soc.* **1951**, *98*, 207.
- (47) Chum, H. L.; Koch, V. R.; Miller, L. L.; Osteryoung, R. A. *J. Am. Chem. Soc.*
1975, *97*, 3264.
- (48) Robinson, J.; Osteryoung, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 323.
- (49) Carpio, R. A.; King, L. A.; Lindstrom, R. E.; Nardi, J. C.; Hussey, C. L. *J.*
Electrochem. Soc. **1979**, *126*, 1644.
- (50) Scheffler, T. B.; Hussey, C. L.; Seddon, K. R.; Kear, C. M.; Armitage, P. D. *Inorg.*
Chem. **1983**, *22*, 2099.
- (51) Laher, T. M.; Hussey, C. L. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 3247.
- (52) Scheffler, T. B.; Hussey, C. L. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1926.
- (53) Appleby, D.; Hussey, C. L.; Seddon, K. R.; Turp, J. E. *Nature* **1986**, *323*, 614.
- (54) Dent, A. J.; Seddon, K. R.; Welton, T. *J. Chem Soc. Chem. Comm.* **1990**, 315.

- (55) Boon, J. A.; Levisky, J. A.; Pflug, J. L.; Wilkes, J. S. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 480.
- (56) Fry, S. E.; Pienta, N. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6399.
- (57) Chauvin, Y.; Gilbert, B.; Guibard, I. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1990**, 1715.
- (58) Carlin, R. T.; Osteryoung, R. A. *J. Mol. Cat.* **1990**, *63*, 125.
- (59) Chauvin, Y.; Olivier-Bourbigou, H. *CHEMTECH* **1995**, *25*, 26.
- (60) Wasserscheid, P.; Keim, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3772.
- (61) Consorti, C. S.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; Suarez, P. A. Z. *Quím. Nova* **2001**, *24*, 830.
- (62) Wilkes, J. S.; Zaworotko, M. J. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1992**, 965.
- (63) Fuller, J.; Carlin, R. T.; De Long, H. C.; Haworth, D. *J. Chem Soc. Chem Comm.* **1994**, 299.
- (64) Suarez, P. A. Z.; Einloft, S.; Dullius, J. E. L.; de Souza, R. F.; Dupont, J. *J. Chim. Phys.* **1998**, *95*, 1626.
- (65) Hu, Y.-F.; Xu, C.-M. *Chem. Rev.* **2005**, não publicado.
- (66) Gjikaj, M.; Brockner, W.; Namyslo, J.; Adam, A. *CrystEngComm* **2007**, *10*, 103.
- (67) Dupont, J.; Suarez, P. A. Z.; de Souza, R. F.; Burrow, R. A.; Kintzinger, J.-P. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2377.
- (68) Fuller, J.; Carlin, R. T.; Osteryoung, R. A. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 3881; Hagiwara, R.; Ito, Y. *J. Fluor. Chem.* **2000**, *105*, 221.
- (69) Anthony, J. L.; Maginn, E. J.; Brennecke, J. F. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 10942.
- (70) Swatloski, R. P.; Visser, A. E.; Reichert, W. M.; Broker, G. A.; Farina, L. M.; Holbrey, J. D.; Rogers, R. D. *Chem Commun.* **2001**, 2070.
- (71) Liu, F.; Abrams, M. B.; Baker, R. T.; Tumas, W. *Chem. Commun.* **2001**, 433.
- (72) Blanchard, L. A.; Gu, Z.; Brennecke, J. F. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 2437.
- (73) Sellin, M. F.; Webb, P. B.; Cole-Hamilton, D. J. *Chem. Commun.* **2001**, 781.
- (74) Gray, C. G.; Gubbins, K. E. *Theory of Molecular Liquids, Volume 1: Fundamentals*, 1st Ed.; Clarendon Press: Oxford, 1984.
- (75) Stone, A.J.; Alderton, M. *Mol. Phys.* **1985**, *56*, 1047.
- (76) Jorgensen, W. L.; Tirado-Rives, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1657; Jorgensen, W. L.; Maxwell, D. S.; Tirado-Rives, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11225.
- (77) Breneman, C. M.; Wiberg K. B. *J. Comp. Chem.* **1990**, *11*, 361.

- (78) Metropolis, N.; Rosenbluth, A. W.; Rosenbluth, M. N.; Teller, A. N.; Teller, E. J. *Chem. Phys.* **1953**, *21*, 1087.
- (79) Momany, F. J. *J. Phys. Chem.* **1978**, *82*, 592; Cox, S. R.; Williams, D. E. *J. Comput. Chem.* **1981**, *2*, 304.
- (80) MacKerell Jr., A. D.; Wiólkiewicz-Kuczera, J.; Karplus, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11946.
- (81) Weiner, S. J.; Kollman, P. A.; Case, D. A.; Singh, U. C.; Ghio, C.; Alagona, G.; Profeta Jr., S.; Weiner, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 765; Cornell, W. D.; Cieplak, P.; Bayly, C. I.; Gould, I. R.; Merz Jr, K. M.; Fergunson, D. M.; Spellmeyer, D. C.; Fox, T.; Caldwell, J. W.; Kollman, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5179.
- (82) Fox, T.; Kollman, P. A. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 8070.
- (83) Bayly, C. I.; Cieplak, P.; Cornell, W. D.; Kollman, P. A. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 10269; referências inclusas no trabalho.
- (84) Cornell, W. D.; Cieplak, P.; Bayly, C. I.; Kollman, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9620; referências inclusas no trabalho.
- (85) van Gusteren, W. F.; Berendsen, H. J. C. *Gronigen Molecular Simulation (GROMOS) Lybrary Manual*, 1st Ed.; Biomos: Gronigen, 1987.
- (86) Ding, F.; Borreguero, J. M.; Buldyrey, S. V.; Stanley, H. E.; Dokholyan, N. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *53*: 220; Paci, E.; Vendruscolo, M.; Karplus, M. *Biophys. J.* **2002**, *83*, 3032.
- (87) Bellocq, A.-M.; Garrigou-Lagrange, C. *Spectrochim. Acta* **1971**, *27A*, 1091.
- (88) Dymek Jr., C. J.; Grossie, D. A.; Fratini, A. V.; Adams, W. W. *J. of Mol. Struct.* **1989**, *213*, 25.
- (89) Elaiwi, A.; Hitchcock, P. B.; Seddon, K. R.; Srinivasan, N.; Tan, Y.-M.; Welton, T.; Zora, J. A. *J. Chem. Soc. DALTON TRANS.* **1995**, 3467.
- (90) Curtiss, L. A.; Nichols, R. *Proc. Fifth Int. Symp. Molten Salts*, ed: The Electrochemical Society: Pennington, 1986, p. 289.
- (91) Akdeniz, Z.; Tosi, M. P. *Z. Naturforsch* **1999**, *54 a*, 180.
- (92) Pastore, G.; Akdeniz, Z.; Tosi, M. P. *J. Phys.: Condens. Matter* **1991**, *3*, 8297.
- (93) Saboungi, M.-L.; Price, D. L.; Scamehorn, C.; Tosi, M. P. *Europhys. Lett.* **1991**, *15*, 283.

- (94) Tosi, M. P.; Price, D. L.; Saboungi, M.-L. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1993**, *44*, 173.
- (95) Seddon, K. R.; Stark, A.; Torres, M.-J. *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 2275.
- (96) Bonhôte, P.; Dias, A.-P.; Papageorgiou, N.; Kalyanasundaran, K.; Grätzel, M. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1168.
- (97) Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*, 2nd Ed.; John Wiley & Sons, Inc.: 2006.
- (98) Szabo, A.; Ostlung, N. S. *Modern Quantum Chemistry – Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, 1st Ed.; Dover Publications, Inc.: NY, 1996.
- (99) Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864; Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133.
- (100) Allen, M. P.; Tildesley, D. J. *Computer Simulation of Liquids*, 1st Ed; Oxford University Press Inc.: Oxford, 1997.
- (101) Smit, B.; Frenkel, D. *Understanding Molecular Simulation – From Algorithms to Applications*, 1nd Ed.; Academic Press: San Diego, 2002.
- (102) van Gasteren, W. F.; Berendsen, H. J. C. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 992.
- (103) Van der Spoel, D.; Lindahl, E.; Hess, B.; van Buuren, A. R.; Apol, E.; Meulenhoff, P. J.; Tieleman, D. P.; Sijbers, A. L. T. M.; Feenstra, K. A.; van Drunen, R.; Berendsen, H. J. C. *Gromacs User Manual Version 3.3*, <http://www.gromacs.org>, **2005**.
- (104) Bhandarkar, M.; Brunner, R.; Chipot, C. Dalke, A.; Dixit, S.; Grayson, P.; Gullingsrud, J.; Gursoy, A.; Hardy, D.; Héning, J.; Humphrey, W.; Hurwitz, D.; Krawetz, N.; Kumar, S.; Nelson, M.; Phillips, J.; Shinozaki, A.; Zheng, G.; Zhu, F. *NAMD User's Guide Version 2.6*, <http://www.ks.uiuc.edu/Research/namd/>, **2006**.
- (105) Case, D. A.; Pearlman, D. A.; Caldwell, J. W.; Cheatham III, T. E.; Ross, W. S.; Simmerling, C. L.; Darden, T. A.; Merz, K. M.; Stanton, R. V.; Cheng, A. L.; Vincent, J. J.; Crowley, M.; Tsui, V.; Radmer, R. J.; Duan, Y.; Pitera, J.; Massova, I.; Seibel, G. L.; Singh, U. C.; Weiner P. K.; Kollman P. A. *AMBER 6*, 1st Ed.; University of California: San Francisco, 1999.
- (106) Allinger, N. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8127; Allinger, N. L.; Kok, R. A.; Imam, M. R. *J. Comp. Chem.* **1988**, *9*, 591.
- (107) Scott, A. P.; Radom, L. *J. Phys. Chem. B* **1996**, *100*, 16502.
- (108) Sigfridsson, E.; Ryde, U. *J. Comp. Chem.* **1998**, *19*, 377.

- (109) Reynolds, C. A.; Essex, J. W.; Richards, W. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9075.
- (110) Ewald, P. *Ann. Phys. (Leipzig)* **1921**, *64*, 253; De Leeuw, S. W.; Perram, J. W.; Smith, E. R. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1980**, *373*, 27.
- (111) Essmann, U.; Perera, L.; Berkowitz, M. L.; Darden, T.; Lee, H.; Pedersen, L. J. *Chem. Phys.* **1995**, *103*, 8577
- (112) Darden, T.; York, D.; Pedersen, L. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 10089.
- (113) Desemo, M.; Holm, C. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 7679.
- (114) Lyubartsev, A. P.; Laaksonen, A. *Comp. Phys. Comm.* **2000**, *128*, 565.
- (115) Cooley, J. W.; Tukey, J. W. *Math. Comput.* **1965**, *19*, 297.
- (116) Bekker, H., Berendsen, H. J. C., Dijkstra, E. J., Achterop, S., van Drunen, R., van der Spoel, D., Sijbers, A., Keegstra, H., Reitsma, B., Renardus, M. K. R. In *Physics Computing 92*, de Groot, R. A. (Edt.), Nadrchal, J. (Edt.), World Scientific: Singapore, **1993**; Berendsen, H. J. C., van der Spoel, D., van Drunen, R. *Comp. Phys. Comm.* **1995**, *91*, 43.
- (117) Lindahl, E., Hess, B., van der Spoel, D. *J. Mol. Mod.* **2001**, *7*, 306; van der Spoel, D., Lindahl, E., Hess, B., Groenhof, G., Mark, A. E., Berendsen, H. J. C. *J. Comp. Chem.* **2005**, *26*, 1701.
- (118) Netz, P. A. *Computereperimente zur Struktur, Dynamik und Diffusion in Polyacrylamidgelen*; Cuvillier Verlag Göttingen: Göttingen, 1996.
- (119) Carmichael, A. J.; Hardacre, C.; Holbrey, J. D.; Nieuwenhuyzen, M.; Seddon, K. R. *Mol. Phys.* **2001**, *99*, 795; Bradley, A. E.; Hardacre, C.; Holbrey, J. D.; Johnston, S.; McMath, S. E. J.; Nieuwenhuyzen, M. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 629.
- (120) Hagiwara, R.; Matsumoto, K.; Tsuda, T.; Ito, Y.; Kohara, S.; Suzuya, K.; Matsumoto, H.; Miyzzaki, Y. *J. Non-Cryst. Sol.* **2002**, *312*, 414.
- (121) Fannin, A. A.; King Jr., L. A. W.; Levisky, J. A.; Wilkes, J. S. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 2609.
- (122) Hardacre, C.; Holbrey, J. D.; McMath, S. E. J.; Bowron, D. T.; Soper, A. K. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 273.
- (123) Trouw, F. R.; Price, D. L. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1999**, *50*, 571.
- (124) Green, M. S. *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 398.
- (125) Kubo, R. *J. Phys. Soc. Japan* **1957**, *12*, 570.

- (126) McQuarrie, D. A.; Simon, J. D. *Physical Chemistry - A Molecular Approach*, 1st Ed.; University Science Books: Sausalito, 1997.
- (127) McQuarrie, D. A. *Statistical Mechanics*, 1st Ed.; Harper Collins Publishers: New York, 1976.
- (128) Atkins, P. W. *Physical Chemistry*, 6th Ed.; Oxford University Press: New York, 1998.
- (129) Koishi, T.; Kawase, S.; Tamaki, S. *J. Comp. Phys.* **2002**, *116*, 3018.
- (130) Koishi, T.; Arai, Y.; Shirakawa, Y.; Tamaki, S. *J. Phys. Soc. Jap.* **1997**, *66*, 3188.
- (131) Hehre, W. J.; Radom, L.; Schleyer, P. R.; Pople, J. A. *ab Initio Molecular Orbital Theory*, 1st Ed.; John Willey & Sons: New York, 1986.
- (132) Gwinn, W. D. *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 477.
- (133) Campbell, J. L. E.; Johnson, K. E.; Torkelson, J. R. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3340.
- (134) Schmidt, M. W.; Baldrige, K. K.; Boatz, J. A.; Elbert, S. T.; Gordon, M. S.; Jensen, J. J.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K. A.; Su, S.; Windus, T. L.; Dupuis, M.; Montgomery, J. A. *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1347.
- (135) Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257.
- (136) Francl, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.; Binkley, J. S.; Gordon, M. S.; DeFrees, D. J.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654.
- (137) Hariharan, P. C.; Pople, J. A. *Theoret. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213-222.
- (138) Pearlman, D. A.; Case, D. A.; Caldwell, J. W.; Ross, W. S.; Cheatham III, T. E.; DeBolt, S.; Ferguson, D.; Seibel, G.; Kollman, P. *Comp. Phys. Comm.* **1995**, *91*, 1.
- (139) Pappu, R. V.; Hart R. K.; Ponder, J. W. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 9725.
- (140) Dudek, M. J.; Ramnarayan K.; Ponder, J. W. *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 548.
- (141) Kong Y.; Ponder, J. W. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 481.
- (142) Hodsdon, M. E.; Ponder J. W.; Cistola, D. P. *J. Mol. Biol.* **1996**, *264*, 585.
- (143) Dudek, M. J.; Ponder, J. W. *J. Comput. Chem.* **1995**, *16*, 791.
- (144) Kundrot, C. E.; Ponder J. W.; Richards, F. M. *J. Comput. Chem.* **1991**, *12*, 402.
- (145) Ponder, J. W.; Richards, F. M. *J. Comput. Chem.* **1987**, *8*, 1016.
- (146) Nosè, S. *Mol. Phys.*, **1984**, *52*, 255.
- (147) Matyna, G. J.; Tobias, D. J.; Klein, M. L. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 4177.
- (148) Tuckerman, M.; Berne, B. J.; Martyna G. J. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 1990.

- (149) <http://www.gnuplot.info/> (acessado em 9 de janeiro de 2008).
- (150) <http://www.csc.fi/english/pages/gOpenMol/> (acessado em 9 de janeiro de 2008).
- (151) Adams, J. C.; Brainerd, W. S.; Martin, J. T. Smith, B. T.; Wagener, J. L. *FORTTRAN 90 Handbook: Complete ANSI/ISO Reference*, 1st Ed.; McGraw-Hill: 1992.
- (152) Nyhoff, L. R.; Leestma, S. C. *FORTTRAN 90 for Engineers and Scientists*, 1st Ed.; Prentice Hall: New Jersey, 1997.
- (153) *CF90 Fortran Language Reference Manual*, 1st Ed.; Cray Research, Inc: 1993.
- (154) <http://www.openmp.org> (acessado em 9 de janeiro de 2008)
- (155) *OpenMP Application Program Interface - Version 2.5*, 1st Ed.; <http://www.openmp.org>, 2005.
- (156) Voet, D.; Voet, J. G. *Biochemistry*, 2nd Ed.; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1995; p. 60.
- (157) Gough, C. A.; DeBolt, S. E.; Kollman, P. A. *J. Comput. Chem.* **1992**, *13*, 963.
- (158) Fox, T.; Thomas IV, B. E.; McCarrick, M.; Kollman, P. A. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 10779.
- (159) Mayo, S. L.; Olafson, B. D.; Goddard III, W. A. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8897.
- (160) Avent, A. G.; Chaloner, P. A.; Day, M. P.; Seddon, K. R.; Welton, T. *J. Chem. Soc. DALTON TRANS.* **1994**, 3405.
- (161) Fannin Jr., A. A.; Floreani, D. A.; King, L. A.; Landers, J. S.; Piersma, B. J.; Stech, D. J.; Vaughn, R. L.; Wilkes, J. S.; Williams, J. L. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 2614.
- (162) Zhang, S.; Sun, N.; He, X.; Lu, X.; Zhang, X. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2006**, *35*, 1475.
- (163) Fannin Jr., A. A.; Floreani, D. A.; King, L. A.; Landers, J. S.; Piersma, B. J.; Stech, D. J.; Vaughn, R. L.; Wilkes, J. S.; Williams, J. L. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 2614.
- (164) Arce, A.; Rodriguez, H.; Soto, A. *Fluid Phase Equil.* **2005**, *242*, 164.
- (165) http://www2.basf.de/basf2/img/produkte/intermed/nbd/products/ionicliquid/Ionic_Liquids.pdf (acessado em 9 de janeiro de 2008)
- (166) Merck Ionic Liquids Database: <http://ildb.merck.de/> (acessado em 9 de janeiro de 2008)

- (167) <http://www.intel.com/cd/software/products/asm-na/eng/compiler/flin/282048.htm>
(acessado em 9 de janeiro de 2008)
- (168) <http://gcc.gnu.org/fortran/> (acessado em 9 de janeiro de 2008)
- (169) <http://developers.sun.com/sunstudio/> (acessado em 9 de janeiro de 2008)
- (170) <http://www.g95.org/> (acessado em 9 de janeiro de 2008)
- (171) Mayer, I. *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *97*, 270.
- (172) Mayer, I. *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *117*, 396.
- (173) Mayer, I. *Theoret. Chim. Acta* **1985**, *67*, 315.
- (174) Mayer, I. *Int. J. Quantum Chem.* **1986**, *29*, 73.
- (175) Heinemann, C.; Müller, T.; Apeloig, Y.; Schwartz, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2023; Kotelevskii, S.; Prezhdo, O. V. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 5751; Vysotsky, Y. B.; Bryantsev, V. S.; Gorban, O. A. *Chem. of Heterocycl. Comp.* **2002**, *38*, 1451.
- (176) Malek, K.; Skubel, M.; Shroeder, G.; Shvaika, O. P.; Proniewicz, L. M. *Vibrat. Spectr.* **2006**, *42*, 317; Hunt, P. A.; Kirchner, B.; Welton, T. *Chem Eur. J.* **2006**, *12*, 6762.
- (177) Younger, S. M.; Harrison, A. K.; Sugiyana, G. *Phys. Rev. A* **1989**, *40*, 5256.
- (178) Hagiwara, R.; Hirashige, T.; Tsuda, T.; Ito, Y. *J. Fluóor. Chem.* **1999**, *99*, 1; Hagiwara, R.; Ito, Y. *J. Fluóor. Chem.* **2000**, *105*, 221; Hagiwara, R.; Nakamori, Y.; Matsumoto, K.; Ito, Y. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 5445.
- (179) Kohara, S.; Hagiwara, R.; Matsumoto, K.; Ito, Y.; Hajinami, A.; Suzuya, K. In *Molten Salts/2002 - The Electrochemical Society Proceedings Series* De Long, H. C. (Ed.); Bradshaw, R. W. (Ed.); Matsunaga, M. (Ed.); Stafford G. R. (Ed.); Trulove, P. C. (Ed.); Pennington: New Jersey.
- (180) *CRC Handbook of Chemistry and Physics - A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data*, 80th Ed.; CRC Press: Boston, 2000.
- (181) Stassen, H.; Steele, W. A. *J. Chem. Phys.* **1995**, *2*, 932.
- (182) Bagno, A.; D'Amico, F.; Saielli, G. *J. Mol. Liq.* **2007**, *131-132*, 17.
- (183) Larive, C. K.; Lin, M.; Piersma, B.; Carper, W. R. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 12409.
- (184) Reynolds, A. M. *Phys. Lett. A* **2005**, *342*, 439.
- (185) Soetens, J.-C.; Millot, C.; Maignet, B. *Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1055.
- (186) Lee, Y.-C.; Price, D. L.; Curtiss, L. A.; Ratner, M. A.; Shriver, D. F. *J. Chem Phys.* **2001**, *114*, 4591.

- (187) McLain, S. E.; Siewenie, J. E.; Benmore, C. J.; Turner, J. F. C. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 6671.
- (188) Choudhury, A. R.; Winterton, N.; Steiner, A.; Cooper, A. I.; Johnson, K. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16792 e material suplementar.
- (189) Koshen, J.; Kopelman, R. *Phys. Rev. B* **1976**, *14*, 3438.
- (190) Reichert, W. M.; Holbrey, J. D.; Swatloski, R. P.; Gutowski, K. E.; Visser, A. E.; Nieuwenhuyzen, M.; Seddon, K. R.; Rogers, R. D. *Crystal Growth & Design* **2007**, *7*, 1106.
- (191) Hardacre, C.; McMath, S. E. J.; Nieuwenhuyzen, M.; Bowron, D. T.; Soper, A. *K. J. Phys.: Condens. Matter* **2003**, *15*, S159.
- (192) Gordon, C. M.; Holbrey, J. D.; Kennedy, A. R.; Seddon, K. R. *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 2627.
- (193) Sallane, M.; Simon, C.; Turq, P. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 3504.
- (194) Sallane, M.; Simon, C.; Turq, P. *J. New Matt. Electrochem. Syst.* **2006**, *9*, 291.

8. Anexos

8.1. Anexo A1 – Correções de Longa Distância

No decorrer dos Capítulos 2.2.3 e 2.2.6, é claramente estabelecido que para interações de VDW é perfeitamente possível e aplicável uma “simples correção” para as interações de longa distância, ou seja, fora do raio de corte da caixa de simulação. Por outro lado, também é claramente estabelecido que o mesmo não é válido para interações coulômbicas. Neste anexo discorreremos sobre esse assunto.

Tomaremos por exemplo o potencial de VDW na forma do potencial de LJ (equação 1):

$$U_{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]. \quad (1)$$

Agora, estabelece-se naturalmente que o potencial sobre qualquer partícula i do sistema é dado por:

$$U_i = \frac{1}{2} \int_0^{+\infty} 4\pi r^2 \rho(r) U_{LJ}(r) dr. \quad (2)$$

Dado que o raio de corte tenha sido bem escolhido, ou seja, esteja num ponto após o qual o líquido possa ser considerado como um líquido isotrópico, $\rho(r)$ deve ser tomado como a densidade numérica média, a qual, apropriadamente normalizada, torna-se constante e igual a um nessas condições. Assim sendo, considerando apenas a região de interação além do raio de corte ao redor da partícula i :

$$U_i^{LR} = 2\pi\rho \int_{r_{cut}}^{+\infty} r^2 U_{LJ}(r) dr. \quad (3)$$

Esta é, agora, a expressão chave. Usando o exemplo do potencial de LJ, podemos expandir (3) da forma:

$$U_i^{LR} = 8\pi\varepsilon\rho \left[\int_{r_{cut}}^{+\infty} r^2 \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} dr - \int_{r_{cut}}^{+\infty} r^2 \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 dr \right], \quad (4)$$

$$U_i^{LR} = 8\pi\varepsilon\rho \left[\sigma_{ij}^{12} \int_{r_{cut}}^{+\infty} r^{-10} dr - \sigma_{ij}^6 \int_{r_{cut}}^{+\infty} r^{-4} dr \right], \quad (5)$$

$$U_i^{LR} = 8\pi\varepsilon\rho \left[-\frac{\sigma_{ij}^{12} r^{-9} \Big|_{r_{cut}}^{+\infty}}{9} + \frac{\sigma_{ij}^6 r^{-3} \Big|_{r_{cut}}^{+\infty}}{3} \right], \quad (6)$$

$$U_i^{LR} = 8\pi\varepsilon\rho \left[-\frac{\sigma_{ij}^{12} (0 - r_{cut}^{-9})}{9} + \frac{\sigma_{ij}^6 (0 - r_{cut}^{-3})}{3} \right], \quad (7)$$

$$U_i^{LR} = \frac{8\pi\varepsilon\sigma_{ij}^6\rho}{3} \left[\frac{1}{3} \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{cut}} \right)^9 - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{cut}} \right)^3 \right], \quad (8)$$

$$U_i^{LR} = \frac{8\pi\varepsilon\sigma_{ij}^6\rho}{3} \left[\frac{1}{3} \frac{\sigma_{ij}^9}{r_{cut}^9} - \frac{\sigma_{ij}^3}{r_{cut}^3} \right]. \quad (9)$$

Perfeitamente calculável, agora, se fizermos a substituição do potencial exemplo de LJ por um potencial genérico da forma apresentada em (10):

$$U(r_{ij}) = \sum_{i=1}^N K_i \frac{A_{ij}}{r_{ij}^i}. \quad (10)$$

É fácil obter que:

$$U_i^{LR} = 2\pi\rho \int_{r_{cut}}^{+\infty} r^2 \sum_{i=1}^N K_i \frac{A_{ij}}{r^i} dr, \quad (11)$$

$$U_i^{LR} = 2\pi\rho \sum_{i=1}^N K_i A_{ij} \int_{r_{cut}}^{+\infty} r^{2-i} dr, \quad (12)$$

$$U_i^{LR} = \begin{cases} 2\pi\rho \sum_{i=1}^N K_i A_{ij} \int_{r_{cut}}^{+\infty} r dr, & s.s.s. i = 1 \\ 2\pi\rho \sum_{i=1}^N K_i A_{ij} \int_{r_{cut}}^{+\infty} dr, & s.s.s. i = 2 \\ 2\pi\rho \sum_{i=1}^N K_i A_{ij} \int_{r_{cut}}^{+\infty} r^{-1} dr, & s.s.s. i = 3 \\ 2\pi\rho \sum_{i=1}^N K_i A_{ij} \int_{r_{cut}}^{+\infty} r^{2-i} dr, & s.s.s. i > 3 \end{cases}, \quad (13)$$

$$U_i^{LR} = \begin{cases} \pi\rho r^2 \int_{r_{cut}}^{+\infty} \sum_{i=1}^N K_i A_{ij} = \text{divergência}, & s.s.s. i = 1 \\ 2\pi\rho r \int_{r_{cut}}^{+\infty} \sum_{i=1}^N K_i A_{ij} = \text{divergência}, & s.s.s. i = 2 \\ 2\pi\rho \ln(r) \int_{r_{cut}}^{+\infty} \sum_{i=1}^N K_i A_{ij} = \text{divergência}, & s.s.s. i = 3 \\ \frac{2\pi\rho}{(3-i)r^{-3+i}} \int_{r_{cut}}^{+\infty} \sum_{i=1}^N K_i A_{ij} = \frac{2\pi\rho}{(i-3)r_{cut}^{-3+i}} \sum_{i=1}^N K_i A_{ij} = \text{convergência}, & s.s.s. i > 3 \end{cases} \quad (14)$$

O que explica a afirmação dos Capítulos anteriores: Potenciais de VDW, de decaimento rápido (expoente superior à 3) apresentam uma integral definida entre o raio de corte e o infinito. O mesmo não acontece para potenciais de decaimento rápido, como o Potencial de Coulomb por exemplo.

8.2. Anexo A2 - Comparação de Diversos Campos de Força.

Campo de Força	Interações Eletrostáticas	Interações de VDW	Regras p/ Parâm. Cruz. de VDW	Torções de Ângulos Diedros
CHARMm	Ajuste empírico de dímeros calculados por QM	Empírico	R* aritmético e ε geométrico	energia dividida de forma igual entre rotações equivalente do ângulo diedro
GROMOS	Empírico	Empírico	Regra geométrica própria	energia dividida de forma igual entre rotações equivalente do ângulo diedro
OPLS	Empírico, a partir de ajuste de propriedades calculadas por MC de líquidos*	Ajuste empírico às propriedades dos líquidos	A (εR^{*12}) e B ($2\varepsilon R^{*6}$) geométricos	energia dividida de forma igual entre rotações equivalente do ângulo diedro
AMBER 84	ESP (STO-3G)	Empírico	R* aritmético e ε geométrico	energia dividida de forma igual entre rotações equivalente do ângulo diedro
AMBER 95	RESP (6-31G(d))	Ajuste empírico às propriedades dos líquidos	R* aritmético e ε geométrico	energia dividida de forma igual entre rotações equivalente do ângulo diedro

*Essa é a forma original de definição de cargas atômicas no OPLS; ela foi substituída mais adiante por cargas calculadas pela metodologia CHELP.

8.3. Anexo A3 - Metodologia AMBER para o Desenvolvimento de Parâmetros

I. Potencial de Estiramento de Ligação:

A. Comprimento de Equilíbrio da Ligação (r_{eq}):

1. Utilizar valores já existentes no campo de força do AMBER;
2. Utilizar valores já existentes no campo de força do AMBER escolhidos por analogia;
3. Efetuar cálculo de otimização por QM *ab Initio* (sob nível de teoria HF/6-31G(d)) no composto mais simples que contenha essa ligação.

B. Constante de Força de Estiramento de Ligação (K_r):

1. Utilizar valores já existentes no campo de força do AMBER;
2. Utilizar valores já existentes no campo de força do AMBER escolhidos por analogia;
3. Efetuar cálculo de NMA por QM *ab Initio* (sob nível de teoria HF//6-31G(d)) no composto mais simples que contenha essa ligação (com a sua estrutura já otimizada nesse nível de cálculo), e otimizar o valor de K_r até obter o melhor ajuste das frequências calculadas por MM frente às calculadas por QM quando escalonadas pelo fator padrão de 0,8953.

II. Potencial de Deformação Angular:

A. Ângulo de Equilíbrio (θ_{eq}):

1. Utilizar valores já existentes no campo de força do AMBER84 escolhidos por analogia;
2. Em função da hibridização do átomo central do ângulo: caso essa seja sp^2 , θ_{eq} de 120° ; caso seja sp^3 , θ_{eq} de $109,5^\circ$;
3. Efetuar cálculo de otimização por QM *ab Initio* (sob nível de teoria HF/6-31G(d)) no composto mais simples que contenha esse ângulo de ligação.

B. Constante de Força de Deformação Angular (K_θ):

1. Utilizar valores já existentes no campo de força do AMBER84 escolhidos por analogia;

2. Em função da hibridização do átomo central do ângulo: caso essa seja sp^2 , K_θ de $209,20\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; caso seja sp^3 , K_θ de $292,88\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;
3. Efetuar cálculo de NMA por QM *ab Initio* (sob nível de teoria HF//6-31G(d)) no composto mais simples que contenha esse ângulo de ligação (com a sua estrutura já otimizada nesse nível de cálculo), e otimizar o valor de K_θ até obter o melhor ajuste das frequências calculadas por MM frente às calculadas por QM quando escalonadas pelo fator padrão de 0,8953.

III. Potencial das Interações de Van-der-Waals:

- A. Utilizar valores já existentes no campo de força do AMBER84 escolhidos por analogia;
- B. Utilizar valores já existentes no MM2;
- C. Ajustar os parâmetros para reproduzir a entalpia de evaporação e a densidade.

IV. Potencial Eletrostático:

- A. Calcular as cargas atômicas RESP na conformação mais estável da molécula;
- B. Calcular as cargas atômicas por RESP multiconformacional nas conformações mais estáveis da molécula.

V. Potencial Torcional:

- A. Utilizar valores já existentes no campo de força do AMBER escolhidos por analogia;
- B. Calcular a energia de torção em MP2 através da diferença de energia entre vários confôrmeros simples otimizados sob HF//6-31G(d).

8.4 Anexo A4 - Resolução da Equação de Poisson para uma Função de Densidade de Carga δ

A dedução (ou, dependendo do ponto de vista, “reobtenção”) da Lei de Coulomb a partir das equações de Poisson exige um pouco de atenção a um detalhe simples. Reproduzindo abaixo a expressão (36) do Capítulo 2.2.6.1:

$$\phi_{auto}(r) = \frac{q_i}{r} \operatorname{erf}\left(r\sqrt{\alpha}\right) \quad (1)$$

E também a equação que origina esta, de (31):

$$\rho_{auto}(r_i) = \lim_{r \rightarrow 0} \left(q_i \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\alpha r^2} \right) \quad (2)$$

Onde se estabelece a definição da carga não como pontual, mas como uma distribuição gaussiana e contínua. Recordando agora da expressão da distribuição gaussiana:

$$\rho(r) = \frac{e^{-\frac{(r-r_0)^2}{2\sigma^2}}}{\sigma\sqrt{2\pi}} \quad (3)$$

Observa-se que α conforme definido em (2) é inversamente proporcional a σ conforme definido em (3). Ora, σ de uma distribuição gaussiana refere-se à variância da função. Uma distribuição com variância zero ($\sigma = 0$) seria equivalente à uma função δ de Dirac, perfeitamente aplicável portanto para descrever uma distribuição pontual. Porém, σ próximo de zero maximiza α . Dado que:

$$\lim_{A \rightarrow +\infty} \operatorname{erf}(A) = 1 \quad (4)$$

$$\phi(\delta(r)) = \lim_{\alpha \rightarrow +\infty} \phi_{auto}(r) = \frac{q_i}{r} \lim_{\alpha \rightarrow +\infty} \operatorname{erf}\left(r\sqrt{\alpha}\right) = \frac{q_i}{r} \quad (5)$$

$$U_{el} = \frac{1}{2} q_j \phi(\delta(r)) = \frac{q_i q_j}{2r} \quad (6)$$

8.5 Anexo A5 – Da Normalização das SDFs

No Capítulo 2.2.7.2, foi introduzido o conceito das funções de distribuição, em especial o conceito da Função de Distribuição Espacial (SDF), cuja fórmula é reproduzida abaixo.

$$g(r, \theta) = \frac{1}{\rho \Delta V_{r_m, \theta_m}} \left\langle \sum_i \sum_{j>i} \delta(r - r_{ij}) \delta(\theta - \theta_{ijk}) \right\rangle \quad (1)$$

Ora, nesse e no Capítulo 5.4.1.3 de forma mais clara, é afirmado e mostrado de forma gráfica que o termo volumétrico da normalização da SDF ($\Delta V_{r, \theta}$) é dependente do ângulo de tal forma que a função apresenta alta resolução nas regiões ao redor de 0° e π rad, porém essa se desfazendo ao redor de $0,5\pi$ rad. Este Anexo propõe a dedução da forma matemática desse termo. Partindo da definição em coordenadas esféricas da integral para a obtenção do volume de uma esfera de raio r:

$$V = \int_{0^\circ}^{360^\circ} \int_{0^\circ}^{180^\circ} \int_0^r \rho^2 \sin\varphi d\rho d\varphi d\theta . \quad (2)$$

Reescrevendo-se a mesma, para definir o próprio termo da normalização volumétrica da SDF:

$$\Delta V_{r, \theta} = \int_0^{2\pi} \int_{\varphi_i}^{\varphi_i + d\varphi} \int_{r_i}^{r_i + dr} \rho^2 \sin\varphi d\rho d\varphi d\theta , \quad (2)$$

$$\Delta V_{r, \theta} = 2\pi \int_{\varphi_i}^{\varphi_i + d\varphi} \int_{r_i}^{r_i + dr} \rho^2 \sin\varphi d\rho d\varphi , \quad (3)$$

$$\Delta V_{r, \theta} = -2\pi [\cos(\varphi_i + d\varphi) - \cos(\varphi_i)] \int_{r_i}^{r_i + dr} \rho^2 d\rho , \quad (4)$$

$$\Delta V_{r, \theta} = \frac{-2\pi}{3} [(r_i + dr)^3 - (r_i)^3] [\cos(\varphi_i + d\varphi) - \cos(\varphi_i)] , \quad (5)$$

$$\Delta V_{r, \theta} = -\frac{1}{2} \left[\frac{4\pi(r_i + dr)^3}{3} - \frac{4\pi(r_i)^3}{3} \right] [\cos(\varphi_i + d\varphi) - \cos(\varphi_i)] , \quad (6)$$

$$\Delta V_{r, \theta} = \frac{1}{2} [V^{esf}(r_i + dr) - V^{esf}(r_i)] [\cos(\varphi_i) - \cos(\varphi_i + d\varphi)] . \quad (7)$$

Ficando assim mostrada matematicamente a dependência angular de $\Delta V_{r,\theta}$ das SDFs. Por questões de eficiência computacional, porém, costuma ser vantajoso e interessante observar que:

$$\Delta V_{r,\theta} = \frac{\Delta V_r}{2} [\cos(\varphi_i) - \cos(\varphi_i + d\varphi)]. \quad (8)$$

8.6 Anexo A6 – Análise dos Modos Normais de Vibração do Cátion BMI⁺

QM	QM ^{esc}	MM	Δ	QM	QM ^{esc}	MM	Δ	QM	QM ^{esc}	MM	Δ
35,98	32,21	0,00	-32,21	1103,20	987,69	992,70	5,01	1643,21	1471,17	1509,08	37,92
55,44	49,64	38,66	-10,98	1122,09	1004,61	998,11	-6,50	1646,03	1473,69	1550,36	76,67
80,89	72,42	54,50	-17,92	1131,00	1012,58	1032,96	20,38	1649,70	1476,98	1565,87	88,90
91,62	82,03	65,33	-16,70	1198,32	1072,86	1036,98	-35,88	1657,32	1483,80	1648,07	164,27
122,28	109,48	115,85	6,38	1224,69	1096,46	1093,84	-2,62	1765,82	1580,94	1711,37	130,43
210,91	188,83	163,96	-24,87	1229,22	1100,52	1108,83	8,31	1770,79	1585,39	1735,60	150,21
262,38	234,91	240,28	5,37	1255,39	1123,95	1146,15	22,20	3198,70	2863,80	2867,39	3,59
265,22	237,45	244,58	7,12	1263,93	1131,60	1148,50	16,90	3203,79	2868,35	2979,17	110,82
292,95	262,28	276,87	14,59	1283,89	1149,47	1240,34	90,87	3210,70	2874,54	2980,88	106,34
339,56	304,01	324,22	20,21	1348,06	1206,92	1249,15	42,23	3230,18	2891,98	2981,99	90,01
435,89	390,25	398,22	7,97	1417,42	1269,02	1291,06	22,05	3249,97	2909,70	2983,72	74,02
464,44	415,81	504,30	88,48	1422,34	1273,42	1314,21	40,79	3253,65	2912,99	2978,70	65,71
669,99	599,84	510,24	-89,60	1439,23	1288,54	1319,90	31,35	3270,22	2927,83	2979,17	51,35
686,70	614,80	553,48	-61,33	1457,84	1305,20	1343,92	38,71	3274,64	2931,79	2980,88	49,10
714,97	640,11	599,58	-40,53	1465,86	1312,38	1392,30	79,92	3303,46	2957,59	2981,99	24,41
785,99	703,70	653,37	-50,33	1516,42	1357,65	1397,61	39,96	3328,46	2979,97	2983,72	3,75
793,44	710,37	822,51	112,14	1534,11	1373,49	1400,47	26,98	3340,21	2990,49	2984,98	-5,51
860,70	770,58	844,19	73,61	1557,87	1394,76	1410,95	16,19	3370,37	3017,49	2989,34	-28,16
867,06	776,28	875,78	99,50	1572,61	1407,96	1424,90	16,94	3466,96	3103,97	3064,81	-39,16
980,20	877,57	898,27	20,70	1586,50	1420,39	1440,64	20,25	3486,56	3121,52	3066,44	-55,08
1011,24	905,36	908,94	3,58	1603,18	1435,33	1453,97	18,64	3497,73	3131,52	3074,37	-57,14
1014,71	908,47	917,01	8,54	1623,37	1453,40	1461,18	7,78	1643,21	1471,17	1509,08	37,92
1023,63	916,46	930,36	13,90	1634,22	1463,12	1483,70	20,59	1646,03	1473,69	1550,36	76,67