

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

JESSÉ G. M. NEUMANN

**ESTUDO DE PARES IÔNICOS EM SOLUÇÃO POR SIMULAÇÃO
COMPUTACIONAL DE DINÂMICA MOLECULAR**

Porto Alegre, 2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

JESSÉ G. M. NEUMANN

**ESTUDO DE PARES IÔNICOS EM SOLUÇÃO POR SIMULAÇÃO
COMPUTACIONAL DE DINÂMICA MOLECULAR**

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Trabalho de Conclusão de Curso - QUI” do Curso de Química, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química

Prof. Dr. Hubert Karl Stassen
Orientador

Porto Alegre, 2016

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Hubert Karl Stassen, pelos ensinamentos, amizade, confiança e pela oportunidade que me proporcionou de trabalhar com Química Teórica.

À minha família, pelo suporte emocional, financeiro e pelo incentivo a sempre buscar evoluir.

Aos amigos que fiz na UFRGS e aos amigos de infância, pelo companheirismo e pela compreensão quando estive ausente devido à correria do cotidiano.

Aos amigos, colegas e professores do laboratório de Química Teórica, seja pela contribuição ao meu aprendizado ou até mesmo pelas partidas de xadrez.

RESUMO

Líquidos iônicos são uma classe de compostos com diversas propriedades peculiares e possuem aplicações em diversas áreas, como síntese orgânica e inorgânica, bioquímica e catálise. Dentro desta classe de compostos, um dos grupos mais importantes é o dos sais de imidazólio.

Neste estudo, foi analisado um aspecto pouco explorado dos líquidos iônicos: sua atuação como solutos em solventes comuns de diferentes características. Para tanto, foram realizadas simulações de Dinâmica Molecular dos pares iônicos 1,3-dimetilimidazólio/imidazolato e 1,2,3-trimetilimidazólio/imidazolato nos solventes clorofórmio, água e dimetilsulfóxido. A metodologia consistiu em simular a dissociação dos pares iônicos em cada solvente e, a partir da trajetória de afastamento, construir Potenciais de Força Média (a partir dos quais foram calculadas energia livre de Gibbs e constantes de associação) e obter funções de distribuição radial e espacial. A metodologia foi validada pela simulação do par iônico 1-etil-3-metilimidazólio/cloreto em água e comparação dos dados obtidos com resultados da literatura.

Foi observado que, em clorofórmio, a substituição da metila no carbono C2 do cátion 1,2,3-trimetilimidazólio por um átomo de hidrogênio favorece o estado associado. Já nos solventes dimetilsulfóxido e água, de maior polaridade, tal substituição facilita o processo dissociativo. Em dimetilsulfóxido, as curvas de Potencial de Força Média apresentam três mínimos, enquanto que em água foi observado apenas um mínimo. Estes mínimos foram caracterizados por funções de distribuição radial, que indicam um mínimo de contato e dois mínimos de par separado pelo solvente, em dimetilsulfóxido, ao passo que em água o mínimo é de contato.

Palavras-chave: Líquidos iônicos, Potencial de Força Média, Dinâmica Molecular, imidazólio, constantes de associação, funções de distribuição radial, funções de distribuição espacial.

ABSTRACT

Ionic liquids are a class of compounds that have many peculiar properties and applications in many fields, such as organic and inorganic synthesis, biochemistry and catalysis. Within this class of compounds, one of the most important groups is that of imidazolium salts.

In this study, a relatively unexplored aspect of ionic liquids was analyzed: their role as solutes in common solvents of different characteristics. In order to do so, Molecular Dynamics simulations of the ion pairs 1,3-dimethylimidazolium/imidazolate and 1,2,3-trimethylimidazolium/imidazolate in the solvents chloroform, water and dimethylsulfoxide were performed. The methodology consisted of simulating the dissociation of the ion pairs in each solvent and, based on the pulling trajectory, constructing Potentials of Mean Force (from which the Gibbs free energy and constants of association were calculated) and obtaining radial and spatial distributions. The methodology was validated by the simulation of the 1-ethyl-3-methylimidazolium/chloride ion pair in water and comparison of the resulting data against results in the literature.

It was observed that, in chloroform, the substitution of the methyl group bonded to the C2 carbon in the 1,2,3-trimethylimidazolium cation by a hydrogen atom favors the associated state. In dimethylsulfoxide and water, solvents of greater polarity, that substitution makes easier the dissociative process. In dimethylsulfoxide, the Potentials of Mean Force show three minima, whereas in water only a single minimum was observed. Those minima were characterized by radial distribution functions, that indicate a contact minimum and two solvent separated ion pair minima in dimethylsulfoxide, whereas in water the minimum is a contact one.

Key-words: Ionic liquids, Potential of Mean Force, Molecular Dynamics, imidazolium, association constants, radial distribution functions, spatial distribution functions.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Anel imidazólico.....	1
FIGURA 2 – Pares iônicos 1,2,3-trimetilimidazólio/imidazolato (a) e 1,3-dimetilimidazólio/imidazolato (b).....	4
FIGURA 3 – Estruturas otimizadas por cálculos de DFT do par iônico 1,2,3-trimetilimidazólio/imidazolato sozinho (a) e com água (b).....	4
FIGURA 4 - Cátion 1-etil-3-metilimidazólio com o carbono C2 em destaque.....	11
FIGURA 5 - Histogramas configuracionais dos sistemas 1,2,3-trimetilimidazólio/imidazolato em clorofórmio (a), 1,2,3-trimetilimidazólio/imidazolato em água (b), 1,2,3-trimetilimidazólio/imidazolato em dimetilsulfóxido (c), 1,3-dimetilimidazólio/imidazolato em clorofórmio (d), 1,3-dimetilimidazólio/imidazolato em água (e), 1,3-dimetilimidazólio/imidazolato em dimetilsulfóxido (f), 1-etil-3-metilimidazólio/cloreto em água (g).....	13
FIGURA 6 - Curva de Potencial de Força Média (PFM) para o par iônico 1-etil-3-metilimidazólio/cloreto em água, construída a partir de 22 janelas.....	17
FIGURA 7 - Curva de Potencial de Força Média (PFM) para o par iônico 1-etil-3-metilimidazólio/cloreto em água, construída a partir de 24 janelas.....	17
FIGURA 8 - Curva de Potencial de Força Média (PFM) para o par iônico 1-etil-3-metilimidazólio/cloreto em água, construída a partir de 29 janelas.....	18
FIGURA 9 – Potencial de Força Média de referência obtido para o par iônico 1-etil-3-metilimidazólio/cloreto em água, representado pela curva azul.....	19

- FIGURA 10 - Potencial de Força Média (PFM) para o par iônico 1,2,3-trimetilimidazólio/imidazolato em clorofórmio.....20
- FIGURA 11 - Função de distribuição radial para o par iônico 1,2,3-trimetilimidazólio/imidazolato em clorofórmio, entre os hidrogênios da metila ligada ao carbono C2 do cátion e os nitrogênios do ânion.....21
- FIGURA 12 - Função de distribuição radial para o par iônico 1,2,3-trimetilimidazólio/imidazolato em clorofórmio, entre os hidrogênios das posições 4 e 5 do cátion e os nitrogênios do ânion.....22
- FIGURA 13 - Função de distribuição espacial para o par iônico 1,2,3-trimetilimidazólio/imidazolato em clorofórmio, entre cátion e ânion, gerada a partir de uma janela em torno de 0,65 nm de distância entre centros de massa do cátion e do ânion.....22
- FIGURA 14 - Função de distribuição espacial para o par iônico 1,2,3-trimetilimidazólio/imidazolato em clorofórmio, entre cátion e ânion, gerada a partir de uma janela em torno de 0,94 nm de distância entre centros de massa do cátion e do ânion.....23
- FIGURA 15 - Funções de distribuição radial entre nitrogênios do ânion imidazolato e hidrogênio do solvente clorofórmio, geradas a partir de janelas correspondentes a distâncias entre centros de massa (do par iônico) em torno de 0,65 nm (a) e 2,9 nm (b).....24
- FIGURA 16 - Potencial de Força Média (PFM) para o par iônico 1,3-dimetilimidazólio/imidazolato em clorofórmio.....25
- FIGURA 17 - Funções de distribuição radial entre nitrogênios do ânion imidazolato e hidrogênio ligado ao carbono C2 do cátion 1,3-dimetilimidazólio (a) e entre nitrogênios do ânion imidazolato e carbono C2 do cátion 1,3-dimetilimidazólio (b).

Distribuições geradas a partir de uma janela correspondente a uma distância em torno de 0,66 nm entre centros de massa do ânion e cátion.....26

FIGURA 18 - Função de distribuição espacial entre cátion 1,3-dimetilimidazólio e ânion imidazolato, gerada a partir de uma janela em torno de 0,66 nm de distância entre centros de massa do cátion e do ânion.....27

FIGURA 19 - Função de distribuição espacial entre cátion 1,3-dimetilimidazólio e ânion imidazolato, gerada a partir de uma janela em torno de 0,96 nm de distância entre centros de massa do cátion e do ânion.....27

FIGURA 20 - Função de distribuição radial para o par iônico 1,3-dimetilimidazólio/imidazolato em clorofórmio, entre os hidrogênios das posições 4 e 5 do cátion e os nitrogênios do ânion.....28

FIGURA 21 - Potencial de Força Média (PFM) para o par iônico 1,2,3-trimetilimidazólio/imidazolato em água.....29

FIGURA 22 - Funções de distribuição radial entre nitrogênios do ânion imidazolato e hidrogênios da água (a) e entre nitrogênios do ânion imidazolato e oxigênio da água (b), para o sistema 1,2,3-trimetilimidazólio/imidazolato em água. Funções geradas a partir de uma janela localizada no mínimo do Potencial de Força Média.....30

FIGURA 23 - Funções de distribuição radial entre hidrogênios 4 e 5 do cátion 1,2,3-trimetilimidazólio e nitrogênios do ânion imidazolato (a) e entre hidrogênios da metila ligada ao carbono C2 do cátion 1,2,3-trimetilimidazólio e nitrogênios do ânion imidazolato (b). Funções geradas a partir de uma janela correspondente ao mínimo do PFM.....31

- FIGURA 24 - Função de distribuição espacial entre cátion 1,2,3-trimetilimidazólio e ânion imidazolato, gerada a partir de uma janela em torno de 0,56 nm de distância entre centros de massa do cátion e do ânion.....32
- FIGURA 25 - Potencial de Força Média (PFM) para o par iônico 1,3-dimetilimidazólio/imidazolato em água.....33
- FIGURA 26 - Funções de distribuição radial entre nitrogênios do ânion imidazolato e hidrogênios da água (a) e entre nitrogênios do ânion imidazolato e oxigênio da água (b), para o sistema 1,3-dimetilimidazólio/imidazolato em água. Funções geradas a partir de uma janela localizada no mínimo do Potencial de Força Média.....34
- FIGURA 27 - Funções de distribuição radial entre hidrogênio ligado ao carbono C2 do cátion 1,3-dimetilimidazólio e oxigênio da água (a) e entre carbono C2 do cátion 1,3-dimetilimidazólio e oxigênio da água. Funções geradas a partir de uma janela localizada no mínimo do Potencial de Força Média.....35
- FIGURA 28 - Funções de distribuição radial entre hidrogênios 4 e 5 do cátion 1,3-dimetilimidazólio e nitrogênios do ânion imidazolato (a) e entre hidrogênio ligado ao carbono C2 do cátion 1,3-dimetilimidazólio e nitrogênios do ânion imidazolato (b). Funções geradas a partir de uma janela correspondente ao mínimo do PFM.....36
- FIGURA 29 - Função de distribuição espacial entre cátion 1,3-dimetilimidazólio e ânion imidazolato, gerada a partir de uma janela em torno de 0,57 nm de distância entre centros de massa do cátion e do ânion.....36
- FIGURA 30 - Potencial de Força Média (PFM) para o par iônico 1,2,3-trimetilimidazólio/imidazolato em dimetilsulfóxido.....37

FIGURA 31 - Funções de distribuição radial entre hidrogênios da metila ligada ao carbono C2 do cátion 1,2,3-trimetilimidazólio e oxigênio do dimetilsulfóxido (a) e entre hidrogênios de posição 4 e 5 do cátion 1,2,3-trimetilimidazólio e oxigênio do dimetilsulfóxido (b). Funções geradas a partir de uma janela localizada no primeiro mínimo do PFM.....38

FIGURA 32 - Funções de distribuição radial entre nitrogênios do ânion imidazolato e hidrogênios 4 e 5 do cátion 1,2,3-trimetilimidazólio e entre nitrogênios do ânion imidazolato e hidrogênios da metila ligada ao carbono C2 do cátion 1,2,3-trimetilimidazólio. Funções geradas a partir de uma janela localizada no primeiro mínimo do PFM.....39

FIGURA 33 - Função de distribuição espacial entre cátion 1,2,3-trimetilimidazólio e ânion imidazolato, gerada a partir de uma janela em torno de 0,54 nm de distância entre centros de massa do cátion e do ânion.....39

FIGURA 34 - Funções de distribuição radial entre oxigênio do dimetilsulfóxido e hidrogênios da metila ligada ao carbono C2 do cátion 1,2,3-trimetilimidazólio (a) e entre oxigênio do dimetilsulfóxido e hidrogênios de posição 4 e 5 do cátion 1,2,3-trimetilimidazólio (b). Funções geradas a partir de uma janela localizada na região do segundo mínimo do PFM.....41

FIGURA 35 - Funções de distribuição radial entre hidrogênios 4 e 5 do cátion 1,2,3-trimetilimidazólio e nitrogênios do ânion imidazolato (a) e entre hidrogênios da metila ligada ao carbono C2 do cátion 1,2,3-trimetilimidazólio e nitrogênios do ânion imidazolato (b). Funções geradas a partir de uma janela localizada na região do segundo mínimo do PFM.....41

FIGURA 36 - Função de distribuição espacial entre cátion 1,2,3-trimetilimidazólio e ânion imidazolato, gerada a partir de uma janela em torno de 0,94 nm de distância entre centros de massa do cátion e do ânion.....42

FIGURA 37 - Funções de distribuição radial entre oxigênio do dimetilsulfóxido e hidrogênios da metila ligada ao carbono C2 do cátion 1,2,3-trimetilimidazólio (a) e entre oxigênio do dimetilsulfóxido e hidrogênios de posição 4 e 5 do cátion 1,2,3-trimetilimidazólio (b). Funções geradas a partir de uma janela localizada na região do terceiro mínimo do PFM.....43

FIGURA 38 - Funções de distribuição radial entre hidrogênios 4 e 5 do cátion 1,2,3-trimetilimidazólio e nitrogênios do ânion imidazolato (a) e entre hidrogênios da metila ligada ao carbono C2 do cátion 1,2,3-trimetilimidazólio e nitrogênios do ânion imidazolato (b). Funções geradas a partir de uma janela localizada na região do terceiro mínimo do PFM.....43

FIGURA 39 - Função de distribuição espacial entre cátion 1,2,3-trimetilimidazólio e ânion imidazolato, gerada a partir de uma janela em torno de 1,35 nm de distância entre centros de massa do cátion e do ânion.....44

FIGURA 40 - Potencial de Força Média (PFM) para o par iônico 1,3-dimetilimidazólio/imidazolato em dimetilsulfóxido.....45

FIGURA 41 - Funções de distribuição radial entre hidrogênio ligado ao carbono C2 do cátion 1,3-dimetilimidazólio e oxigênio do dimetilsulfóxido (a) e entre hidrogênios de posição 4 e 5 do cátion 1,3-dimetilimidazólio e oxigênio do dimetilsulfóxido (b). Funções geradas a partir de uma janela localizada no primeiro mínimo do PFM.....46

FIGURA 42 - Funções de distribuição radial entre hidrogênios 4 e 5 do cátion 1,3-dimetilimidazólio e nitrogênios do ânion imidazolato (a) e entre hidrogênio ligado ao carbono C2 do cátion 1,3-dimetilimidazólio e nitrogênios do ânion imidazolato (b). Funções geradas a partir de uma janela localizada na região do primeiro mínimo do PFM.....47

- FIGURA 43 - Função de distribuição espacial entre cátion 1,3-dimetilimidazólio e ânion imidazolato, gerada a partir de uma janela em torno de 0,46 nm de distância entre centros de massa do cátion e do ânion.....47
- FIGURA 44 - Funções de distribuição radial entre hidrogênio ligado ao carbono C2 do cátion 1,3-dimetilimidazólio e oxigênio do dimetilsulfóxido (a) e entre hidrogênios de posição 4 e 5 do cátion 1,3-dimetilimidazólio e oxigênio do dimetilsulfóxido (b). Funções geradas a partir de uma janela localizada no segundo mínimo do PFM.....48
- FIGURA 45 - Funções de distribuição radial entre hidrogênios 4 e 5 do cátion 1,3-dimetilimidazólio e nitrogênios do ânion imidazolato (a) e entre hidrogênio ligado ao carbono C2 do cátion 1,3-dimetilimidazólio e nitrogênios do ânion imidazolato (b). Funções geradas a partir de uma janela localizada na região do segundo mínimo do PFM.....49
- FIGURA 46 - Função de distribuição espacial entre cátion 1,3-dimetilimidazólio e ânion imidazolato, gerada a partir de uma janela em torno de 0,95 nm de distância entre centros de massa do cátion e do ânion.....49
- FIGURA 47 - Funções de distribuição radial entre hidrogênio ligado ao carbono C2 do cátion 1,3-dimetilimidazólio e oxigênio do dimetilsulfóxido (a) e entre hidrogênios de posição 4 e 5 do cátion 1,3-dimetilimidazólio e oxigênio do dimetilsulfóxido (b). Funções geradas a partir de uma janela localizada no terceiro mínimo do PFM.....50
- FIGURA 48 - Funções de distribuição radial entre hidrogênios 4 e 5 do cátion 1,3-dimetilimidazólio e nitrogênios do ânion imidazolato (a) e entre hidrogênio ligado ao carbono C2 do cátion 1,3-dimetilimidazólio e nitrogênios do ânion imidazolato (b). Funções geradas a partir de uma janela localizada na região do terceiro mínimo do PFM.....51

FIGURA 49 - Função de distribuição espacial entre cátion 1,3-dimetilimidazólio e ânion imidazolato, gerada a partir de uma janela em torno de 1,36 nm de distância entre centros de massa do cátion e do ânion.....51

LISTA DE ABREVIACOES

- DFT – do inglês, Density Functional Theory (Teoria do Funcional da Densidade)
RMN – Ressonância Magnética Nuclear
DMSO – Dimetilsulfóxido
DM – Dinâmica Molecular
ABF – do inglês, Adaptive Biasing Force
VMD – do inglês, Visual Molecular Dynamics
WHAM – do inglês, Weighted Histogram Analysis Method
SPC – do inglês, Simple Point Charge (Carga Pontual Simples)
PFM – Potencial de Força Média

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	2
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
3.1 Líquidos Iônicos.....	3
3.2 Comportamento de líquidos iônicos frente a solventes comuns.....	4
3.3 Dinâmica Molecular.....	5
3.4 Campo de Força.....	6
3.5 Potencial de Força Média.....	7
4 METODOLOGIA.....	10
4.1 Montagem dos sistemas.....	10
4.2 Processo de <i>pulling</i> (afastamento) do par iônico.....	11
4.3 Simulações de <i>umbrella sampling</i>	12
4.4 Construção das curvas de Potencial de Força Média.....	14
4.5 Cálculo das constantes e energias livres de associação (K_{assoc} e ΔG_{assoc} , respectivamente) e obtenção de funções de distribuição radial ($g(r)$) e espacial.....	14
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	15
5.1 Validação da Metodologia.....	15
5.2 Par iônico 1,2,3-trimetilimidazólio/imidazolato em clorofórmio.....	20
5.3 Par iônico 1,3-dimetilimidazólio/imidazolato em clorofórmio.....	24
5.4 Par iônico 1,2,3-trimetilimidazólio/imidazolato em água.....	29
5.5 Par iônico 1,3-dimetilimidazólio/imidazolato em água.....	32
5.6 Par iônico 1,2,3-trimetilimidazólio/imidazolato em dimetilsulfóxido.....	37
5.7 Par iônico 1,3-dimetilimidazólio/imidazolato em dimetilsulfóxido.....	44
6 CONCLUSÕES.....	52
REFERÊNCIAS.....	54

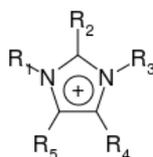
1 INTRODUÇÃO

Líquidos iônicos podem ser descritos, essencialmente, como compostos iônicos que possuem ponto de fusão abaixo de 100 °C. Possuem uma série de propriedades singulares, dentre as quais é possível destacar a pressão de vapor desprezível (portanto sendo não voláteis e não inflamáveis), alta estabilidade térmica, alta capacidade de solvatação de compostos orgânicos e inorgânicos e boa condutividade intrínseca. Tendo em vista tais características, tem-se estudado a sua utilização em áreas como síntese orgânica e inorgânica, catálise e bioquímica, tanto na indústria como no meio acadêmico. Dentro da grande classe dos líquidos iônicos, um dos grupos mais estudados e utilizados é o daqueles com cátions contendo anel imidazólico (figura 1).

Existe uma vasta gama de trabalhos voltados à análise de líquidos iônicos atuando como solventes, mas há uma carência de estudos que tratem do papel desses compostos como solutos em solventes comuns.

Neste trabalho, foram estudados os comportamentos dos pares iônicos 1,3-dimetilimidazólio/imidazolato e 1,2,3-trimetilimidazólio/imidazolato atuando como solutos nos solventes água (solvente polar e doador e acceptor de ligações de hidrogênio), dimetilsulfóxido (solvente polar, porém não doador de ligações de hidrogênio) e clorofórmio (solvente apolar), e também validou-se a metodologia empregada através da simulação do par iônico 1-etil-3-metilimidazólio/cloreto em água. Os dois primeiros pares iônicos citados se caracterizam pela alta simetria de seus constituintes e por apresentarem entre seus respectivos cátions e ânions interações eletrostáticas, de van der Waals e $\pi^+ - \pi^-$ stacking. Além disso, dependendo do solvente utilizado, os nitrogênios do ânion imidazolato podem se comportar como aceptores de ligações de hidrogênio. Para a caracterização estrutural e energética destes sistemas, foram utilizadas simulações computacionais de Dinâmica Molecular, que é uma ferramenta capaz de fornecer descrição microscópica para a relação entre estruturas e propriedades.

Figura 1 – Anel imidazólico



2 OBJETIVOS

Simular o processo de dissociação para o par iônico 1,3-dimetilimidazólio/imidazolato e para o par iônico 1,2,3-trimetilimidazólio/imidazolato, partindo do estado associado, nos solventes água, clorofórmio e dimetilsulfóxido, por simulações de Dinâmica Molecular, com a finalidade de caracterizar energética e estruturalmente diferentes estados dos pares iônicos em solução.

Objetivos específicos:

- Construir Potenciais de Força Média para os diferentes sistemas estudados, utilizando a distância entre os centros de massa do cátion e do ânion de cada par iônico como coordenada de reação;
- Obter valores de energia livre de Gibbs (ΔG) e de constantes de equilíbrio dos pares iônicos;
- Caracterizar a estruturação dos sistemas em diferentes distâncias entre centros de massa do cátion e do ânion;
- Verificar a presença de ligações de hidrogênio entre espécies dos pares iônicos e moléculas de solvente e entre constituintes do par iônico (quando for provável a existência das mesmas);
- Observar o efeito da substituição da metila no carbono C2 do cátion 1,2,3-trimetilimidazólio por hidrogênio.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Líquidos Iônicos

Em 1914 foi descrita pela primeira vez a síntese de um líquido iônico, [EtNH₃][NO₃]. Desde então, alguns importantes eventos no ramo de líquidos iônicos foram a descoberta de sais haloaluminato de 1,3-dialquilimidazólio e haloaluminato de alquilpiridínio, nos anos 1970, e a combinação de cátions baseados em anel imidazólico com os ânions tetrafluoroborato e hexafluorofosfato, nos anos 1990. (DONG et al., 2014, p. 2)

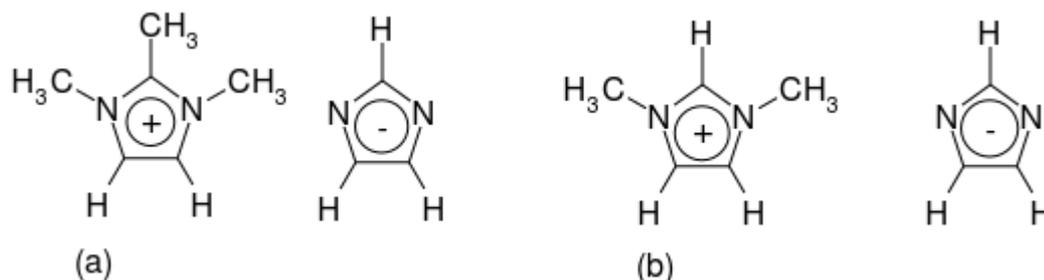
Uma das aplicações mais comuns de líquidos iônicos é seu uso como solventes na Química Sintética, representando alternativas a solventes mais convencionais, desempenhando este papel de maneira satisfatória frente a diversos solutos orgânicos e inorgânicos. Também, geralmente são compostos de íons pouco coordenantes, o que lhes caracteriza como solventes polares e não coordenantes. Ainda, pelo fato de serem imiscíveis com vários solventes orgânicos, podem servir como opção polar não-aquosa para sistemas bifásicos. Cabe destacar ainda a não-volatilidade de líquidos iônicos, o que permite, por exemplo, seu uso em sistemas de vácuo. (WELTON, 1999, p. 2071)

Líquidos iônicos baseados em imidazólio são muito comuns, e destes pode-se destacar aqueles baseados no cátion 1-alkil-3-metilimidazólio, que possuem grande importância na ciência de colóides e de interfaces. O anel imidazol está presente inclusive em moléculas de importância biológica, como o aminoácido histidina. As propriedades dos compostos dessa categoria podem variar de acordo com seu ânion e também com o tamanho da cadeia alquílica do cátion (cadeias longas resultam em líquidos iônicos de caráter surfactante; aqueles com cadeias curtas possuem a habilidade de formar nanoestruturas em água). (SHARMA; MAHAJAN, 2014, p. 748) As possibilidades de aplicação de sais de imidazólio são diversas, e esta versatilidade pode ser exemplificada por sua potencial atividade fungicida, conforme relatado por Schrekker et al. (2013).

Os pares iônicos objetos de estudo deste trabalho, 1,3-dimetilimidazólio/imidazolato e 1,2,3-trimetilimidazólio/imidazolato (figura 2),

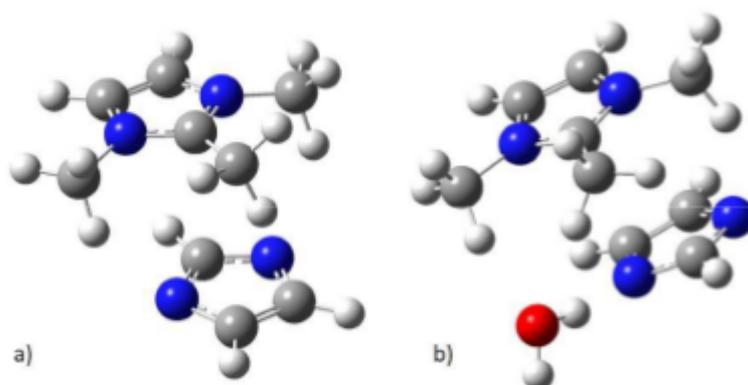
apresentam interações de $\pi^+ - \pi^-$ stacking entre si, além de serem constituídos de espécies altamente simétricas.

Figura 2 – Pares iônicos 1,2,3-trimetilimidazólio/imidazolato (a) e 1,3-dimetilimidazólio/imidazolato (b)



Cálculos de Teoria do Funcional da Densidade (do inglês, *Density Functional Theory*, DFT) para o par iônico contendo o cátion 1,2,3-trimetilimidazólio indicam que a conformação contendo empacotamento π anti-paralelo entre cátion e ânion é levemente favorecida, do ponto de vista energético, e esta tendência se mantém quando uma única molécula de água é adicionada ao sistema. Estas configurações estão representadas na figura 3. (ZANATTA et al., 2016)

Figura 3 – Estruturas otimizadas por cálculos de DFT do par iônico 1,2,3-trimetilimidazólio/imidazolato sozinho (a) e com água (b)



Fonte: Zanatta et al. (2016)

3.2 Comportamento de líquidos iônicos frente a solventes comuns

Líquidos iônicos higroscópicos são relativamente comuns, e é fato que a presença de água altera algumas propriedades destas substâncias, como difusão dos íons, viscosidade e tensão superficial. (BHARGAVA; YASAKA; KLEIN, 2011, p. 6228) A presença de água em líquidos iônicos pode inclusive ser explorada para a

obtenção de misturas com determinadas propriedades desejadas. Além de alterar propriedades de transporte, a adição de água pode também acarretar em transições estruturais: com o aumento da fração molar de água, as estruturas passam de fase contínua para domínios, para pares iônicos e finalmente para íons isolados. Dependendo do líquido iônico, pode ocorrer até mesmo a formação de micelas, como é o caso de alguns sais de imidazólio que contêm longas cadeias alquílicas na estrutura molecular do cátion. (YEE; SHAH; MAGINN, 2013, p. 12556)

Além da interação entre líquidos iônicos e água, já se estuda também soluções diluídas de líquidos iônicos em solventes como acetonitrila, dimetilsulfóxido e clorofórmio, apesar deste tipo de iniciativa ser um tanto quanto recente. Simulações de dinâmica molecular realizadas com um único par iônico de sais de 1-*n*-Butil-2,3-dimetilimidazólio (com diferentes ânions como contra-íons) em diferentes solventes demonstram que, em água, os íons se dissociam quase instantaneamente, enquanto que em clorofórmio a estrutura predominante é a do par iônico em contato. Já em dimetilsulfóxido, rapidamente ocorre a dissociação, mas existe a possibilidade de retorno à estrutura de par iônico em contato. Experimentos de ressonância magnética nuclear (RMN) realizados com os mesmos sais em solventes deuterados apontaram para a troca H/D preferencialmente no substituinte metila da posição 2 do anel imidazólico, em CDCl_3 , $[\text{6}]\text{DMSO}$ e CD_3CN ; em D_2O não ocorreu deuteração. Concluiu-se que, para que a deuteração do anel imidazólico ocorra, é necessária a existência do par iônico de contato em solução, que se comporta como espécie neutra; nos casos em que o ânion possui sítios básicos, o líquido iônico se comporta como base neutra. Estes sais em CDCl_3 podem inclusive catalisar a troca H/D em substratos que contêm hidrogênio ácido. (ZANATTA et al., 2014, p. 12817)

3.3 Dinâmica Molecular

Dinâmica Molecular (DM) é uma técnica vastamente empregada no estudo de sistemas clássicos de muitas partículas. Seu princípio consiste basicamente da integração numérica de equações do movimento, assim simulando o sistema conforme este evolui com o tempo. Uma das vantagens do método de DM reside no

fato de que esta técnica fornece não apenas quantidades físicas estáticas, mas também pode descrever fenômenos dinâmicos, como transporte de calor ou relaxação de sistemas longe do equilíbrio. (THIJSSSEN, 1999, p. 175) As propriedades dos sistemas estudados por DM são governadas por processos de energias da ordem de $k_B T$, em que k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta. Pelo fato de se basear em Mecânica Clássica, a DM convencional não é capaz de tratar de fenômenos quânticos, como processos reativos ou que envolvam transições entre estados eletrônicos de constituintes do sistema. (MARTÍNEZ, L.; BORIN, I. A.; SKAF, M. S., 2007, p. 413)

Uma vez que núcleos atômicos têm massa suficiente a ponto de serem considerados partículas clássicas com uma boa aproximação, as equações de movimento usadas na DM são as equações Newtonianas. A partir de uma configuração inicial do sistema, com partículas com posições r_i , é possível obter as posições das mesmas após um intervalo de tempo Δt . (JENSEN, 2007, p. 451) A movimentação das partículas interagentes se dá sob a influência de potenciais intermoleculares. Com a obtenção das posições e velocidades das partículas obtidas em instantes sucessivos de tempo, são geradas as trajetórias moleculares para todo o sistema. (MARTÍNEZ, L.; BORIN, I. A.; SKAF, M. S., 2007, p. 414)

Uma característica interessante da DM é a sua versatilidade, podendo estudar várias classes de sistemas, como gases, fluídos supercríticos, líquidos, soluções e misturas, biomembranas, lipídios, proteínas, entre outros, fornecendo explicações a nível microscópico para fenômenos que neles acontecem. (MARTÍNEZ, L.; BORIN, I. A.; SKAF, M. S., 2007, p. 415)

3.4 Campo de Força

Ao conjunto de potenciais que descrevem as interações intra e intermoleculares atuantes em um sistema é dado o nome de campo de força. Os parâmetros destes potenciais podem variar de acordo com o sistema estudado. Em particular, para o estudo de líquidos iônicos contendo anel imidazólico, destaca-se o campo de força *all-atom* parametrizado por Andrade, Böes e Stassen (2002). O desenvolvimento deste campo de força foi baseado na forma funcional do campo de

força AMBER, com a diferença de que, ao contrário deste último, por motivos computacionais, os termos A_{ij} e B_{ij} foram re-escritos em função dos termos ϵ e σ . O campo de força é descrito pelas equações 1-3, onde:

- equação 1: Forma funcional da energia potencial. Primeiro somatório: energia de estiramento de ligações; segundo somatório: energia de deformação angular; terceiro somatório: energia torcional de rotação de ligações (diedral próprio); quarto somatório: energia de interações de van der Waals e eletrostáticas;
- equação 2: Parâmetros A_{ij} e B_{ij} expressos em função de ϵ e σ ;
- equação 3: Regra de Lorentz-Berthelot para cálculo de ϵ e σ no caso de interações entre átomos diferentes.

A descrição AMBER para o anel imidazólico (na forma protonada) do aminoácido histidina serviu como base para a escolha dos tipos de átomos do anel imidazólico dos líquidos iônicos. Semelhantemente, os átomos dos substituintes alquila também seguiram a denominação AMBER. Cálculos de mecânica quântica foram usados para a determinação das cargas atômicas pontuais. O campo de força foi validado por comparação com medidas experimentais, como densidade, coeficiente de difusão e difração de raios-X.

$$V = \sum_{\text{bonds}} K_r (r - r_{\text{eq}})^2 + \sum_{\text{angles}} K_\theta (\theta - \theta_{\text{eq}})^2 + \sum_{\text{dihedrals}} V_n [1 + \cos(n\phi - \gamma)] + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \left[\frac{A_{ij}}{R_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{R_{ij}^6} + \frac{q_i q_j}{R_{ij}} \right] \quad \text{Equação 1}$$

$$A_{ij} = 4\epsilon_{ij}\sigma_{ij}^{12} \quad \epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}} \quad \text{Equação 3}$$

$$B_{ij} = 4\epsilon_{ij}\sigma_{ij}^6 \quad \sigma_{ij} = (\sigma_{ii} + \sigma_{jj})/2$$

3.5 Potencial de Força Média

O potencial de força média expressa a energia livre de um sistema em função de uma determinada coordenada de reação genérica q , e pode ser escrito como mostrado pela equação 4, sendo π a probabilidade de que a coordenada assuma um determinado valor; esta probabilidade (equação 5) é escrita em termos da função

de partição, Q , da função delta de Dirac, δ , e de q' , que é o valor da coordenada de W para qualquer ponto arbitrário no espaço de fases com coordenadas espaciais \mathbf{q} .

$$W(q) = -k_B T \ln \pi(q)$$

Equação 4

$$\pi(q) = Q^{-1} \int \int \delta[q'(\mathbf{q}) - q] e^{-E(\mathbf{q}, \mathbf{p})/k_B T} d\mathbf{q} d\mathbf{p}$$

Equação 5

Uma maneira de obter tais probabilidades consistiria de simular o sistema, com variação da coordenada q' , registrando os valores obtidos para a mesma e construindo um histograma, e por comparação entre o número de pontos em um determinado intervalo de valores com o número total de pontos, obter a probabilidade para o intervalo. O problema nesta abordagem consiste no fato de que valores de coordenada de reação correspondendo a regiões de alta energia são amostrados com frequência muito menor do que pontos de regiões de baixa energia. Assim, para a obtenção de amostragem estatística confiável das regiões de alta energia, seriam necessárias simulações extremamente longas, que resultam em custo computacional elevado. Existem diversas estratégias para contornar este problema e tornar possível a amostragem de eventos raros. Uma delas é a metodologia de *umbrella sampling*. Nesta metodologia, particiona-se o intervalo de interesse da coordenada de reação em intervalos menores, que são simulados individualmente; nestas simulações individuais, adiciona-se à energia do campo de força uma função da coordenada de reação, que força a amostragem da coordenada em um certo intervalo de valores. Esta função é chamada de potencial “*umbrella*”, e comumente é um potencial quadrático, como mostrado na equação 6:

$$U(q) = \frac{1}{2} k (q - q_0)^2 \quad (\text{equação 6})$$

Nesta equação, k é a constante de força, q uma coordenada de reação genérica e q_0 é o valor particular de q em torno do qual se deseja realizar a amostragem. Desta forma, valores de q muito diferentes de q_0 resultarão em uma grande penalização energética para o sistema, possuindo assim baixa probabilidade. (CRAMER, 2004, p. 439)

Uma metodologia de obtenção de potenciais de força média similar ao *umbrella sampling* é o método chamado *Adaptive Biasing Force* (ABF). Nele, o potencial de força média é obtido pela aplicação de uma força média oposta à força

atuante ao longo da coordenada de reação, q . A aplicação desta força modifica o potencial ao longo de q , conforme equação 7:

$$V_{ABF}(q) = V(q) - A_{est}(t_i, q) \quad (\text{equação 7})$$

Onde V_{ABF} é o potencial modificado atuando em q , V é o potencial verdadeiro ou original e $A_{est}(t_i, q)$ é a estimativa do potencial verdadeiro ao longo de q , no tempo t na região i . A partir de $V(q)$ é calculada a força instantânea em q e, com esta, são calculados os valores de força média nos k intervalos de q . A média de $F(q)$, a força ao longo de q , é então usada para refinar a estimativa A_{est} :

$$\langle F(q) \rangle = \frac{dA_{est}(t, q)}{dq} \quad (\text{equação 8})$$

Dessa maneira, a amostragem ao longo de q se torna uniforme, devido à ausência de gradiente. (YEE; SHAH; MAGINN, 2013, p. 12556)

A partir de um potencial de força média, é possível a obtenção de propriedades termodinâmicas. Destas, aqui são destacadas a constante de equilíbrio e a energia livre de associação de duas espécies em solução (K_{assoc} e ΔG_{assoc} , respectivamente). Na literatura, existem diferentes propostas para o cálculo da constante de associação. Uma delas é a apresentada por Vivcharuk et al. (2008):

$$K_{assoc} = \frac{1}{l-l'} \int_{l'}^l e^{-\frac{W(r)}{k_B T}} dr \equiv \langle e^{-W(r)/k_B T} \rangle_{\Delta l} \quad (\text{equação 9})$$

Onde r (a coordenada de reação) é a distância entre as duas espécies e $\Delta l = l - l'$ é o intervalo de r no qual o potencial de força média, W , está definido (com l' estando associado ao volume de exclusão e l sendo a maior distância entre as espécies). De acordo com esta formulação, a constante de associação pode ser vista como a média do fator de Boltzmann no intervalo de definição de W . Conhecendo-se o valor da constante, pode-se facilmente calcular a energia livre de associação:

$$\Delta G_{assoc} = -k_B T \ln K_{assoc} \quad (\text{equação 10})$$

4 METODOLOGIA

As etapas a seguir descritas foram similares para todos os sistemas estudados, que foram simulados por Dinâmica Molecular através do pacote de softwares Gromacs (versão 4.5.5). Os gráficos de funções de distribuição radial e de Potenciais de Força Média foram obtidos através do programa Gnuplot; histogramas representando o espaço configuracional simulado pelas janelas de *umbrella sampling* foram obtidos a partir do programa Grace; distribuições espaciais foram visualizadas a partir do programa VMD (*Visual Molecular Dynamics*, versão 1.9.2). As simulações, com exceção do sistema 1-etil-3-metilimidazólio/cloreto em água (simulado na temperatura de 300 K), foram conduzidas na temperatura de 298,15 K (assim mantida através do algoritmo *v-rescale*) e pressão de 1 bar (em todos os casos utilizando o algoritmo de Parrinello-Rahman). Foram utilizadas condições periódicas de contorno em todas as direções.

4.1 Montagem dos sistemas

A montagem dos sistemas a serem estudados iniciava pela construção de caixas cúbicas, inicialmente contendo apenas o par iônico (em contato) em questão. Este era então centralizado na caixa e solvatado pelo respectivo solvente. Nos casos em que o solvente utilizado foi água, esta foi descrita pelo modelo tip3p; os solventes clorofórmio e dimetilsulfóxido foram descritos pelo modelo GAFF. A tabela 1 apresenta as dimensões de caixa e o número de moléculas de solvente para cada sistema estudado.

Tabela 1 – Dimensões de caixa e número de moléculas de solvente dos sistemas estudados.

Sistema	Comprimento de Aresta (nm)	Número de moléculas de solvente
1,2,3-trimetilimidazólio/imidazolato em clorofórmio	7,15536	2583
1,2,3-trimetilimidazólio/imidazolato em água	7,40000	13463
1,2,3-trimetilimidazólio/imidazolato em dimetilsulfóxido	7,27101	3373
1,3-dimetilimidazólio/imidazolato em clorofórmio	7,15536	2581
1,3-dimetilimidazólio/imidazolato em água	7,40000	13464
1,3-dimetilimidazólio/imidazolato em dimetilsulfóxido	7,27101	3374
1-etil-3-metilimidazólio/cloreto em água	5,00000	4132

4.2 Processo de *pulling* (afastamento) do par iônico

Com exceção do caso do sistema 1-etil-3-metilimidazólio/cloreto em água, o processo de *pulling* foi realizado através da fixação do centro de massa do cátion no espaço e afastamento do ânion, com uma taxa de afastamento de 0,005 nm.ps⁻¹. Dessa maneira, buscou-se limitar a distância final entre os centros de massa do par iônico a um valor menor ou igual à metade da aresta da caixa, de modo a respeitar a convenção de imagem mínima. Devido a esta limitação, os tempos simulados nesta etapa variaram entre os sistemas, de acordo com as dimensões da caixa (tabela 2).

Para o caso do par iônico 1-etil-3-metilimidazólio/cloreto em água, o afastamento ocorreu entre o carbono C2 do cátion (figura 4), fixado no espaço, e o íon cloreto.

Figura 4 – Cátion 1-etil-3-metilimidazólio com o carbono C2 em destaque.

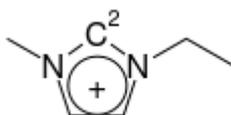


Tabela 2 – Tempos simulados na etapa de *pulling* para cada sistema

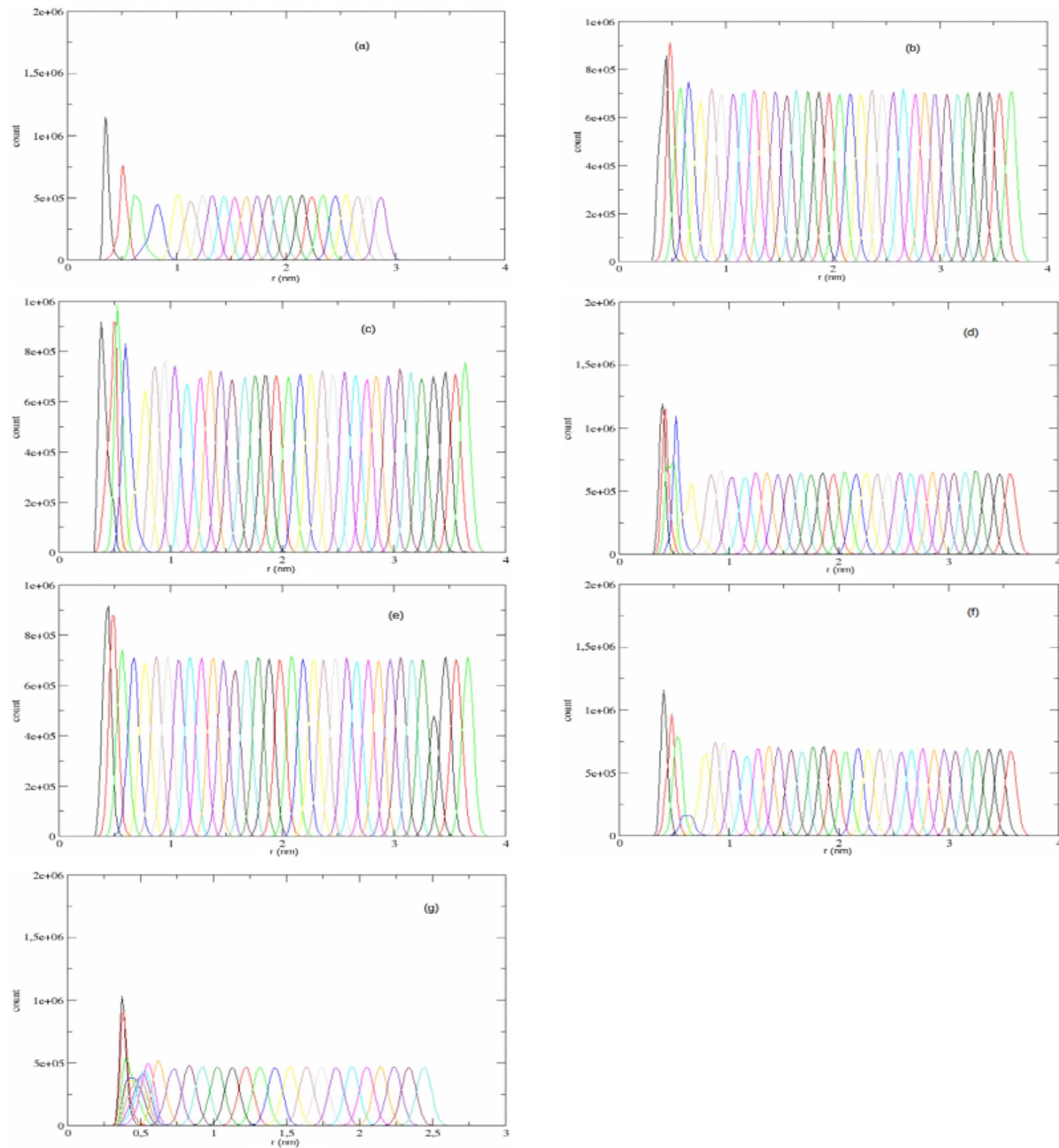
Sistema	Tempo simulado (ps)
1,2,3-trimetilimidazólio/imidazolato em clorofórmio	500,0
1,2,3-trimetilimidazólio/imidazolato em água	740,0
1,2,3-trimetilimidazólio/imidazolato em dimetilsulfóxido	727,1
1,3-dimetilimidazólio/imidazolato em clorofórmio	715,5
1,3-dimetilimidazólio/imidazolato em água	740,0
1,3-dimetilimidazólio/imidazolato em dimetilsulfóxido	727,1
1-etil-3-metilimidazólio/cloreto em água	500

4.3 Simulações de *umbrella sampling*

Da trajetória gerada na etapa anterior, foram selecionadas as distâncias de interesse entre os centros de massa do cátion e do ânion (ou entre carbono C2 e cloreto) a serem usadas na geração das configurações iniciais das simulações de *umbrella sampling*. No presente estudo, estas distâncias foram escolhidas de tal maneira que o espaçamento entre janelas adjacentes fosse de aproximadamente 0,1 nm; entretanto, neste quesito, mais uma vez o par 1-etil-3-metilimidazólio/cloreto foi exceção, uma vez que para distâncias entre carbono C2 e cloreto menores que 0,52 nm, o espaçamento entre janelas não foi regular, sendo menor que 0,1 nm, a fim de alcançar uma curva de potencial de força média de melhor resolução. Em todos os casos, o tempo simulado por janela foi de 10 ns (em alguns casos, algumas janelas específicas foram simuladas por mais 5 ns, mas apenas para a geração de funções de distribuição radial de melhor resolução).

Após o término das simulações de *umbrella sampling*, foi utilizado o *Weighted Histogram Analysis Method* (WHAM) para a construção de histogramas referentes às configurações das janelas individuais (figura 5), em que cada curva representa o espaço configuracional simulado por cada janela. Este tipo de representação gráfica permite avaliar se existe sobreposição satisfatória entre janelas adjacentes.

Figura 5 – Histogramas configuracionais dos sistemas 1,2,3-trimetilimidazólio/imidazolato em clorofórmio (a), 1,2,3-trimetilimidazólio/imidazolato em água (b), 1,2,3-trimetilimidazólio/imidazolato em dimetilsulfóxido (c), 1,3-dimetilimidazólio/imidazolato em clorofórmio (d), 1,3-dimetilimidazólio/imidazolato em água (e), 1,3-dimetilimidazólio/imidazolato em dimetilsulfóxido (f), 1-etil-3-metilimidazólio/cloreto em água (g).



4.4 Construção das curvas de Potencial de Força Média

Os Potenciais de Força Média foram construídos a partir da equação 11, conforme descrito por Oliveira et al. (2015) e Kahlen et al. (2014):

$$W(r) = \int_{r_0}^r \left[\langle f_c \rangle_s + \frac{2k_B T}{s} \right] ds + C \quad (\text{equação 11})$$

Nesta expressão, o termo $\langle f_c \rangle_s$ representa a força de restrição média para uma distância s entre cátion e ânion, o fator $2k_B T/s$ é a correção entrópica, r_0 é a distância mínima entre cátion e ânion, r é a distância final e C é uma constante escolhida de modo que o potencial, $W(r)$, se aproxime de zero assintoticamente na distância final.

4.5 Cálculo das constantes e energias livres de associação (K_{assoc} e ΔG_{assoc} , respectivamente) e obtenção de funções de distribuição radial ($g(r)$) e espacial

As constantes e energias livres de associação foram calculadas a partir das equações 9 e 10, respectivamente. Também foram calculadas funções de distribuição radial e espacial para faixas de distância de interesse entre cátion e ânion, a partir das configurações de janelas referentes às respectivas distâncias.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Validação da Metodologia

Devido à escassez de dados experimentais para os tipos de sistemas e de parâmetros analisados neste estudo, buscou-se, para fins de validação da metodologia, a reprodução de resultados teóricos presentes na literatura, mais especificamente os resultados registrados por Yee, Shah e Maginn (2013) para o par iônico 1-etil-3-metilimidazólio/cloreto em água, utilizando para esta o modelo SPC (do inglês, *simple point charge*).

A metodologia aplicada pelos autores supracitados para a construção do Potencial de Força Média foi a de *Adaptive Biasing Force* (ABF), utilizando a distância entre o carbono C2 (figura 6) e o íon cloreto como coordenada de reação. Para o cálculo da constante de associação, foi considerado o equilíbrio do par iônico entre os estados associado e dissociado:



A constante de equilíbrio de associação pode então ser obtida por

$$K_{assoc} = \frac{[AB]}{[A^+][B^-]} \quad (\text{equação 13})$$

Considerando α como o grau de dissociação e c a concentração total do eletrólito, a concentração das espécies no equilíbrio será

$$[AB] = (1 - \alpha)c, \quad [A^+] = [B^-] = \alpha c \quad (\text{equação 14})$$

Desta maneira, a constante de associação pode ser reescrita em termos de α :

$$K_{assoc} = \frac{1 - \alpha}{\alpha^2 c} \quad (\text{equação 15})$$

Para o cálculo do grau de associação, os autores utilizaram a seguinte expressão:

$$1 - \alpha = \frac{\int_0^R 4\pi r^2 \rho_0 g(r) dr}{\int_0^\infty 4\pi r^2 \rho_0 g(r) dr} = \int_0^R 4\pi r^2 \rho_0 g(r) dr \quad (\text{equação 16})$$

Onde a integral no numerador representa o número de íons no estado associado e a integral no denominador representa o número total de íons; uma vez que apenas um par iônico foi utilizado no sistema, esta última integral é igual à unidade. O termo $g(r)$

representa a função de distribuição radial e ρ_0 a densidade numérica total do eletrólito. O termo R foi escolhido pelos autores como sendo a distância entre carbono C2 e cloreto correspondente ao segundo mínimo de contato.

Inicialmente, no presente estudo, a curva de Potencial de Força Média para o sistema foi construída (via equação 11) pela simulação de 22 janelas, regularmente espaçadas por uma distância de aproximadamente 0,1 nm entre janelas adjacentes, também utilizando a distância carbono C2-cloreto como coordenada de reação. Entretanto, a curva resultante não apresentava as situações correspondentes ao primeiro mínimo de contato e à barreira energética entre os mínimos, como descrito por Yee, Shah e Maginn (2013), apesar de apresentar um mínimo claramente definido em torno de 0,62 nm. Então, foram acrescentadas duas janelas, uma em aproximadamente 0,36 nm e outra em aproximadamente 0,45 nm. Notou-se então na curva de potencial resultante o aparecimento de uma pequena barreira energética, em torno de 0,45 nm, entre o possível primeiro mínimo de contato (em torno de 0,42 nm) e o segundo mínimo. Com a finalidade de obter melhor resolução desta região do potencial através de uma amostragem mais densa, foram acrescentadas outras cinco janelas na faixa de distâncias correspondente à barreira energética. A adição de janelas na região da possível barreira energética não resultou em aumento significativo da mesma, apesar de melhorar a resolução desta faixa do potencial. As curvas resultantes das três situações são mostradas nas figuras 6-8.

Figura 6 – Curva de Potencial de Força Média (PFM) para o par iônico 1-etil-3-metilimidazólio/cloreto em água, construída a partir de 22 janelas.

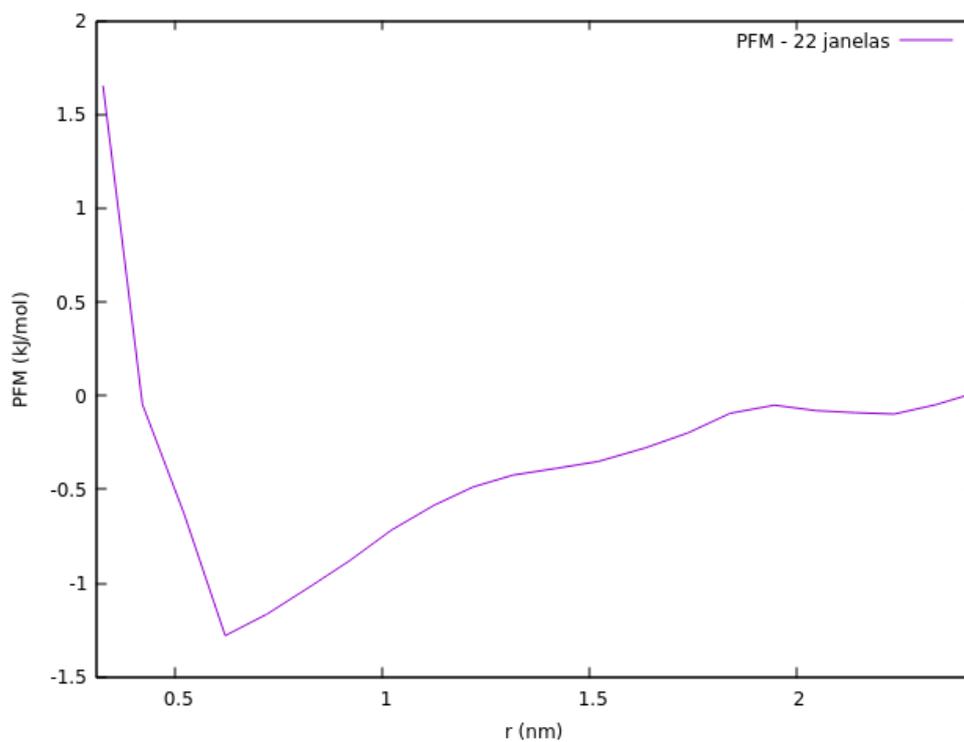


Figura 7 - Curva de Potencial de Força Média (PFM) para o par iônico 1-etil-3-metilimidazólio/cloreto em água, construída a partir de 24 janelas.

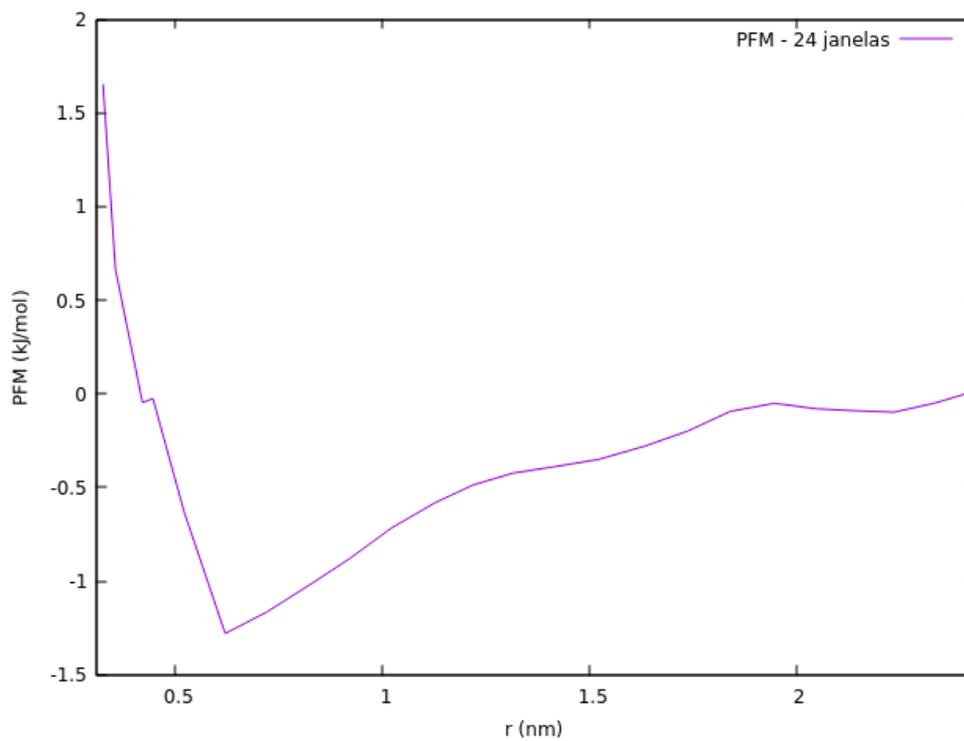
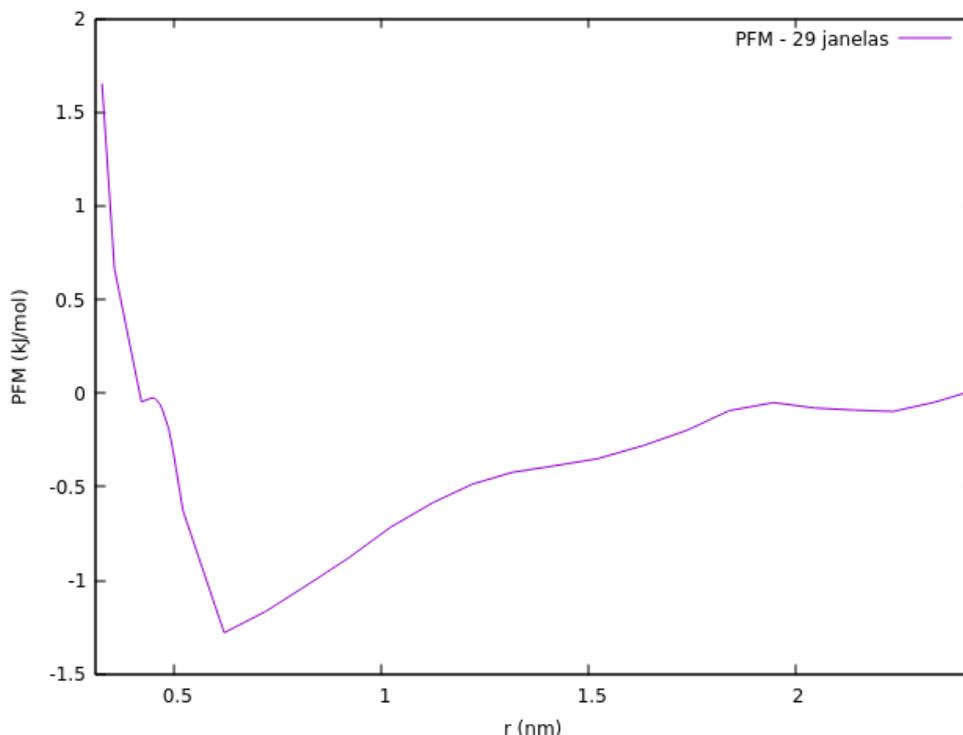


Figura 8 - Curva de Potencial de Força Média (PFM) para o par iônico 1-etil-3-metilimidazólio/cloreto em água, construída a partir de 29 janelas.

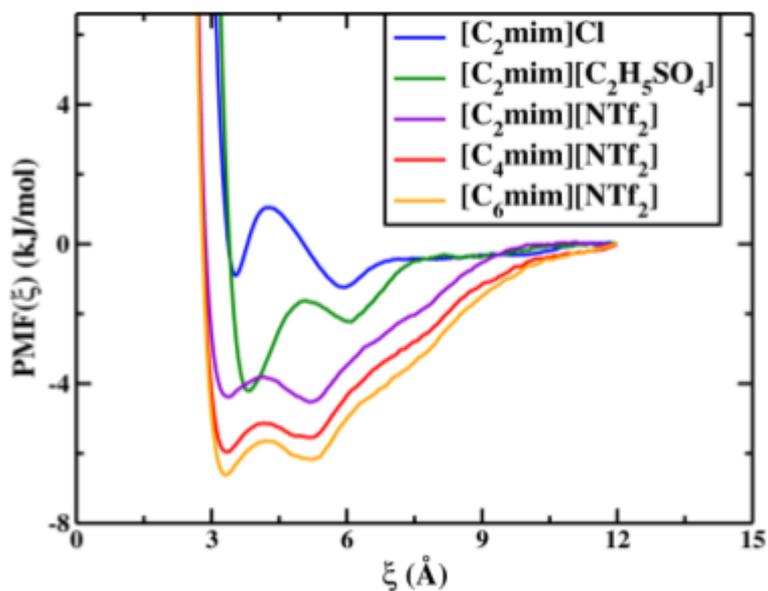


A curva de potencial obtida no trabalho de referência (figura 9, curva azul) apresenta dois mínimos de contato, em aproximadamente 0,36 nm e 0,52 nm, separados por uma barreira energética em torno de 0,44 nm. As profundidades do primeiro e segundo mínimos são, respectivamente, em torno de -1 kJ/mol e -1,5 kJ/mol; o PFM converge para zero em aproximadamente 0,7 nm.

Os resultados obtidos no presente estudo mostram um primeiro mínimo de contato de aproximadamente -0,06 kJ/mol, em torno de 0,42 nm; este mínimo é muito menos pronunciado do que aquele presente na curva de referência, apesar de sua localização ser próxima. A barreira energética, também bastante menor do que a obtida por Yee, Shah e Maginn, mostra boa concordância quanto à sua localização na curva de potencial (aproximadamente 0,45 nm). O segundo mínimo de contato apresenta boa concordância tanto na localização (0,62 nm) quando na profundidade (-1,3 kJ/mol). Deve-se ainda ressaltar que a convergência do PFM obtido neste estudo é mais lenta, se aproximando de zero em torno de 1,95 nm, ou seja, nesta metodologia os íons se encontram completamente solvatados a partir de distâncias maiores.

O valor da constante de associação, calculado por Yee, Shah e Maginn utilizando as equações 15 e 16, foi de $0,48 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. É válido destacar que, neste cálculo, os autores realizaram a integração referente à equação 16 entre 0 e o valor referente à localização do segundo mínimo de contato. Em contraste, no presente estudo, a constante foi calculada através da equação 9, realizando-se a integração sobre todo o intervalo em que o potencial está definido, sendo obtida uma constante de associação igual a $1,19 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Esta divergência de valores é explicada tanto pela diferença nos cálculos, quanto pelas diferentes formas das curvas de potencial, principalmente no que tange à proeminência do primeiro mínimo de contato e à barreira energética. Considerando as diferenças metodológicas entre a referência e este estudo, pode-se dizer que o segundo oferece uma descrição razoável para o tipo de problema proposto.

Figura 9 – Potencial de Força Média de referência obtido para o par iônico 1-etil-3-metilimidazólio/cloreto em água, representado pela curva azul.

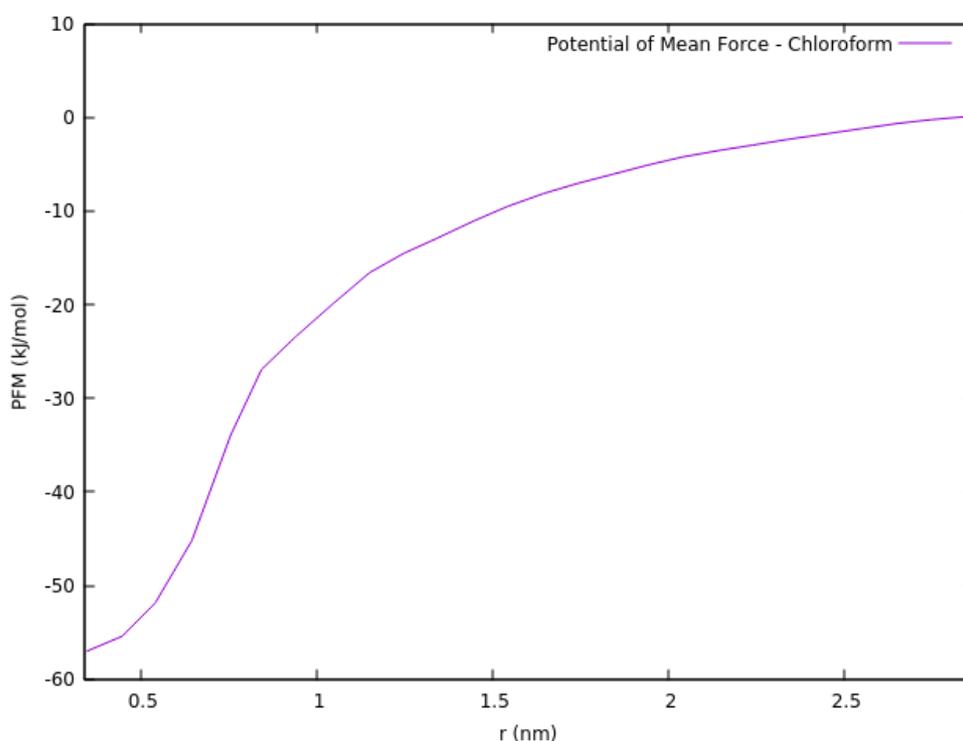


Fonte: Yee, Shah e Maginn (2013)

5.2 Par iônico 1,2,3-trimetilimidazólio/imidazolato em clorofórmio

Para este sistema, a partir da trajetória de *pulling* do par iônico, foram selecionadas 26 janelas. Utilizando a metodologia previamente descrita, foi construído o Potencial de Força Média, que é apresentado na figura 10.

Figura 10 – Potencial de Força Média (PFM) para o par iônico 1,2,3-trimetilimidazólio/imidazolato em clorofórmio.



A análise da curva de potencial indica uma clara preferência do par iônico pelo estado associado ou de contato, uma vez que a dissociação possui um alto custo energético. Isto é decorrente da natureza apolar do solvente, o que dificulta a solvatação dos íons. A propensão ao estado de contato é corroborada pelos valores de constante de associação, $K_{\text{assoc}} = 3,59 \times 10^8 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, e pela energia livre de associação, $\Delta G_{\text{assoc}} = -48,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

A partir de uma janela correspondendo a uma distância em torno de 0,65 nm entre os centros de massa do cátion e do ânion, foram geradas funções de distribuição radial (figuras 11 e 12). Para a distribuição referente aos nitrogênios do ânion e aos hidrogênios da metila ligada no carbono C2 do cátion, os dois picos mais intensos localizam-se nas distâncias hidrogênio-nitrogênio iguais a 0,27 e 0,43

nm, caracterizando forte interação entre os sítios. Pela análise da distribuição radial referente aos hidrogênios de posição 4 e 5 do cátion em relação aos nitrogênios do ânion, percebe-se que o contato entre estes sítios é ainda mais próximo e intenso que aquele no caso da distribuição anterior, com o pico mais intenso presente em 0,25 nm de distância hidrogênio-nitrogênio. Em conjunto, tais distribuições radiais caracterizam a estrutura do par iônico como sendo de contato para distâncias entre centros de massa em torno de 0,65 nm. A distribuição espacial gerada a partir desta mesma janela (figura 13) torna ainda mais evidente a estrutura de contato, e também indica que a interação preferencial entre cátion e ânion se dá entre este e os hidrogênios 4 e 5 do cátion. A presença pouco intensa do ânion acima e abaixo do plano do anel imidazólico do cátion indica perda das interações de $\pi^+ - \pi^-$ stacking. Outra distribuição espacial, gerada a partir de uma janela de 0,94 nm de distância entre centros de massa do cátion e do ânion (figura 14), mostra que para esta distância o par iônico já se encontra dissociado.

Figura 11 – Função de distribuição radial para o par iônico 1,2,3-trimetilimidazólio/imidazolato em clorofórmio, entre os hidrogênios da metila ligada ao carbono C2 do cátion e os nitrogênios do ânion.

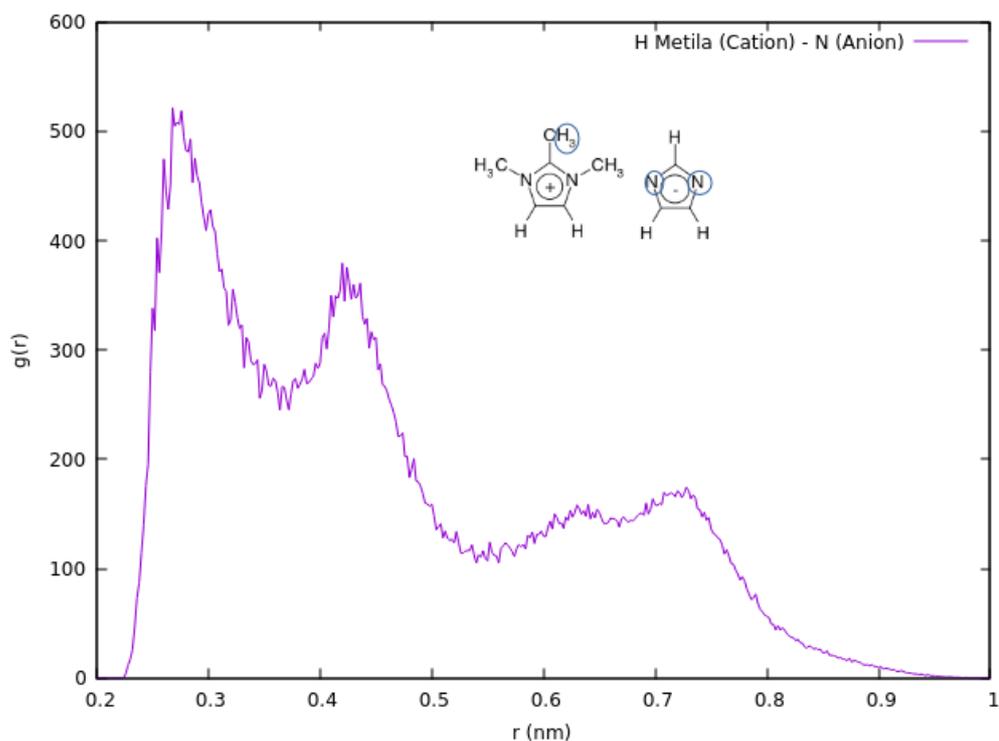


Figura 12 - Função de distribuição radial para o par iônico 1,2,3-trimetilimidazólio/imidazolato em clorofórmio, entre os hidrogênios das posições 4 e 5 do cátion e os nitrogênios do ânion.

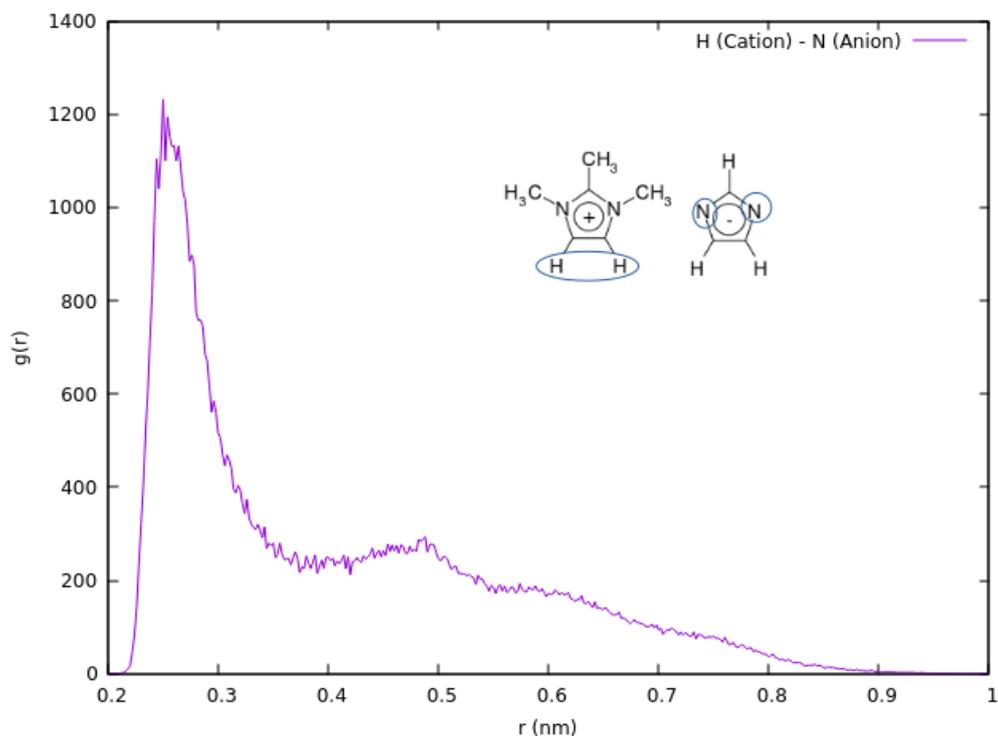


Figura 13 – Função de distribuição espacial entre cátion e ânion, gerada a partir de uma janela em torno de 0,65 nm de distância entre centros de massa do cátion e do ânion, adotando a densidade de 1500. Fragmentos cinza representam o ânion imidazolato.

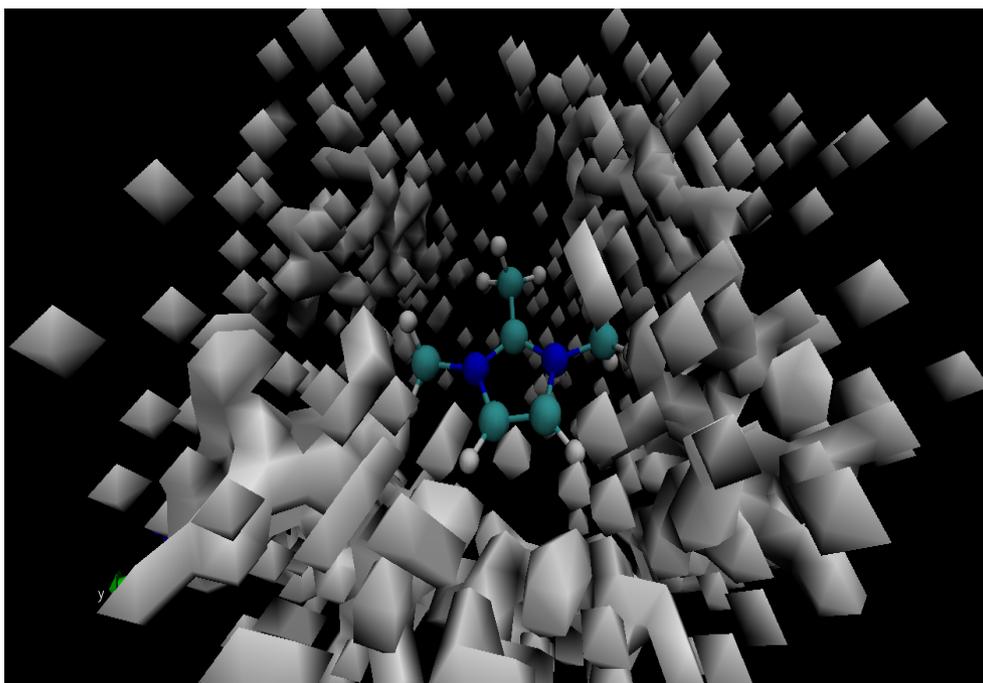
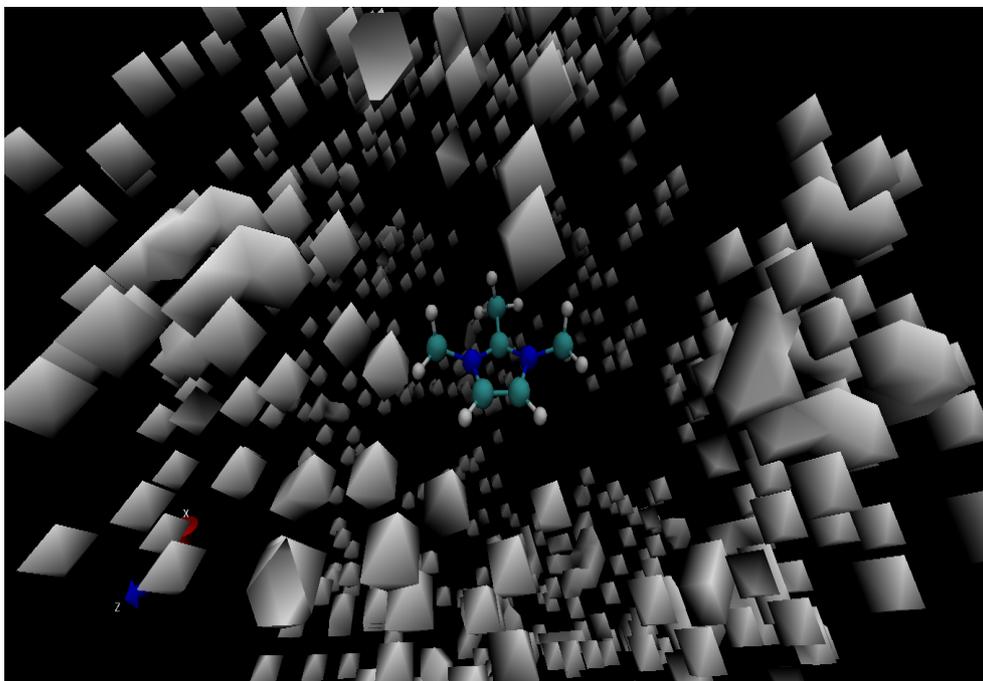
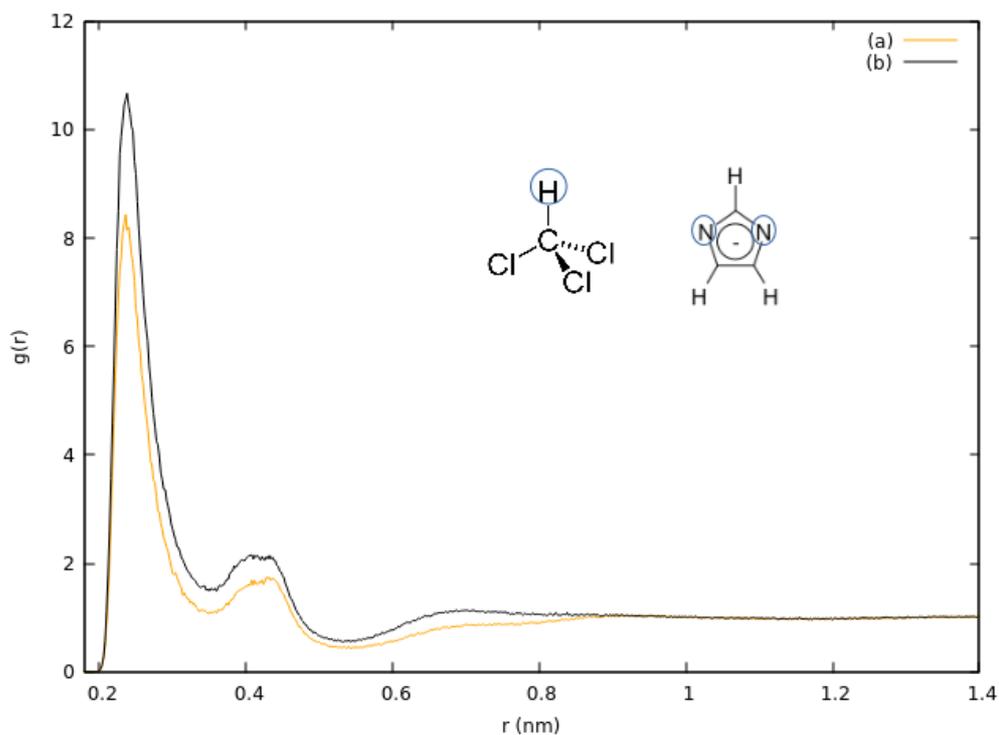


Figura 14 - Função de distribuição espacial entre cátion e ânion, gerada a partir de uma janela em torno de 0,94 nm de distância entre centros de massa do cátion e do ânion, adotando a densidade de 1500. Fragmentos cinza representam o ânion imidazolato.



Ainda, visando avaliar a solvatação do par iônico com o aumento da distância entre os centros de massa, foram geradas funções de distribuição radial entre os nitrogênios do ânion imidazolato e o hidrogênio do clorofórmio, a partir de duas janelas, em torno de 0,65 nm e 2,9 nm entre os centros de massa do cátion e do ânion (figura 15). Tanto para distância curta como para maior distância entre os íons, são observados perfis muito semelhantes, com picos mais intensos em aproximadamente 0,24 nm entre hidrogênio e nitrogênio; picos secundários, referentes ao nitrogênio mais afastado do hidrogênio, se localizam em 0,42 nm. Com o aumento da distância entre os íons e conseqüente incremento nas possibilidades de distribuição de moléculas do solvente em torno dos mesmos, tanto o primeiro máximo como o segundo sofrem acréscimos. A integral correspondente aos dois primeiros picos resulta em 6,2 e 8,0 moléculas de solvente coordenadas aos nitrogênios do ânion, para as janelas de par iônico de contato e dissociado, respectivamente.

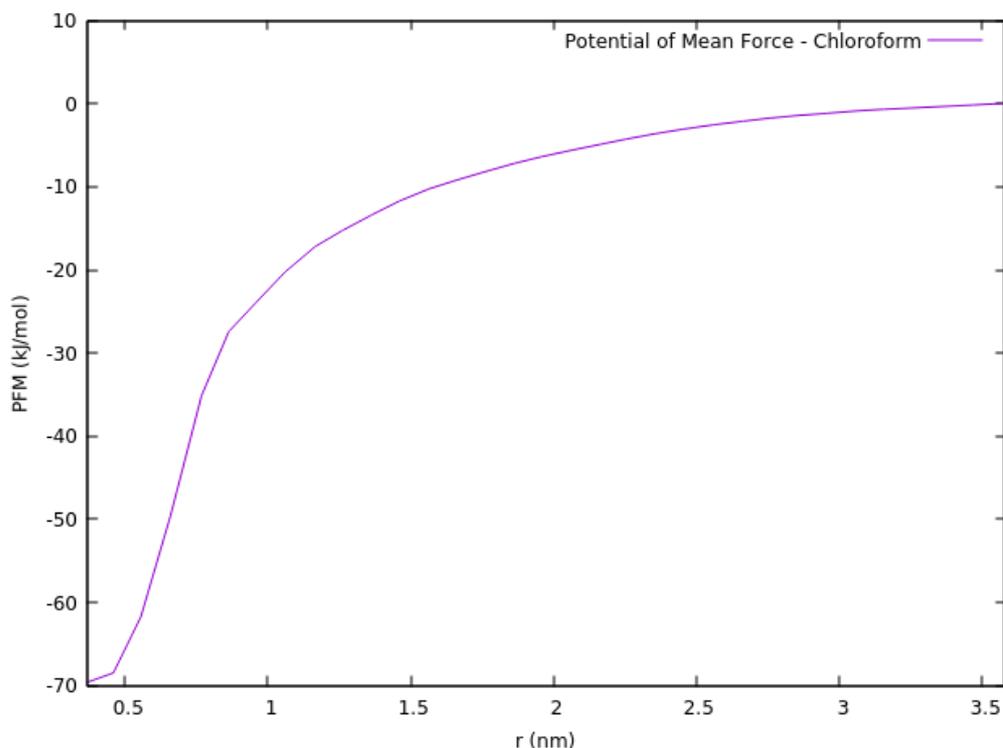
Figura 15 – Funções de distribuição radial entre nitrogênios do ânion imidazolato e hidrogênio do solvente clorofórmio, geradas a partir de janelas correspondentes a distâncias entre centros de massa (do par iônico) em torno de 0,65 nm (a) e 2,9 nm (b).



5.3 Par iônico 1,3-dimetilimidazólio/imidazolato em clorofórmio

No caso do par 1,3-dimetilimidazólio/imidazolato em clorofórmio, foram utilizadas 33 janelas para a construção da curva de Potencial de Força Média, mostrado na figura 16.

Figura 16 - Potencial de Força Média (PFM) para o par iônico 1,3-dimetilimidazólio/imidazolato em clorofórmio.



Tal qual no caso do par 1,2,3-trimetilimidazólio/imidazolato em clorofórmio, o sistema contendo o cátion 1,3-dimetilimidazólio apresenta uma forte preferência pela estrutura de par iônico de contato, sendo esta inclusive mais favorecida energeticamente do que no caso anterior. Isto é confirmado quantitativamente pela constante de associação, $K_{\text{assoc}} = 5,79 \times 10^{10} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, e pela energia livre de associação, $\Delta G_{\text{assoc}} = -61,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Esta maior predisposição ao estado associado pode ser atribuída ao hidrogênio ligado ao carbono C2 do cátion, que é um potencial doador de ligação de hidrogênio, tendo os nitrogênios do ânion como principais aceptores. A observação de funções de distribuição radial entre hidrogênio do carbono C2 do cátion e nitrogênios do ânion e entre carbono C2 do cátion e nitrogênios do ânion permite julgar esta possibilidade. Para distribuições geradas a partir de uma janela correspondente a uma distância em torno de 0,66 nm entre centros de massa do cátion e do ânion (figura 17), o pico de maior intensidade da curva (a) localiza-se em aproximadamente 0,24 nm entre hidrogênio e nitrogênio; na curva (b), o pico de maior amplitude se encontra na distância de 0,33 nm entre carbono C2 e nitrogênio, ou seja, distâncias doador-aceptor (de ligações de hidrogênio) características de ligações de hidrogênio fracas. A integral do primeiro

pico da curva (a) resulta em 1,4 nitrogênios coordenados ao hidrogênio do carbono C2 do cátion. A distribuição espacial entre cátion e ânion (também para distância entre centros de massa em torno de 0,66 nm, figura 18) mostra claramente a preferência do ânion imidazolato em se coordenar ao cátion através do hidrogênio ligado ao carbono C2 do mesmo. Mais uma vez, a pouca presença do ânion acima e abaixo do plano do anel imidazólico do cátion indica quebra das interações de $\pi^+-\pi^-$ stacking. Novamente, como no caso do par iônico contendo o cátion trissubstituído, para uma distância entre centros de massa de aproximadamente 0,96 nm, os íons se encontram dissociados, como evidenciado pela distribuição espacial gerada para esta distância (figura 19).

Figura 17 – Funções de distribuição radial entre nitrogênios do ânion e hidrogênio ligado ao carbono C2 do cátion (a) e entre nitrogênios do ânion e carbono C2 do cátion (b). Distribuições geradas a partir de uma janela correspondente a uma distância em torno de 0,66 nm entre centros de massa do ânion e cátion.

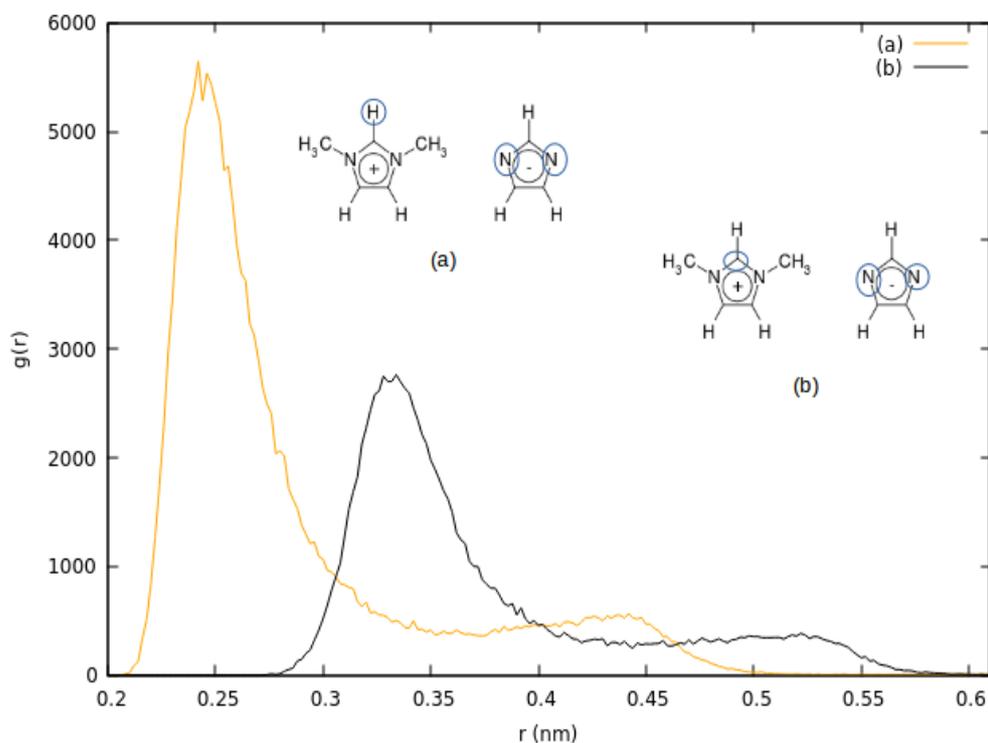


Figura 18 - Função de distribuição espacial entre cátion e ânion, gerada a partir de uma janela em torno de 0,66 nm de distância entre centros de massa do cátion e do ânion, adotando a densidade de 1500. Fragmentos cinza representam o ânion imidazolato.

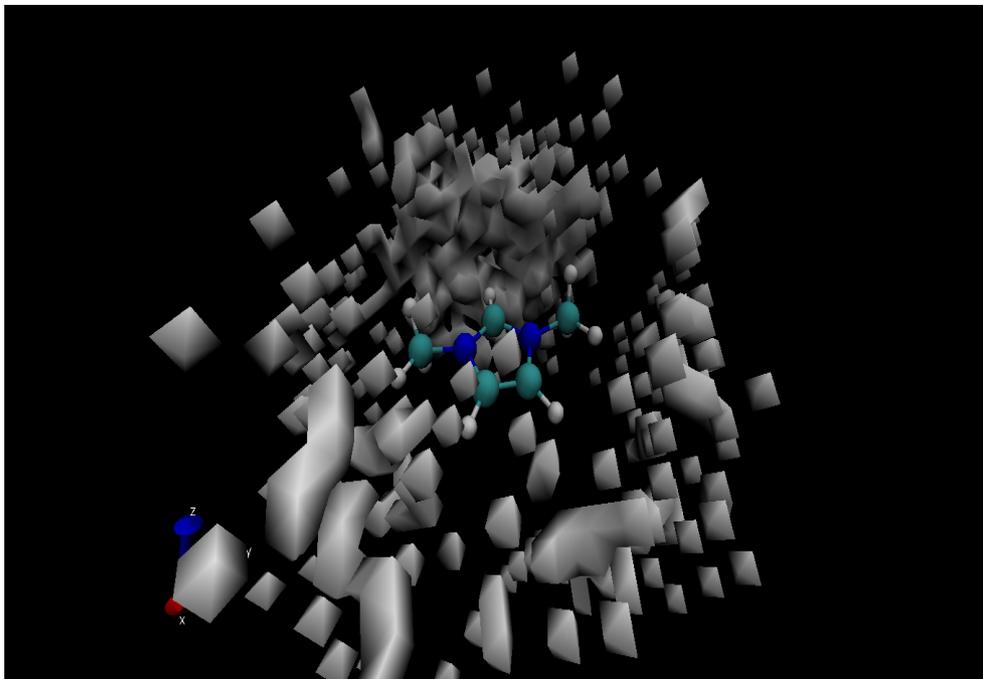
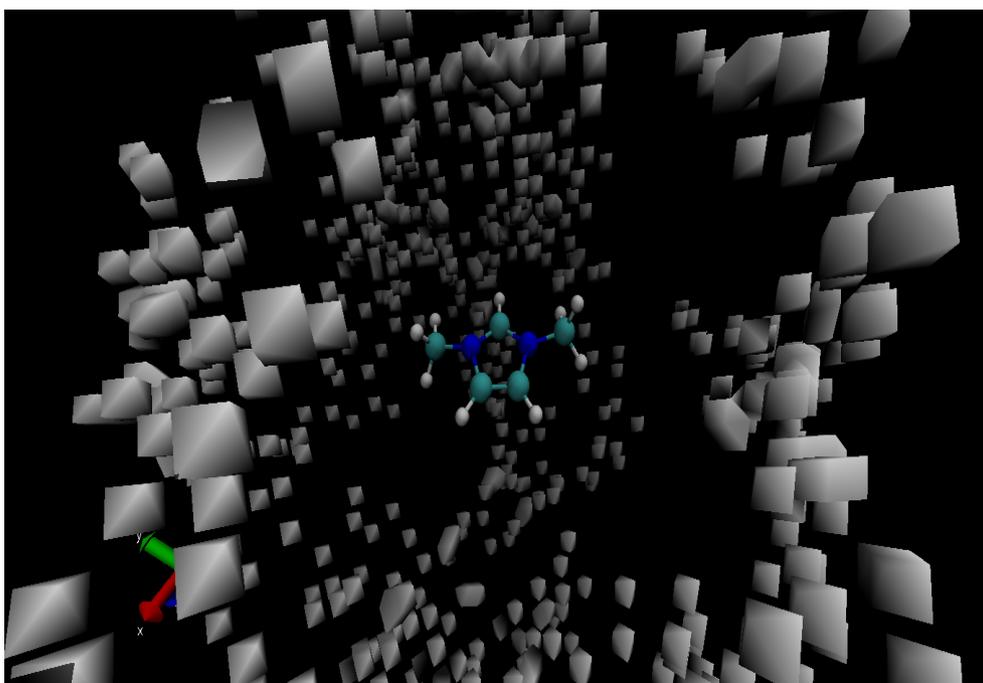
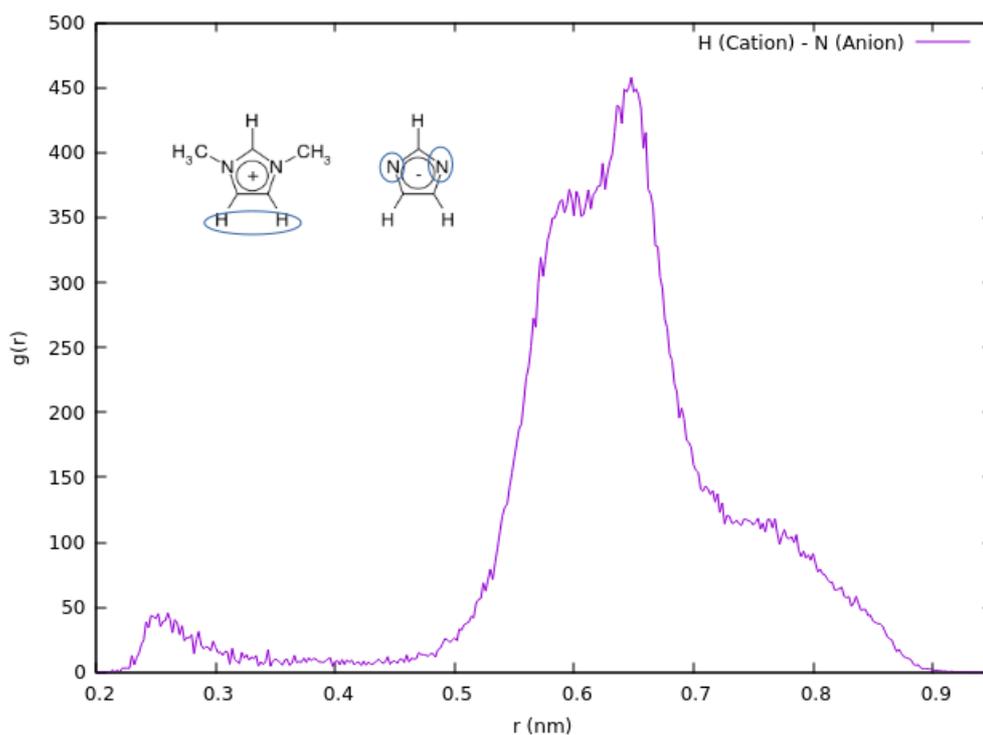


Figura 19 - Função de distribuição espacial entre cátion e ânion, gerada a partir de uma janela em torno de 0,96 nm de distância entre centros de massa do cátion e do ânion, adotando a densidade de 1500. Fragmentos cinza representam o ânion imidazolato.



Também foi gerada, a partir da mesma janela das distribuições radiais anteriores, a função de distribuição entre hidrogênios das posições 4 e 5 do cátion e nitrogênios do ânion (figura 20). Ao comparar esta distribuição com aquela correspondente no caso do par 1,2,3-trimetilimidazólio/imidazolato (figura 12), percebe-se que o par contendo o cátion dissustituído apresenta contato menor entre estes sítios, uma vez que a interação entre hidrogênio do carbono C2 do cátion e nitrogênios do ânion possui um papel de maior importância; o pico mais intenso desta distribuição se encontra em aproximadamente 0,65 nm de distância entre nitrogênio e hidrogênio. Portanto, para o par 1,3-dimetilimidazólio/imidazolato, a interação hidrogênios 4 e 5 do cátion/nitrogênios do ânion assume um papel secundário, ao contrário do par contendo o equivalente trissustituído. Além disso, a interação hidrogênio do carbono C2 do cátion/nitrogênios do ânion contribui mais para a estrutura de contato (no caso do par 1,3-dimetilimidazólio/imidazolato) do que a interação hidrogênios 4 e 5 do cátion/nitrogênios do ânion (no caso do par 1,2,3-trimetilimidazólio/imidazolato).

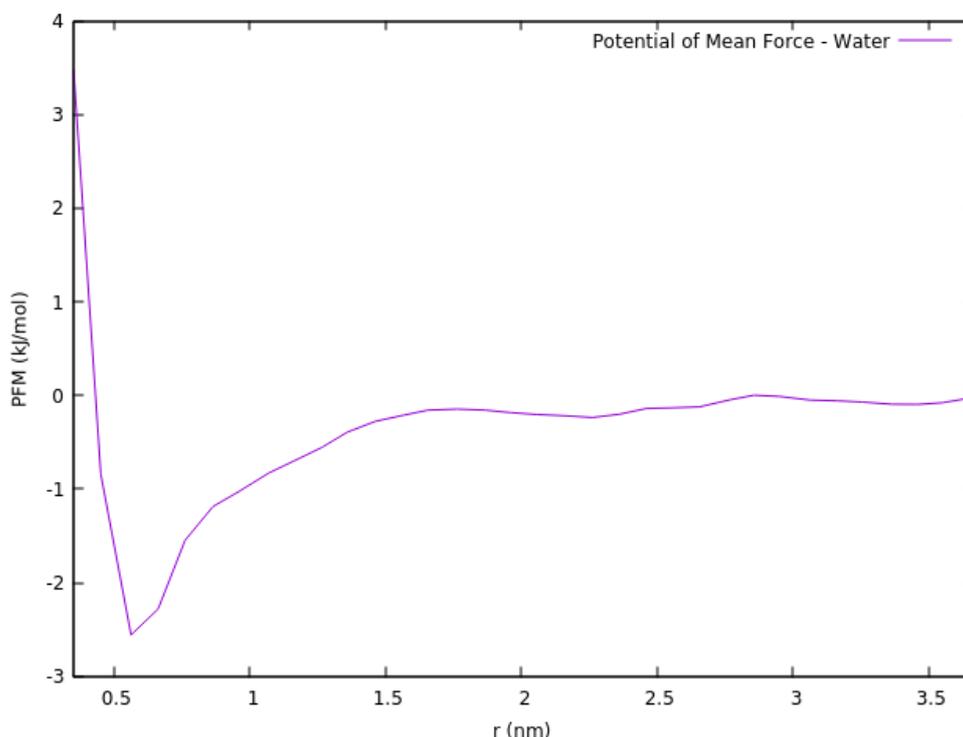
Figura 20 - Função de distribuição radial para o par iônico 1,3-dimetilimidazólio/imidazolato em clorofórmio, entre os hidrogênios das posições 4 e 5 do cátion e os nitrogênios do ânion.



5.4 Par iônico 1,2,3-trimetilimidazólio/imidazolato em água

O Potencial de Força Média deste sistema, exposto na figura 21, foi construído a partir de 34 janelas.

Figura 21 - Potencial de Força Média (PFM) para o par iônico 1,2,3-trimetilimidazólio/imidazolato em água.

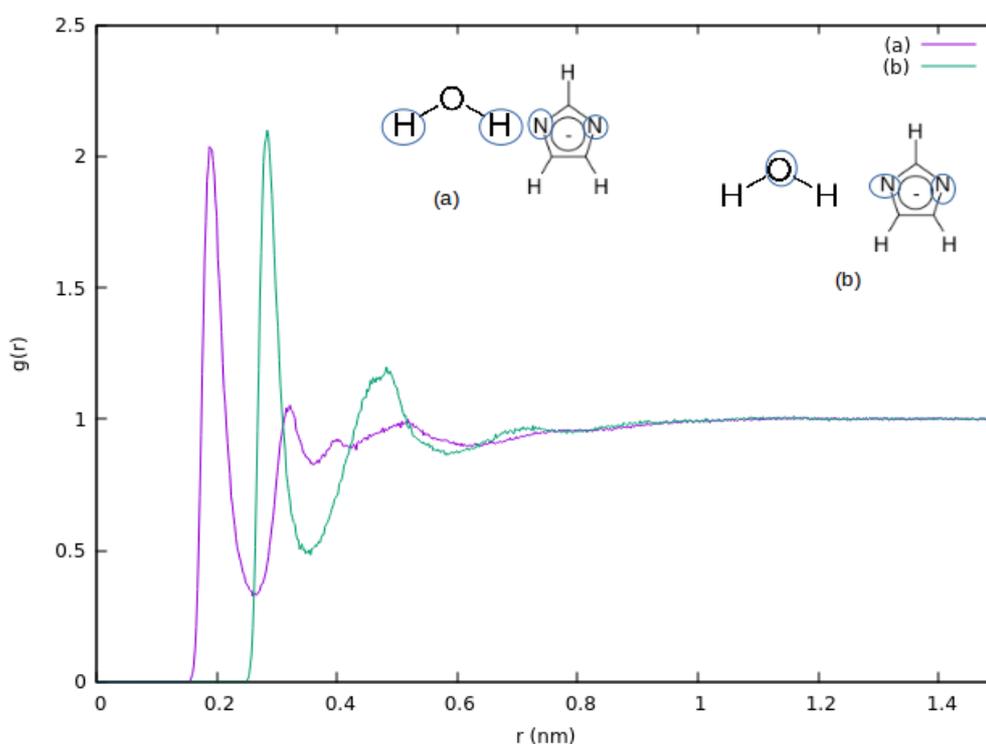


A troca do solvente, de clorofórmio por água, com conseqüente aumento da polaridade do meio, causa uma considerável diminuição nos valores (em módulo) da constante e energia livre de associação, respectivamente $K_{\text{assoc}} = 1,24 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ e $\Delta G_{\text{assoc}} = -0,525 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Esta diminuição, entretanto, não ocorre apenas devido ao aumento da polaridade do meio, mas também em decorrência da capacidade das moléculas de água de formar ligações de hidrogênio com os átomos de nitrogênio do ânion imidazolato. Uma conseqüência direta desta habilidade do solvente é a formação do mínimo no potencial, em aproximadamente 0,56 nm entre centros de massa do cátion e do ânion.

Para reforçar a tese de que as moléculas de água agem como doadoras de ligações de hidrogênio, tendo os nitrogênios do ânion como aceptores, foi gerada a função de distribuição radial entre ambos os grupos (figura 22(a)), a partir de uma

janela correspondente ao mínimo do potencial. Destaca-se um pico intenso em 0,19 nm de distância nitrogênio-hidrogênio, cuja integral resulta em 3,4 hidrogênios coordenados ao nitrogênio mais próximo. Na distribuição entre oxigênio e nitrogênios do ânion (figura 22(b)), encontra-se um pico intenso em 0,28 nm de distância entre doador e receptor de ligação de hidrogênio, uma distância característica de ligações de hidrogênio de força moderada.

Figura 22 – Funções de distribuição radial entre nitrogênios do ânion imidazolato e hidrogênios da água (a) e entre nitrogênios do ânion imidazolato e oxigênio da água (b). Funções geradas a partir de uma janela localizada no mínimo do Potencial de Força Média.



Visando caracterizar a estrutura do par iônico na região de mínimo do potencial, foram geradas, a partir da mesma janela das distribuições anteriores para este sistema, funções de distribuição radial entre nitrogênios do ânion e hidrogênios de posição 4 e 5 do cátion, assim como entre nitrogênios do ânion e hidrogênios da metila ligada ao carbono C2 do cátion (figura 23), além de uma função de distribuição espacial (figura 24). Ambas as curvas de distribuição radial apresentam intensidades muito semelhantes, com um máximo em comum em torno de 0,45 nm de distância entre sítios do ânion e do cátion; a curva referente aos hidrogênios de posição 4 e 5 apresenta um máximo em torno de 0,28 nm de distância. Assim como

no caso deste mesmo par iônico em clorofórmio, o contato entre hidrogênios 4 e 5 e nitrogênios do ânion é mais próximo do que entre hidrogênios da metila do carbono C2 do cátion e nitrogênios do ânion. Em conjunto, ambas as funções caracterizam a estrutura do mínimo de potencial como sendo de contato. A distribuição espacial está em sintonia com esta afirmação, evidenciando o contato próximo entre ânion e hidrogênios 4 e 5 do cátion e entre ânion e metila ligada ao carbono C2 do cátion. A presença do ânion acima e abaixo do plano do anel imidazólico do cátion mais uma vez é escassa, indicando novamente quebra de interações de $\pi^+ - \pi^-$ stacking.

Figura 23 – Funções de distribuição radial entre hidrogênios 4 e 5 do cátion e nitrogênios do ânion (a) e entre hidrogênios da metila ligada ao carbono C2 do cátion e nitrogênios do ânion (b). Funções geradas a partir de uma janela correspondente ao mínimo do PFM.

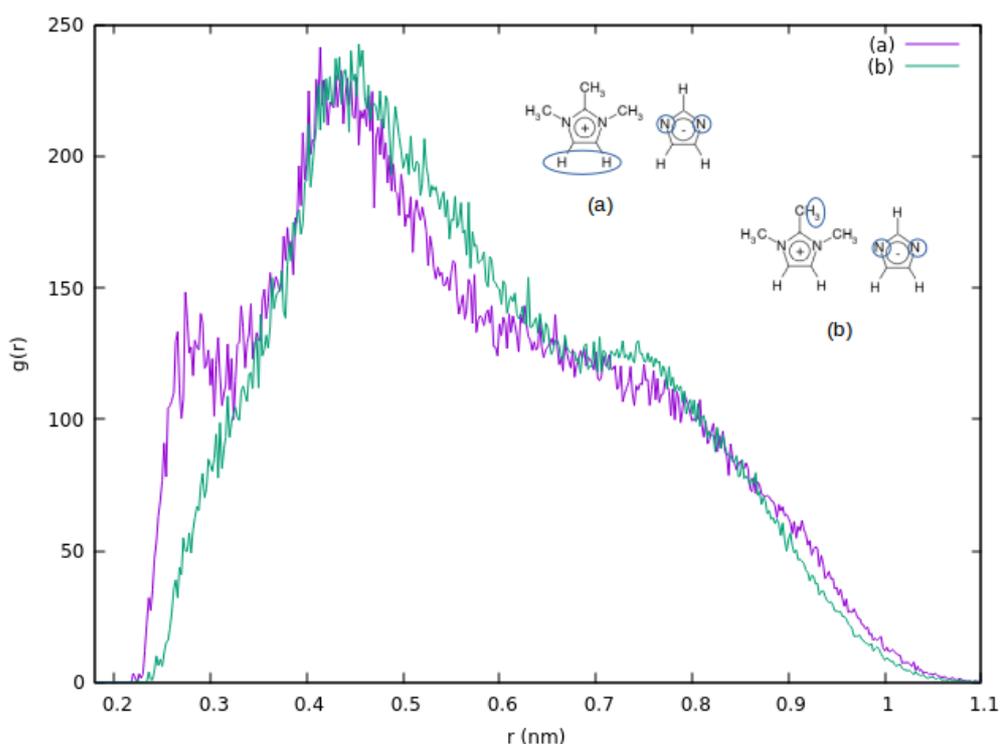
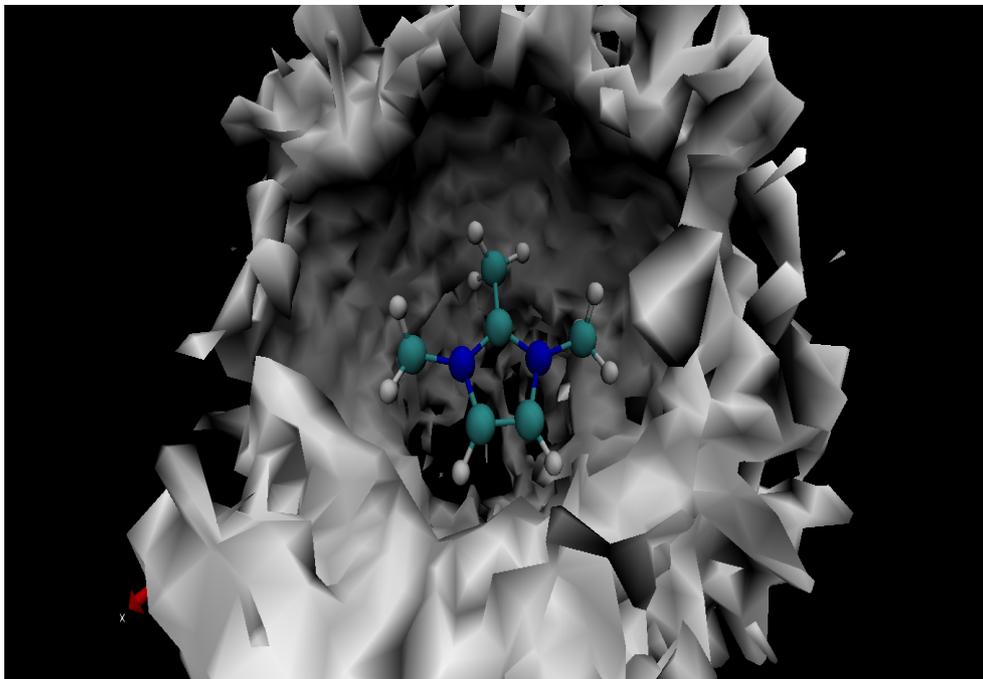


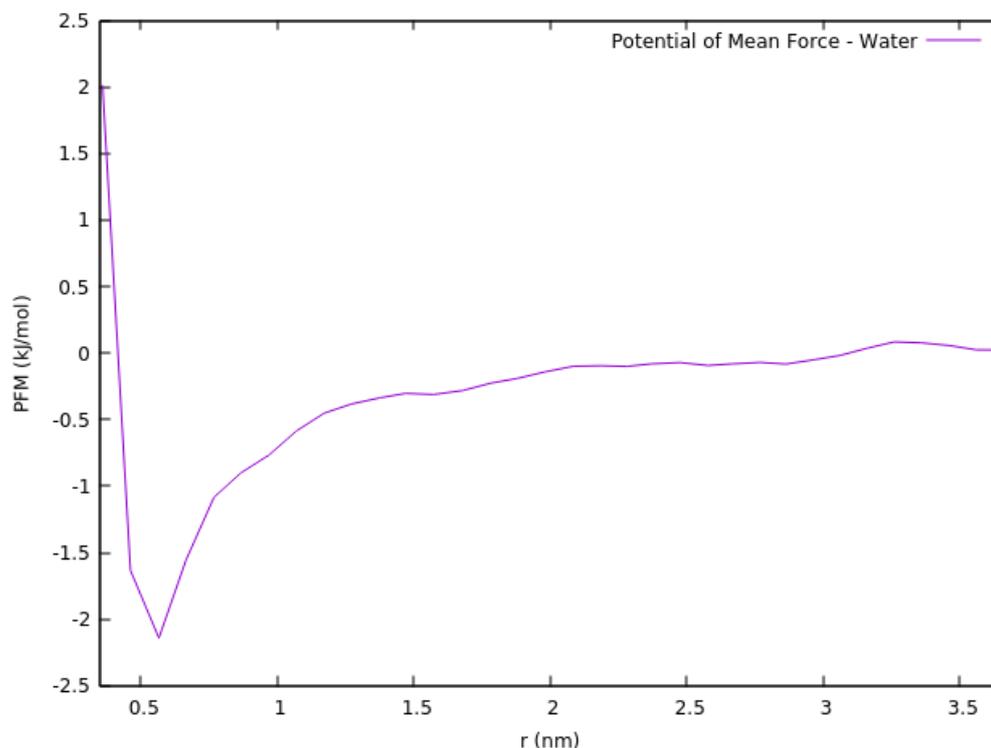
Figura 24 - Função de distribuição espacial entre cátion e ânion, gerada a partir de uma janela em torno de 0,56 nm de distância entre centros de massa do cátion e do ânion, adotando a densidade de 4000. Fragmentos cinza representam o ânion imidazolato.



5.5 Par iônico 1,3-dimetilimidazólio/imidazolato em água

O Potencial de Força Média para este sistema foi construído a partir de 34 janelas e é exposto na figura 25.

Figura 25 - Potencial de Força Média (PFM) para o par iônico 1,3-dimetilimidazólio/imidazolato em água.

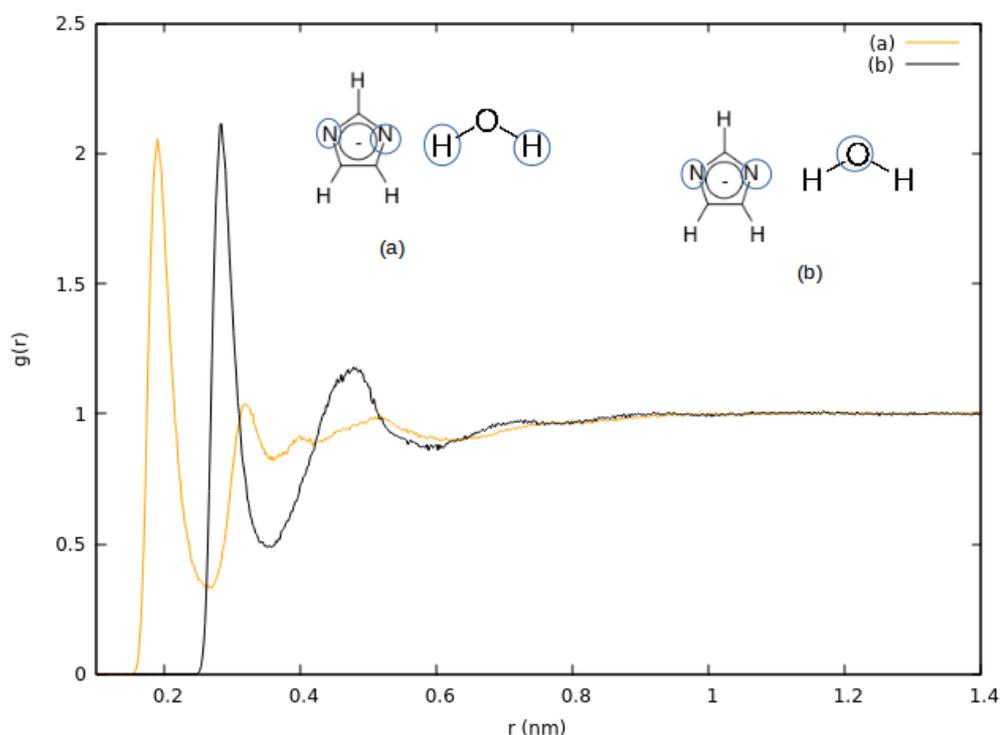


Quando comparado ao par 1,2,3-trimetilimidazólio/imidazolato no mesmo solvente, o sistema contendo o cátion dissustituído apresenta uma pequena diminuição na tendência ao estado associado, com um mínimo no PFM levemente menos pronunciado, mas aproximadamente na mesma região (em 0,57 nm de distância entre centros de massa do cátion e do ânion). A constante e a energia livre de associação são, respectivamente, $K_{\text{assoc}} = 1,18 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ e $\Delta G_{\text{assoc}} = -0,411 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Este fenômeno contrasta com aquele observado para os sistemas em clorofórmio, solvente no qual o estado associado é mais favorecido no caso do par contendo o cátion dissustituído.

Para melhor compreender a facilitação da dissociação deste par iônico em água, faz-se necessária a análise das funções de distribuição radial na região correspondente ao mínimo do PFM (figuras 26-28). Nos casos das distribuições entre nitrogênios do ânion e hidrogênios da água e entre nitrogênios do ânion e oxigênio da água (figura 26), se encontra um perfil muito semelhante àquele da figura 22, com picos localizados aproximadamente nas mesmas distâncias e com intensidades semelhantes, ou seja, a substituição da metila em C2 no cátion por um hidrogênio tem pouca influência sobre a interação entre água e ânion imidazolato. A

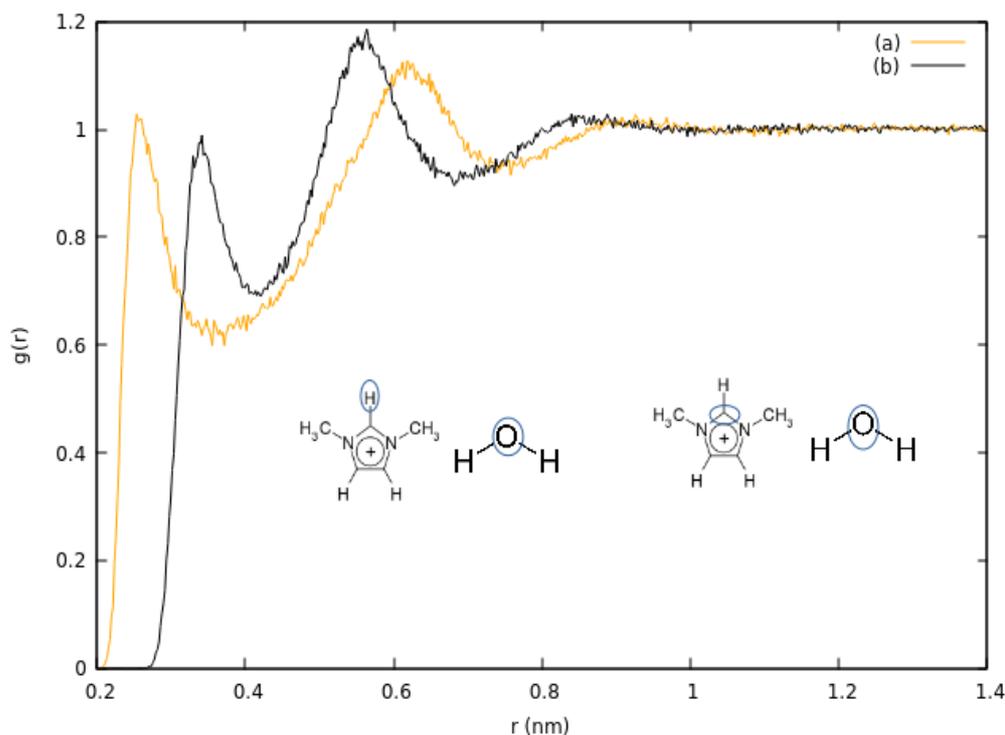
integral do primeiro pico da curva (a) resulta em aproximadamente 3,4 hidrogênios coordenados ao nitrogênio mais próximo. Mais uma vez, a existência de um pico intenso em 0,28 nm de distância entre oxigênio e nitrogênio, na curva (b), sugere a presença de ligações de hidrogênio de força moderada.

Figura 26 - Funções de distribuição radial entre nitrogênios do ânion imidazolato e hidrogênios da água (a) e entre nitrogênios do ânion imidazolato e oxigênio da água (b). Funções geradas a partir de uma janela localizada no mínimo do Potencial de Força Média.



Na distribuição entre hidrogênio ligado ao carbono C2 do cátion e oxigênio da água (figura 27, curva (a)), observa-se a presença de um pico de baixa intensidade em aproximadamente 0,26 nm de distância entre ambos os sítios, e um pico secundário, de maior intensidade, em torno de 0,62 nm. A integral correspondente ao primeiro pico resulta em 3,6 moléculas de água coordenadas ao hidrogênio. Na curva da distribuição entre carbono C2 e oxigênio da água (potenciais doador e receptor de ligações de hidrogênio, respectivamente), a presença de um pico em aproximadamente 0,34 nm de distância sugere a presença de ligações de hidrogênio fracas.

Figura 27 - Funções de distribuição radial entre hidrogênio ligado ao carbono C2 do cátion e oxigênio da água (a) e entre carbono C2 do cátion e oxigênio da água. Funções geradas a partir de uma janela localizada no mínimo do Potencial de Força Média.



Novamente foi realizada a caracterização da estrutura do par iônico no mínimo do PFM, utilizando para tanto as funções de distribuição radial entre hidrogênios de posição 4 e 5 do cátion e nitrogênios do ânion e entre hidrogênio ligado ao carbono C2 do cátion e nitrogênios do ânion (figura 28), além de uma distribuição espacial (figura 29). Os dois maiores máximos de ambas as curvas de distribuição radial se localizam na região entre 0,28 e 0,45 nm de distância entre os sítios, com contato mais intenso entre hidrogênios 4 e 5 do cátion e nitrogênios do ânion, quando comparado ao contato entre hidrogênio do carbono C2 do cátion e nitrogênios do ânion; esta constatação está em concordância com a distribuição espacial, que mostra presença mais marcada do ânion imidazolato em torno dos hidrogênios 4 e 5 do cátion. Mais uma vez, a estrutura do par iônico se caracteriza como configuração de contato na região de mínimo do PFM.

Figura 28 - Funções de distribuição radial entre hidrogênios 4 e 5 do cátion e nitrogênios do ânion (a) e entre hidrogênio ligado ao carbono C2 do cátion e nitrogênios do ânion (b). Funções geradas a partir de uma janela correspondente ao mínimo do PFM.

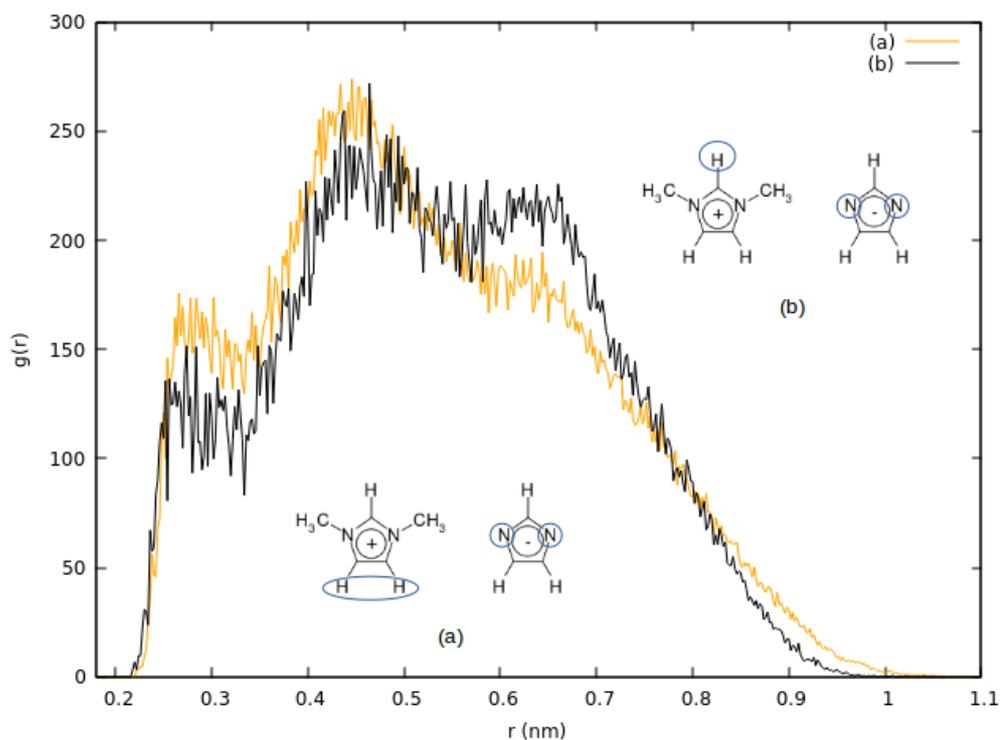
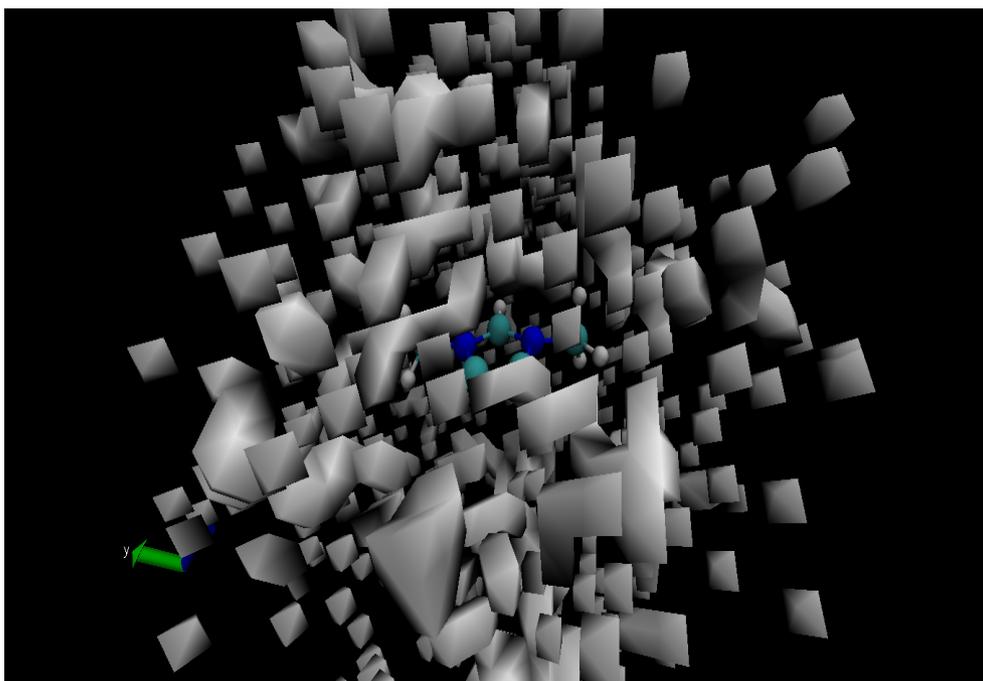


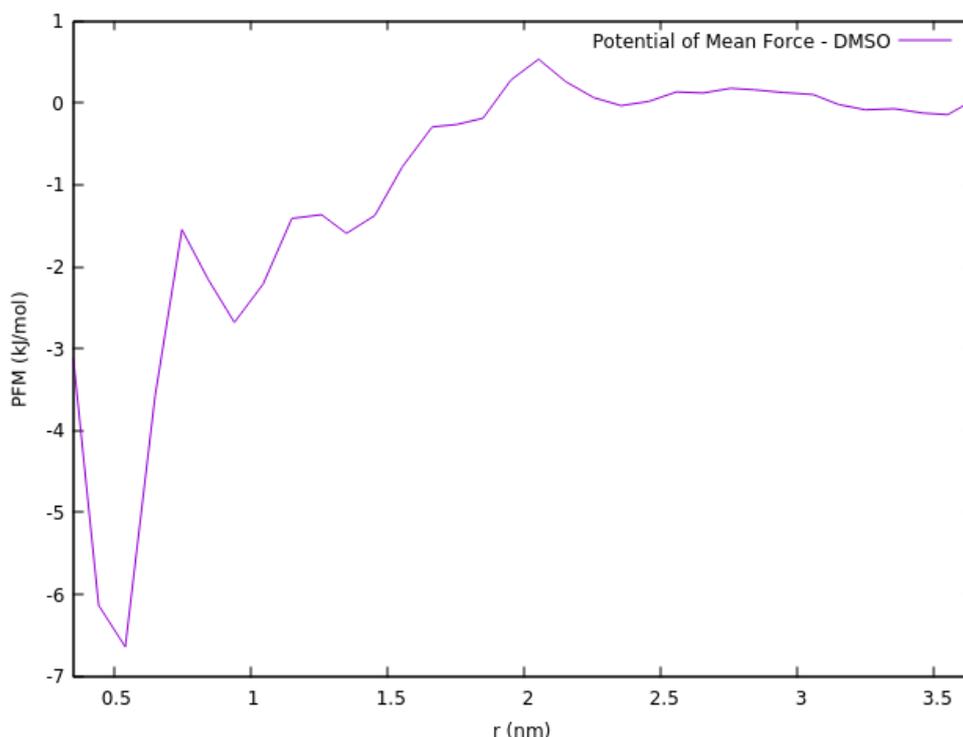
Figura 29 - Função de distribuição espacial entre cátion e ânion, gerada a partir de uma janela em torno de 0,57 nm de distância entre centros de massa do cátion e do ânion, adotando a densidade de 4000. Fragmentos cinza representam o ânion imidazolato.



5.6 Par iônico 1,2,3-trimetilimidazólio/imidazolato em dimetilsulfóxido

O Potencial de Força Média neste caso (figura 30) foi obtido partindo-se de 34 janelas.

Figura 30 - Potencial de Força Média (PFM) para o par iônico 1,2,3-trimetilimidazólio/imidazolato em dimetilsulfóxido.



O uso de um solvente polar e não doador de ligações de hidrogênio, como o dimetilsulfóxido, resultou em valores intermediários de constante e energia livre de associação, quando comparado aos sistemas em água e clorofórmio (mas muito mais próximos dos resultados obtidos em água). Os valores destes parâmetros foram $K_{\text{assoc}} = 2,17 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ e $\Delta G_{\text{assoc}} = -1,92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. A curva de potencial apresenta maior irregularidade em relação aos casos anteriores, com três mínimos principais (nas distâncias de 0,54, 0,94 e 1,36 nm entre centros de massa).

Analisando-se a função de distribuição radial entre oxigênio do solvente e hidrogênios da metila ligada ao carbono C2 do cátion, na região do primeiro mínimo (figura 31, curva (a)), observa-se o primeiro pico em aproximadamente 0,27 nm de distância entre hidrogênio e oxigênio, cuja integral corresponde a 1,6 oxigênios coordenados ao hidrogênio mais próximo. Comparando-se esta com a distribuição

entre hidrogênios de posição 4 e 5 do cátion e oxigênio do solvente (figura 31, curva (b)), percebe-se que o contato com os hidrogênios 4 e 5 é mais próximo, com o primeiro pico localizado em aproximadamente 0,25 nm; entretanto, a coordenação de moléculas de solvente neste sítio é menor, como evidenciado pela integral do primeiro pico desta curva, igual a 1,4 oxigênios. A distribuição entre nitrogênios do ânion e hidrogênios 4 e 5 do cátion e entre nitrogênios do ânion e hidrogênios da metila ligada ao carbono C2 do cátion (figura 32, curvas (a) e (b), respectivamente) indicam uma configuração de contato para o par iônico no primeiro mínimo do PFM, com o primeiro pico de ambas as curvas presente em torno de 0,27 nm em ambas as curvas. Como fica evidente, a interação preferencial entre os íons nesta região se dá entre hidrogênios 4 e 5 do cátion e nitrogênios do ânion. A distribuição espacial correspondente ao primeiro mínimo do PFM (figura 33) também indica interação preferencial entre ânion e hidrogênios 4 e 5 do cátion, em detrimento da interação com hidrogênios da metila ligada em C2 no cátion.

Figura 31 – Funções de distribuição radial entre hidrogênios da metila ligada ao carbono C2 do cátion e oxigênio do dimetilsulfóxido (a) e entre hidrogênios de posição 4 e 5 do cátion e oxigênio do dimetilsulfóxido. Funções geradas a partir de uma janela localizada no primeiro mínimo do PFM.

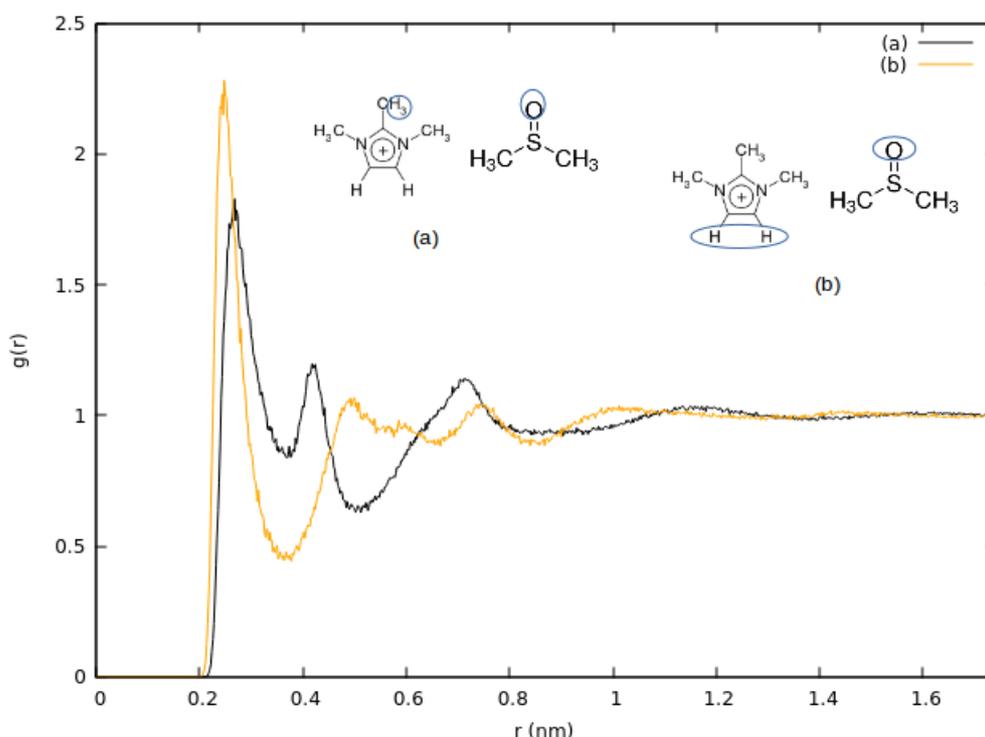


Figura 32 – Funções de distribuição radial entre nitrogênios do ânion e hidrogênios 4 e 5 do cátion e entre nitrogênios do ânion e hidrogênios da metila ligada ao carbono C2 do cátion. Funções geradas a partir de uma janela localizada no primeiro mínimo do PFM.

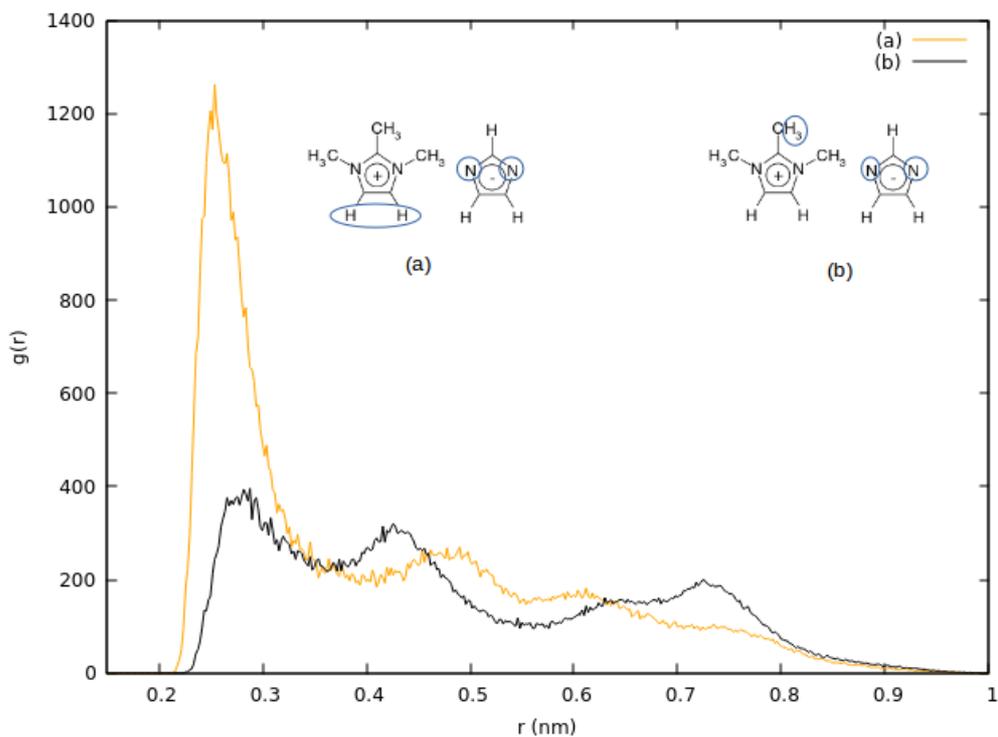
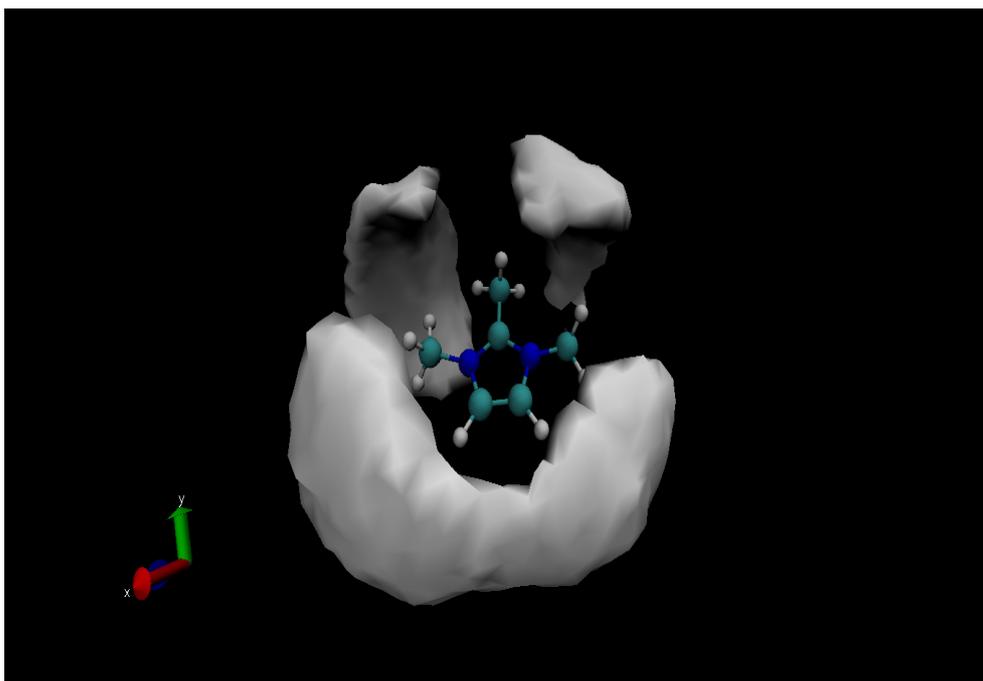


Figura 33 - Função de distribuição espacial entre cátion e ânion, gerada a partir de uma janela em torno de 0,54 nm de distância entre centros de massa do cátion e do ânion, adotando a densidade de 4000. Fragmentos cinza representam o ânion imidazolato.



As funções de distribuição radial entre oxigênio do solvente e hidrogênios da metila ligada ao carbono C2 do cátion e entre oxigênio do solvente e hidrogênios 4 e 5 do cátion (figura 34, curvas (a) e (b), respectivamente), na região do segundo mínimo do PFM, apresentam perfil similar ao das suas equivalentes na região do primeiro mínimo; a diferença se encontra na amplitude dos picos, devido à maior coordenação de moléculas do solvente em torno dos íons com o aumento da distância entre seus centros de massa. Isto é evidenciado pelo valor das integrais dos primeiros picos de cada curva: para a curva (a), 1,76 moléculas de solvente coordenadas ao hidrogênio mais próximo; para a curva (b), 1,9 moléculas de solvente em torno do hidrogênio mais próximo. As distribuições entre hidrogênios 4 e 5 do cátion e nitrogênios do ânion e entre hidrogênios da metila em C2 no cátion e nitrogênios do ânion (figura 35, curvas (a) e (b), respectivamente) apresentam grande diferença em relação às suas equivalentes na região do primeiro mínimo, com aglutinação dos picos do caso anterior, considerável diminuição dos máximos e deslocamento dos mesmos para distâncias entre 0,91 e 0,92 nm de distância entre os sítios; desta maneira, o segundo mínimo do PFM pode ser considerado como resultante de uma estrutura de par iônico separado pelo solvente. Além disso, em detrimento do caso do primeiro mínimo, a interação entre os íons mais favorecida, agora, é entre nitrogênios do ânion e os hidrogênios da metila em C2 no cátion. A distribuição espacial referente ao segundo mínimo do PFM (figura 36) mostra uma distribuição mais uniforme do ânion em torno do cátion, quando comparada à sua equivalente do primeiro mínimo do PFM.

Figura 34 – Funções de distribuição radial entre oxigênio do dimetilsulfóxido e hidrogênios da metila ligada ao carbono C2 do cátion (a) e entre oxigênio do dimetilsulfóxido e hidrogênios de posição 4 e 5 do cátion (b). Funções geradas a partir de uma janela localizada na região do segundo mínimo do PFM.

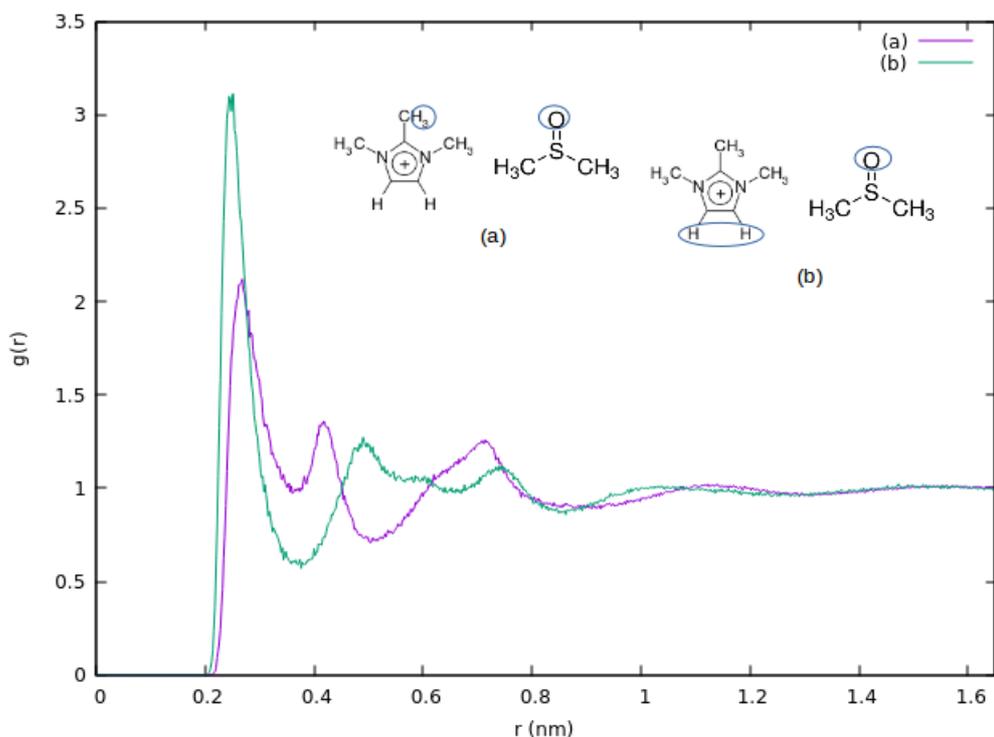


Figura 35 – Funções de distribuição radial entre hidrogênios 4 e 5 do cátion e nitrogênios do ânion (a) e entre hidrogênios da metila ligada ao carbono C2 do cátion e nitrogênios do ânion (b). Funções geradas a partir de uma janela localizada na região do segundo mínimo do PFM.

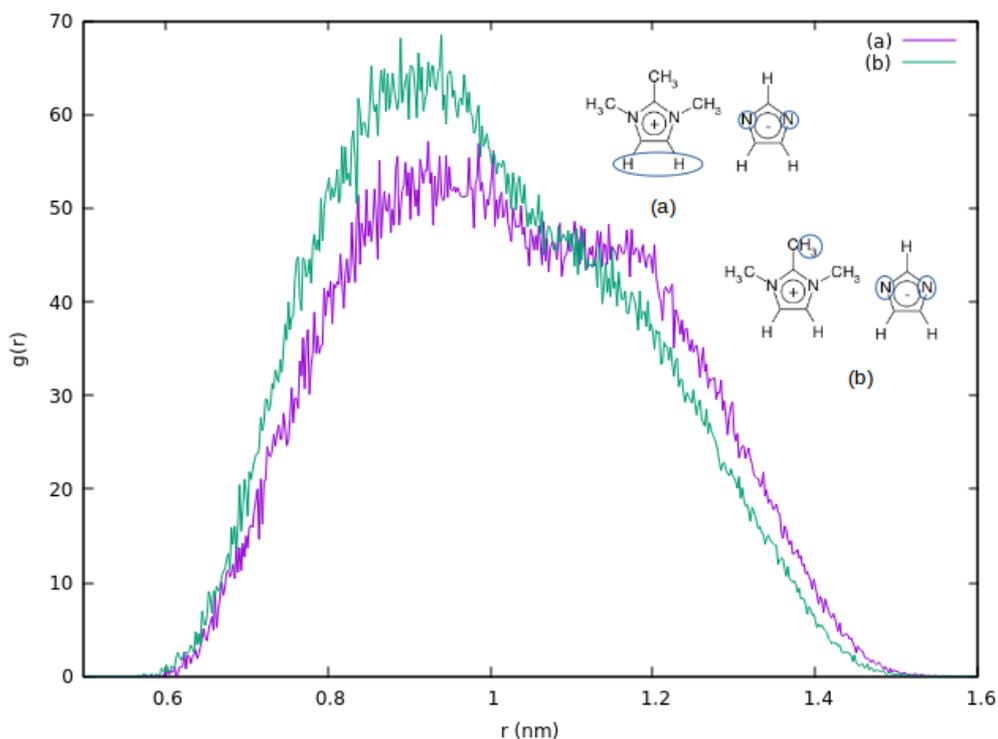
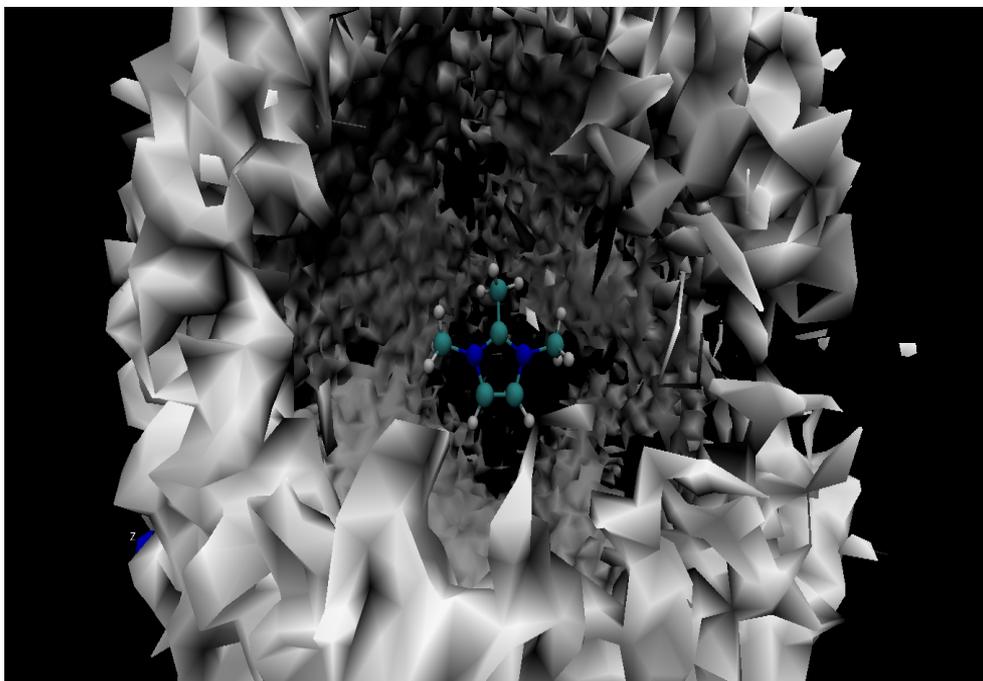


Figura 36 - Função de distribuição espacial entre cátion e ânion, gerada a partir de uma janela em torno de 0,94 nm de distância entre centros de massa do cátion e do ânion, adotando a densidade de 500. Fragmentos cinza representam o ânion imidazolato.



Na região do terceiro mínimo do PFM, mais uma vez observa-se, para as distribuições entre hidrogênios da metila em C2 do cátion e oxigênio do solvente e entre hidrogênios 4 e 5 do cátion e oxigênio do solvente (figura 37, curvas (a) e (b), respectivamente), o mesmo perfil dos casos anteriores, sem alterações significativas em relação ao segundo mínimo. Já as distribuições entre grupos do par iônico (figura 38), quando comparadas às equivalentes do segundo mínimo, apresentam achatamento das curvas, com deslocamento dos máximos para distâncias maiores entre os sítios. A distribuição espacial entre os íons para o terceiro mínimo do PFM (figura 39) não apresenta grandes mudanças em relação ao segundo mínimo, exceto pela ainda maior uniformidade da distribuição do ânion em torno do cátion.

Figura 37 - Funções de distribuição radial entre oxigênio do dimetilsulfóxido e hidrogênios da metila ligada ao carbono C2 do cátion (a) e entre oxigênio do dimetilsulfóxido e hidrogênios de posição 4 e 5 do cátion (b). Funções geradas a partir de uma janela localizada na região do terceiro mínimo do PFM.

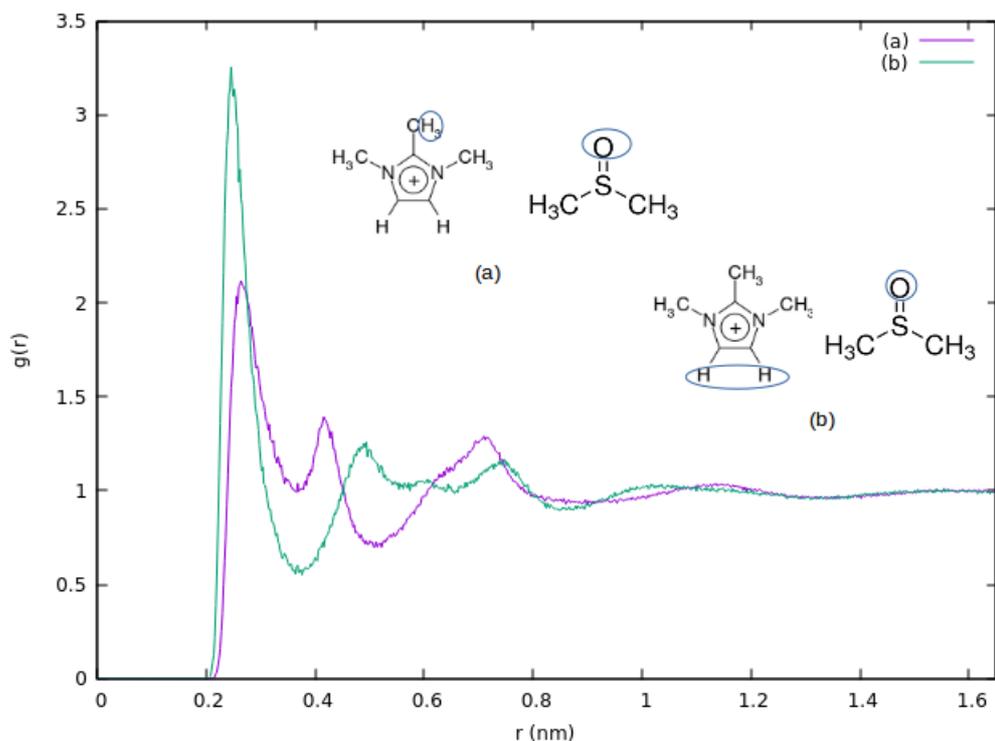


Figura 38 - Funções de distribuição radial entre hidrogênios 4 e 5 do cátion e nitrogênios do ânion (a) e entre hidrogênios da metila ligada ao carbono C2 do cátion e nitrogênios do ânion (b). Funções geradas a partir de uma janela localizada na região do terceiro mínimo do PFM.

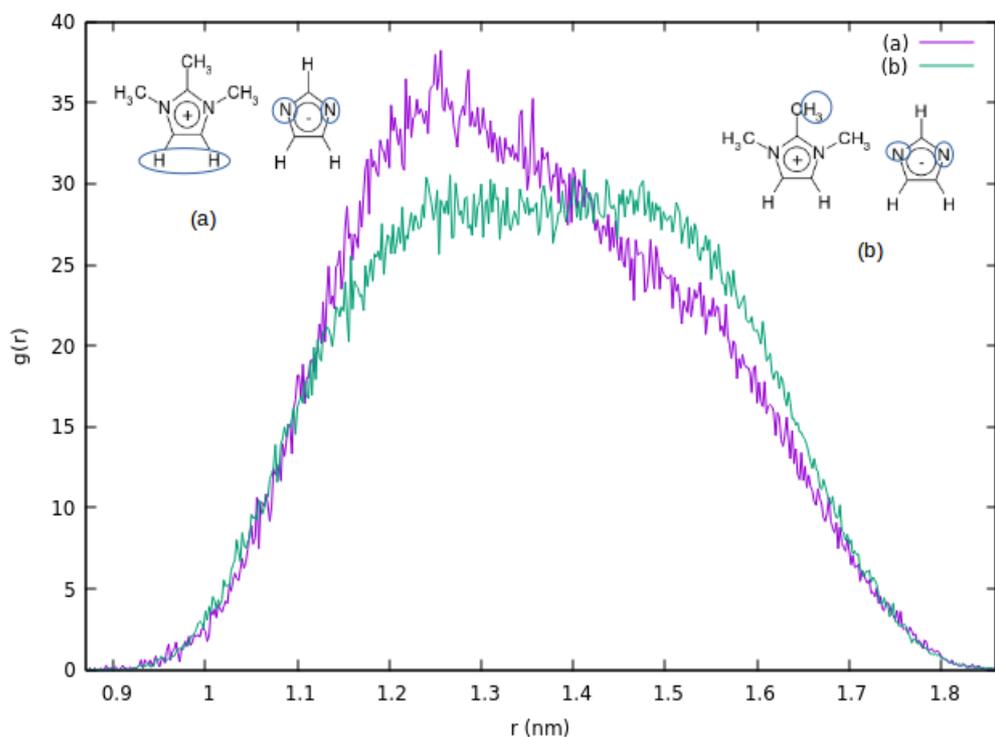
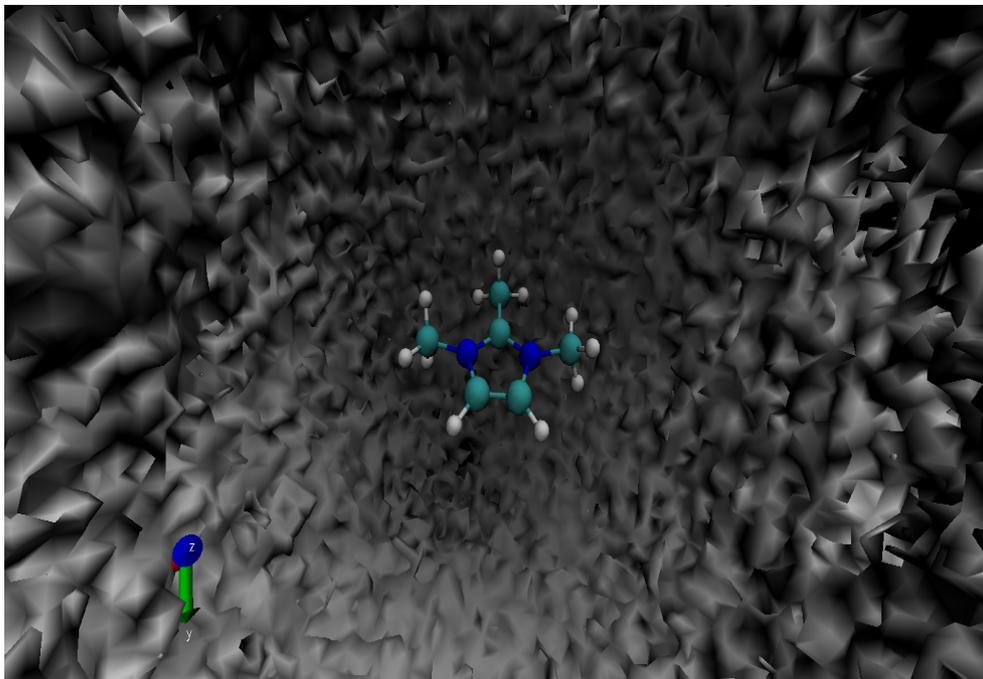


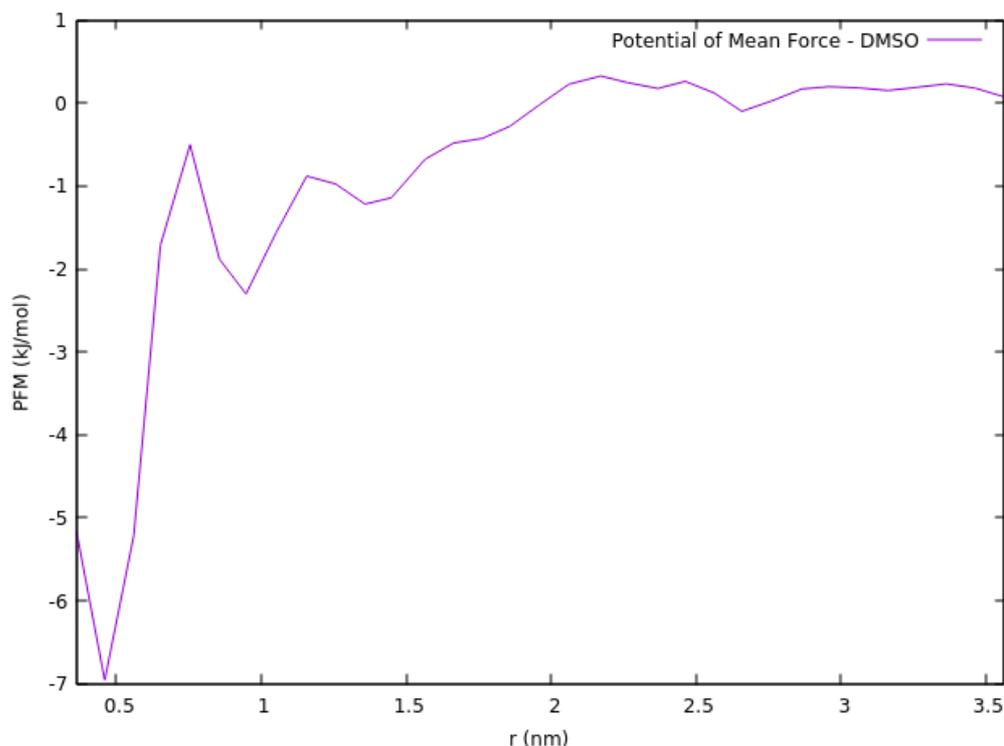
Figura 39 - Função de distribuição espacial entre cátion e ânion, gerada a partir de uma janela em torno de 1,35 nm de distância entre centros de massa do cátion e do ânion, adotando a densidade de 1,5. Fragmentos cinza representam o ânion imidazolato.



5.7 Par iônico 1,3-dimetilimidazólio/imidazolato em dimetilsulfóxido

O Potencial de Força Média para este sistema (figura 40) foi construído partindo-se de 33 janelas.

Figura 40 - Potencial de Força Média (PFM) para o par iônico 1,3-dimetilimidazólio/imidazolato em dimetilsulfóxido.



O perfil de potencial deste sistema foi bastante similar ao encontrado para o par 1,2,3-trimetilimidazólio/imidazolato em dimetilsulfóxido; a substituição da metila em C2 no cátion por um átomo de hidrogênio favoreceu levemente a tendência ao estado dissociado, com $K_{\text{assoc}} = 2,01 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ e $\Delta G_{\text{assoc}} = -1,74 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, tendência esta anteriormente observada também no caso em que o solvente foi água. Na curva de PFM também são observados três mínimos principais, nas distâncias entre centros de massa de 0,47, 0,95 e 1,36 nm; comparando-se as curvas das figuras 30 e 40, observa-se que a última apresenta seu primeiro mínimo mais profundo, e seus outros dois mínimos apresentam menor profundidade que seus correspondentes na figura 30.

Mais uma vez, visando a caracterização dos mínimos do PFM, foram geradas distribuições radiais e espaciais a partir de janelas localizadas nas respectivas regiões. Similarmente às funções de distribuição equivalentes para o par 1,2,3-trimetilimidazólio/imidazolato em dimetilsulfóxido, no presente caso as distribuições radiais entre hidrogênio ligado ao carbono C2 do cátion e oxigênio do solvente e entre hidrogênios 4 e 5 do cátion e oxigênio do solvente (figura 41, curvas (a) e (b), respectivamente) apresentam o primeiro e mais intenso pico em aproximadamente

0,25 nm de distância entre os sítios. Para o hidrogênio do carbono C2 do cátion, a integral do primeiro pico resulta em 1,7 moléculas de solvente coordenadas; no caso dos hidrogênios 4 e 5, são 1,67 moléculas de solvente em torno do hidrogênio mais próximo. As distribuições entre sítios do cátion e do ânion (figura 42) indicam que o contato entre os íons se dá preferencialmente, na região do primeiro mínimo do PFM, entre nitrogênios do ânion e hidrogênio ligado ao carbono C2 do cátion; em ambos os casos, os picos de maior amplitude se localizam na faixa de distâncias de 0,25 a 0,26 nm entre os sítios, indicando estrutura de par iônico de contato. A distribuição espacial entre os íons, referente a este mínimo do PFM (figura 43), também mostra a maior tendência do ânion em se coordenar ao hidrogênio do carbono C2 do cátion.

Figura 41 - Funções de distribuição radial entre hidrogênio ligado ao carbono C2 do cátion e oxigênio do dimetilsulfóxido (a) e entre hidrogênios de posição 4 e 5 do cátion e oxigênio do dimetilsulfóxido (b). Funções geradas a partir de uma janela localizada no primeiro mínimo do PFM.

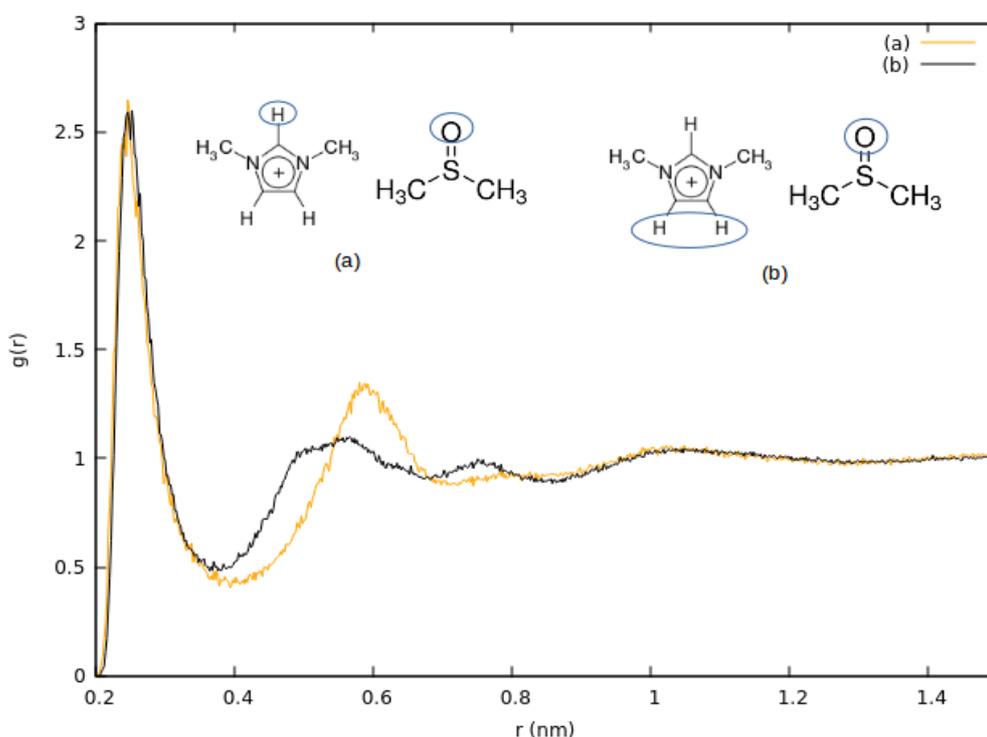


Figura 42 - Funções de distribuição radial entre hidrogênios 4 e 5 do cátion e nitrogênios do ânion (a) e entre hidrogênio ligado ao carbono C2 do cátion e nitrogênios do ânion (b). Funções geradas a partir de uma janela localizada na região do primeiro mínimo do PFM.

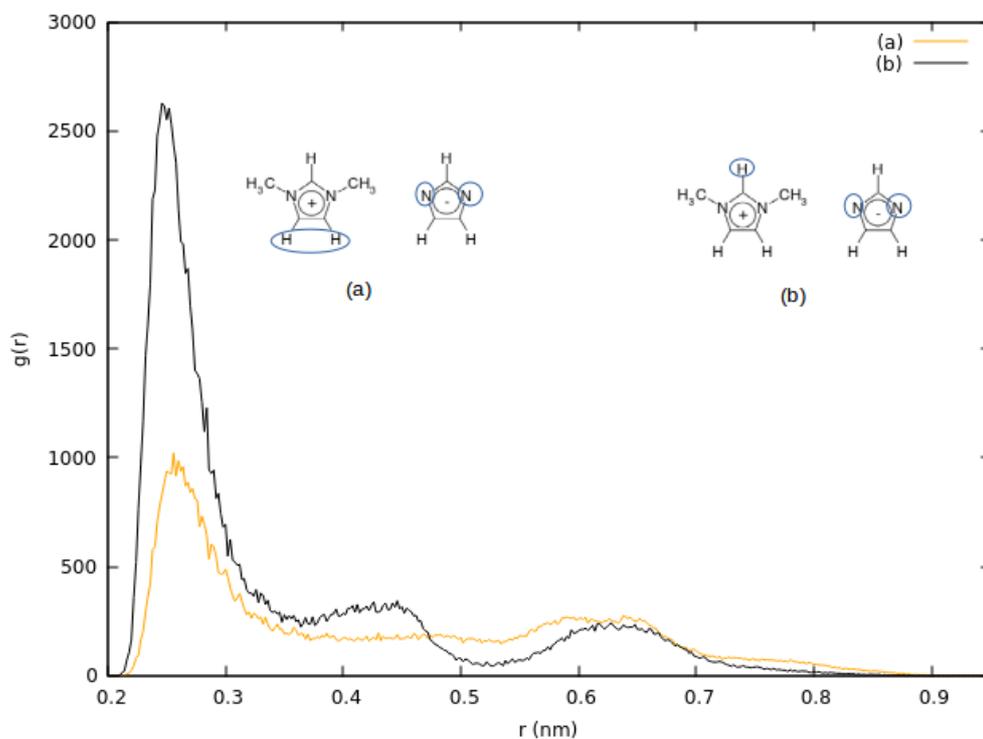
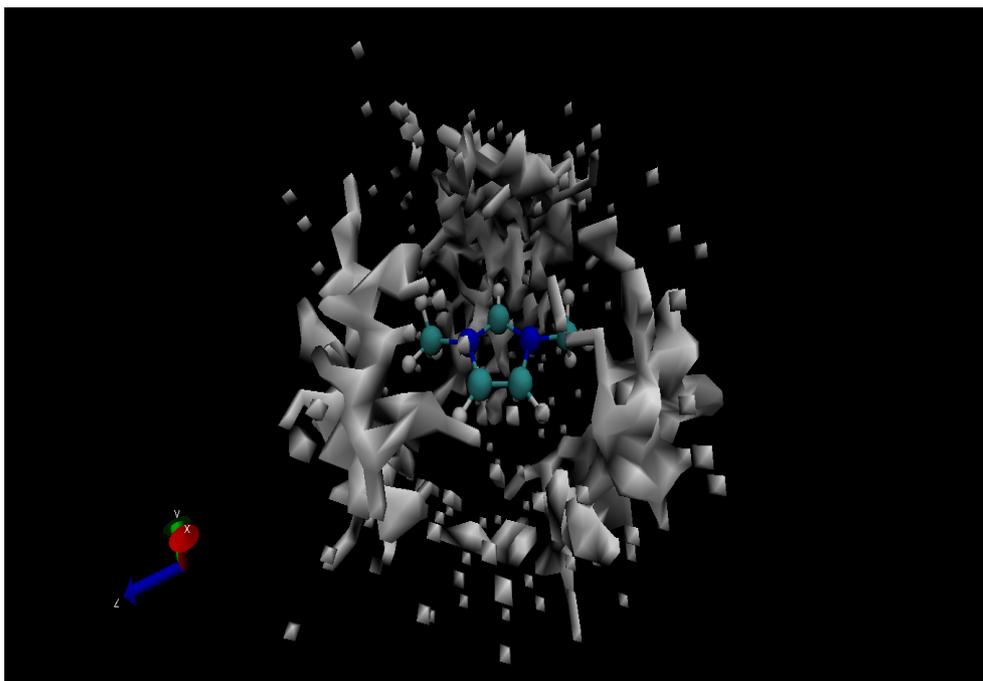


Figura 43 - Função de distribuição espacial entre cátion e ânion, gerada a partir de uma janela em torno de 0,46 nm de distância entre centros de massa do cátion e do ânion, adotando a densidade de 15. Fragmentos cinza representam o ânion imidazolato.



Tal qual a tendência apresentada para o sistema contendo o cátion trissubstituído, o segundo mínimo do PFM resulta em distribuições radiais entre oxigênio do solvente e sítios do cátion com primeiro pico mais intenso, quando comparado às distribuições correspondentes relativas ao primeiro mínimo; o primeiro máximo da distribuição entre oxigênio do solvente e hidrogênio do carbono C2, outrora praticamente igual em intensidade ao máximo da distribuição do solvente com hidrogênios 4 e 5 do cátion, agora passa a ser mais intenso. Em torno do hidrogênio ligado ao carbono C2 do cátion, a integral do primeiro pico da respectiva distribuição radial indica que estão coordenadas 2,54 moléculas de solvente; a integral correspondente para os hidrogênios 4 e 5 do cátion aponta uma coordenação de 2,24 moléculas de solvente em torno do hidrogênio mais próximo. Novamente observando-se as funções de distribuição radial e espacial entre sítios do cátion e do ânion (figuras 45 e 46, respectivamente), conclui-se que no segundo mínimo do PFM o par iônico se encontra separado pelo solvente.

Figura 44 - Funções de distribuição radial entre hidrogênio ligado ao carbono C2 do cátion e oxigênio do dimetilsulfóxido (a) e entre hidrogênios de posição 4 e 5 do cátion e oxigênio do dimetilsulfóxido (b). Funções geradas a partir de uma janela localizada no segundo mínimo do PFM.

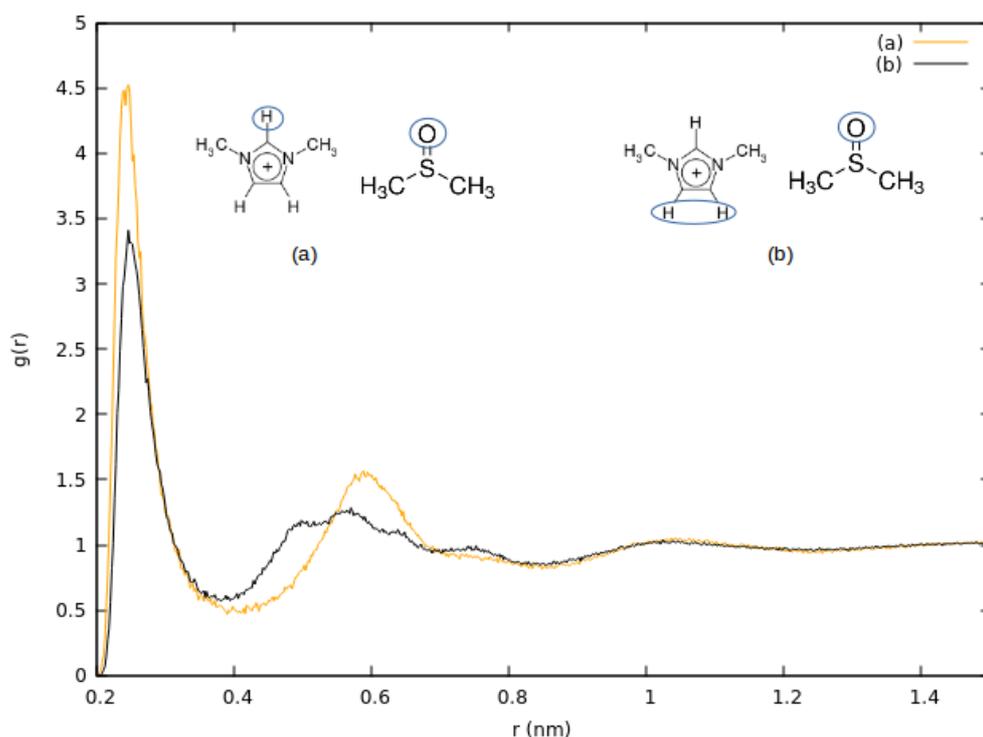


Figura 45 - Funções de distribuição radial entre hidrogênios 4 e 5 do cátion e nitrogênios do ânion (a) e entre hidrogênio ligado ao carbono C2 do cátion e nitrogênios do ânion (b). Funções geradas a partir de uma janela localizada na região do segundo mínimo do PFM.

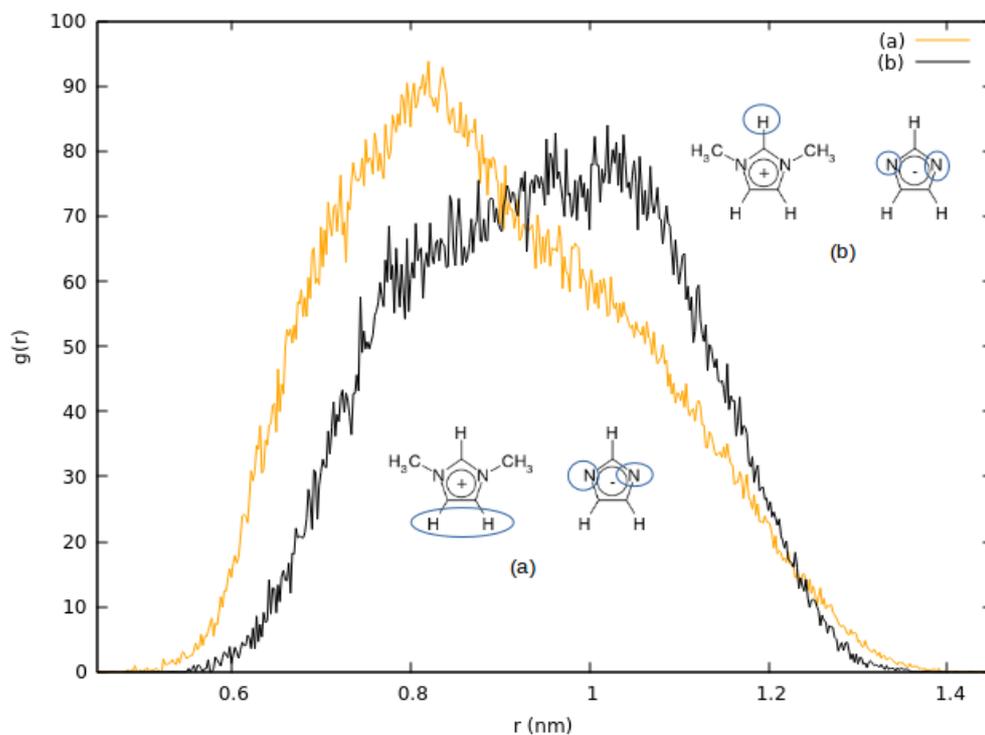
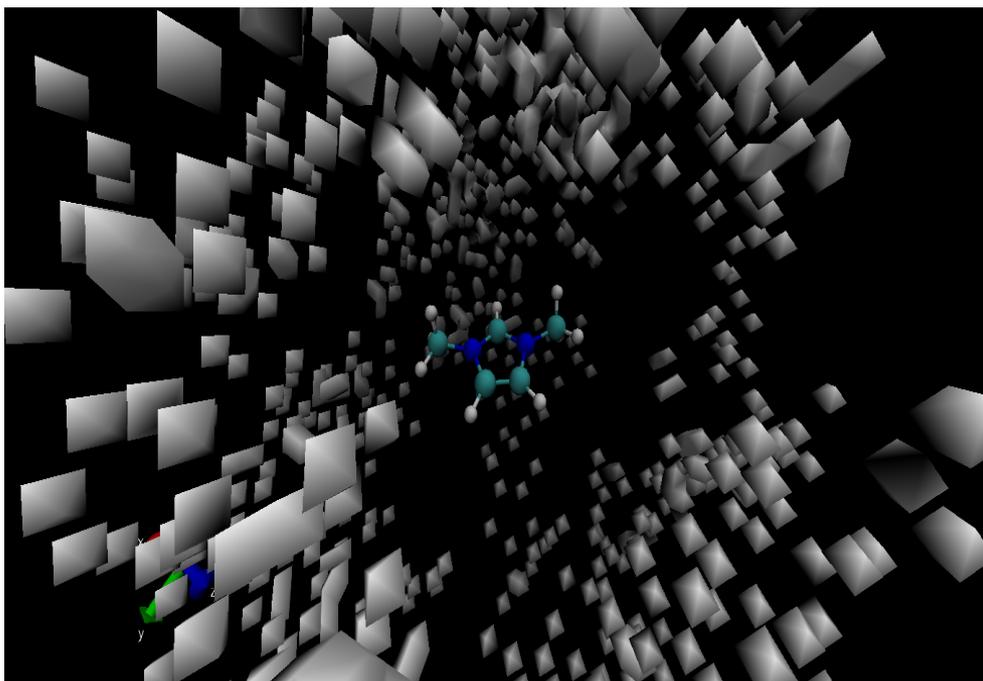


Figura 46 - Função de distribuição espacial entre cátion e ânion, gerada a partir de uma janela em torno de 0,95 nm de distância entre centros de massa do cátion e do ânion, adotando a densidade de 15. Fragmentos cinza representam o ânion imidazolato.



No terceiro mínimo do PFM, o perfil das distribuições radiais entre solvente e cátion (figura 47) se mantém semelhante às distribuições anteriores. Tanto para o hidrogênio ligado ao carbono C2 do cátion, como para os hidrogênios 4 e 5, o número de moléculas de solvente coordenadas não sofre alteração em relação aos valores referentes ao segundo mínimo do PFM. Em decorrência do afastamento dos íons, os máximos das distribuições radiais entre sítios do par iônico (figura 48) se estendem de 1,33 a 1,46 nm de distância, para nitrogênios do ânion e hidrogênios 4 e 5 do cátion, e de 1,36 a 1,58 nm de distância, para nitrogênios do ânion e hidrogênio do carbono C2 do cátion. O menor contato entre os íons também é manifesto na distribuição espacial correspondente ao terceiro mínimo do PFM (figura 49).

Figura 47 - Funções de distribuição radial entre hidrogênio ligado ao carbono C2 do cátion e oxigênio do dimetilsulfóxido (a) e entre hidrogênios de posição 4 e 5 do cátion e oxigênio do dimetilsulfóxido (b). Funções geradas a partir de uma janela localizada no terceiro mínimo do PFM.

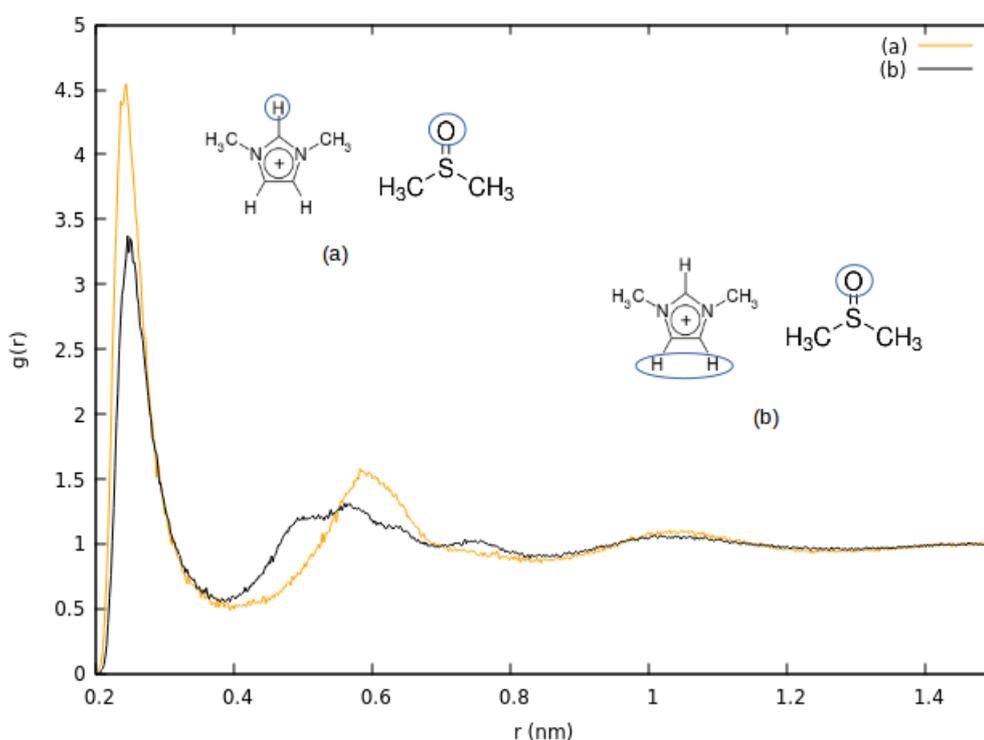


Figura 48 - Funções de distribuição radial entre hidrogênios 4 e 5 do cátion e nitrogênios do ânion (a) e entre hidrogênio ligado ao carbono C2 do cátion e nitrogênios do ânion (b). Funções geradas a partir de uma janela localizada na região do terceiro mínimo do PFM.

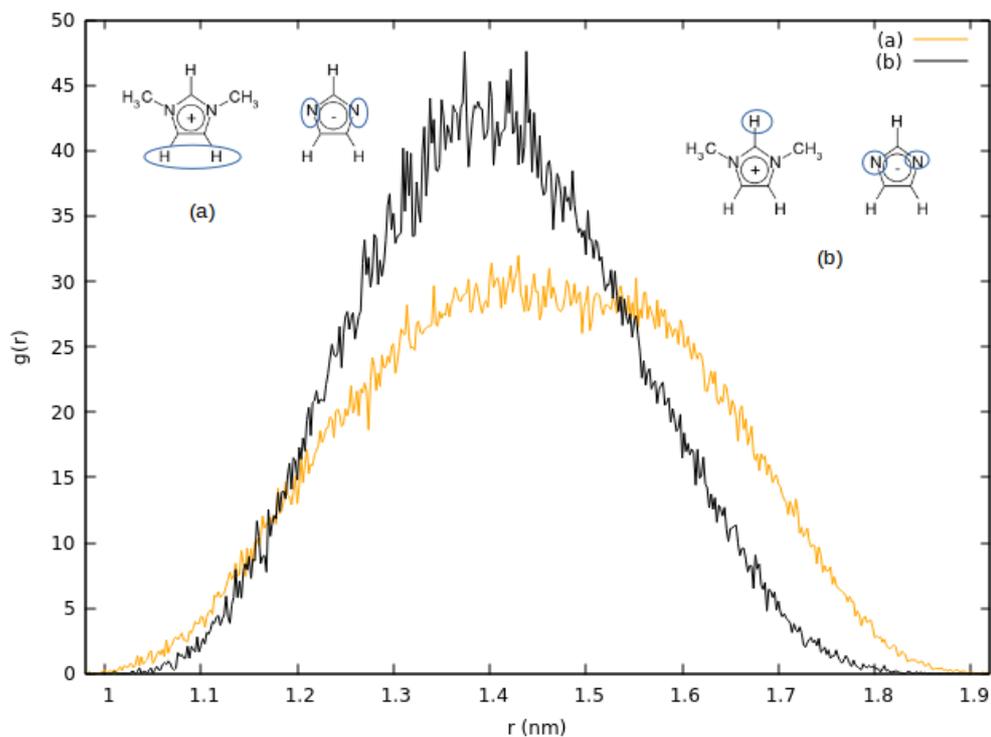
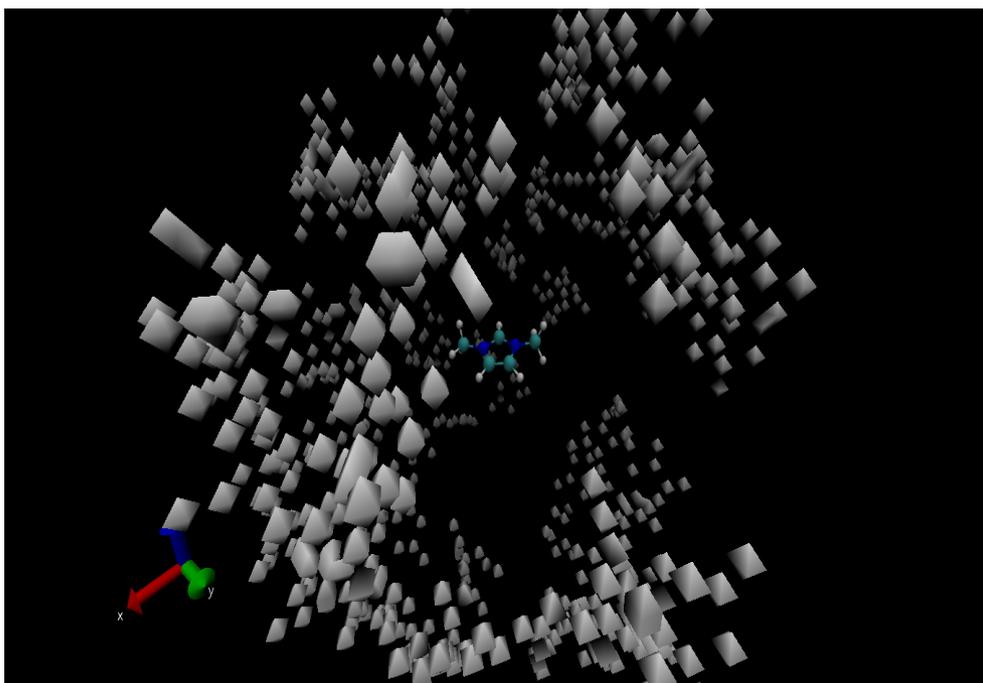


Figura 49 - Função de distribuição espacial entre cátion e ânion, gerada a partir de uma janela em torno de 1,36 nm de distância entre centros de massa do cátion e do ânion, adotando a densidade de 15. Fragmentos cinza representam o ânion imidazolato.



6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi estudado o comportamento de pares iônicos de espécies imidazólicas em solventes de diferentes polaridades. No solvente clorofórmio, de baixa polaridade, constatou-se que a substituição de uma metila do cátion 1,2,3-trimetilimidazólio (mantendo o mesmo ânion) por um hidrogênio favorece o estado associado, em detrimento do que ocorre nos solventes mais polares dimetilsulfóxido e água, nos quais a substituição facilita a dissociação do par iônico; a tabela 3 apresenta a comparação entre os valores de energia livre e constante de associação. Nas curvas de PFM em que o solvente utilizado foi água, os mínimos foram caracterizados como resultantes de par iônico de contato; nas curvas de sistemas em dimetilsulfóxido, estão presentes três mínimos principais, dos quais o primeiro é referente à estrutura de contato e os demais são resultantes de par iônico separado pelo solvente.

A validação da metodologia foi relativamente bem-sucedida, apesar de subestimar a profundidade do primeiro mínimo e a altura da barreira energética entre os mínimos da respectiva curva de PFM; entretanto, esta falha pode ser atribuída a uma eventual baixa resolução da curva de potencial, consequência de um número insuficiente de janelas.

Como limitação do método, cita-se o alto custo computacional, uma vez que são necessárias simulações de várias janelas para obter-se boa resolução na curva de PFM. Como foi observado na etapa de validação da metodologia, a resolução é um aspecto importante para a descrição acurada do comportamento do par iônico em solução; assim, é proposto que, para fins de refinamento dos resultados, sejam aumentados os números de janelas simuladas por sistema, espaçadas a intervalos menores do que o empregado neste estudo (0,1 nm). Ainda, ressalta-se a falta de dados experimentais para avaliação da exatidão dos resultados obtidos.

Tabela 3 – Valores de constante e energia livre de associação (K_{assoc} e ΔG_{assoc} , respectivamente) para os pares iônicos 1,2,3-trimetilimidazólio/imidazolato e 1,3-dimetilimidazólio/imidazolato.

Sistema	K_{assoc} ($\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	ΔG_{assoc} ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
1,2,3-trimetilimidazólio/imidazolato em clorofórmio	$3,59 \times 10^8$	-48,8
1,3-dimetilimidazólio/imidazolato em clorofórmio	$5,79 \times 10^{10}$	-61,4
1,2,3-trimetilimidazólio/imidazolato em água	1,24	-0,525
1,3-dimetilimidazólio/imidazolato em água	1,18	-0,411
1,2,3-trimetilimidazólio/imidazolato em dimetilsulfóxido	2,17	-1,92
1,3-dimetilimidazólio/imidazolato em dimetilsulfóxido	2,01	-1,74

REFERÊNCIAS

ANDRADE, J.; BÖES, E. S.; STASSEN, H. Computational Study of Room Temperature Molten Salts Composed by 1-Alkyl-3-methylimidazolium Cations - Force-Field Proposal and Validation. **The Journal Of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 51, p.13344-13351, dez. 2002. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jp0216629>. Acesso em: 01 out. 2016.

BHARGAVA, B. L.; YASAKA, Y.; KLEIN, M. L. Computational studies of room temperature ionic liquid–water mixtures. **Chemical Communications**, v. 47, n. 22, p.6228-6241, mar. 2011. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c1cc10575b>. Acesso em: 26 set. 2016.

CRAMER, C. J. **Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models**. 2nd ed. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2004. Cap. 12, p. 439-441.

DONG, K. et al. Structure, Interaction and Hydrogen Bond. In: ZHANG, S. et al (Ed.). **Structures and Interactions of Ionic Liquids**. Heidelberg: Springer, 2014. Cap. 1, p. 2. (Structure and Bonding).

Gnuplot: programa. Disponível em: <www.gnuplot.info>. Acesso em: 15 de novembro de 2016.

Grace: programa. Disponível em: <plasma-gate.weizmann.ac.il/Grace>. Acesso em: 15 de novembro de 2016.

Gromacs: programa. Disponível em: <www.gromacs.org>. Acesso em: 15 de novembro de 2016.

JENSEN, F. **Introduction to Computational Chemistry**. 2nd ed. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2007. Cap. 14, p. 451.

KAHLEN, J. et al. Interaction of Charged Amino-Acid Side Chains with Ions: An Optimization Strategy for Classical Force Fields. **The Journal Of Physical Chemistry B**, v. 118, n. 14, p.3960-3972, abr. 2014. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jp412490c>. Acesso em: 02 out. 2016.

MARTÍNEZ, L.; BORIN, I. A.; SKAF, M. S. Fundamentos de Simulação por Dinâmica Molecular. In: Morgon, N. H.; Coutinho, K. Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular. 1a edição. São Paulo: Livraria da Física, 2007. Cap. 12, p. 413-415.

OLIVEIRA, T. E. et al. Why does high pressure destroy co-non-solvency of PNIPAm in aqueous methanol? **Soft Matter**, v. 11, n. 44, p.8599-8604, ago. 2015. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c5sm01772f>. Acesso em: 01 out. 2016.

SCHREKKER, H. S. et al. Imidazolium salts as antifungal agents: activity against emerging yeast pathogens, without human leukocyte toxicity. **Medchemcomm**, v. 4, n. 11, p.1457-1460, set. 2013. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c3md00222e>. Acesso em: 25 set. 2016.

SHARMA, R.; MAHAJAN, R. K. Influence of various additives on the physicochemical properties of imidazolium based ionic liquids: a comprehensive review. **Rsc Adv.**, v. 4, n. 2, p.748-774, 2014. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c3ra42228c>. Acesso em: 26 set. 2016.

THIJSSSEN, J. M. **Computational Physics**. 1st ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1999. Cap. 8, p. 175.

VIVCHARUK, V. et al. Prediction of binding free energy for adsorption of antimicrobial peptide lactoferricin B on a POPC membrane. **Physical Review E**, v. 77, n. 3, p.1-11, mar. 2008. American Physical Society (APS). <http://dx.doi.org/10.1103/physreve.77.031913>. Acesso em: 01 out. 2016.

VMD: programa. Disponível em: <www.ks.uiuc.edu/Research/vmd>. Acesso em: 15 de novembro de 2016.

WELTON, T. Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis. **Chemical Reviews**, v. 99, n. 8, p.2071-2084, ago. 1999. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/cr980032t>. Acesso em: 24 set. 2016.

YEE, P.; SHAH, J. K.; MAGINN, E. J. State of Hydrophobic and Hydrophilic Ionic Liquids in Aqueous Solutions: Are the Ions Fully Dissociated?. **The Journal Of Physical Chemistry B**, v. 117, n. 41, p.12556-12566, 17 out. 2013. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jp405341m>. Acesso em: 27 set. 2016.

ZANATTA, M. et al. Confined water in imidazolium based ionic liquids: a supramolecular guest@host complex case. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, n. 27, p.18297-18304, jun. 2016. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c6cp03112a>. Acesso em: 26 set. 2016.

ZANATTA, M. et al. The Formation of Imidazolium Salt Intimate (Contact) Ion Pairs in Solution. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 53, n. 47, p.12817-12821, 24 set. 2014. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201408151>. Acesso em: 28 set. 2016.