

Marcelo Amaral Ferrante

**Efeitos do empilhamento $\pi^+\pi^-$ em líquidos
iônicos baseados no imidazol**

Porto Alegre

2018

Marcelo Amaral Ferrante

**Efeitos do empilhamento $\pi^+\pi^-$ em líquidos iônicos
baseados no imidazol**

Trabalho de conclusão de curso sobre efeito
do empilhamento π em líquidos iônicos para
graduação como bacharel em química na Uni-
versidade Federal do Rio Grande do Sul

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Instituto de Química

Orientador: Hubert Stassen

Porto Alegre

2018

Marcelo Amaral Ferrante

Efeitos do empilhamento $\pi^+\pi^-$ em líquidos iônicos baseados no imidazol/ Marcelo Amaral Ferrante. – Porto Alegre, 2018-
66 p. : il. (algumas color.) ; 30 cm.

Orientador: Hubert Stassen

Trabalho de conclusão de curso – Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Instituto de Química, 2018.

1. Imidazol. 2. Líquido iônico. 3. Pi stacking. 4. Gromacs I. Hubert Stassen. II. Universidade Federal do Rio Grande do Sul Instituto de Química. III. Efeitos do empilhamento $\pi^+\pi^-$ em líquidos iônicos baseados no imidazol

Marcelo Amaral Ferrante

**Efeitos do empilhamento $\pi^+\pi^-$ em líquidos iônicos
baseados no imidazol**

Trabalho de conclusão de curso sobre efeito
do empilhamento π em líquidos iônicos para
graduação como bacharel em química na Uni-
versidade Federal do Rio Grande do Sul

Trabalho aprovado. Porto Alegre, 2018;

Hubert Stassen

Orientador

Paolo Livotto

Convidado 1

Professor

Convidado 2

Porto Alegre

2018

Este trabalho é dedicado à Klara e à Luz, que me passam paz.

Agradecimentos

Agradeço aos meus pais, que me deram suporte para que cursasse uma universidade em outro estado.

*Sou um guardador de rebanhos.
O rebanho é os meus pensamentos
E os meus pensamentos são todos sensações.
Penso com os olhos e com os ouvidos
E com as mãos e os pés
E com o nariz e a boca.
(Alberto Caeiro)*

Lista de abreviaturas e siglas

LI	líquido iônico
LJ (SR)	Lennard Jones <i>short range</i>
mm	1,2-dimetilimidazólio
MMM	1,2,3-trimetilimidazólio
mmpol	1,2-dimetilimidazólio polarizado
MMMpol	1,2,3-trimetilimidazólio polarizado
RDF	<i>Radial distribution function</i>

Sumário

1	INTRODUÇÃO	15
	Introdução	15
1.1	Histórico	15
1.2	Usos	17
1.3	Características	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1	Inclusão da polarizabilidade	19
3	OBJETIVOS	21
3.1	Metila no Carbono 2	21
3.2	Polarização	21
3.3	Empilhamento π	22
4	METODOLOGIA	23
4.1	Campo de força	23
4.2	Dinâmica molecular	23
4.3	Detalhes da simulação	23
4.3.1	Parâmetros gerais	23
4.3.2	Criação da caixa com moléculas	24
4.3.3	Simulando sem polarização	24
4.3.4	Simulando com polarização	25
4.3.5	Tratamento dos dados	25
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
5.1	Energias de interação e densidade	29
5.2	Análise estrutural	30
5.2.1	Estruturação através das RDFs entre anéis	30
5.2.2	Orientação dos anéis	32
5.2.2.1	Interação dos planos cátion-cátion	34
5.2.2.2	Interação dos planos ânion-ânion	35
5.2.2.3	Interação dos planos cátion-ânion	36
5.3	Ligações de Hidrogênio	38
5.3.1	1,3-dimetilimidazólio	40
5.3.2	1,2,3-trimetilimidazólio	41
5.4	Distribuições 3D	41

6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	45
	REFERÊNCIAS	47
	APÊNDICES	49
	APÊNDICE A – RDF’S E INTEGRAIS	51
A.1	1,3-dimetilimidazólio	51
A.2	1,3-dimetilimidazólio polarizado	55
A.3	1,2,3-trimetilimidazólio	59
A.4	1,2,3-trimetilimidazólio polarizado	63

1 Introdução

Líquidos iônicos (LI) são sais fundidos na temperatura ambiente. Se classificarmos as substâncias entre sólidos e líquidos, os líquidos iônicos ficariam em algum ponto intermediário, com características de ambas. Qualquer sal que possa ser fundido sem se decompor forma um líquido iônico, e, quando resfriados, se solidificam e formam um sólido iônico. As áreas de pesquisa buscam sais que sejam líquidos em temperaturas abaixo de 100 °C e aplicações para o mesmo. Líquidos iônicos têm grandes potenciais para aplicações. Formam bons solventes pois possuem baixa pressão de vapor. São condutores de eletricidade, e tem uma janela de potencial ampla, servindo como eletrólitos (WILKES, 2002).

1.1 Histórico

A primeira observação sobre líquidos iônicos foi observada durante uma reação de Friedel – Crafts, ainda no século 19. Ela consistia na formação de tolueno, a partir de benzendo reagindo com cloreto de metila, catalisada por $AlCl_3$. Era observado que durante o percurso da reação uma fase avermelhada se formava, mas de composição desconhecida. Com o advento da espectroscopia por RMN, esta estrutura foi identificada como um sal, contendo um cátion que era presumido como um intermediário na reação de Friedel – Crafts. A estrutura proposta para este líquido é o sal de heptaclorodialuminato, mostrado na Figura 1.

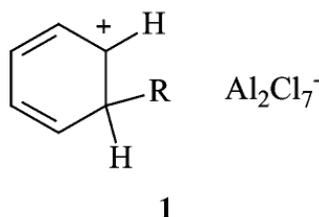


Figura 1 – Sal de heptaclorodialuminato.

No início do século 20 foram descobertos nitratos de alquilamônio simples são líquidos. Por exemplo, o nitrato de etilamônio o qual tem sua temperatura de fusão em 12 °C (WALDEN, 1914), e por isso seria classificado atualmente como líquido iônico.

Nos anos 60 do século 20, um antecessor dos atuais líquidos iônicos foi descoberto pelo Professor John Yoke da *Oregon State University*, consistia em uma mistura de cloreto de cobre(I) e cloretos de alquilamônio, sendo um líquido iônico à baixas temperaturas. Por

exemplo, $CuCl$ e Et_3NHCl , são sólidos, mas quando misturados formam um líquido à temperatura ambiente.



Nos anos 70, o grupo coordenado pelo Prof. Jerry Atwood, na *University of Alabama*, criaram líquidos semelhantes aos líquidos iônicos a partir de sais combinados com alquil-alumínios que em seguida reagiam com compostos aromáticos. Quatro estudantes deste grupo, Robin Rogers, Richard Carlin, Michael Zaworotko e Joan Fuller, se tornaram pesquisadores na área de líquidos iônicos, que no futuro fariam contribuições às pesquisas.

Em seguida se desenvolveram os primeiros líquidos iônicos “modernos”, uma mistura 1-cloro-butilpiridínio e cloreto de alumínio, [Figura 2](#), para uso em baterias térmicas pela força aérea americana. Este líquido tinha duas limitações: se fundia a 40 °C, acima da temperatura ambiente, e quando a fração molar continha menos de 50% de $AlCl_3$ ocorria redução do cátion de butilpiridínio. O passo seguinte foi a busca de um LI com temperaturas de fusão mais baixas, e que fossem resistentes à redução.

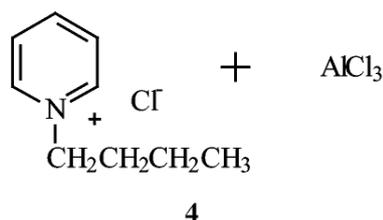


Figura 2 – 1-cloro-butilpiridínio e cloreto de alumínio.

Na mesma época surgiu um *software* para simulações moleculares semi-empíricas, que se utilizava do método MNDO (MNDO: *Modified Neglect of Differential Overlap*). Este método permitiu simulações rápidas pois permitia parametrizar os elétrons das camadas internas com dados termodinâmicos, evitando sua simulação.

Em 1979 iniciou-se uma busca para encontrar um sal clorado que servisse para fazer um líquido iônico de cloroaluminato a baixa temperatura, mas que fosse mais difícil de sofrer reação de redução. Dentre os vários cátions estudados, o dialquilimidazólio tinha um potencial de redução 0,9 V mais negativo que os cátions de alquilpiridina.

Os LI de cloroaluminato encontrados tinham uma alta reatividade com a água, sendo manipulados em atmosferas inertes e secas. Até então eram utilizados em baterias térmicas seladas, logo isto não era um problema. No início dos anos 90, houve uma busca por LI formado de cátions de dialquilimidazólio, mas com ânions solúveis em água. As reações eram preparadas pela metástase de um haleto de dialquilimidazólio com um sal de prata apropriado. Os sais encontrados eram estáveis em água na temperatura ambiente. A

partir destas descobertas um grande número de líquidos iônicos passaram a ser sintetizados e pesquisados, combinando os diferentes cátions e ânions derivados do imidazol.

1.2 Usos

O início da pesquisa em LI visava sua utilização em baterias térmicas para uso militar, pela força aérea americana. Com a descoberta das suas propriedades, a pesquisa se intensificou e existem várias linhas de pesquisa para aplicação.

Uso comercial

Em síntese, A BASF utiliza o processo BASIL (*biphasic acid-scavenging*) para produção de alquilfenilfosfinas. Outra empresa, Evonik, utiliza um novo processo para hidroformilação de olefinas que tem CO_2 no lugar de CO como gás de síntese. Outras patentes incluem tratamento de celulose, separação de resíduos nucleares e deposição elétrica de alumínio (GUTOWSKI, 2018).

Aplicações potenciais

LI e aminas são pesquisados para captura de CO_2 e purificação de gás natural (BARGHI; ADIBI; RASHTCHIAN, 2010). Devido à uma grande janela eletroquímica, líquidos iônicos podem ser usados para substituir eletrólitos aquosos em baterias do tipo metal-ar. A sua baixa pressão de vapor evita o ressecamento, aumentando a vida útil da bateria, além de ter uma janela eletroquímica maior que a da água (6,0 V contra 1,23 V), permitindo metais eletricamente mais densos (MIT, 2009).

Alguns líquidos iônicos demonstram reduzir o atrito e desgaste em testes tribológicos¹ (BERMÚDEZ et al., 2009; MINAMI, 2009; ZHOU; LIANG; LIU, 2009; SOMERS et al., 2013), e sua natureza polar os tornam bons candidatos para estas aplicações. Apesar de o alto custo proibir o uso de líquidos iônicos como lubrificantes puros, mesmo adições a baixas concentrações levam a uma melhora nas propriedades dos lubrificantes a base de óleo.

Também podem ser funcionalizados para agirem como ácidos ou bases (MORAIS et al., 2018). Devido a facilidade de mudar suas propriedades alterando seus ligantes os LI têm encontrado grande crescimento em vários campos de pesquisas. Há uma busca por novos líquidos iônicos com aplicações específicas, como substituir solventes orgânicos em reações, tanto para melhorar o rendimento, como para conseguir uma química mais limpa (PETKOVIC et al., 2011).

¹ Tribologia é a ciência e engenharia de superfícies que interagem em movimento relativo. Inclui o estudo e aplicação dos princípios de atrito, lubrificação e desgaste.

1.3 Características

Líquidos iônicos são moderados a fracos condutores elétricos, têm alta viscosidade e exibem baixa pressão de vapor. Outras propriedades variam bastante, alguns são inflamáveis, outros estáveis em amplas faixas térmicas. Eles podem substituir solventes orgânicos em algumas reações químicas, e existem estudos para produzir LI específicos para servir como solvente em uma determinada reação. LI podem ser úteis como biocatalisadores (WALKER; BRUCE, 2004). A miscibilidade dos LI com água ou solventes depende do tamanho das cadeias laterais do cátion e da escolha do ânion.

Apesar da baixa pressão de vapor, alguns LI podem ser destilados a vácuo por volta dos 300 °C, e os vapores ainda se mantêm como pares iônicos (ARMSTRONG et al., 2007). A solubilidade dos compostos depende da polaridade e das cadeias de carbono ligadas aos nitrogênios, que influenciam a capacidade da molécula de fazer ligações de hidrogênio. Os LI derivados do imidazol, Figura 3, são os mais estudados na época em que escrevo o trabalho (2018). As cadeias ligadas aos nitrogênios determinam a polaridade, e a ligação de hidrogênio pode ser formada tanto pelo H do carbono 2 (mais polar), como pelo 4 ou 5.

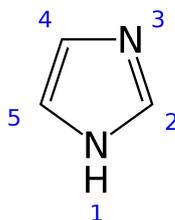


Figura 3 – Imidazol.

2 Revisão bibliográfica

A simulação de líquidos iônicos começou no final dos anos 70, nos laboratórios da força aérea americana. Na época, foi possível simular em menos de 2 semanas (WILKES, 2002) uma molécula de líquido iônico por cálculos semi-empíricos, sem precisar se utilizar de cálculo *ab-initio* para as camadas internas dos átomos. As simulações foram confirmadas com a síntese e caracterização dos líquidos simulados.

2.1 Inclusão da polarizabilidade

Os problemas que surgem ao simular um líquido iônico vêm das fortes interações eletrostáticas, que levam a um ordenamento das cargas e diminuição do comportamento rotacional e translacional. Isso é superestimado ao se utilizar dinâmica molecular. Uma das formas de se reduzir esse efeito é reduzir as cargas parciais das moléculas para valores menores que 1 (SCHRÖDER, 2012).

A maneira mais simples de reduzir as forças eletrostáticas em uma dinâmica que não leva em conta a polarização é reduzir as cargas parciais (SCHRÖDER, 2012, p. 3). Neste modelo, a polarizabilidade é interpretada como um lubrificante, simplificando o conjunto de dipolos induzidos a um meio dielétrico contínuo. Assim, as cargas atômicas são mantidas em cavidades esféricas de raio a em um meio homogêneo contínuo. Essa alteração gera uma alteração na equação coulombiana que descreve o modelo:

$$U^{Coul} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\sum_{i\beta} \sum_{j\gamma > i\beta} \frac{q_{i\beta}^{perm} q_{j\gamma}^{perm}}{\epsilon_\infty R} - \sum_{i\beta} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_\infty}\right) \frac{(q_{i\beta}^{perm})^2}{a} \right) \quad (2.1)$$

O Segundo termo da equação representa a energia de solvatação das cargas permanentes do solvente. Como ela é independente das coordenadas atômicas, não influencia a estrutura nem a dinâmica da simulação. A redução das cargas no modelo apenas afetam as interações eletrostáticas, mas as cargas líquidas dos cátions e ânions ainda serão ± 1 (SCHRÖDER, 2012, p. 4).

Os potenciais coulombianos são escalonados a partir da Equação 2.2, que gera um resultado de interações levemente menor que os obtidos normalmente. Isso era esperado pela aproximação feita para um meio dielétrico contínuo. Ao se tratar o meio como sendo dielétrico contínuo, assume-se que os raios das cargas a são muito menores de que o raio da distância r entre elas. Os detalhes das equações são tratados em (SCHRÖDER, 2012).

$$S^{\epsilon_\infty} = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_\infty}} \quad (2.2)$$

3 Objetivos

Procurou-se desenvolver neste trabalho uma metodologia de dinâmica molecular para investigar o empilhamento π em moléculas derivadas do imidazol. O ânion será o imidazol com carga negativa, imidazolato, Figura 6 obtido a partir da retirada de um hidrogênio do N1. Os cátions serão o 1,3-dimetilimidazólio, Figura 4 e 1,2,3-trimetilimidazólio, Figura 5.

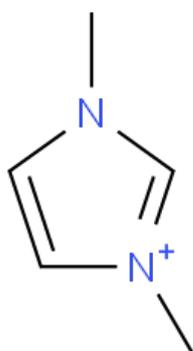


Figura 4 – 1,3-dimetilimidazólio

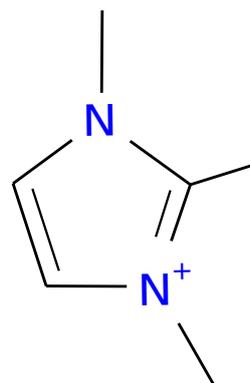


Figura 5 – 1,2,3-trimetilimidazólio

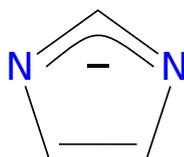


Figura 6 – imidazolato

3.1 Metila no Carbono 2

A existência de uma metila no carbono C2 (no 1,2,3-trimetilimidazólio) pode interferir no empilhamento, devido ao aumento de volume, que impedia a aproximação necessária para o acoplamento dos anéis, ou bloqueando a ligação de hidrogênio formada por esse átomo. Para investigar isto, foram feitas simulações em que o H do C2 foi substituído por uma metila.

3.2 Polarização

A polarização do imidazol ocorre pela existência dos heteroátomos de nitrogênio intercalados com um carbono (carbono C2). Este carbono é um doador de próton, pois os efeitos indutivos dos nitrogênios, que retiram elétrons, tornam a liberação do H ligado ao mesmo mais fácil.

Para formar um líquido iônico é necessário haver uma ionização do imidazol, formando um cátion imidazólico. O ânion é feito removendo-se um H ligado ao N, e os orbitais π do nitrogênio funcionam como doadores de elétrons. A complexação cátion-ânion acaba formando o par ácido-base que cria o líquido iônico.

3.3 Empilhamento π

O fenômeno de empilhamento π (π *stacking*) é um tipo de estruturação supramolecular causada pelo alinhamento dos orbitais $\pi^+\pi^-$ em moléculas planas e aromáticas. Como as moléculas de imidazol são planares e aromáticas, elas são boas candidatas a se regularizarem formando uma estrutura periódica, semelhante a um empilhamento π .

4 Metodologia

A dinâmica molecular se utiliza da aproximação dos átomos por esferas com campos de força (clássicos), pois a utilização de soluções para a equação de onda tornaria a simulação impossível de ser feita com os computadores atuais. Para compensar os erros introduzidos pela simplificação dos modelos matemáticos, foi utilizado um campo de força específico para estas moléculas.

4.1 Campo de força

Inicialmente, foram obtidos do grupo de química teórica da ufrgs arquivos que descrevem os campos de força das moléculas estudadas, parâmetros foram obtidos de outro trabalho (De Andrade; BÖES; STASSEN, 2002) a partir do cálculo *ab-initio*. Estes foram utilizados como base para as simulações de dinâmica molecular utilizando o *software* Gromacs 4.5 (BERENDSEN; SPOEL; DRUNEN, 1995).

4.2 Dinâmica molecular

Para comparar os efeitos da polarizabilidade, foram feitas simulações com os valores da permissividade elétrica do meio no valor padrão, 1, e outras com o valor alterado para 1,5625², de forma a representar a capacidade das moléculas fazerem ligações de hidrogênio. Os métodos e parâmetros utilizados foram obtidos a partir de um trabalho anterior (SCHRÖDER, 2012).

4.3 Detalhes da simulação

4.3.1 Parametros gerais

Os parâmetros gerais para a simulação da mecânica molecular foram alterados para os valores escolhidos. A temperatura de simulação foi mantida a 330K, 33K acima da temperatura ambiente (297K), para garantir o LI estivesse no estado líquido durante toda a simulação. A pressão foi mantida em 1 bar com o barostato do tipo Parrinello-Rahman. O *ensemble* NpT foi selecionado, pois manteve-se número de mols (N), pressão (p) e temperatura (T) estáveis. A [Tabela 1](#) contém os parâmetros que foram alterados.

² A explicação deste valor se encontra na [subseção 4.3.4](#).

Tabela 1 – Parametros alterados no arquivo md.mdp.

linha	parâmetro	valor
102	Pcoupl	= Parrinello-Rahman
107	ref-p	= 1.
113	gen-temp	= 330

Tabela 2 – Parametros de integração

linha	parâmetro	valor
16	integrator	= md
19	dt	= 0.002
20	nsteps	= 5000000

4.3.2 Criação da caixa com moléculas

A primeira etapa da simulação foi a criação no *software* GROMACS 4.5 de uma caixa de 10nm cúbicos, que foi preenchida por 600 pares de de moléculas derivadas de imidazol, ânion e cation, que estavam sendo estudadas. Para tal, utilizou-se o comando genbox.

Após a geração da caixa, que foi preenchida aleatoriamente com as moléculas de interesse, havia uma grande porção de átomos muito próximos. Devido a proximidade, geram forças imensas de repulsão, que além de irreais, não permitiriam a simulação do sistema devido a erros numéricos.

Para remover a sobreposição, foi feita inicialmente uma simulação de minimização com o método gradiente descendente, que utiliza a função gradiente para tentar achar mínimos locais, movendo-se a posição das moléculas. Isso levava à uma redução da caixa, de modo a remover os espaços entre as moléculas. Este processo foi repetido até se obter a convergência, que ocorre quando não há mais diferenças significativas de energia entre os passos.

Os arquivos de configuração gerados foram feitos para simular 10 nanossegundos em cada rodada, com intervalos de integração de 0,002 picossegundos. O valor de 10 nanossegundos vem da multiplicação entre o número de passos, *nsteps*, e a duração de cada passo, de forma a se obter 10000 picossegundos. O método de integração foi alterado de gradiente descendente para o valor padrão, md. As linhas alteradas foram:

4.3.3 Simulando sem polarização

As moléculas foram combinadas ao todo em quatro simulações de 100 ns cada: duas sem polarização, e duas com polarização. As primeiras duas simulações continham os imidazóis 1 e 2, sem polarização. Tendo cada simulação 10 ns, as mesmas foram repetidas por ao menos 10 vezes.

Tabela 3 – Parâmetros do campo de força

linha	parâmetro	valor
67	epsilon_r	=1.5625

Cada etapa da simulação demorava em torno de 4 dias para ser finalizada, gerando um total de 40 dias por líquido iônico. Para unificar os arquivos gerados utilizou-se o comando *eneconv*, que unificava em um arquivo final os dados dos arquivos parciais.

Entre cada simulação era necessário editar os arquivos de configuração pra iniciar uma nova a partir do tempo em a anterior havia terminado. Erros de digitação durante a primeira simulação levaram a uma descontinuidade no tempo. Isso gerou trabalho extra para corrigir os arquivos gerados. Para evitar outros erros, nas dinâmicas seguintes foram utilizados *scripts* que gerenciavam o controle das mesmas.

4.3.4 Simulando com polarização

A polarização significa que há uma diferença de carga significativa entre o cátion e o ânion. Para se obter a polarização, fizemos uma alteração no parâmetro *epsilon_r* na linha 67 do arquivo *md.mdp*. O ϵ representa a constante dielétrica do meio e um ϵ maior indica que as cargas podem se dispersar mais facilmente, simulando as forças de ligação de hidrogênio e transferência de carga (SCHRÖDER, 2012).

O valor utilizado vem da redução do parâmetro de 1,0 para 0,8, que elevado ao quadrado (por ser a interação entre 2 cargas), obtém-se 0,64. Fazendo-se inverso de 0,64 (pois a força é proporcional ao inverso de r^2) chega-se em 1,5625. A Tabela 3 descreve a alteração do parâmetro.

O mesmo processo iterativo de simulações de 10 nanossegundos foi utilizado, até se atingir ao menos 100 ns, seguido pela unificação dos arquivos.

4.3.5 Tratamento dos dados

Para tratar os dados brutos inicialmente utilizou-se os comandos *g_energy*, que extrai os valores das propriedades selecionadas fazendo tabelas propriedade x tempo.

Para obter a distribuição radial, foram feitos grupos contendo os átomos a serem investigados. O comando utilizado foi o *make_ndx*, e indicamos ao programa quais átomos deveriam ser agrupados.

A função dos grupos é permitir escolher quais átomos são equivalentes ao calcular a distribuição radial (do inglês, RDF³) com o programa *g_rdf*, gerando um arquivo com

³ Uma RDF (*radial distribution function*) é uma distribuição estatística da densidade de corpos em volta de um centro. O uso da RDF na análise desta simulação permite saber se existe uma maior probabilidade de encontrar uma molécula em uma região.

distribuições estatísticas dos grupos de átomos selecionados

Os arquivos gerados foram então abertos no programa *gnuplot*, selecionando-se as colunas de interesse, plotando-se os gráficos e comparando-os uns com os outros. Abaixo, a [Figura 7](#) contém uma distribuição gerada como ilustração de um gráfico de rdf e [Figura 8](#) é um exemplo de integral. Outras figuras podem ser encontradas no [Apêndice A](#), e foram utilizadas para construir as tabelas de ligação de hidrogênio, encontradas na [seção 5.3](#)

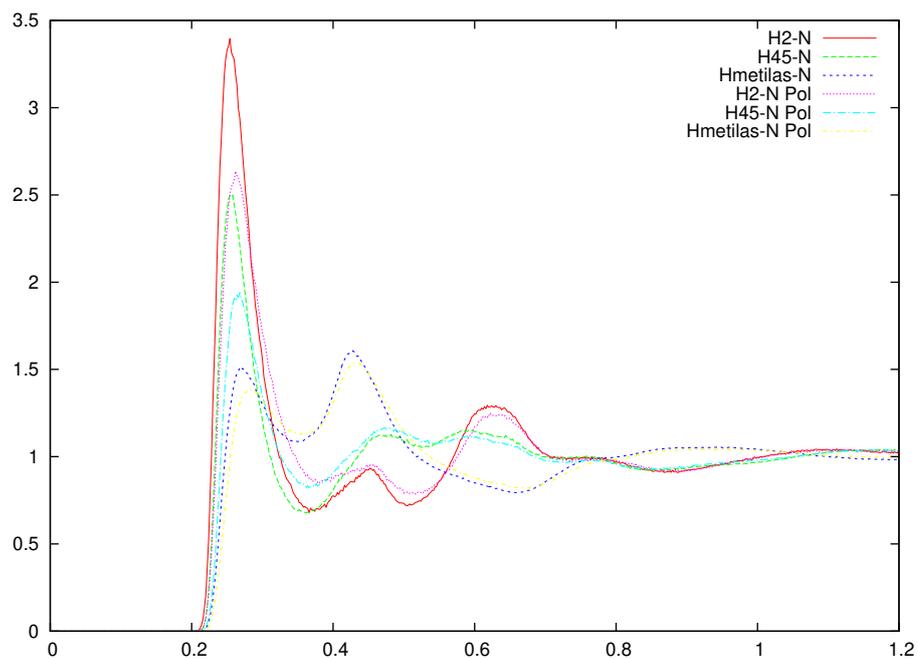


Figura 7 – Sobreposição de várias rdf's relativos aos H cátion e N do ânion

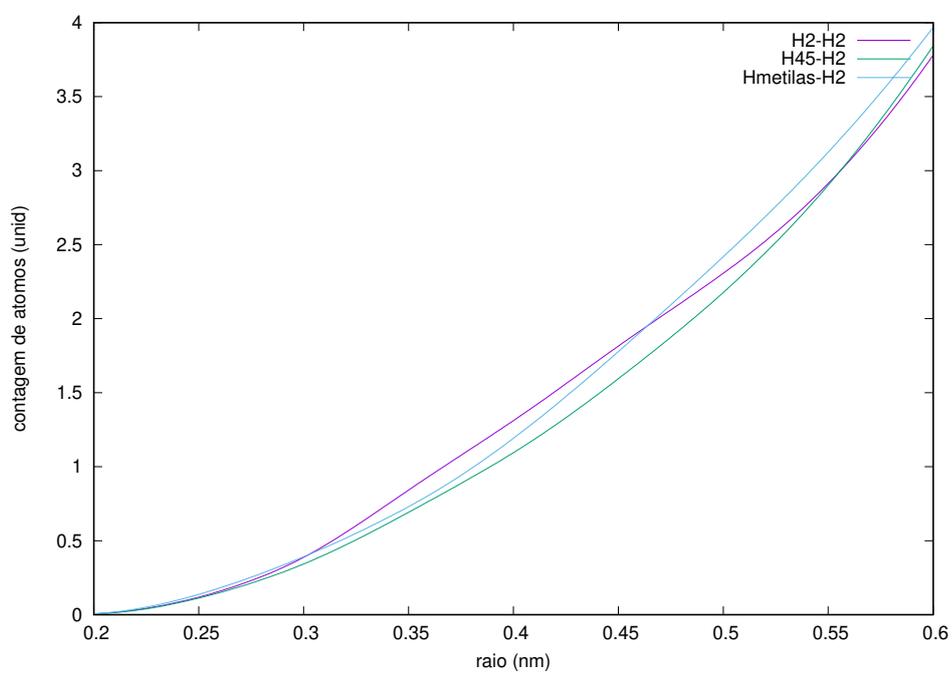


Figura 8 – Integrais de algumas distribuições

5 Resultados e discussão

5.1 Energias de interação e densidade

Os primeiros dados analisados após a simulação foram a convergência dos resultados dos sistemas. O objetivo era saber se haveria convergência (as moléculas não estavam mais se movendo rapidamente em relação umas às outras), indicada por uma baixa variação de valores das energias.

Os gráficos gerados a partir das tabelas contidas nos arquivos de saída das simulações indicam que há convergência a partir dos 100 nanossegundos. Na [Figura 9](#) pode-se observar a curva gerada pela energia total da simulação do imidazol não polarizado. A partir dos 100 ns consideramos que há a convergência, pois não há mais redução das medidas termodinâmicas diferentes, apenas flutuações.

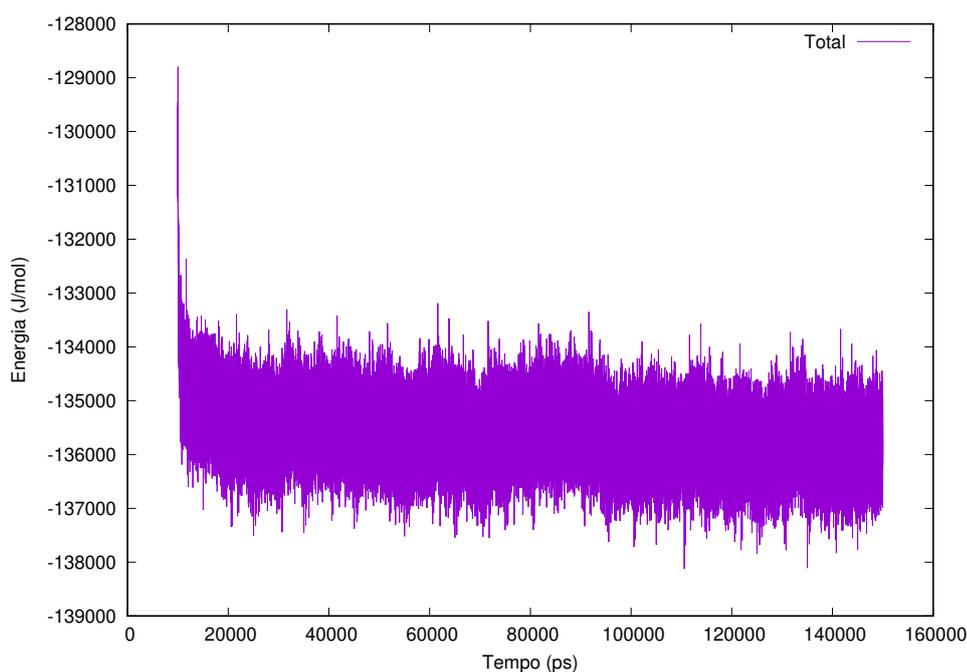


Figura 9 – Energia total do sistema em relação ao tempo. Notar estabilidade a partir dos 100 nanossegundos.

Após atingir a convergência, obtivemos as densidades e valores de energias finais a partir do último arquivo de saída gerado, que continha os 10 nanossegundos finais. Isto é, eles são a média dos últimos 10 nanossegundos da simulação. As forças de Lenard-Jones (LJ) são 3,0% maiores (em módulo) nos sistemas polarizados, e as de Coulomb 47% menores. A densidade diminuiu em 4,5% nas simulações polarizadas, pois as forças coulombianas dominam o sistema, e ao reduzi-las tem-se o afastamento das moléculas,

Tabela 4 – Densidade e Energias

	Densidade (kg/m^3)	LJ (SR) (kJ/mol)	Coulomb (kJ/mol)
mm	1153,93	-69,6395	-89,9123
mmpol	1100,73	-71,7632	-47,1766
MMM	1115,18	-74,6243	-157,248
MMMpol	1071,29	-76,4256	-91,0455

LJ (SR) são forças de Lenard-Jonnes em curta distância (Short Range).

reduzindo a densidade (Ver [Tabela 4](#)).

Como houve uma redução total das forças coulombianas, esta deve ter compensado a atração causada pelo aumento das forças de LJ, permitindo que as moléculas se afastassem, compensando o aumento de densidade que seria causado pelas força de LJ e afetando a densidade negativamente.

5.2 Análise estrutural

5.2.1 Estruturação através das RDFs entre anéis

As rdf's descrevem como se relacionam os grupos que representam os anéis das moléculas. As forças de atração entre os anéis podem levar a formação de estruturas supramoleculares no líquido. A estruturação pode ser causada por ligações de hidrogênio, forças de wan der Walls ou Coulombianas.

Considerando-se apenas a distribuição entre cátions e ânions, a [Figura 10](#) contém a distribuição radial (rdf) dos anéis da simulação do 1,3-dimetilimidazólio não polarizada. Há uma maior quantidade de ânions em volta dos cátions, como esperado, devido às forças de atração. Uma anomalia é observada: neste gráfico, há uma maior proximidade entre cátions-cátions do que entre cátions-ânions ($r = 0,35$ nm contra $r = 0,45$ nm). Os ânions têm pouca estruturação entre sí ($r > 0,6$ nm).

Essa anomalia se repete em todas as simulações, [Figura 11](#), [Figura 12](#) e [Figura 13](#) variando-se apenas a intensidade do pico relativo aos cátions. A partir disto, criamos a hipótese de que os cátions se aproximam mais por algum efeito de estabilização, que reduzam suas cargas positivas e permitindo uma maior aproximação entre sí. Isso provavelmente é causado por interações com os ânions, e será avaliada na [seção 5.3](#).

Para descobrir quantos cátions estão em volta do cátion central, se escolheu o raio em que ocorre o primeiro mínimo nos gráficos das rdf's, e checkou-se qual era o valor para esta distância nos gráficos da integral.

Por exemplo, para o 1,3-dimetilimidazólio a distribuição radial cátion-cátion tem um mínimo quando o raio é igual 0,5 nm, indicado por uma seta na [Figura 10](#), e verificando-

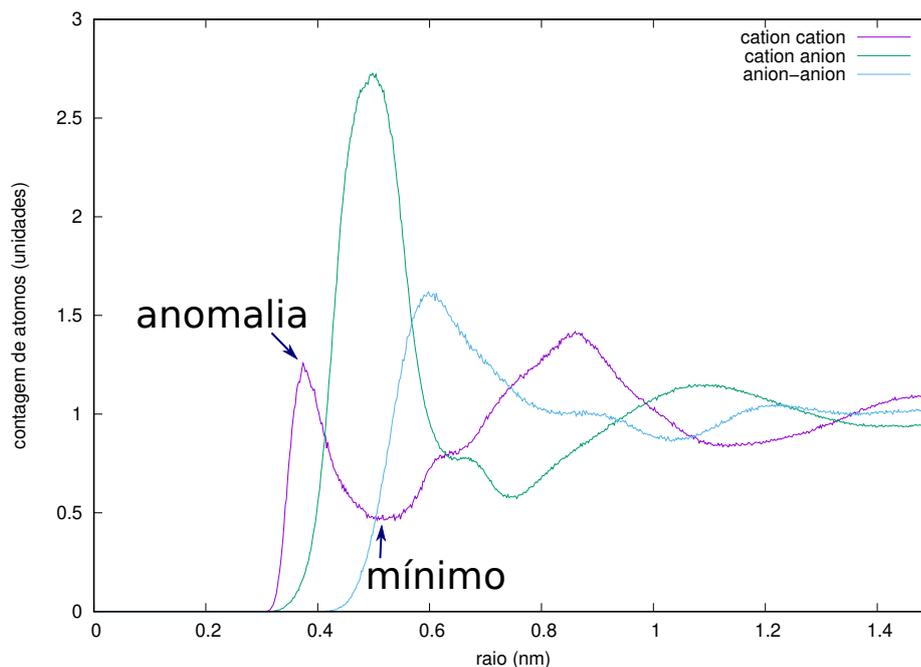


Figura 10 – rdf dos anéis do 1,3-dimetilimidazólio

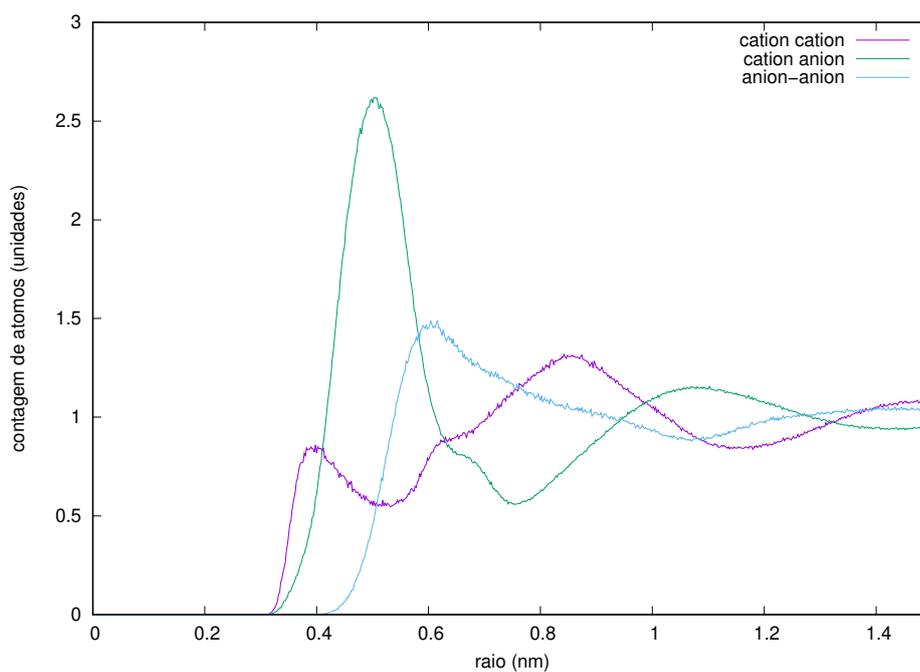


Figura 11 – rdf dos anéis do 1,3-dimetilimidazólio polarizado.

se este valor na sua integral, [Figura 14](#), obtém-se o valor de 1,1 cátions em volta. Isso significa que há estruturação em pares para este cátion (o cátion central mais algum outro ao redor).

Essa estruturação ocorre em todos os cátions estudados, pois há aproximadamente 1 cátion em volta de cada cátion estudado, como pode ser visto na [Tabela 5](#). Os valores pertencentes à tabela foram extraídas das figuras relativas aos planos dos anéis, encontradas

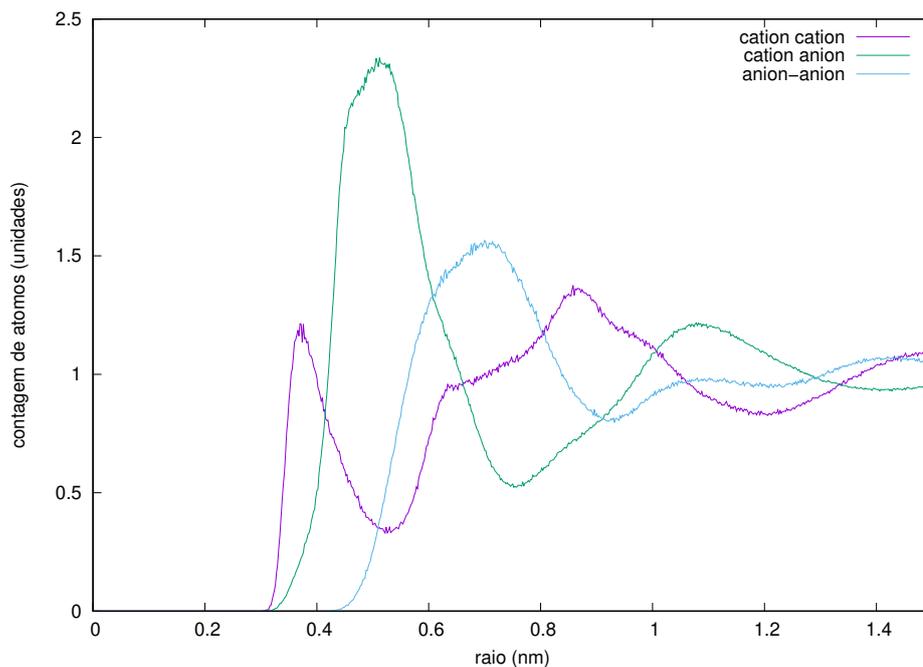


Figura 12 – rdf do 1,2,3-trimetilimidazólio.

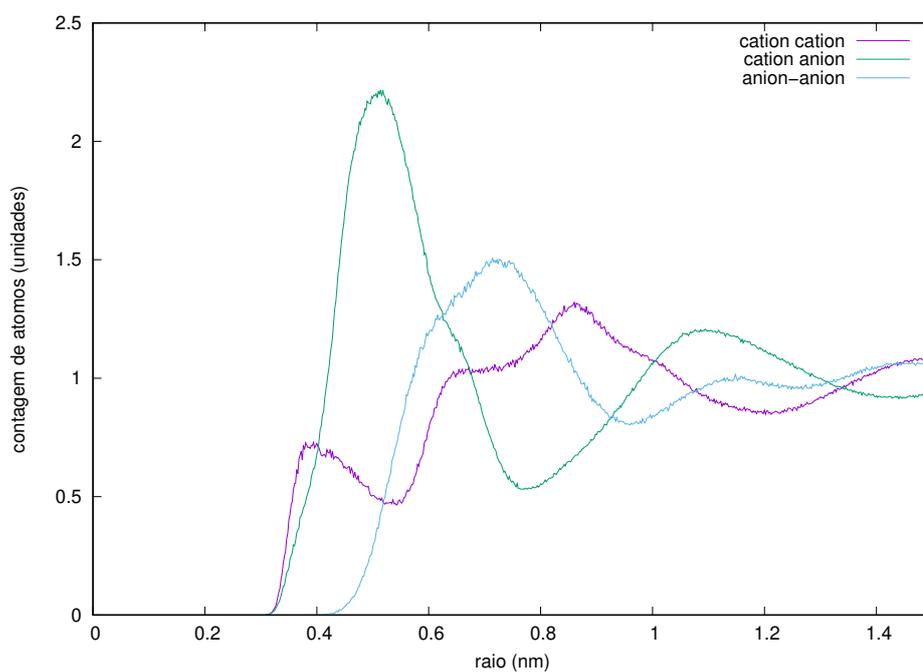


Figura 13 – rdf do 1,2,3-trimetilimidazólio polarizado.

no [Apêndice A](#).

5.2.2 Orientação dos anéis

Esta análise tem o objetivo de testar se há uma distribuição preferencial das moléculas em volta do cátion (isto é, a distribuição da translação) e se a rotação deixa os

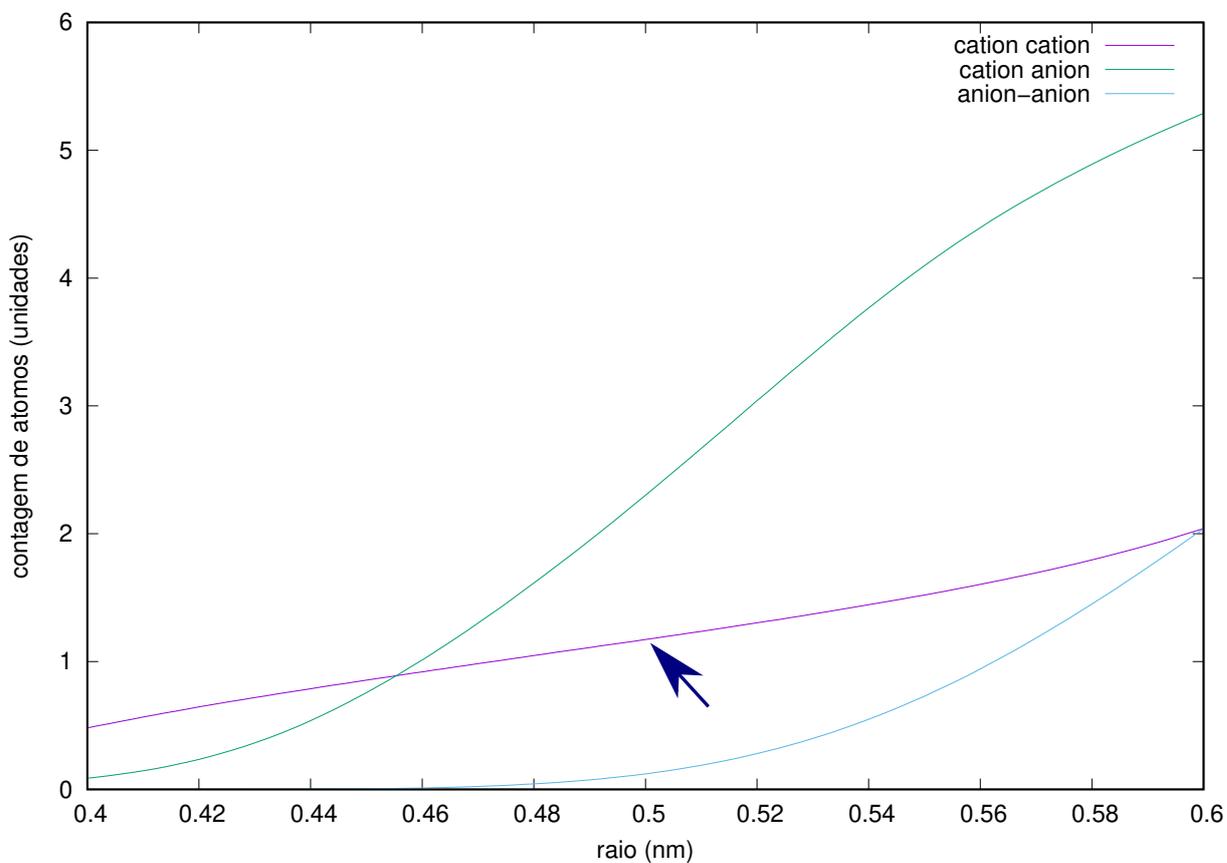


Figura 14 – integrais relativas à rdf's dos anéis do 1,3-dimetilimidazólio.

Tabela 5 – Estruturação dos cátions

	Distância (nm)	Contagem (átomos)
mm	0,50	1,1
mmpol	0,50	1,0
MMM	0,52	1,0
MMMpol	0,58	0,8

Contagem de átomos em relação ao raio. Há aproximadamente uma unidade ao redor de cada cátion analisado, implicando que eles se distribuem aos pares no líquido. Isto é uma evidência de que formam empilhamento π entre sí.

planos paralelos (próxima de 0°). Por exemplo, temos uma evidência de que há uma maior densidade de ânions em volta dos cátions, porém a distribuição espacial dessas moléculas como um todo pode variar: poderiam estar rotacionadas na mesma direção e formando planos paralelos, ou poderiam estar alinhadas no mesmo vetor do cátion, mas com rotação diferente.

Para haver empilhamento, as moléculas precisam estar com planos paralelos (rotação próxima de 0°) e alinhadas (pertencerem a um mesmo vetor normal que passa pelo centro do plano). A ausência de alguma dessas características indicaria a ausência de empilhamento π . Para testar esta hipótese também utilizamos as distribuições radiais. Tal análise foi feita agrupando-se os átomos dos carbonos 2, 4 e 5 do anel imidazólico, formando um plano, [Figura 15](#), de forma a comparar a posição da normal desses planos e se obter o alinhamento e rotação de cada molécula.

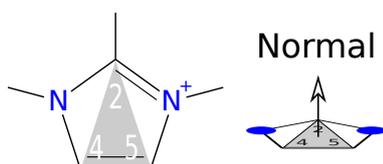


Figura 15 – Agrupamento dos carbonos 2, 4 e 5 do anel imidazólico para formar um plano.

Os dados foram tratados extraindo-se a posição das normais em relação a cada um dos planos, comparando-se cada uma à normal de cada plano, abrangendo todas as moléculas da simulação. Combinaram-se cátions com cátions, ânions com ânions e cátions com ânions. Do resultado gerou-se dois gráficos, um primeiro que relaciona a orientação relativa, a distância e a quantidade de planos, para os planos moleculares, e um segundo que relaciona posição, distância e quantidade de planos.

5.2.2.1 Interação dos planos cátion-cátion

A [Figura 16](#) indica que há uma preferência pelas moléculas se agruparem com as normais paralelas, em torno da região de 0,4 nm, com ângulo de rotação menor que 10° .

Para se investigar a posição dos cátions em volta do cátion central utilizamos a [Figura 17](#). O pico em 0,38 nm indica que há uma preferência dessas moléculas pelas posições próximas a 0° , que diminui rapidamente até os 20° . A posição do 0° é aquela em que os cátions estão posicionados de forma alinhada.

Como a rotação e a posição dos cátions está próxima de 0° , ou seja, estão com os planos paralelos e alinhadas, essas duas distribuições mostram que a posição dos cátions participam de um empilhamento π .

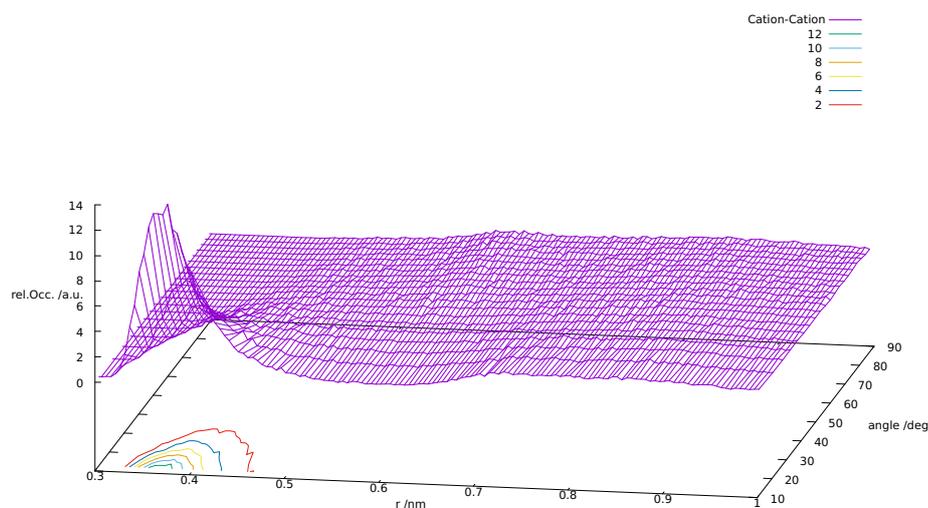


Figura 16 – Distribuição da rotação dos planos dos cátions em relação ao cátion central.

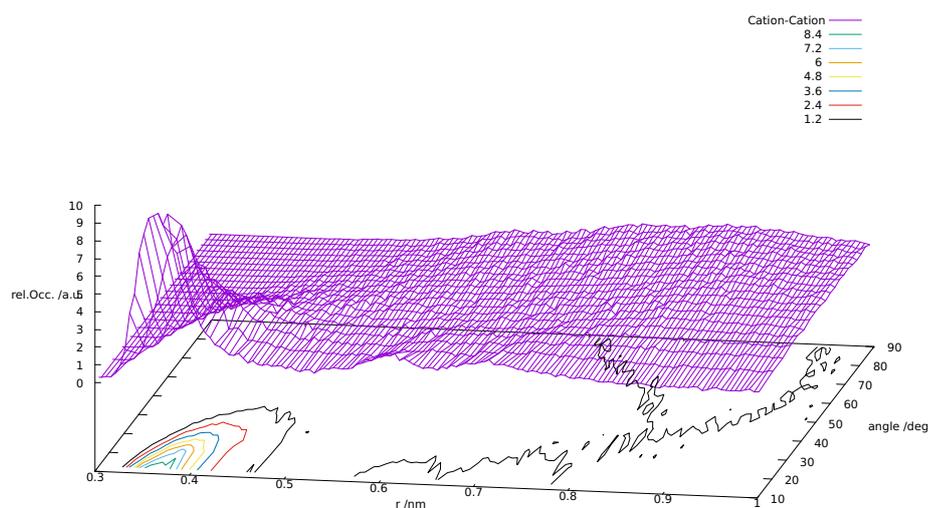


Figura 17 – Distribuição da posição dos cátions em relação ao cátion central.

5.2.2.2 Interação dos planos ânion-ânion

Ao fazer a mesma análise entre os ânions, obtém-se uma distribuição regular na região de 0,6 nm, porém sem preferência por algum ângulo, que pode ser visualizado na [Figura 18](#). Isso indica que não há um alinhamento entre os planos dos ânions entre si, logo, eles não fazem empilhamento entre si.

A [Figura 19](#) mostra que os ângulos entre os ânions tendem a ficar acima de 60°, até se tornarem perpendiculares. A distribuição pela região de 0,6 nm e a preferência por se rotacionarem indicam a existência de ligações de hidrogênio, o que será discutido mais

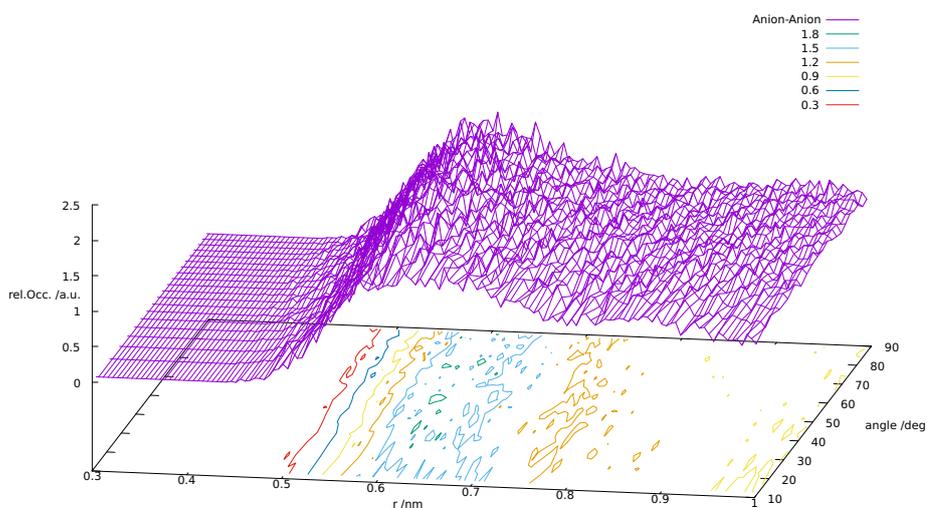


Figura 18 – Distribuição da rotação dos planos dos ânions em relação ao ânion central.

à frente.

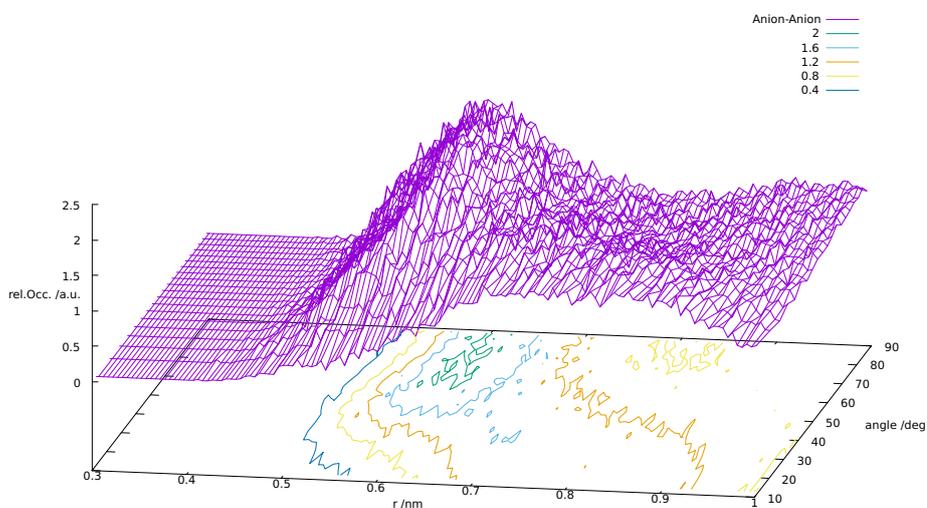


Figura 19 – Distribuição da posição dos ânions em relação ao ânion central.

5.2.2.3 Interação dos planos cátion-ânion

Nesta última análise, entre cátions e ânions, há uma preferência na região próxima à 0,5 nm, porém, observa-se um aumento gradativo do número de planos com o ângulo de rotação do ânion, partindo de dois planos à 0° e chegando 4,5 aos 90°, indicando que os ânions se acomodam em volta do cátion de forma perpendicular (Figura 20).

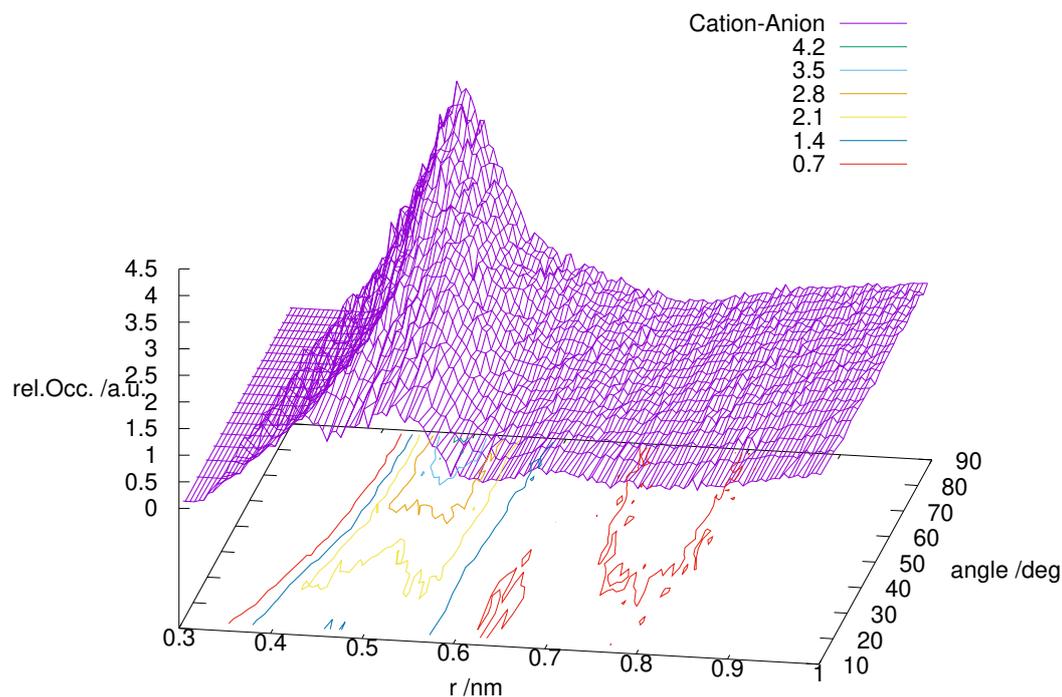


Figura 20 – Distribuição da rotação dos planos dos ânions em relação ao cátion central.

Esperava-se que o empilhamento π cátion-ânion fosse o mais evidente, devido às forças coulombianas, no entanto, a comparação com o empilhamento cátion-cátion, (Figura 16) que tem a rotação de seus planos mais próximos de 0° , evidencia que o empilhamento que ocorre entre dois cátions é mais organizado.

Isso leva à conclusão de que há uma estruturação entre cátion e ânion, mas não ocorre empilhamento π entre eles (Mais à frente trataremos das ligações de hidrogênio, utilizando-as para explicar este fenômeno).

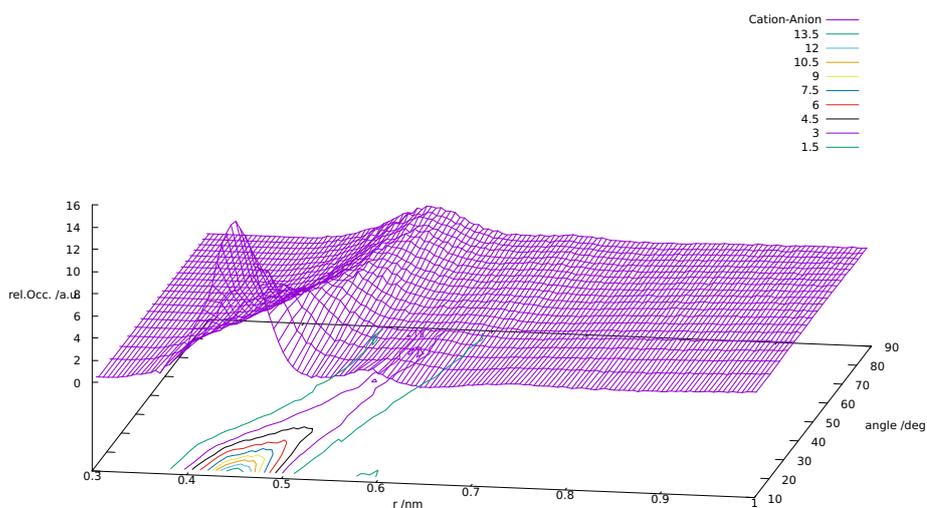


Figura 21 – Distribuição da posição dos planos dos ânions em relação ao cátion central.

5.3 Ligações de Hidrogênio

O objetivo desta análise é averiguar se existe alguma preferência na distribuição dos hidrogênios em volta dos átomos analisados, que seria uma evidência de existência ligações de hidrogênio com aquele átomo. Os dados gerados foram obtidos a partir das distâncias (raios) das interações entre os hidrogênios ligados aos carbonos 2, 4 e 5 (H2, H4 e H5) do cátion com os átomos do ânion.

Utilizaremos as Figuras 22 e 23 como ilustração do processo de obtenção dos dados. Primeiro, selecionamos no gráfico da função de distribuição radial dos átomos, Figura 22, o raio que corresponde ao vale mais próximo ao primeiro pico, em torno de 0,4 nm. Este mínimo indica o fim da primeira camada de solvatação.

Com este raio procuramos o valor de átomos no gráfico de integrais, Figura 23. Assim, obtemos o número de hidrogênios contidos na primeira camada de solvatação. Repetimos este procedimento para todas as combinações entre o ânion e cátion. As figuras estão no Apêndice A

O pico mais alto, em torno dos 0,3 nm corresponde ao H2, mais ácido. Segue-se os H4 e H5, com menor acidez, e depois os H das metilas ligadas ao nitrogênio. Os H das metilas fazem um segundo pico em torno de 0,4 nm.

A partir dos gráficos, disponíveis no Apêndice A, foram montadas as tabelas, Tabela 6 e Tabela 7, relacionando a distância entre o cátion com a quantidade total de átomos de hidrogênio.

A Figura 24 tem a numeração utilizada nos átomos dos cátions para facilitar a

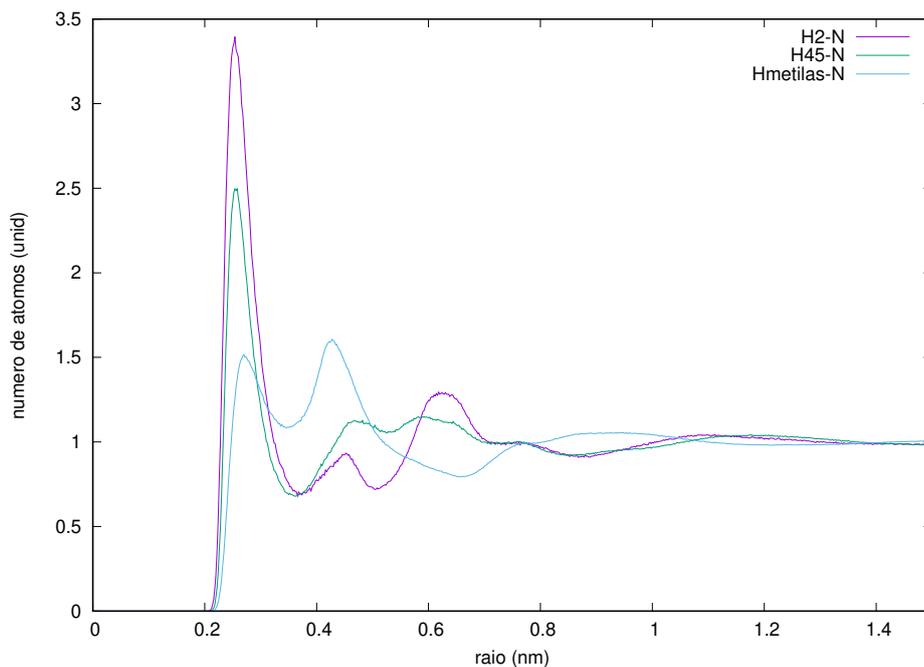


Figura 22 – Distribuição radial dos nitrogênios do ânion em torno dos hidrogênios do cátion imidazólico não polarizado.

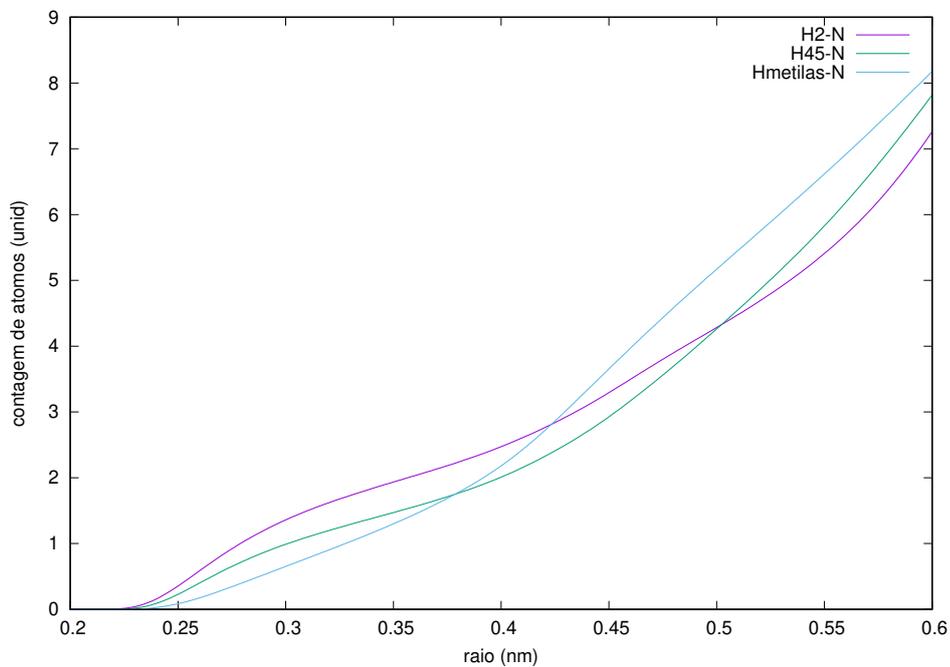


Figura 23 – Quantidade de átomos (eixo y) contidos na esfera de raio r (eixo x).

leitura das tabelas.

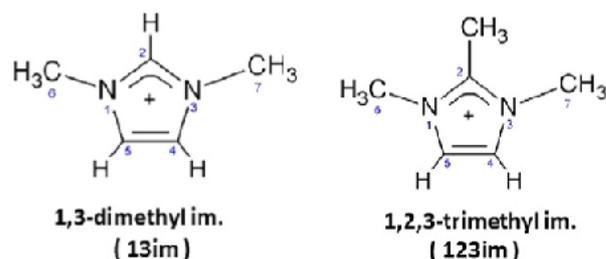


Figura 24 – Cátions e numeração utilizada nas tabelas.

Tabela 6 – distribuição radial dos átomos do ânion em torno do cátion 1,3-dimetilimidazólio

Átomos do cátion	Átomos do ânion	Sem Polarização		Polarizado	
		Raio (nm)	átomos em volta	Raio (nm)	átomos em volta
H2	H2	0,49	2,80	0,50	2,15
	H45	0,39	1,84	0,42	2,47
	N13	0,36	1,55	0,52	4,62
H4 e H5	H2	0,50	2,33	0,40	1,03
	H45	0,42	2,54	0,39	1,75
	N13	0,37	2,14	0,36	1,44
H metilas	H2	0,55	3,14	0,34	0,58
	H45	0,40	1,80	0,34	1,05
	N13	0,34	1,21	0,36	1,33

Distribuição radial dos ânions em volta do cátion 1,3-dimetilimidazólio. Na primeira coluna tem-se o hidrogênio do cátion utilizado, seguido pelos ânions. Os raios foram obtidos dos gráficos da distribuição radial, e o número de átomos dos gráficos das integrais de átomos dentro da esfera com este raio, disponíveis no [Apêndice A](#).

5.3.1 1,3-dimetilimidazólio

No 1,3-dimetilimidazólio, observa-se um aumento da concentração dos hidrogênios H2, do cátion em volta dos nitrogênios do ânion. O H2 é o hidrogênio mais ácido, e com a polarização há um aumento de 1,55 para 4,62 átomos dele em volta dos nitrogênios, indicando que existem ligações de hidrogênio formadas entre o H2 do cátion e os N13 do ânion.

A quantidade de hidrogênios H4 e H5 diminui com a polarização da simulação. O raio, em 0,37 nm, tem 2,14 e 1,44 átomos em volta. A hipótese de que isso ocorra devido à um possível alinhamento dos N13, que está diametralmente oposto à H4 e H5, obrigando-os a se afastarem.

Os hidrogênios das metilas permanecem com contagem praticamente constante, indicando não sofrerem ligações de hidrogênio ($r = 0,66$ nm com 10,2 átomos).

Tabela 7 – distribuição radial dos átomos do ânion em torno do cátion 1,2,3-trimetilimidazólio

Átomos do cátion	Átomos do ânion	Sem Polarização		Polarizado	
		Raio (nm)	átomos em volta	Raio (nm)	átomos em volta
H metila C2	H2	0,54	2,54	0,55	2,62
	H45	0,53	4,84	0,53	4,60
	N13	0,58	6,50	0,58	6,35
H4 e H5	H2	0,48	1,53	0,52	2,21
	H45	0,40	1,92	0,85	19,1
	N13	0,36	1,43	0,36	1,30
H metilas	H2	0,55	2,80	0,59	2,82
	H45	0,68	10,00	0,68	9,71
	N13	0,65	8,73	0,67	9,16

Distribuição radial dos ânions em volta do cátion 1,2,3-trimetilimidazólio.

5.3.2 1,2,3-trimetilimidazólio

No 1,2,3-trimetilimidazólio houve a substituição do H2 ácido por uma metila. Os hidrogênios da metila não sofrem influência dos nitrogênios N13 dos ânions, mesmo quando polarizados. Os valores para os mínimos e a quantidade de átomos dentro do raio de solvatação são muito próximos para todos os casos.

No caso dos H4 e H5 há uma redução do número de átomos próximos a N13, de 1,43 para 1,30, sendo o raio igual. Isto indica um enfraquecimento da ligação de hidrogênio. O aumento de H2 de 1,5 para 2,2 pode ser explicado pela rotação dos átomos. Provavelmente um dos nitrogênios se alinha e se aproxima mais fortemente e afasta o outro nitrogênio. O H2 por sua vez acaba ficando mais próximo. Isso também pode ser observado pelo aumento de moléculas com planos alinhados à 90° (ver [subseção 5.2.2.3](#))

Os H das metilas também não sofrem alteração significativa, com ou sem polarização.

5.4 Distribuições 3D

Foram feitas imagens com as distribuições em volta dos cátions. Em todas existe uma região acima e abaixo do anel imidazólico com outros cátions que formam o empilhamento π . Ao redor dos cátions existe uma densidade de cargas negativas, indicando a presença dos ânions. Junto com as ligações de hidrogênio, pode-se entender que essa estruturação ao redor estabiliza os cátions, permitindo que eles fiquem mais próximos que a distância cátion-ânion.

Também se confirma que o empilhamento π se dá aos pares. Apesar das imagens mostrarem duas regiões com cátions (uma acima e outra abaixo), a soma total deles (que foi obtida nos gráficos das rdf's e integrais dos planos) indica que há em torno de 1 cátion

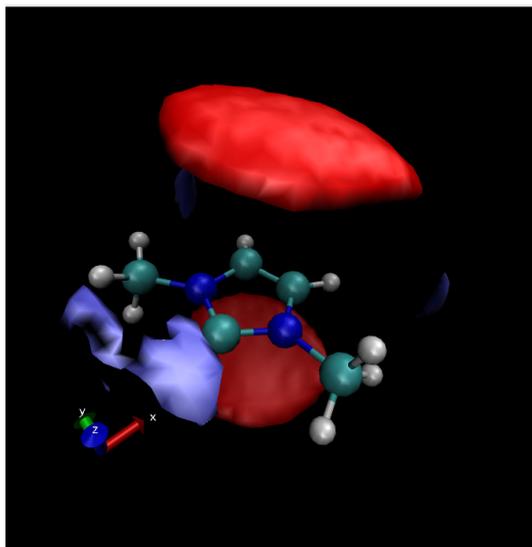


Figura 25 – 1,3-dimetilimidazólio. Regiões em vermelho acima e abaixo do anel: outros cátions. Em azul, ânions

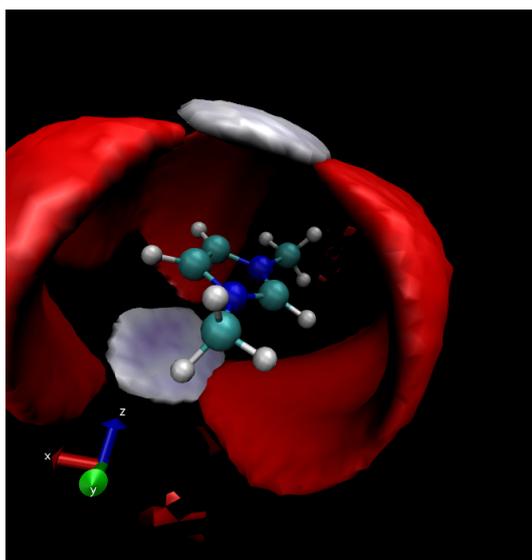


Figura 26 – 1,3-dimetilimidazólio polarizado. em vermelho, ao redor são os ânions.

ao redor. As imagens mostram uma média de onde eles se encontram.

As figuras mostram que no 1,2,3-trimetilimidazólio a substituição do H2 ácido por uma metila diminui a quantidade de ânions naquela região, que é visto nas [Figura 27](#) e [Figura 27](#) como um vazio.

Pode-se extrapolar os dados da simulação do dimetilimidazólio para o trimetilimidazólio. A distribuição espacial dos cátions é semelhante, os ânions também se estruturam em volta dos cátions e há um número de cátions similar em volta deles.

Com os dados das orientações, pode-se afirmar que em todas as simulações ocorre o empilhamento cátion-cátion, e a substituição do H2 leva à uma leve redução deste efeito.

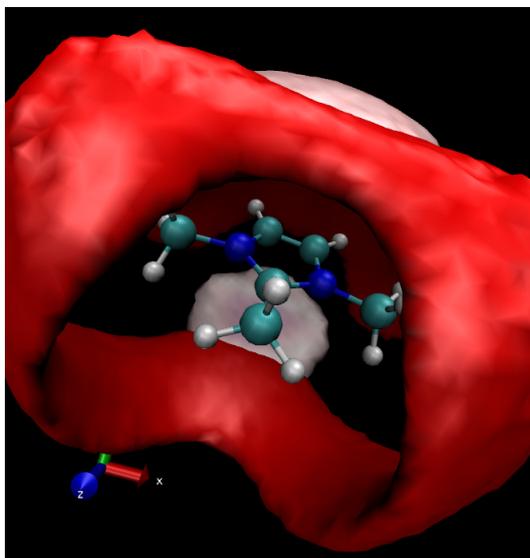


Figura 27 – 1,2,3-trimetilimidazólio. Notar a ausência de carga na metila que substitui o H2, levando à um buraco na região vermelha

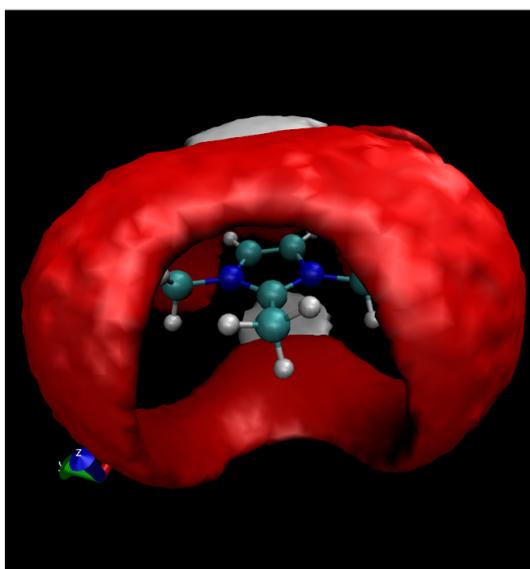


Figura 28 – 1,2,3-trimetilimidazólio polarizado. em vermelho, ao redor são os ânions.

6 Considerações finais

A busca por alternativas menos poluentes para processos industriais e por aperfeiçoamento em áreas de diferentes engenharias leva a importância das pesquisas líquidos iônicos. A possibilidade de simulações desses líquidos permite uma redução no custo de pesquisas e possibilidade de *screening* de novas moléculas para resolver problemas específicos, como a busca por novos eletrólitos para baterias.

O desenvolvimento deste estudo permitiu a análise de algumas variáveis termodinâmicas de líquidos iônicos baseados no imidazol, geradas a partir de simulações utilizando mecânica molecular com o *software* Gromacs. Também permitiu que eu aprendesse sobre métodos de simulações de líquidos, de como operar o *software* e tratar seus dados.

A simulações produzidas indicam que ocorre empilhamento π aos pares, entre os cátions, e que há uma estabilização causada pelos ânions sobre os mesmos. Essa estabilização permite que os cátions fiquem mais próximos e alinhados entre si. A substituição do H6 do cátion por uma metila não levou a alterações significativas nas distribuições radiais, mas diminuiu levemente o empilhamento π .

A ideia inicial, que seria avaliar a possibilidade de empilhamento π pelos líquidos iônicos, foi satisfeita, e tem-se um método para produzir outras simulações variando-se os ânions e cátions. Não avaliei completamente a influência da metila substituindo o H2 do cátion imidazólico. O trabalho pode ser melhorado fazendo-se essa análise, e futuros trabalhos com outras simulações substituindo os ligantes do anel imidazol podem ser pensados.

Referências

- ARMSTRONG, J. P. et al. Vapourisation of ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 9, n. 8, p. 982–990, 2007. ISSN 14639076. Citado na página 18.
- BARGHI, S. H.; ADIBI, M.; RASHTCHIAN, D. An experimental study on permeability, diffusivity, and selectivity of CO₂ and CH₄ through [bmim][PF₆] ionic liquid supported on an alumina membrane: Investigation of temperature fluctuations effects. *Journal of Membrane Science*, Elsevier B.V., v. 362, n. 1-2, p. 346–352, 2010. ISSN 03767388. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2010.06.047>>. Citado na página 17.
- BERENDSEN, H. J.; SPOEL, D. van der; DRUNEN, R. van. GROMACS: A message-passing parallel molecular dynamics implementation. *Computer Physics Communications*, v. 91, n. 1-3, p. 43–56, 1995. ISSN 00104655. Citado na página 23.
- BERMÚDEZ, M. D. et al. Ionic liquids as advanced lubricant fluids. *Molecules*, v. 14, n. 8, p. 2888–2908, 2009. ISSN 14203049. Citado na página 17.
- De Andrade, J.; BÖES, E. S.; STASSEN, H. A force field for liquid state simulations on room temperature molten salts: 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrachloroaluminate. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 106, n. 14, p. 3546–3548, 2002. ISSN 10895647. Citado na página 23.
- GUTOWSKI, K. E. Industrial uses and applications of ionic liquids. *Physical Sciences Reviews*, v. 3, n. 5, p. 1–10, 2018. ISSN 2365-6581. Disponível em: <<http://www.degruyter.com/view/j/psr.2018.3.issue-5/psr-2017-0191/psr-2017-0191.xml>>. Citado na página 17.
- MINAMI, I. Ionic liquids in tribology. *Molecules (Basel, Switzerland)*, v. 14, n. 6, p. 2286–2305, 2009. ISSN 14203049. Citado na página 17.
- MIT. *Betting on a Metal-Air Battery Breakthrough*. *Technology Review*. 2009. Disponível em: <<https://www.technologyreview.com/s/416150/betting-on-a-metal-air-battery-breakthrough/>>. Acesso em: 25 jun. 2018. Citado na página 17.
- MORAIS, E. M. et al. The effect of an electron-withdrawing group in the imidazolium cation: The case of nitro-functionalized imidazolium salts as acidic catalysts for the acetylation of glycerol. *New Journal of Chemistry*, v. 42, n. 13, p. 10774–10783, 2018. ISSN 13699261. Citado na página 17.
- PETKOVIC, M. et al. Ionic liquids: A pathway to environmental acceptability. *Chemical Society Reviews*, v. 40, n. 3, p. 1383–1403, 2011. ISSN 14604744. Citado na página 17.
- SCHRÖDER, C. Comparing reduced partial charge models with polarizable simulations of ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 14, n. 9, p. 3089–3102, 2012. ISSN 14639076. Citado 3 vezes nas páginas 19, 23 e 25.
- SOMERS, A. et al. A Review of Ionic Liquid Lubricants. *Lubricants*, v. 1, n. 1, p. 3–21, 2013. ISSN 2075-4442. Disponível em: <<http://www.mdpi.com/2075-4442/1/1/3/>>. Citado na página 17.

WALDEN, P. 1914. Citado na página 15.

WALKER, A. J.; BRUCE, N. C. Cofactor-dependent enzyme catalysis in functionalized ionic solvents. *Chemical Communications*, v. 10, n. 22, p. 2570–2571, 2004. ISSN 13597345. Citado na página 18.

WILKES, J. S. A short history of ionic liquids - From molten salts to neoteric solvents. *Green Chemistry*, v. 4, n. 2, p. 73–80, 2002. ISSN 14639262. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 19.

ZHOU, F.; LIANG, Y.; LIU, W. Ionic liquid lubricants: Designed chemistry for engineering applications. *Chemical Society Reviews*, v. 38, n. 9, p. 2590–2599, 2009. ISSN 03060012. Citado na página 17.

Apêndices

APÊNDICE A – RDF's e integrais

A.1 1,3-dimetilimidazólio

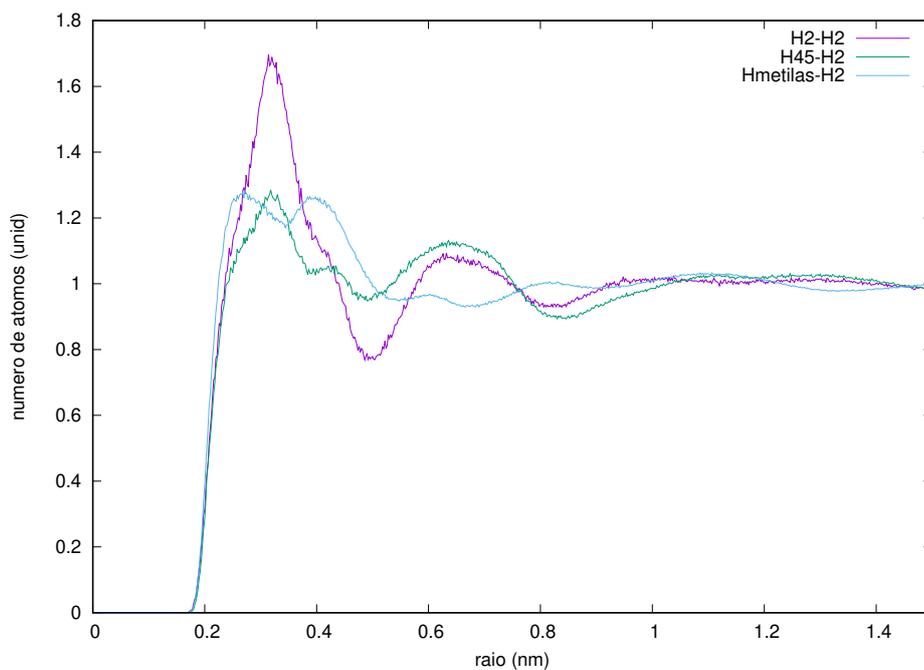


Figura 29 – rdf do 1,3-dimetil imidazólio com H2 do anion

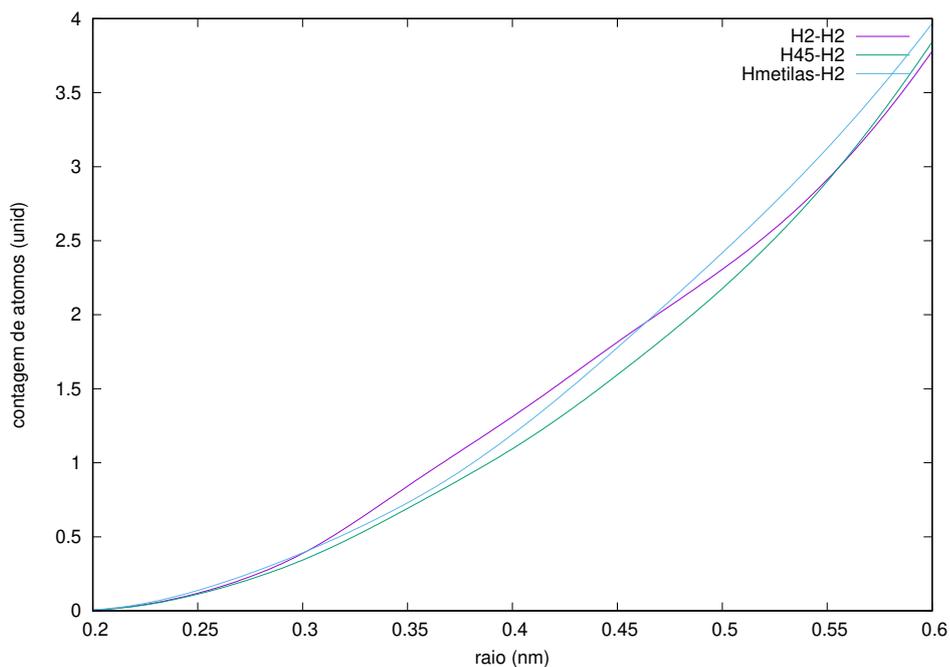


Figura 30 – integral do 1,3-dimetil imidazólio com H2 do anion

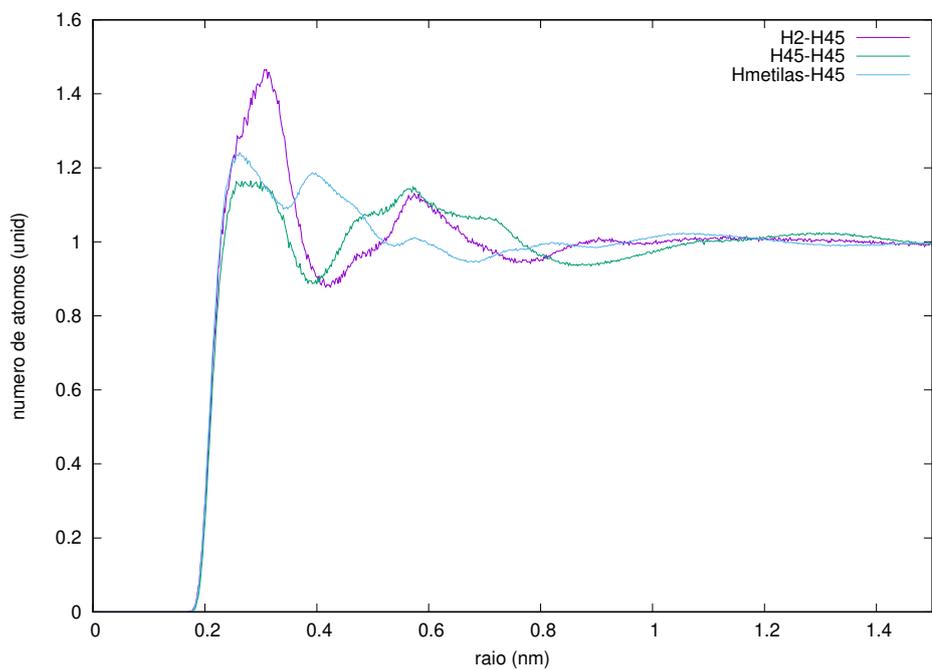


Figura 31 – rdf do 1,3-dimetil imidazólio com H45 do anion

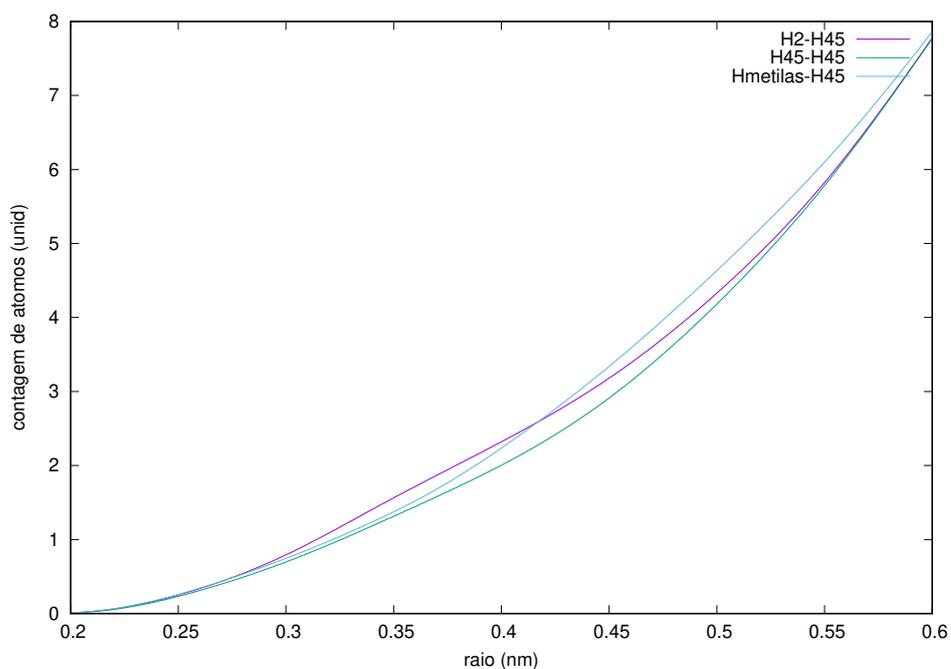


Figura 32 – integral do 1,3-dimetil imidazólio com H45 do anion

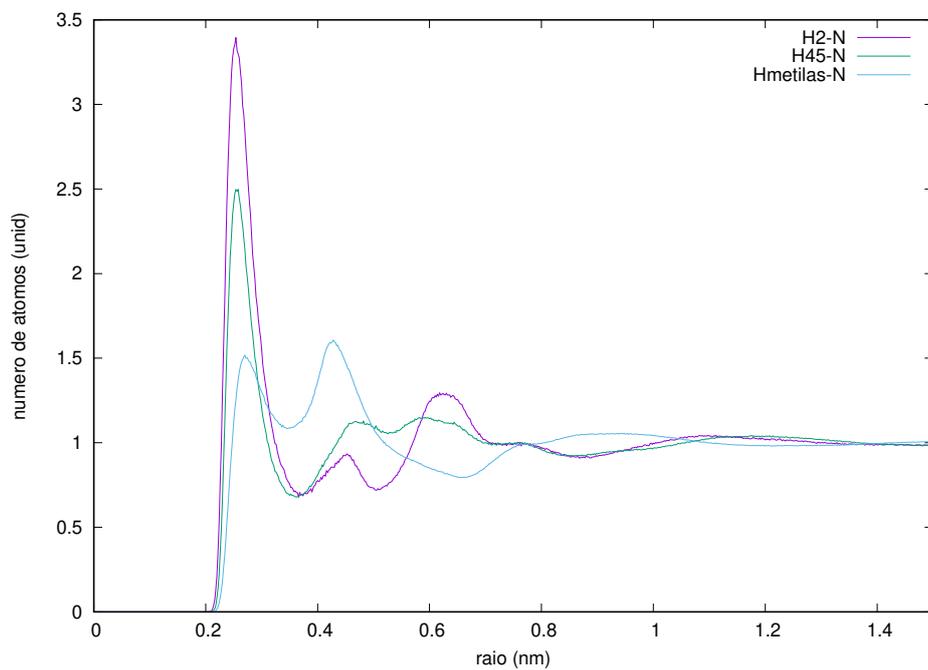


Figura 33 – rdf do 1,3-dimetil imidazólio com N13 do anion

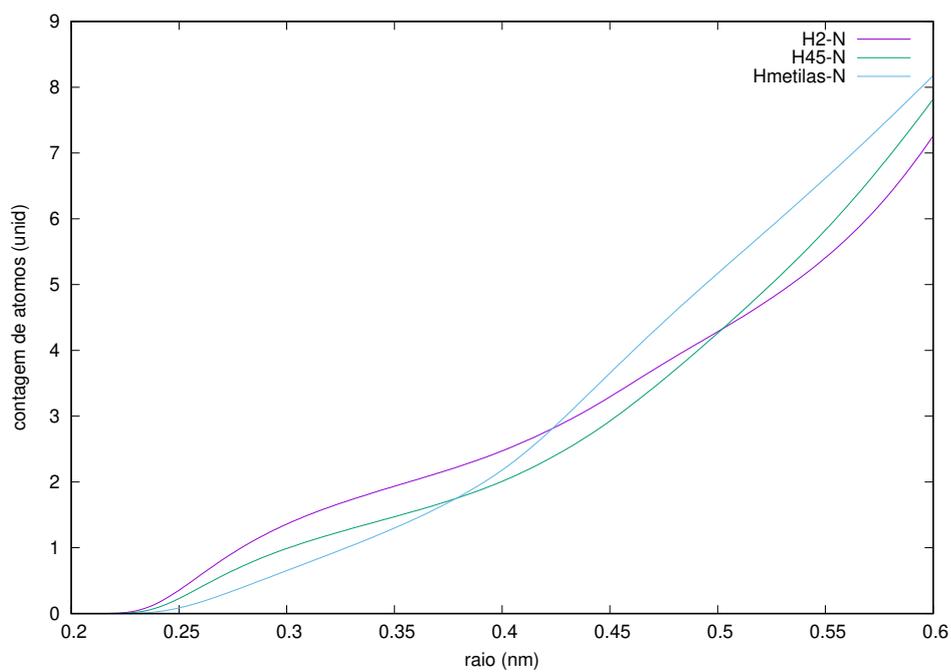


Figura 34 – integral do 1,3-dimetil imidazólio com N13 do anion

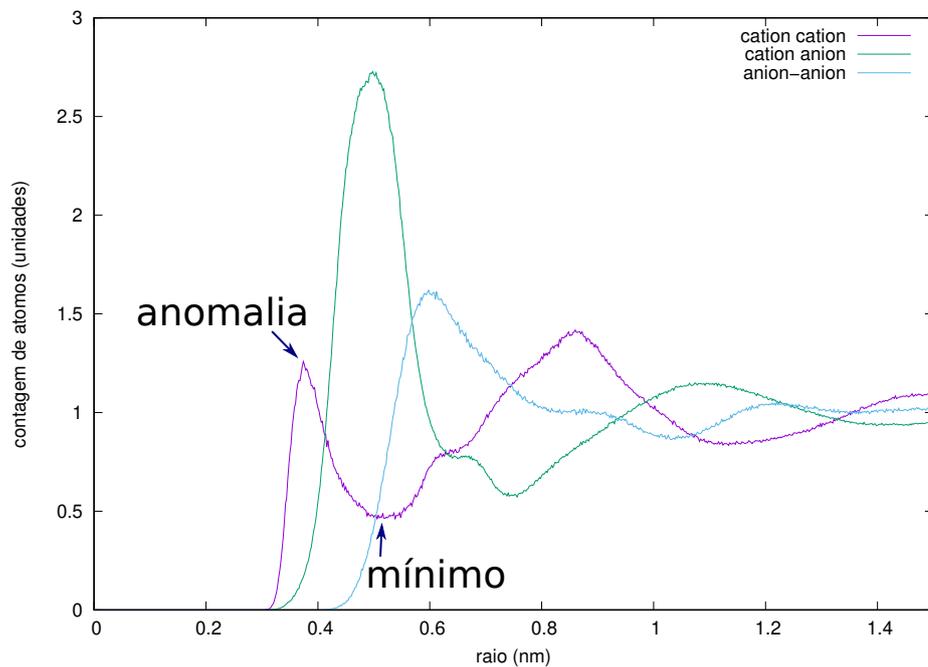


Figura 35 – rdf dos planos 1,3-dimetil imidazólio

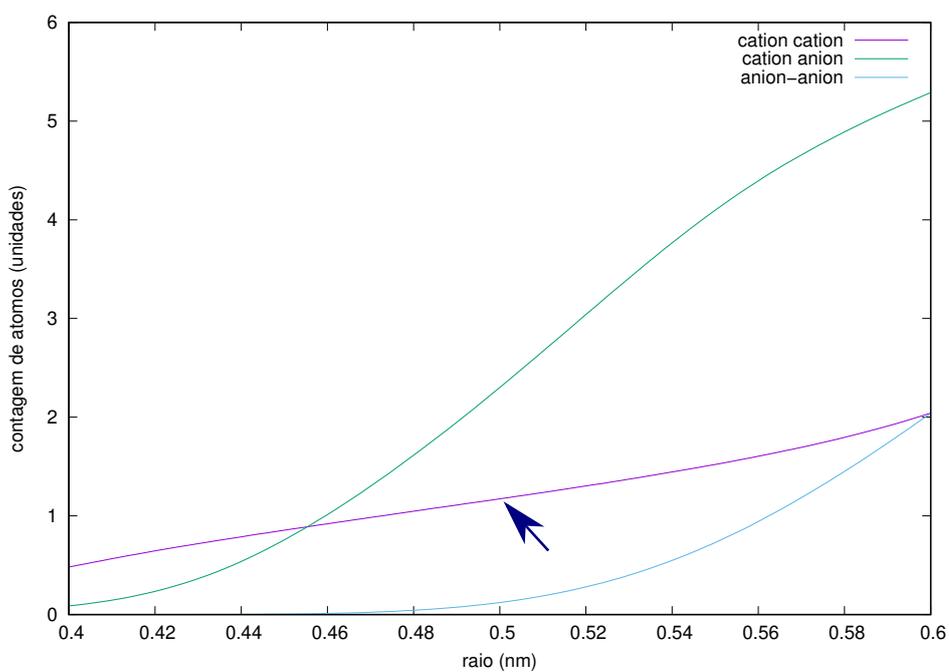


Figura 36 – integral dos planos 1,3-dimetil imidazólio

A.2 1,3-dimetilimidazólio polarizado

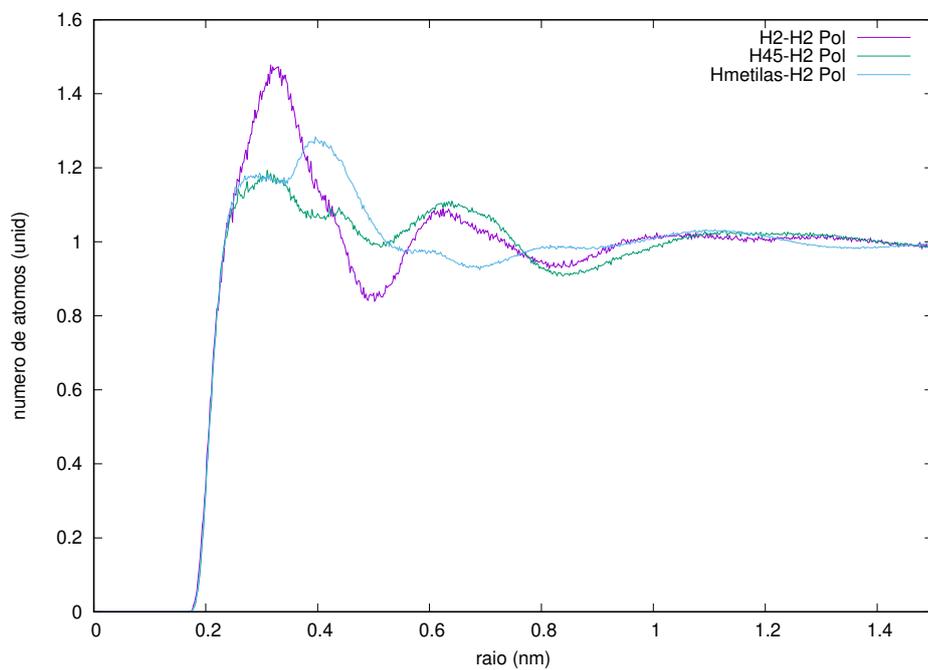


Figura 37 – rdf do 1,3-dimetil imidazólio polarizado com H2 do anion

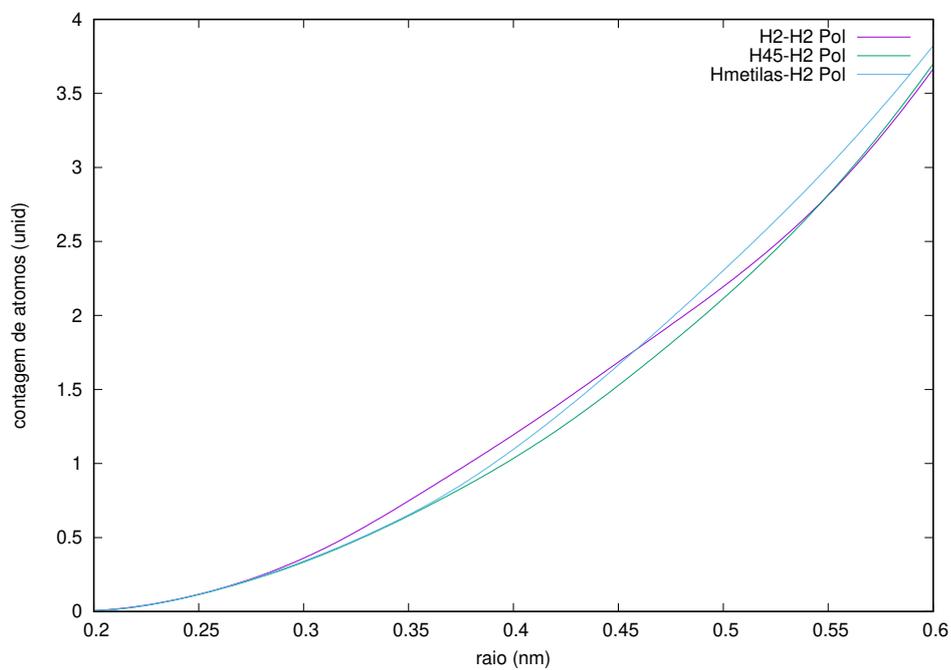


Figura 38 – integral do 1,3-dimetil imidazólio polarizado com H2 do anion

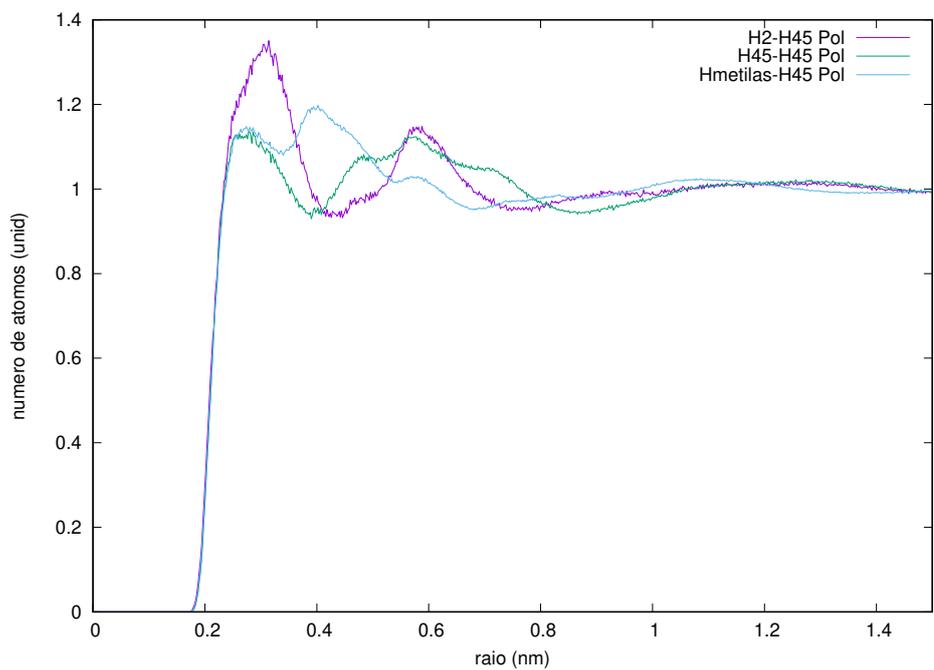


Figura 39 – rdf do 1,3-dimetil imidazólio polarizado com H45 do anion

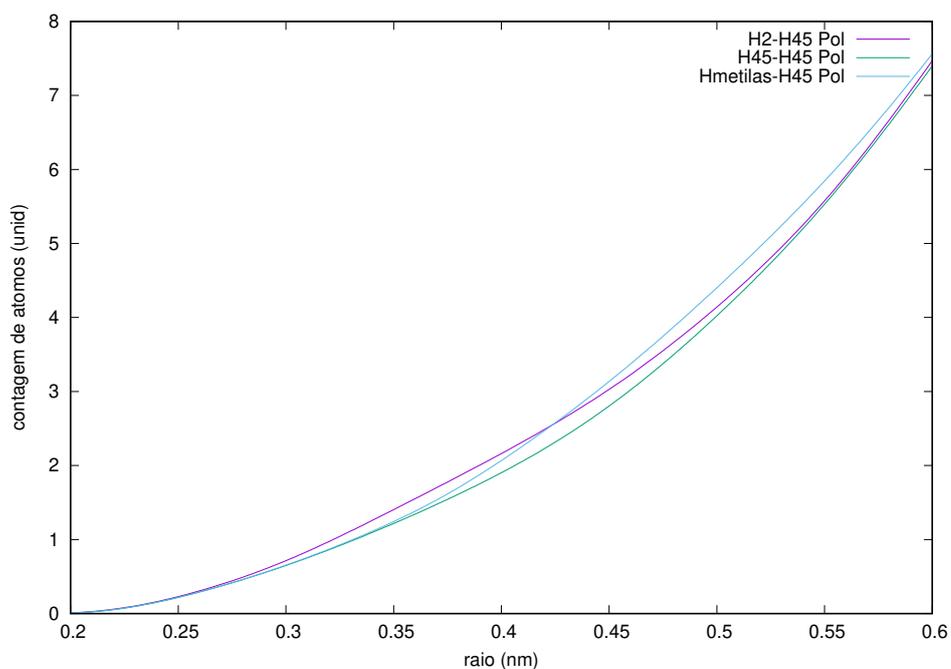


Figura 40 – integral do 1,3-dimetil imidazólio polarizado com H45 do anion

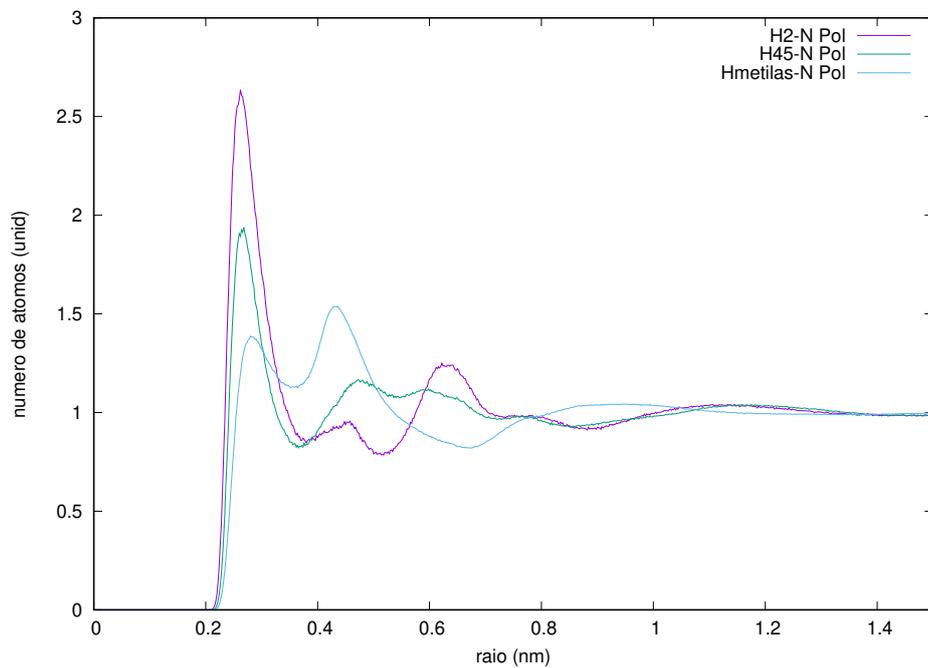


Figura 41 – rdf do 1,3-dimetil imidazólio polarizado com N13 do anion

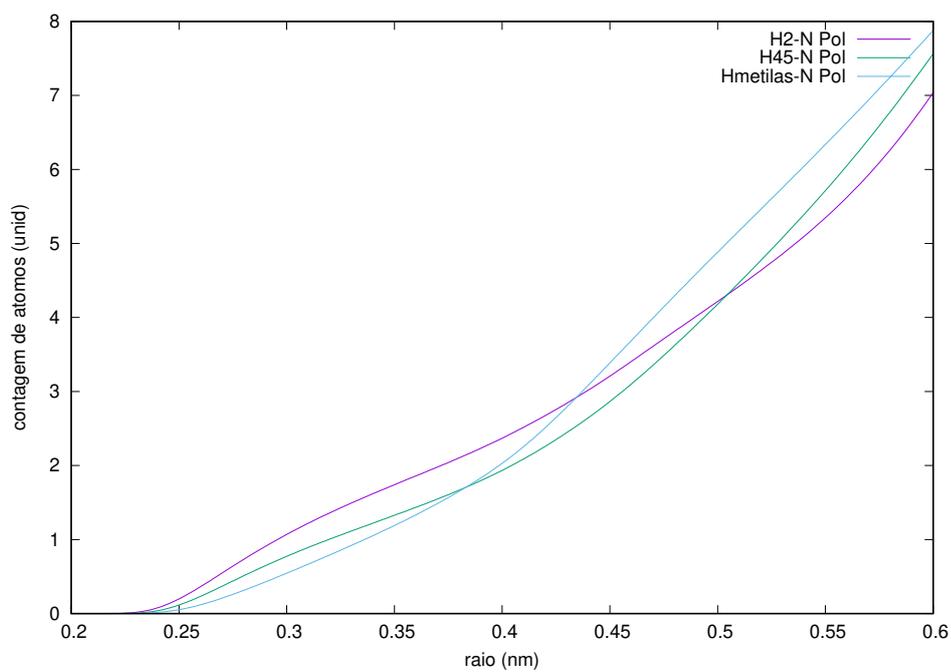


Figura 42 – integral do 1,3-dimetil imidazólio polarizado com N13 do anion

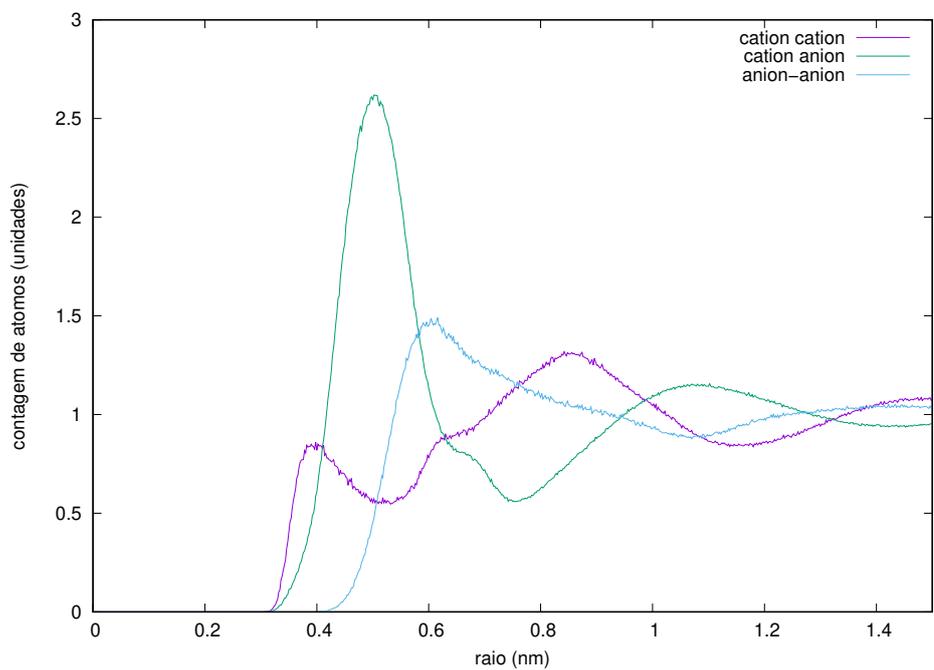


Figura 43 – rdf dos planos 1,3-dimetil imidazólio polarizado

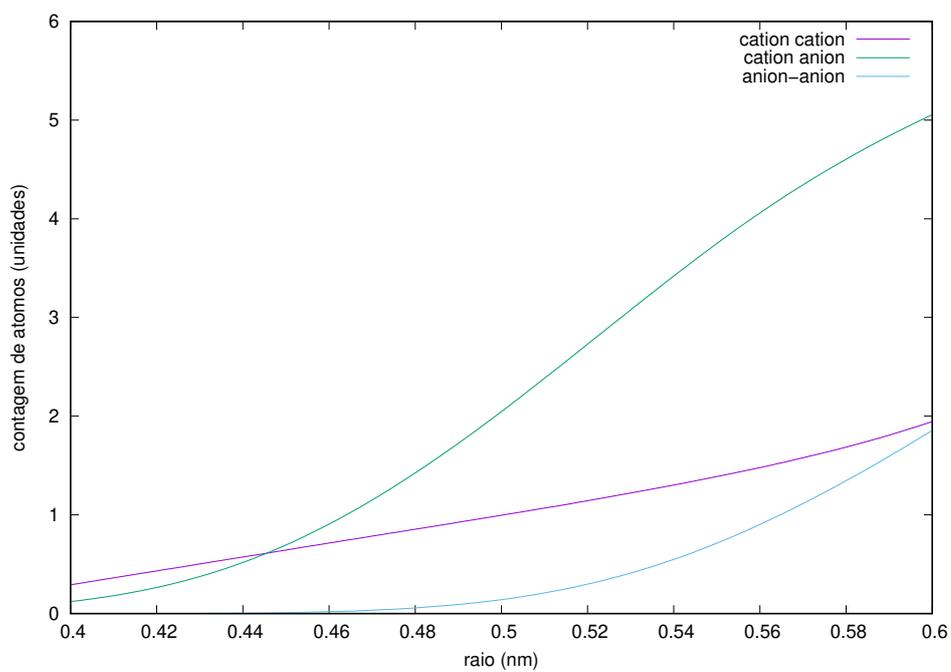


Figura 44 – integral dos planos 1,3-dimetil imidazólio polarizado

A.3 1,2,3-trimetilimidazólio

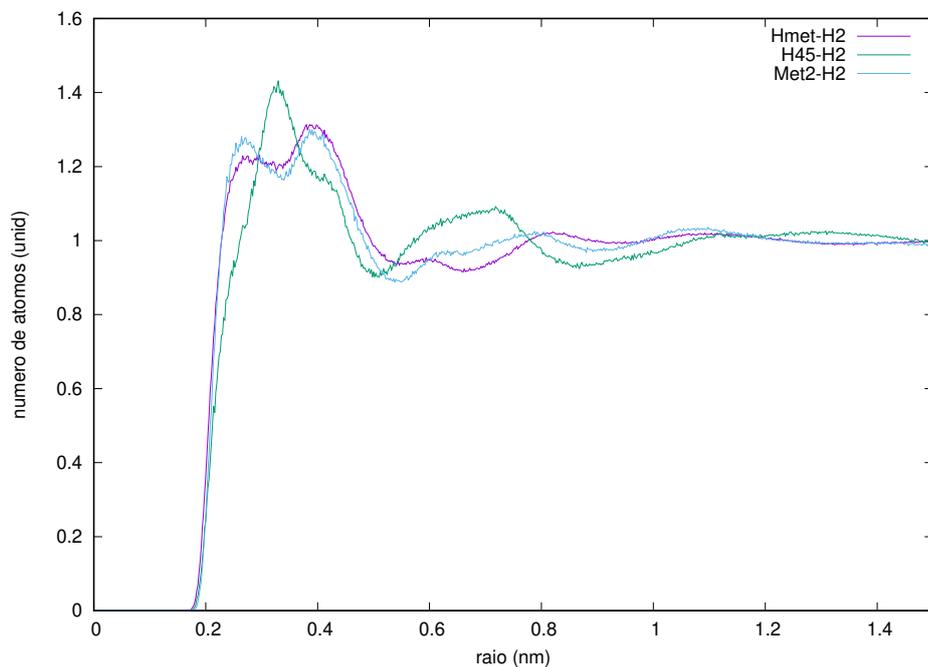


Figura 45 – rdf do 1,2,3-trimetilimidazólio com H2 do anion

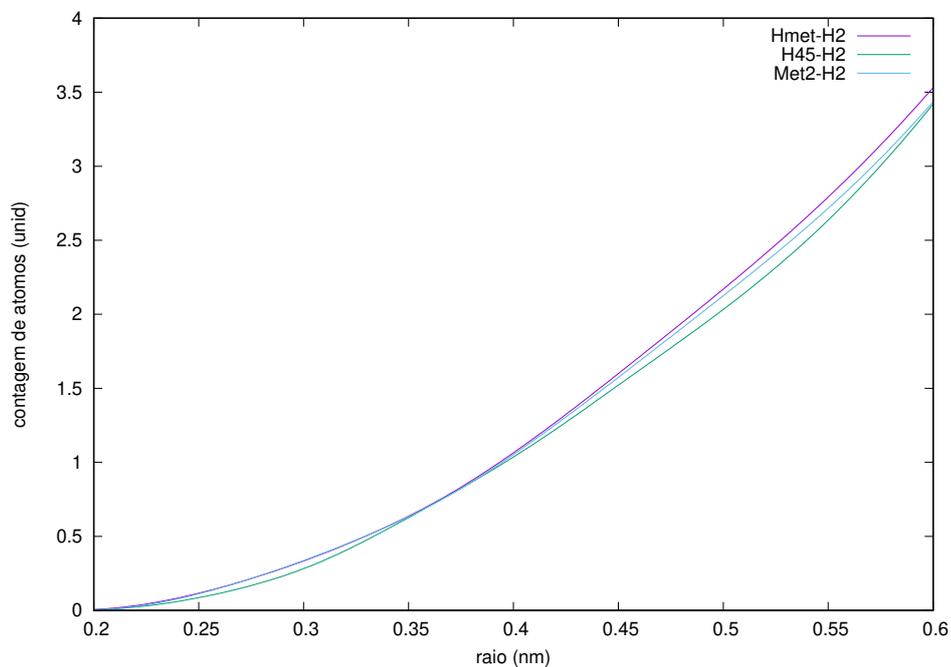


Figura 46 – integral do 1,2,3-trimetilimidazólio com H2 do anion

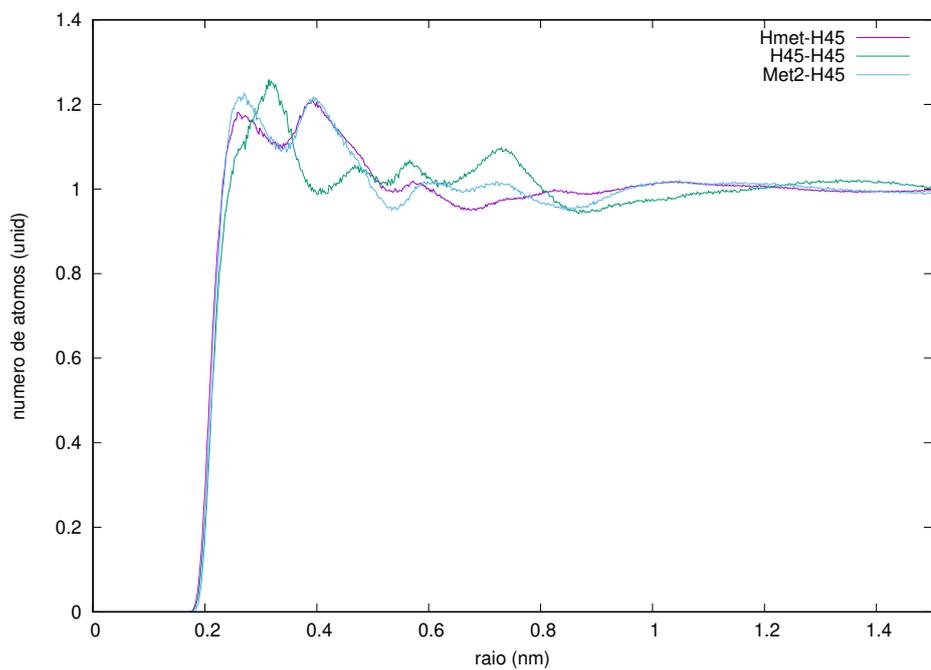


Figura 47 – rdf do 1,2,3-trimetilimidazólio com H45 do anion

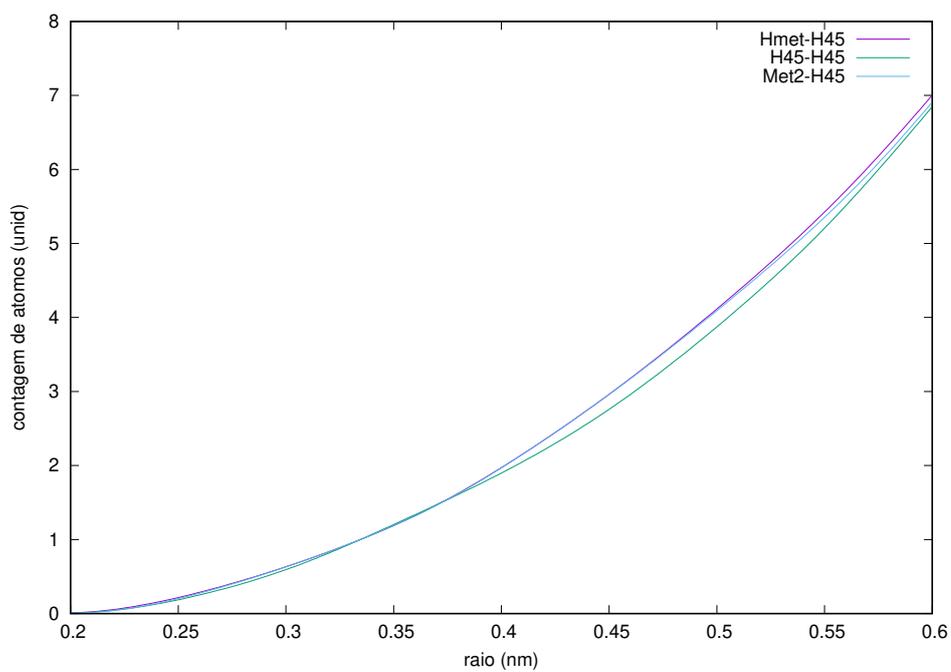


Figura 48 – integral do 1,2,3-trimetilimidazólio com H45 do anion

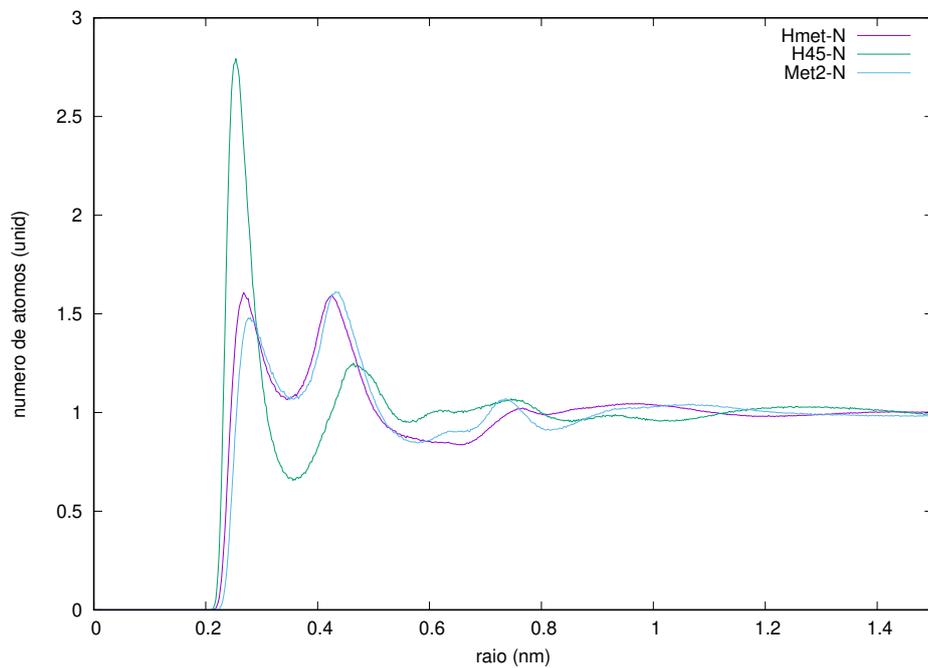


Figura 49 – rdf do 1,2,3-trimetilimidazólio com N13 do anion

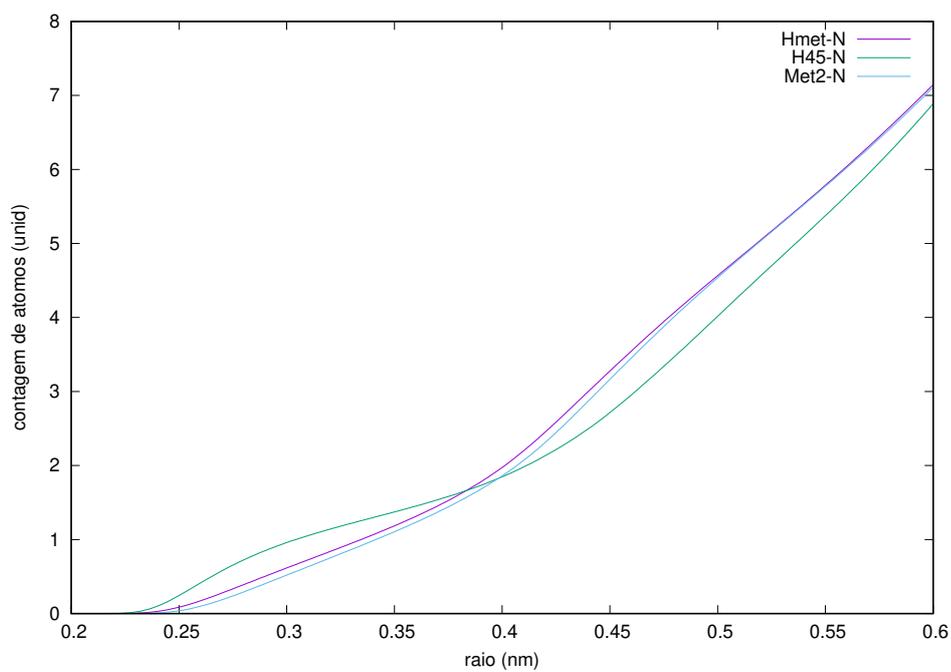


Figura 50 – integral do 1,2,3-trimetilimidazólio com N13 do anion

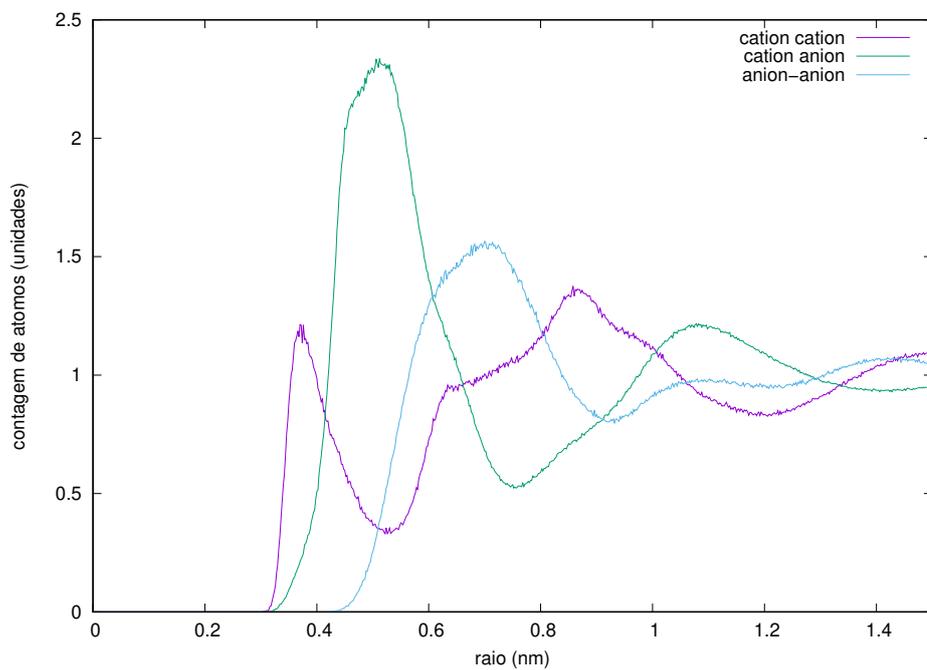


Figura 51 – rdf dos planos 1,2,3-trimetilimidazólio

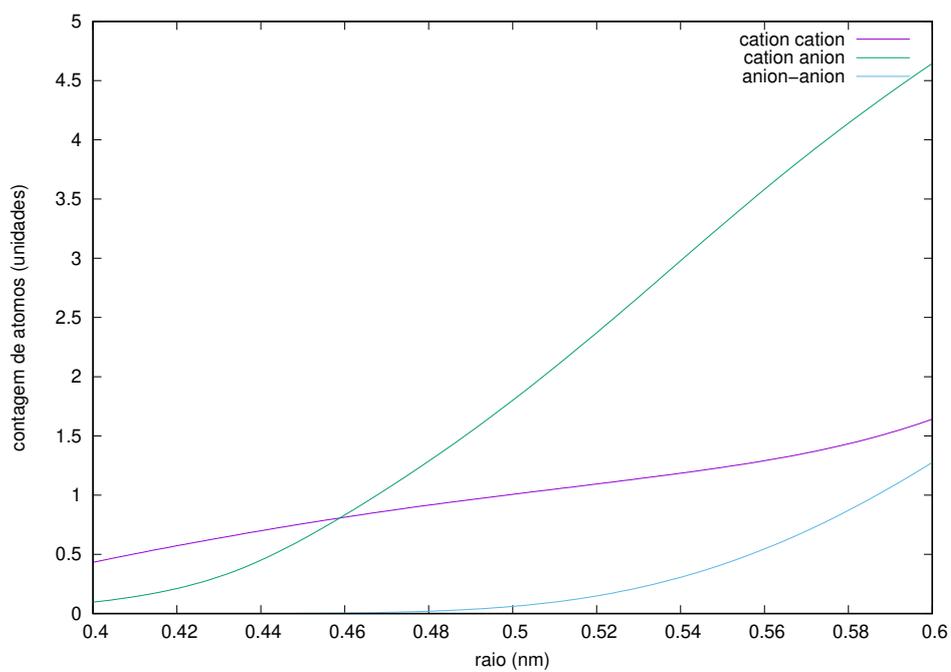


Figura 52 – integral dos planos 1,2,3-trimetilimidazólio

A.4 1,2,3-trimetilimidazólio polarizado

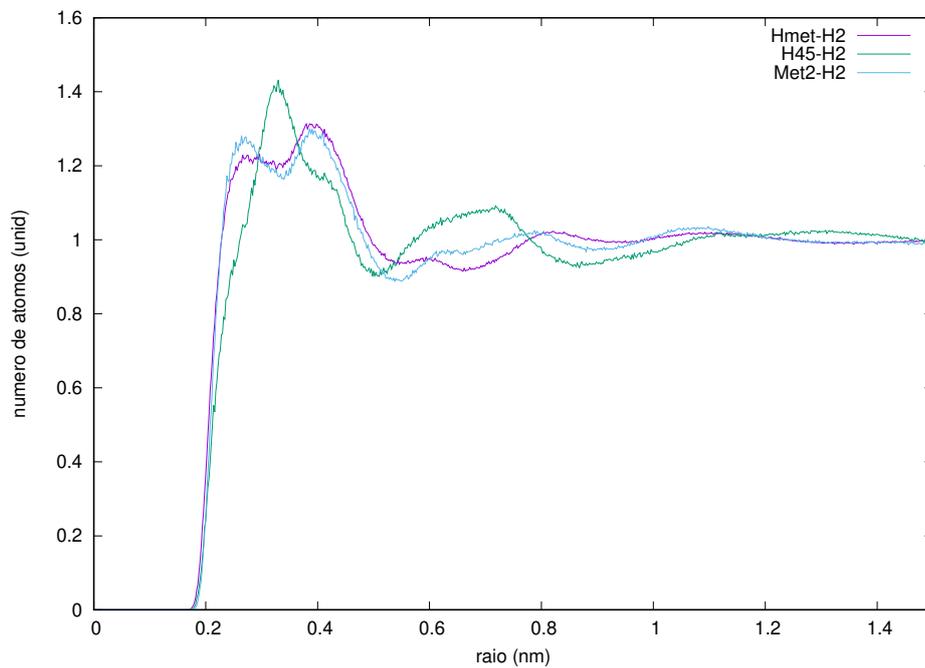


Figura 53 – rdf do 1,2,3-trimetilimidazólio polarizado com H2 do anion

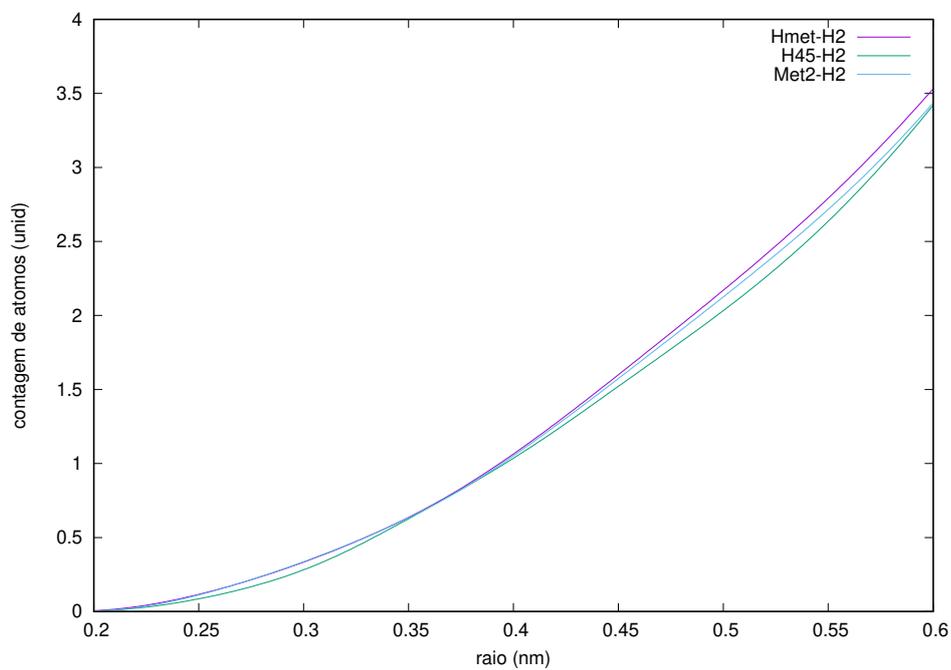


Figura 54 – integral do 1,2,3-trimetilimidazólio polarizado com H2 do anion

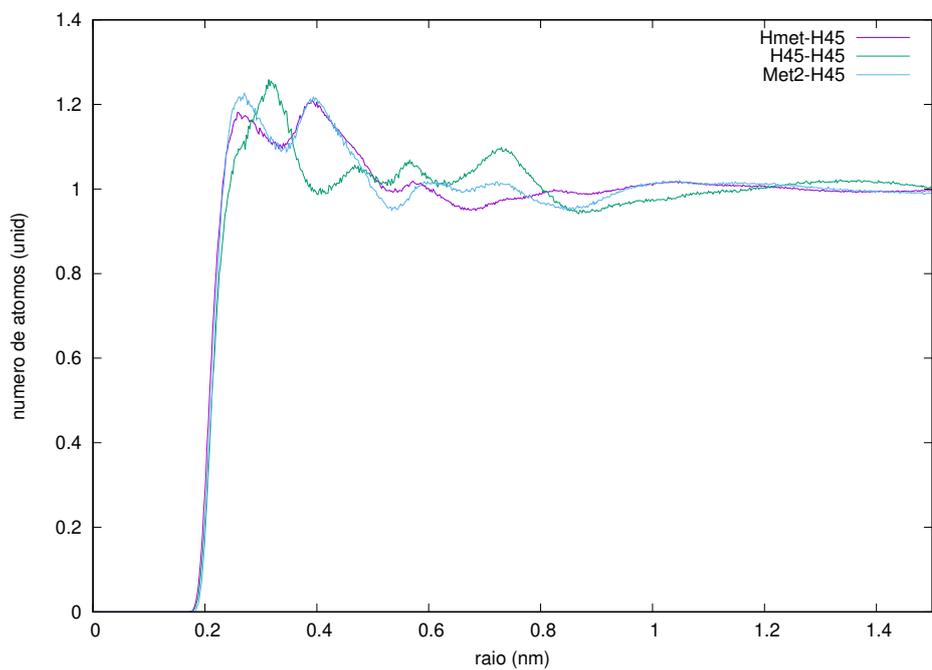


Figura 55 – rdf do 1,2,3-trimetilimidazólio polarizado com H45 do anion

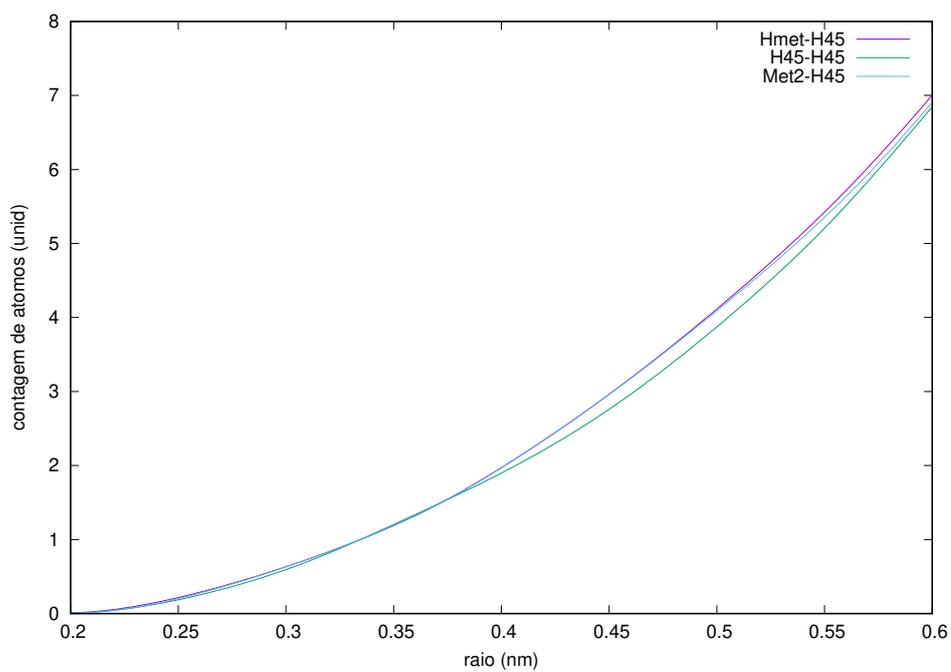


Figura 56 – integral do 1,2,3-trimetilimidazólio polarizado com H45 do anion

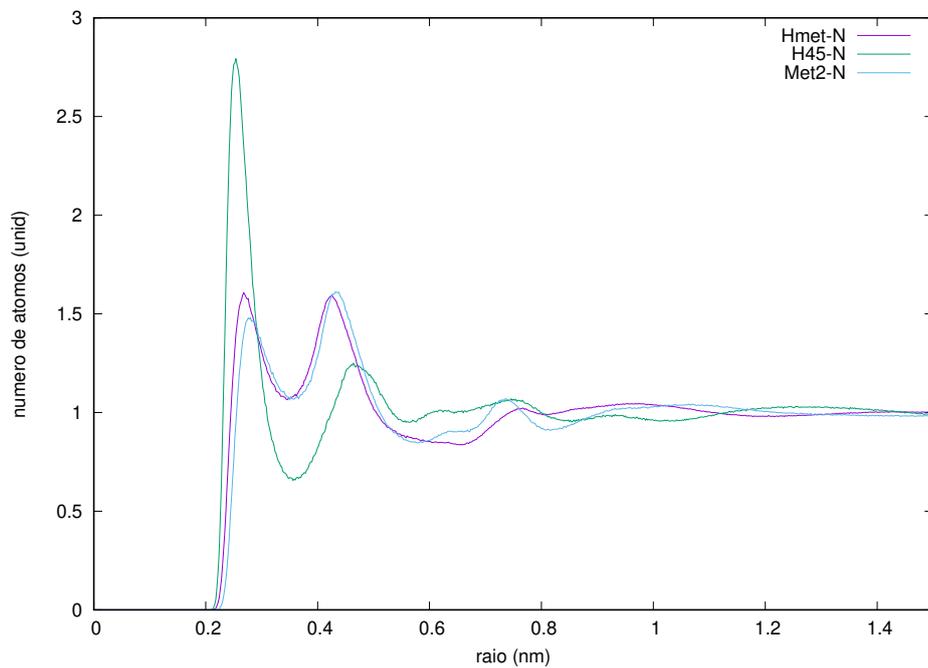


Figura 57 – rdf do 1,2,3-trimetilimidazólio polarizado com N13 do anion

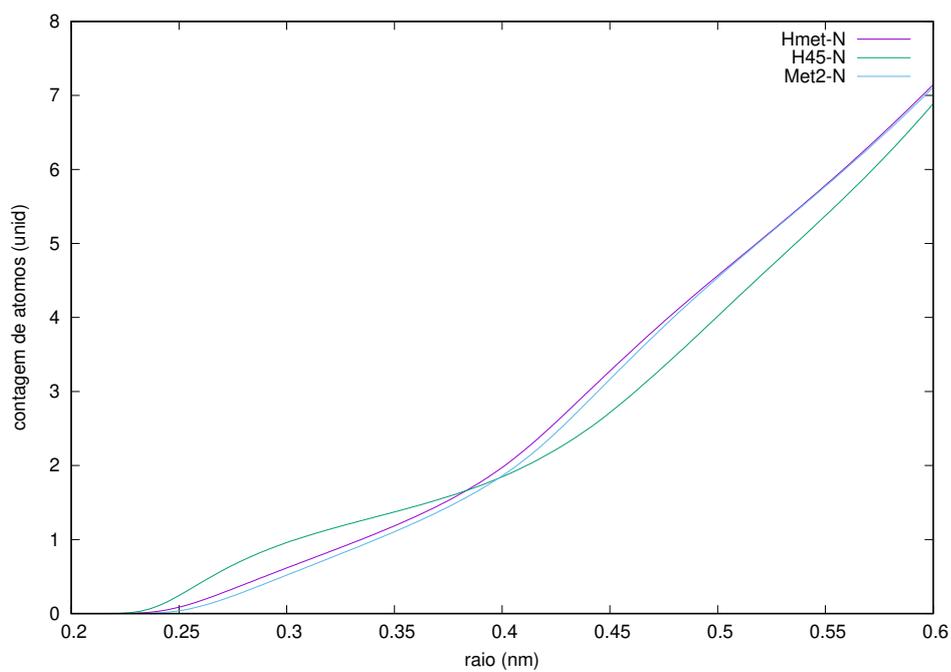


Figura 58 – integral do 1,2,3-trimetilimidazólio polarizado com N13 do anion

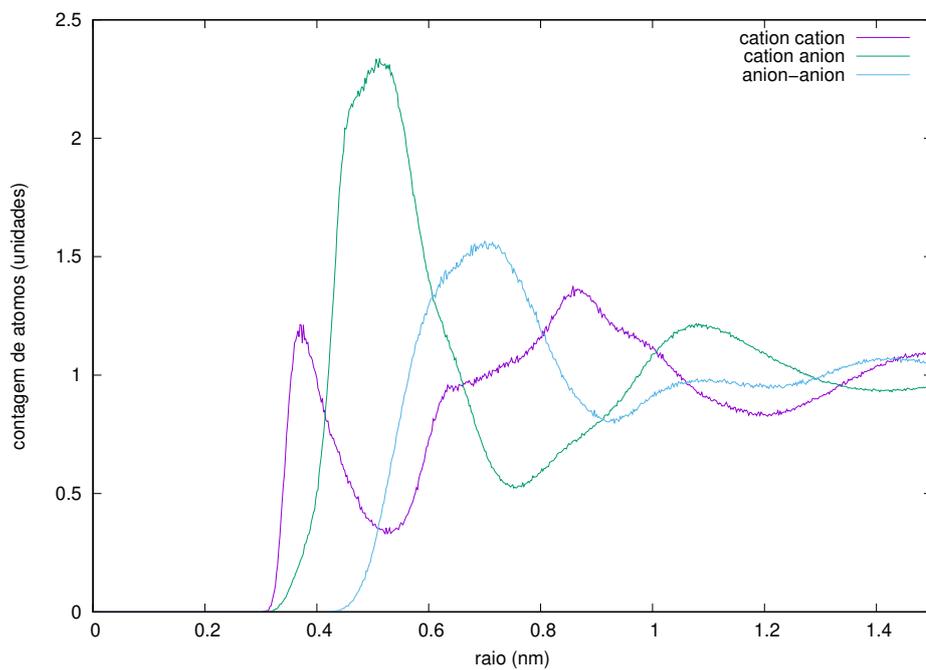


Figura 59 – rdf dos planos 1,2,3-trimetilimidazólio polarizado

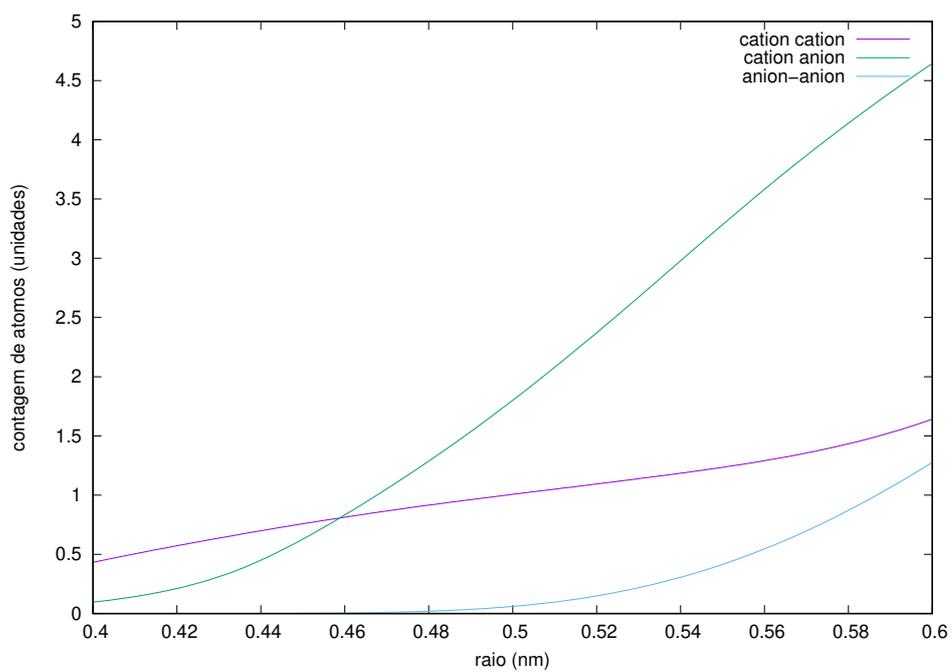


Figura 60 – integral dos planos 1,2,3-trimetilimidazólio polarizado