

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

EDUARDO RIBEIRO RICKROT

**SIMULAÇÃO DO LÍQUIDO IÔNICO CONTENDO O CÁTION 1,3  
DIMETILIMIDAZÓLIO E O ÂNION CICLOPENTADIENILA**

Porto Alegre

2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

EDUARDO RIBEIRO RICKROT

**SIMULAÇÃO DO LÍQUIDO IÔNICO CONTENDO O CÁTION 1,3  
DIMETILIMIDAZÓLIO E O ÂNION CICLOPENTADIENILA**

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

2019

Agradeço ao professor Hubert Stassen pelos ensinamentos, apoio e paciência.

There is a single light of science, and to brighten it anywhere is to brighten it  
everywhere.

*Isaac Asimov*

## RESUMO

Este trabalho teve como objetivo a simulação do líquido iônico (LI) composto pelo cátion 1,3-dimetilimidazólio e o ânion ciclopentadienila, com foco na determinação de propriedades termodinâmicas de interesse e na observação do fenômeno de empilhamento  $\pi$  e outras propriedades estruturais. Para tal, esse par iônico foi simulado com o auxílio do *software* GROMACS, utilizando um campo de força originado de um trabalho previamente desenvolvido pelo grupo de química teórica da UFRGS. Foram realizadas simulações a 330 K e 350 K. Para cada temperatura, realizou-se a simulação até a estabilidade das propriedades termodinâmicas, o que variou de 40 a 60 ns. Foram realizadas também simulações com a adição de um parâmetro de polarizabilidade, alterando-se o valor local da constante de permissividade elétrica. Os resultados obtidos foram usados para a geração de gráficos, que permitiram a determinação de parâmetros termodinâmicos de interesse e também da estruturação do par iônico. Também foram geradas distribuições tridimensionais, com o auxílio do *software* Travis, que permitiram a visualização do empilhamento  $\pi$ , demonstrando que esse ocorre somente entre cátions. Foi possível verificar que o empilhamento  $\pi^+-\pi^+$  ocorre mesmo na ausência de um ânion capaz de realizar ligação de hidrogênio, influenciando profundamente a estruturação do líquido iônico.

**Palavras-chave:** Líquido iônico, 1,3-dimetilimidazólio, dinâmica molecular, empilhamento  $\pi$ .

## ABSTRACT

The objective of this work was the simulation of the ionic liquid comprised by the cation 1,3-dimethylimidazolium and the anion cyclopentadienyl, focused on the determination of thermodynamical properties of interest and the observation of  $\pi$ -stacking and other structural properties. To that end, this ionic pair was simulated with the help of the software GROMACS, using a force field originated from a previously developed work by the UFRGS theoretical chemistry group. Simulations at 330 K and 350 K were performed. For each temperature, the simulation was performed until the stability of the thermodynamical properties, which ranged from 40 to 60 ns. Simulations with the addition of a polarizability parameter were also performed, by altering the local value of the electrical permittivity constant. The obtained results were used to generate graphics, which allowed the determination of thermodynamical parameters of interest and also of the structuring of the ionic pair. Tridimensional distributions were also generated, with the help of the software Travis, which allowed the visualization of  $\pi$ - $\pi$  stacking, demonstrating that this occurs only between cations. It was possible to ascertain that  $\pi^+$ - $\pi^+$  stacking occurs even on the absence of an anion able to exhibit hydrogen bonding, having a deep effect on the ionic liquid structuring.

**Keywords:** Ionic liquid, 1,3-dimethylimidazolium, molecular dynamics,  $\pi$ - $\pi$  stacking.

## LISTA DE FIGURAS

**FIGURA 1** – Geometrias, momentos de quadrupolo e ESPs (azul é positivo e vermelho é negativo) de interações aromáticas TT típicas.

**FIGURA 2** – Esquema dos arranjos estruturais para o dímero do anel  $[C_1C_1im]^+$ .

**FIGURA 3** – 1,3-dimetilimidazólio

**FIGURA 4** – Ciclopentadienila

**FIGURA 5** – MSD para a tentativa de simulação a 310K.

**FIGURA 6** – Grupos de átomos do cátion

**FIGURA 7** – Valores para o parâmetro de energia total a 330 K, sem polarização.

**FIGURA 8** – RDF de cátions e ânions da simulação a 330 K não polarizada.

**FIGURA 9** – RDF de cátions e ânions da simulação a 330 K com polarização.

**FIGURA 10** – RDF de cátions e ânions da simulação a 350 K sem polarização.

**FIGURA 11** – RDF de cátions e ânions da simulação a 350 K com polarização.

**FIGURA 12** – Integrais da simulação a 350 K com polarização

**FIGURA 13** – Distribuição da posição de cátions em torno de cátions.

**FIGURA 14** – Distribuição da rotação de cátions em torno de cátions.

**FIGURA 15** – Distribuição da posição de ânions em torno de cátions.

**FIGURA 16** – Distribuição da rotação de ânions em torno de cátions.

**FIGURA 17** – RDF do grupo Hmetil da simulação a 330 K sem polarização.

**FIGURA 18** – Integrais das RDFs do grupo Hmetil da simulação a 330 K sem polarização.

**FIGURA 19** – SDF do 1,3-dimetilimidazólio da simulação a 330 K sem polarização.

**FIGURA 20** – SDF do 1,3-dimetilimidazólio da simulação a 330 K sem polarização – ângulo alternativo.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>8</b>
1.1 Conceitos importantes.....	8
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>10</b>
2.1 Histórico.....	10
2.2 Usos.....	12
2.3 Estruturação de Líquidos Iônicos.....	13
<b>3 OBJETIVOS.....</b>	<b>16</b>
3.1 Objetivo principal.....	16
3.2 Objetivos secundários.....	16
<b>4 METODOLOGIA.....</b>	<b>18</b>
4.1 Campo de força.....	18
4.2 Adição da polarização.....	19
4.3 Detalhes da simulação.....	19
<b>4.3.1 Parâmetros gerais.....</b>	<b>19</b>
<b>4.3.2 Criação da caixa com as moléculas.....</b>	<b>20</b>
<b>4.3.3 Simulação sem polarização.....</b>	<b>20</b>
<b>4.3.4 Simulação com polarização.....</b>	<b>21</b>
4.4. Tratamento dos dados.....	22
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>24</b>
5.1 Energias de interação e densidade.....	24
5.2 Análise estrutural.....	26
<b>5.2.1 Estruturação através das RDFs.....</b>	<b>26</b>
<b>5.2.2 Orientação dos anéis.....</b>	<b>30</b>
5.3 Distribuição dos átomos de hidrogênio.....	34
5.4 Distribuições 3D.....	36
<b>6 CONCLUSÃO.....</b>	<b>39</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>40</b>
<b>APÊNDICES.....</b>	<b>42</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Líquidos iônicos (LIs) podem ser definidos como sais com temperatura de fusão inferior a 100 °C, e que se mantêm na forma de par iônico após a mudança do estado sólido para o líquido. Costumam apresentar certas propriedades características, como fortes interações íon-íon e volatilidade extremamente reduzida quando comparados com solventes moleculares.

Essas propriedades dos LIs geraram um elevado interesse em seu estudo, que apresentou elevado crescimento nas últimas décadas, com diversos LIs sendo utilizados uso nas mais variadas aplicações.

Considerando a imensa variedade possível de LIs que podem ser sintetizados, o uso de simulações computacionais para determinação da estrutura e propriedades de interesse de LIs com potencial prático permite obter informações importantes para futuros estudos, de forma econômica.

Nesse sentido, para este trabalho foi investigado um líquido iônico formado pelo cátion 1,3-dimetilimidazólio e pelo ânion ciclopentadienila. Esse composto foi simulado e suas propriedades termodinâmicas e estruturais foram investigadas.

### 1.1 Conceitos

Durante o estudo dos líquidos iônicos e suas propriedades estruturais, é importante ter em mente conceitos importantes envolvidos nas interações intermoleculares em líquidos iônicos.

A principal força envolvida é a força de Coulomb, que basicamente estabelece atração e repulsão de acordo com sinal e intensidade das cargas e a distância entre elas.

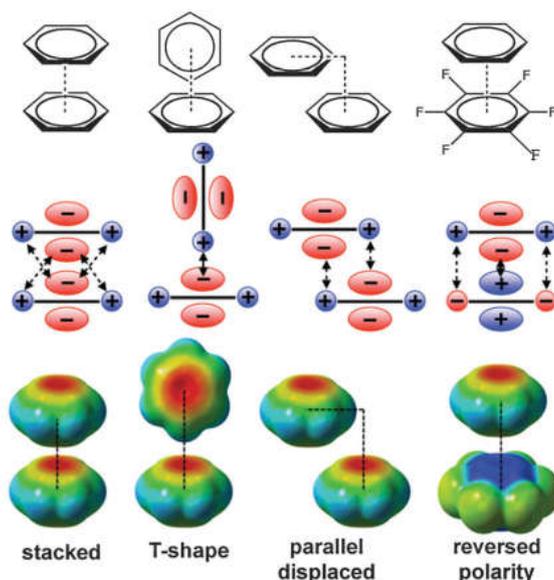
A estruturação de líquidos iônicos, como qualquer outro sal no estado líquido, é naturalmente governada majoritariamente por interações de Coulomb,

devido à presença de carga. Todavia, outras interações direcionais secundárias como dipolo-dipolo, dipolo-dipolo induzido e dispersão também influenciam nas propriedades dos líquidos iônicos.

Outro conceito usado frequentemente na descrição dos líquidos iônicos é o da ligação de hidrogênio, que é uma força atrativa entre um átomo de hidrogênio covalentemente ligado a um grupo bastante eletronegativo e outro átomo eletronegativo portador de um par de elétrons livres. As ligações de hidrogênio costumam estar presentes em diversos líquidos iônicos, e destacam-se por serem interações de energia bastante alta quando comparadas a forças como a de van der Waals, tendo portanto o potencial para influenciar fortemente a estrutura do líquido iônico.

Finalmente, outro conceito usado no neste estudo é o do empilhamento  $\pi$ , ou  $\pi$ - $\pi$  stacking. Esse fenômeno consiste em uma estruturação supramolecular ocasionada pelo alinhamento dos orbitais  $\pi$  em moléculas aromáticas. O empilhamento  $\pi$  é observado em diversos líquidos iônicos. Interações  $\pi$ - $\pi$  ocorrem de diversas formas, conforme ilustrado na Figura 1.

**Figura 1** – Geometrias, momentos de quadrupolo e ESPs (azul é positivo e vermelho é negativo) de interações aromáticas  $\pi$  típicas.



Fonte: MATTHEWS, 2014

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Histórico

Nos últimos anos foram realizadas diversas pesquisas referentes a líquidos iônicos. Todavia, esse tipo de material já era conhecido há muito mais tempo.

A primeira observação documentada de um líquido iônico aconteceu em meados do século 19, durante reações de Friedel-Crafts envolvendo diclorometano para a formação de tolueno, catalisada por  $\text{AlCl}_3$ . Ocorria frequentemente a formação de uma fase vermelha oleosa. Posteriormente, com o advento da espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN), foi possível identificar a estrutura do composto como um sal de hepatoclorodialuminato (WILKES, 2002).

Outros pontos de importância histórica são a descoberta do nitrato de etanolamônio (Ponto de fusão: 52 °C) em 1888 e do nitrato de etilamônio (Ponto de fusão: 12 °C) em 1914. Esse último costuma ser citado por alguns autores como o primeiro líquido iônico, por apresentar um ponto de fusão na faixa da temperatura ambiente (GUTOWSKI, 2018).

O próximo avanço significativo no contexto de líquidos iônicos ocorreu em 1951. Enquanto trabalhavam com misturas salinas para eletrodeposição em metais, Hurley e Weir observaram que uma mistura de brometo de 1-etilpiridínio e cloreto de alumínio apresentava-se líquida à temperatura ambiente, embora numa faixa estreita.

Essa mesma mistura foi investigada novamente pelo grupo de Bob Osterying nos anos 1970, em estudos de eletroquímica. Porém, na busca de um sistema que fosse líquido numa faixa mais ampla de temperatura, o grupo chegou na mistura de cloreto de 1-butilpiridínio e cloreto de alumínio, que foi utilizada por eles no estudo de eletroquímica de solutos (WELTON, 2018).

Outro avanço importante na história dos líquidos iônicos foi o trabalho de John Yoke, nos anos 1960, com a descoberta de que misturas de cloreto de cobre e cloretos de alquilamônio são líquidas em temperaturas próximas à ambiente, embora os compostos individuais sejam sólidos.

O início da era moderna de líquidos iônicos deu-se com a descoberta e desenvolvimento da mistura cloreto de 1-butilpirídínio-cloreto de alumínio (BPC- $\text{AlCl}_3$ ), no final dos anos 1970, através de uma colaboração entre o grupo de Osteryoung e a Academia da Força Aérea americana. Todavia, esse composto apresentava duas limitações: um ponto de fusão ligeiramente acima da temperatura ambiente (40 °C), e a presença de um processo de redução do cátion butilpiridínio quando a fração molar de  $\text{AlCl}_3$  era inferior a 50%.

Outro avanço importante que ocorreu na mesma época foi o desenvolvimento de um *software* na Universidade do Texas, capaz de realizar cálculos semi-empíricos de orbital molecular utilizando-se da técnica de MNDO (*Modified Neglect of Differential Overlap*). Esse método era extremamente rápido, permitindo, por exemplo, que os cálculos de moléculas como cátions de piridínio fossem realizados em apenas uma semana ou duas com os computadores do final dos anos 1970 (WILKES, 2002).

No início dos anos 1980, o grupo de John Wilke introduziu, pela primeira vez, o cátion dialquilimidazólio em líquidos iônicos. Ainda nos anos 1980, outros avanços focaram em espécies de cloroaluminato presentes nos líquidos iônicos.

Nos decorrer dos anos 1990, o campo de estudo de líquidos iônicos desenvolveu-se bastante. Um dos principais avanços práticos foi o uso de líquidos iônicos na dimerização catalisada por níquel de alcenos em cloreto de etilalumínio. Esse processo apresentava o diferencial de que o catalisador era solúvel no líquido iônico, enquanto os produtos reacionais eram insolúveis. Essa descoberta motivou muitos dos trabalhos futuros sobre catálise em líquidos iônicos.

Em 1999, líquidos iônicos tornaram-se comercialmente disponíveis em alta qualidade e preços acessíveis, por uma empresa chamada *Solvent Innovation GmbH*, que também despertou o interesse de outros fornecedores no mercado nos anos seguintes. Esse avanço contribuiu significativamente com o crescimento desse campo de pesquisa.

Um fator que levou a diversos avanços no ramo de líquidos iônicos foi o fato de que esse crescente interesse na área ocorreu ao mesmo tempo em que diversos avanços na química teórica e computacional se tornaram possíveis, devido ao crescente aumento de poder computacional (WELTON, 2018).

## **2.2 - Usos**

Líquidos iônicos têm sido alvo de pesquisas para uso nas mais diversas aplicações. Dentro do contexto da química orgânica, já foram desenvolvidas aplicações diversas, com LIs sendo utilizados como solventes em reações de Friedel-Crafts, em alquilações regioseletivas, em esterificações, além de diversas outras aplicações disponíveis na literatura (VEKARIYA, 2017).

Outras aplicações que podem ser observadas encontram-se na quebra da água, na indústria da madeira, na produção de energia, no uso como aditivos de tinta, e também na indústria eletroquímica (JAVED, 2018).

Em particular, líquidos iônicos baseados em cátions do tipo dialquilimidazólio, como o simulado neste trabalho, apresentam aplicações diversas, incluindo reações de Diels Alder, processamento de lignocelulose (VEKARIYA, 2017), hidrossilação, fases estacionárias para cromatografia líquida e sensores voltamétricos (JAVED, 2018). Líquidos iônicos contendo o cátion do tipo alquil-imidazólio podem ser usados, ainda, para facilitar a dispersão e solvatação de nanotubos de carbono em gel, valendo-se das interações  $\pi$  (MATTHEWS, 2014).

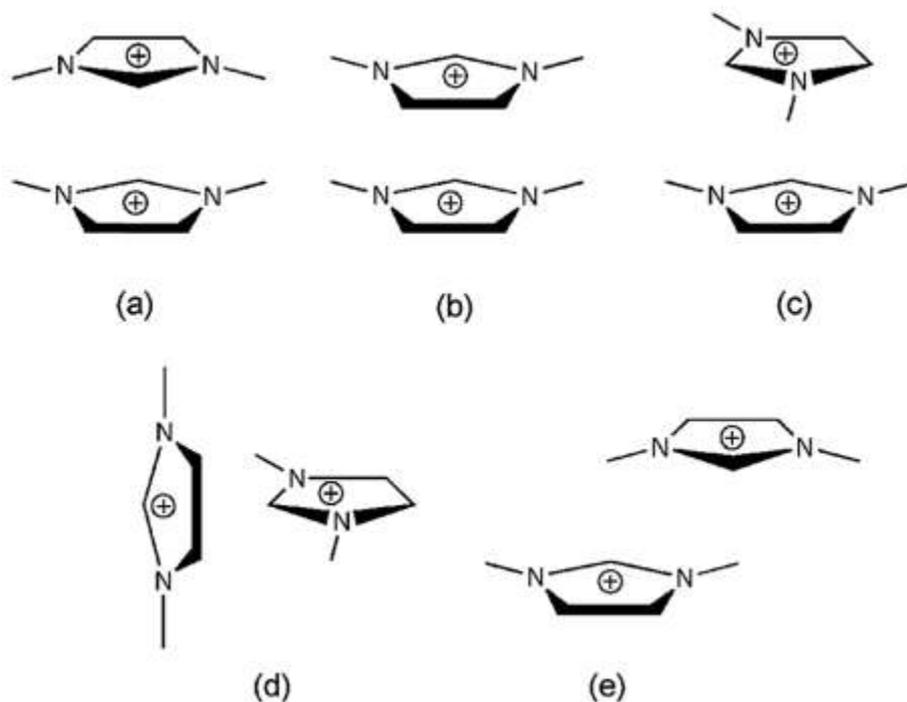
## 2.3 – Estruturação de Líquidos Iônicos

Um desenvolvimento recente de importância no estudo dos líquidos iônicos foi a descoberta de que LIs puros contendo cátion do tipo 1,3-dialquilimidazólio organizam-se na forma de supramoléculas poliméricas do tipo  $[(DAI)_x(X)_{x-n}]^{n+}[(DAI)_{x-n}(X)_x]^{n-}$ , sendo DAI o cátion e X o ânion, e que esse padrão se mantém no estado líquido (DUPONT, 2004).

De acordo com Dupont (2004), a unidade monomérica é constituída do cátion imidazólio cercado por pelo menos três ânions, com cada ânion tendo também no mínimo três cátions ao seu redor. Dupont atribuiu essa estruturação em grande parte a ligações de hidrogênios, e também cita a influência de empilhamento  $\pi$  entre os anéis de imidazólio.

O fator observado mais detalhadamente no desenvolvimento deste trabalho, no contexto da estruturação de líquidos iônicos, é o empilhamento  $\pi$ . Esse tipo de interação é um componente chave em diversos LIs baseados em dimetilimidazólio, tendo sido detectada em pares iônicos como  $[C_1C_1im][OTf]$  e  $[C_1C_1im][NTf_2]$  (MATTHEWS, 2014). Em LIs contendo o cátion 1,3-dimetilimidazólio, Matthews (2014) destaca a ocorrência de interações  $\pi$  entre cátions, que podem ocorrer com diversas organizações, conforme demonstrado na Figura 2.

**Figura 2** – Esquema dos arranjos estruturais para o dímero do anel  $[C_1C_1im]^+$ . Estes incluem (a) anti-paralelo, (b) paralelo, (c) arranjos empilhados rotacionados, (d) formato T e (e) paralelo deslocado.



Fonte: MATTHEWS, 2014.

Outro resultado interessante relacionado a este trabalho foi a observação da estruturação do LI  $[C_1C_1im]Cl$ , que apresenta interações  $\pi$ - $\pi$  entre cátions ( $\pi^+$ - $\pi^+$ ), com ânions posicionados na periferia, diminuindo a repulsão entre cátions, e ligações de hidrogênio com força reduzida (MATTHEWS, 2015).

Um trabalho semelhante a este foi realizado usando os cátions 1,2-dimetilimidazólio e 1,2,3-trimetilimidazólio e o ânion imidazolato, onde foi observada a ocorrência de empilhamento cátion-cátion, com a presença de ânions e de ligações de hidrogênio estabilizando a estrutura desse empilhamento  $\pi$  (FERRANTE, 2018).

Outra observação importante presente na literatura é que essa estruturação de LI pode manter-se mesmo em solução aquosa (ZANATTA et al, 2016) ou em clorofórmio (VASECCHI et al, 2017), sendo que a ocorrência de

ligações de hidrogênio com os nitrogênios do ânion têm sido citada como elemento importante para a emergência das propriedades do LI.

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 Objetivo Principal

Através de estudos computacionais, elucidar a estrutura do líquido iônico formado pelo cátion 1,3-dimetilimidazólio (Figura 3) e o ânion ciclopentadienila (Figura 4).

Figura 3 – 1,3-dimetilimidazólio.

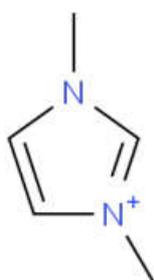


Figura 4 – Ciclopentadienila.



#### 3.2 Objetivos Secundários

- Uma vez que o par iônico estudado apresenta aromaticidade, prevê-se a observação do fenômeno de empilhamento  $\pi$ . Esse é um fenômeno extremamente importante na estruturação de líquidos iônicos e, tendo em mente a ausência de um ânion contendo átomos eletronegativos capazes de ligação de hidrogênio, diferentemente dos LIs citados na revisão bibliográfica, será investigado o efeito deste fenômeno na estruturação do LI neste outro contexto, e será avaliado se essa interação será observada entre cátions, entre ânions, ou entre cátions e ânions, uma vez que ambos os íons são moléculas aromáticas.
- No momento da elaboração deste trabalho, não foi possível encontrar na literatura dados termodinâmicos referentes a esse par iônico. Assim, será realizada também a determinação de dados termodinâmicos relevantes, como densidade e energia de interação entre os íons.

- Outro ponto a ser avaliado é o efeito da polarização mútua entre cátions e ânions, que será adicionado nas simulações e avaliado, comparando-se os resultados obtidos com aqueles da simulação sem esse efeito adicional.

## 4 METODOLOGIA

A metodologia utilizada no desenvolvimento deste estudo baseia-se na dinâmica molecular. O termo dinâmica molecular descreve a solução de equações de movimento clássicas para um conjunto de moléculas. Essas equações são resolvidas passo a passo, com um número extremamente grande de passos. Assim, o sistema representativo evolui deterministicamente no tempo. (ALLEN; TILDESLEY, 2017, pag. 2, 47, 48).

Uma vez que os tipos de átomo a serem simulados podem ser dos mais variados e contendo centenas de diferentes potenciais intra e intermoleculares, costuma-se recorrer ao uso de campos de força. No contexto de uma simulação computacional, um campo de força basicamente se refere às formas funcionais usadas para descrever as energias potenciais de uma coleção de átomos, e os correspondentes parâmetros que determinam a energia de uma dada configuração. Essas funções e parâmetros são derivadas de trabalho experimental e cálculos de mecânica quântica (ALLEN; TILDESLEY, 2017, pag. 29, 30). Assim, utilizou-se um campo de força desenvolvido especificamente para o tipo de molécula usada neste estudo.

Para a realização das simulações de dinâmica molecular foi utilizado o *software* GROMACS 4.5 (BERENDSEN; SPOEL; DRUNEN, 1995).

### 4.1 Campo de força

Utilizou-se os arquivos que descrevem os campos de força para o par iônico utilizado, disponibilizados pelo grupo de química teórica da UFRGS. Estes arquivos foram gerados através do cálculo *ab-initio*, realizado em um trabalho anterior (De ANDRADE; BÖES; STASSEN, 2002).

## 4.2 Adição da polarização

A presença de fortes interações eletrostáticas nos líquidos iônicos ocasiona problemas durante a simulação, pois ocorre um ordenamento das cargas e diminuição do comportamento rotacional e translacional. Com o uso dos métodos comuns da dinâmica molecular, essa alteração é superestimada. Uma forma bastante simples de se reduzir esse efeito é através da redução das cargas parciais das moléculas para valores inferiores a 1.

O método selecionado para a simulação da polarizabilidade basicamente interpreta esta como uma espécie de “solvente interno”. Basicamente, considera-se que as cargas atômicas estão imersas em cavidades esféricas com uma constante de permissividade elétrica de valor diferente.

Assim, para investigar os efeitos da polarizabilidade, foram realizadas, além de simulações com o valor de permissividade elétrica padrão, 1, simulações com o valor alterado para 1,5625, com o intuito de representar a capacidade das moléculas de participarem de ligações de hidrogênio. Este conceito e demais parâmetros foram escolhidos com base num estudo anterior (SCHRÖDER, 2012).

## 4.3 Detalhes da simulação

### 4.3.1 Parâmetros gerais

Inicialmente, realizou-se a simulação em três temperaturas diferentes: 310, 330 e 350 K. Todavia, observou-se que o par iônico não se apresentava na forma líquida na temperatura de 310 K, de forma que a simulação foi interrompida. Manteve-se a pressão em 1 bar utilizando um barostato do tipo Parrinello-Rahman. Foi utilizado o *ensemble* NPT, ou seja, número de mols, pressão e temperatura constantes. Foi utilizado o integrador md (algoritmo leap frog), e o tempo de passo foi de 0,002 ps. As simulações foram realizadas em etapas de 5000000 passos por vez (10 ns). Outros detalhes estão disponíveis no

Apêndice A, onde encontra-se a transcrição do arquivo md.mdp utilizado para a simulação a 330 K com polarização.

#### 4.3.2 Criação da caixa com as moléculas

Para dar início à simulação, foi criada, no *software* GROMACS 4.5 (BERENDSEN; SPOEL; DRUNEN, 1995), uma caixa cúbica de 10 nm<sup>3</sup>. A caixa foi preenchida com 1200 moléculas (600 do cátion 1,3-dimetilimidazólio e 600 do ânion ciclopentadienila).

Uma vez que as moléculas foram distribuídas aleatoriamente na caixa, naturalmente havia uma proporção anormal de átomos muito próximos, o que gera imensas e irreais força de repulsão. Assim, para poder prosseguir com a simulação, foi feita uma minimização.

A minimização foi realizada utilizando o método gradiente descendente, que consiste no uso da função gradiente para a determinação de mínimos locais, movendo-se a posição das moléculas. Essa remoção de espaços entre as moléculas leva a uma redução no tamanho da caixa. Esse processo foi repetido até os passos não apresentarem mais variação significativa de energia entre si.

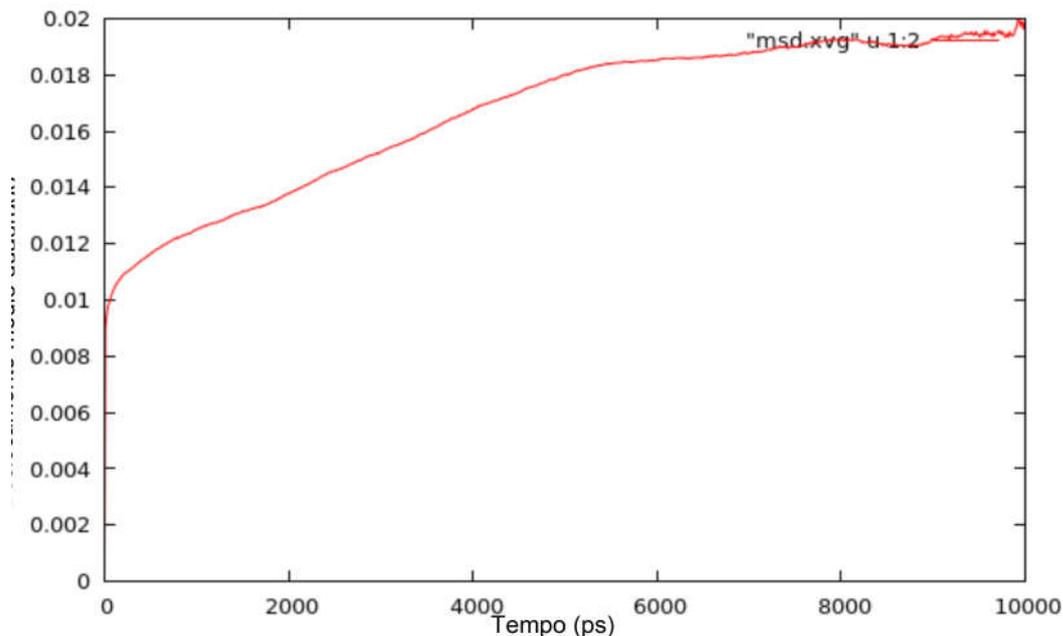
Procedeu-se então às simulações propriamente ditas, a partir dos arquivos de configuração obtidos na etapa de minimização, de acordo com os parâmetros expostos anteriormente.

#### 4.3.3 Simulação sem polarização

Foi feita uma tentativa de simulação a 310 K. Todavia, durante a análise dos resultados obtidos foi possível observar que o par iônico não se apresentava na forma líquida, uma vez que o valor de deslocamento médio quadrado (MSD, do inglês: *mean square displacement*) não demonstrou tendência de

crescimento no decorrer da simulação, conforme pode ser visualizado na Figura 5.

**Figura 5** – MSD para a tentativa de simulação a 310 K.



Portanto, foram realizadas simulações a 330 K e a 350 K do par iônico sob estudo, sem polarização. Para 330 K o tempo total de simulação foi de 40 ns. Já para para a temperatura de 350 K foi necessário simular até 60 ns para garantir a estabilização do sistema.

Os arquivos gerados, compreendendo 10 ns cada e de extensão “.edr”, foram unificados para a obtenção de um único arquivo com a trajetória completa para cada temperatura.

#### 4.3.4 Simulação com polarização

A presença de polarização significa uma diferença significativa de carga entre o cátion e o ânion. Para simular esse fenômeno, foi realizada uma alteração no parâmetro *epsilon\_r* do arquivo “md.mdp”, como pode ser

visualizado no Apêndice A. Esse parâmetro é inversamente proporcional à constante dielétrica do meio,  $\epsilon$ . Se essa constante for maior, a dispersão das cargas pode ocorrer mais facilmente, simulando, de forma simples, as forças de ligação de hidrogênio e a transferência de carga (SCHRÖDER, 2012).

Portanto, o parâmetro foi alterado de 1 para 1,5625, conforme a metodologia detalhada por SCHRÖDER, 2012, efetivamente reduzindo a carga dos íons para 0,8.

Novamente, para ambas as temperaturas, realizou-se simulações de 10 ns e os arquivos foram unificados através do comando *eneconv*. Ambas as simulações alcançaram estabilização suficiente com 40 ns, conforme avaliação visual dos gráficos de variação dos parâmetros termodinâmicos.

#### 4.4 Tratamento dos dados

Utilizou-se o comando *g\_energy* do GROMACS (BERENDSEN; SPOEL; DRUNEN, 1995) para extrair os valores de diversas propriedades de interesse, gerando tabelas de valor da propriedade em função do tempo.

Para a obtenção da distribuição radial, foram criados grupos contendo os tipos de átomo a serem investigados. Esse procedimento foi realizado através do comando *make\_ndx*. Foram definidos os seguintes grupos, conforme demonstrado na Figura 6:

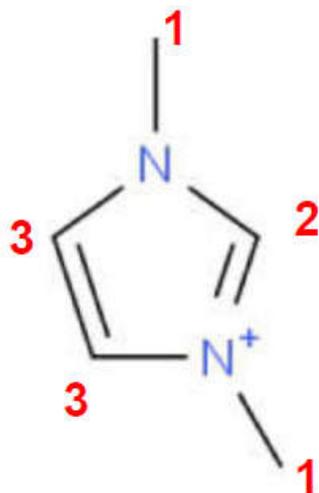
**Hmetil:** átomos de hidrogênio ligados aos carbonos do grupo metila do cátion (1).

**H2:** átomo de hidrogênio ligado ao carbono localizado entre os dois átomos de nitrogênio do cátion (2).

**H45:** átomos de hidrogênio ligados aos dois carbonos restantes (3).

**Hanion:** átomos de hidrogênio do ânion ciclopentadienila

**Figura 6** – Grupos de átomos do cátion



Esses grupos foram utilizados na elaboração da função de distribuição radial (RDF, do inglês: *radial distribution function*), com o uso do comando *g-rdf*. Através desse comando, foi gerado um arquivo contendo as distribuições para os grupos mencionados.

Também foi utilizado o mesmo comando para obter as distâncias entre cátions, entre ânions, e entre cátions e ânions.

Os arquivos obtidos foram então abertos no programa *gnuplot*. As colunas de interesse foram selecionadas e os dados foram utilizados para a geração de gráficos demonstrando as distribuições para os diferentes grupos de átomos. Também foram calculadas as integrais dessas distribuições. Os gráficos obtidos estão disponibilizados no Apêndice B. Estes dados também foram utilizados para a elaboração das tabelas de distribuição radial dos átomos, presentes na Seção 5.3.

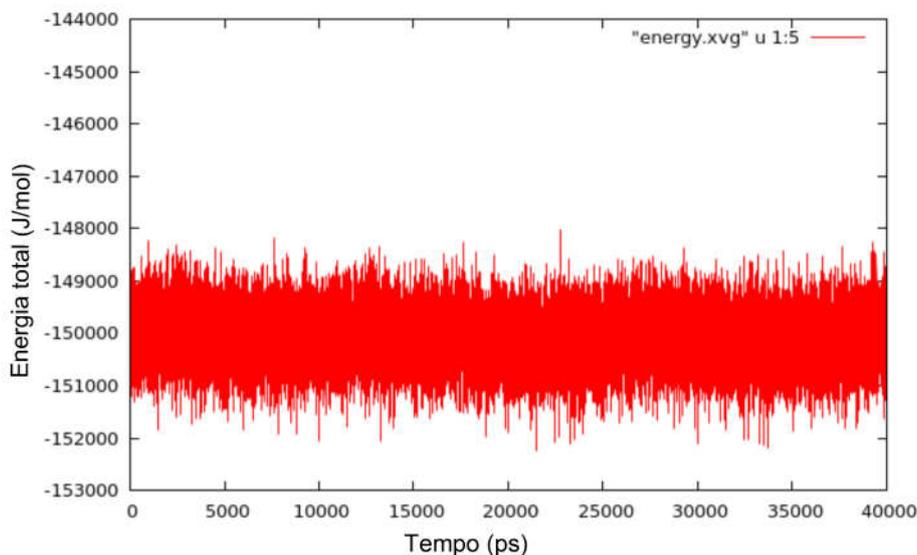
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Energias de interação e densidade

Antes de iniciar a análise dos resultados, foi necessário verificar se os sistemas haviam convergido, ou seja, se os valores dos parâmetros relevantes estavam flutuando em torno de uma média constante ao final da simulação. Das quatro simulações realizadas, 3 delas demonstraram claras convergências após 30 ns. Porém, a simulação a 350 K sem polarização ainda demonstrava tendências em alguns parâmetros. Assim, essa foi estendida para um total de 60 ns.

Como exemplo, na Figura 7, abaixo, é possível notar a convergência do parâmetro energia total do sistema a 330 K sem polarização. Nos últimos 10 ns, não se nota tendência significativa de aumento ou queda do parâmetro.

**Figura 7** – Valores para o parâmetro de energia total a 330 K, sem polarização.



Uma vez atingida a convergência, foi possível obter os valores médios dos parâmetros de interesse, utilizando-se os 10 últimos nanossegundos de cada uma das quatro simulações.

Avaliou-se a densidade do sistema, as forças de Lennard-Jones em distância curta (LJ (SR)) e as forças coulombianas (Coulomb (SR)). Os resultados obtidos para cada um dos sistemas estão demonstrados na Tabela 1.

**Tabela 1** – Valores para densidade e propriedades termodinâmicas obtidas nas simulações.

	Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	LJ (SR) (kJ/mol)	Coulomb (SR)(kJ/mol)
330 K	1041,14	-58,6005	-80,8938
350 K	1034,65	-58,0048	-79,7440
330 K – com polarização	1006,42	-63,6153	-39,7042
350 K – com polarização	0,991846	-62,1842	-38,2495

Observando-se os resultados obtidos, é possível notar que a adição do efeito de polarização ocasionou um aumento considerável em módulo para as forças de Lennard-Jones, e uma diminuição semelhante para as das forças de Coulomb e para a densidade.

Na Tabela 2 podemos observar os valores para as forças de Coulomb e de Lennard Jones especificamente entre cátions, entre cátions e ânions, e entre ânions.

**Tabela 2** – Valores para propriedades termodinâmicas obtidos nas simulações.

	330 K	350 K	330 K – com polarização	350 K – com polarização
LJ (SR) (kJ/mol) - cátion-cátion	-24,18	-23,92	-22,91	-22,26
LJ (SR) (kJ/mol) - cátion-ânion	-27,41	-27,18	-33,98	-33,40
LJ (SR) (kJ/mol) - ânion-ânion	-6,98	-6,88	-6,70	-6,52
Coulomb SR (kJ/mol) - cátion-cátion	136,55	135,95	85,79	84,98
Coulomb SR (kJ/mol) – cátion-ânion	-238,90	-236,86	-138,88	-136,25
Coulomb SR (kJ/mol) - ânion-ânion	21,49	21,17	13,34	13,00

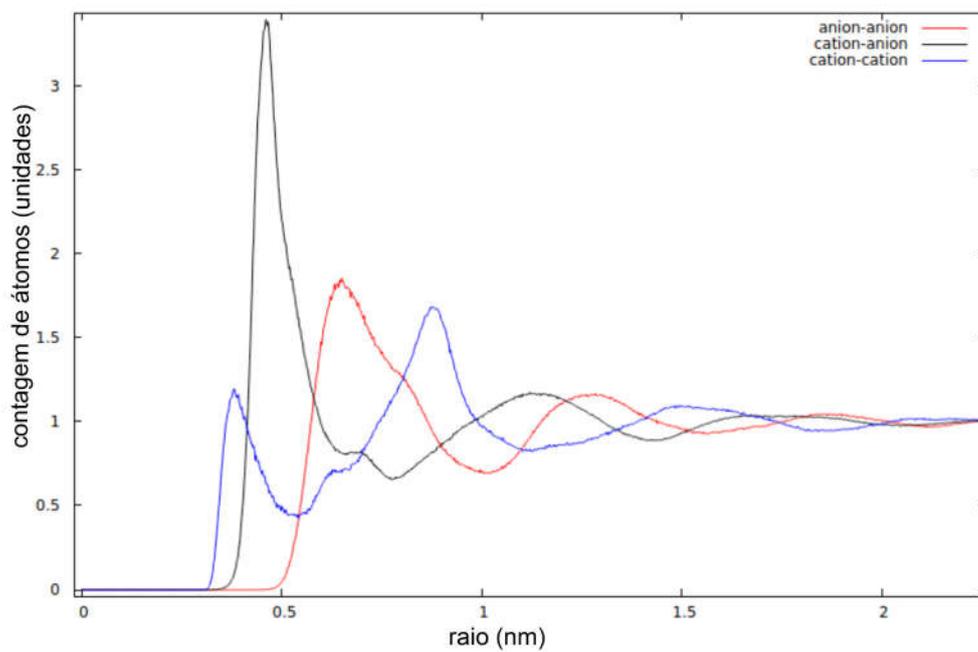
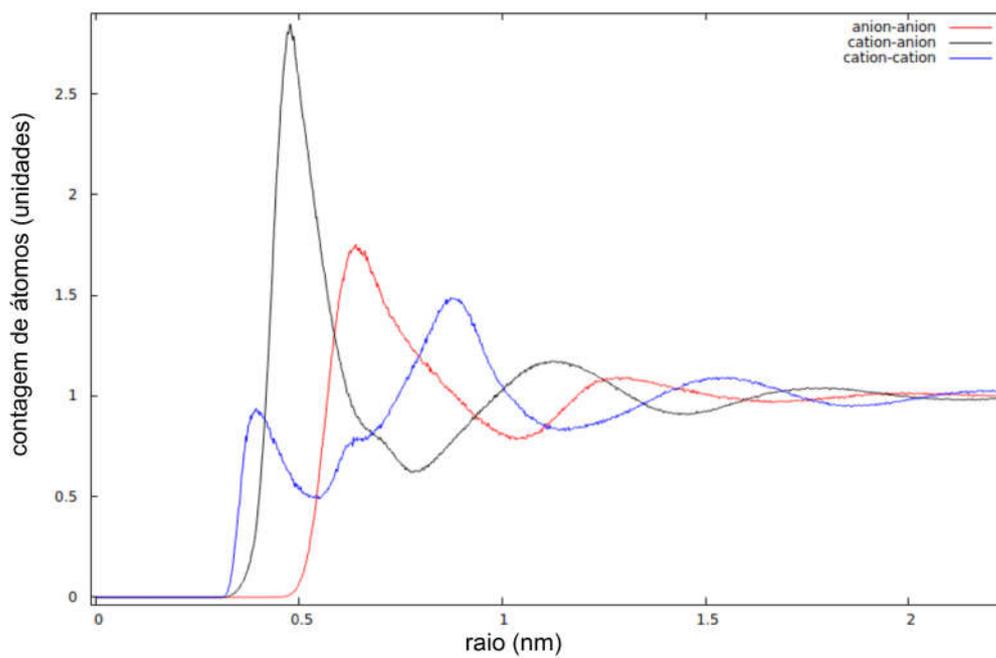
Essas alterações nas forças de Coulomb eram esperadas, uma vez que, com a polarização, as cargas passam a ser inferiores a 1 para efeitos do cálculo da força de Coulomb, de forma que se espera uma diminuição destas. Assim, com essa diminuída força de atração entre as moléculas, também faz sentido que a densidade diminua. Nota-se, observando a Tabela 2, que essa diminuição em módulo ocorreu para todos os pares de cargas.

Observou-se também que com a adição da polarização ocorreu um aumento em módulo das forças de Lennard-Jones. Todavia, esse aumento deu-se somente para o par cátion-ânion, sendo que tanto entre cátions e e entre ânions, houve uma diminuição nessas forças.

## **5.2 Análise estrutural**

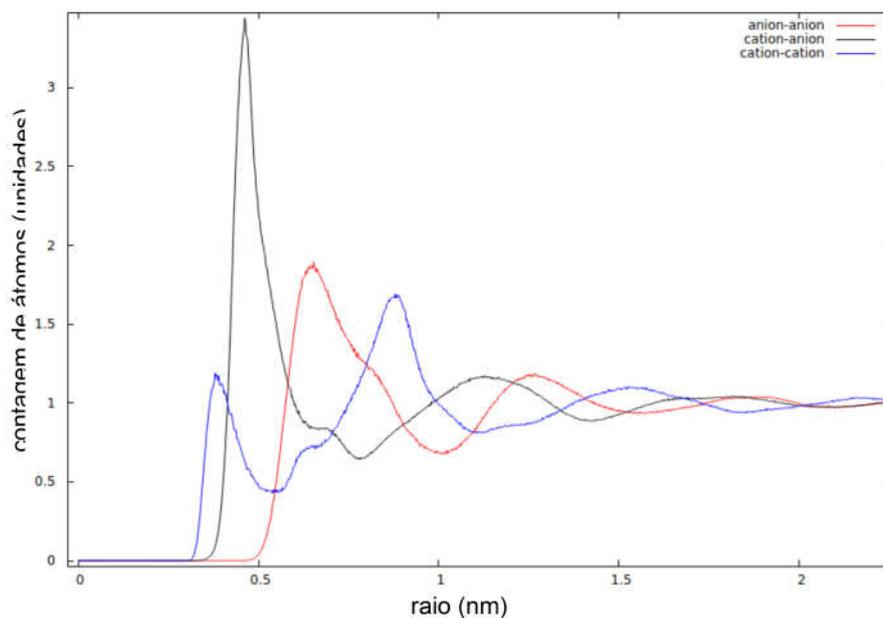
### *5.2.1 – Estruturação através das RDFs*

Na Figura 8, encontra-se a função de distribuição radial (RDF) de cátions e ânions da simulação a 330 K não polarizada, e na Figura 9 a distribuição oriunda da simulação à mesma temperatura, porém com o efeito da polarização. Ambas apresentam uma contagem máxima de átomos a uma distância de pouco menos de 0,5 nm entre cátions e ânions, menor do que as demais distribuições, conforme esperado. Todavia, pode-se observar que, a uma distância de cerca de 0,4 nm, na simulação sem adição de polarização, há uma anormal contagem superior de cátions em proximidade a outros cátions, comparado à contagem em relação a cátions e ânions.

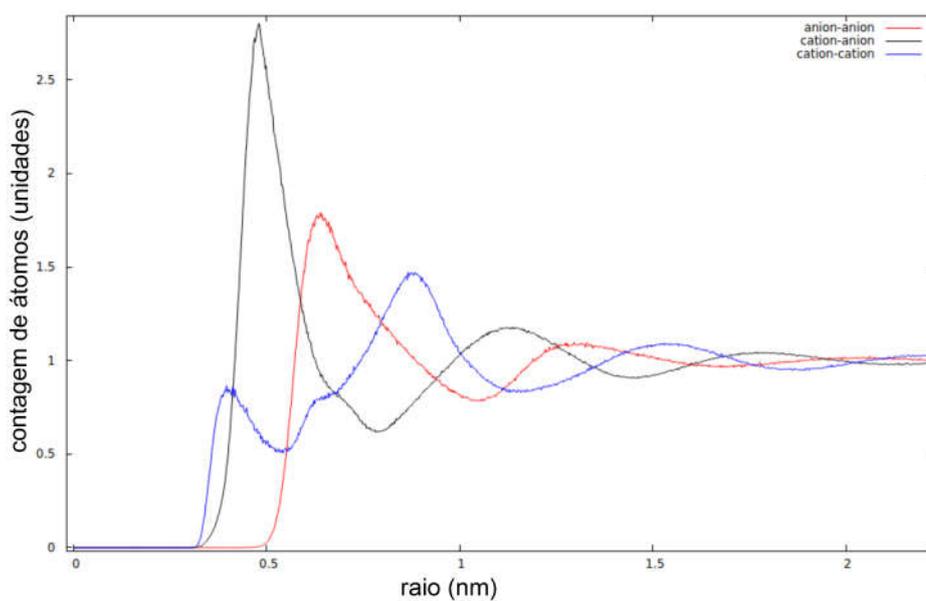
**Figura 8** – RDF de cátions e ânions da simulação a 330 K não polarizada.**Figura 9** – RDF de cátions e ânions da simulação a 330 K com polarização.

Já nas Figuras 10 e 11 podemos observar, respectivamente, a distribuição de cátions e ânions a 350 K com e sem polarização. Nota-se que ambas as distribuições são semelhantes àsquelas obtidas na temperatura de 330 K.

**Figura 10** – RDF de cátions e ânions da simulação a 350 K sem polarização.



**Figura 11** – RDF de cátions e ânions da simulação a 350 K com polarização.

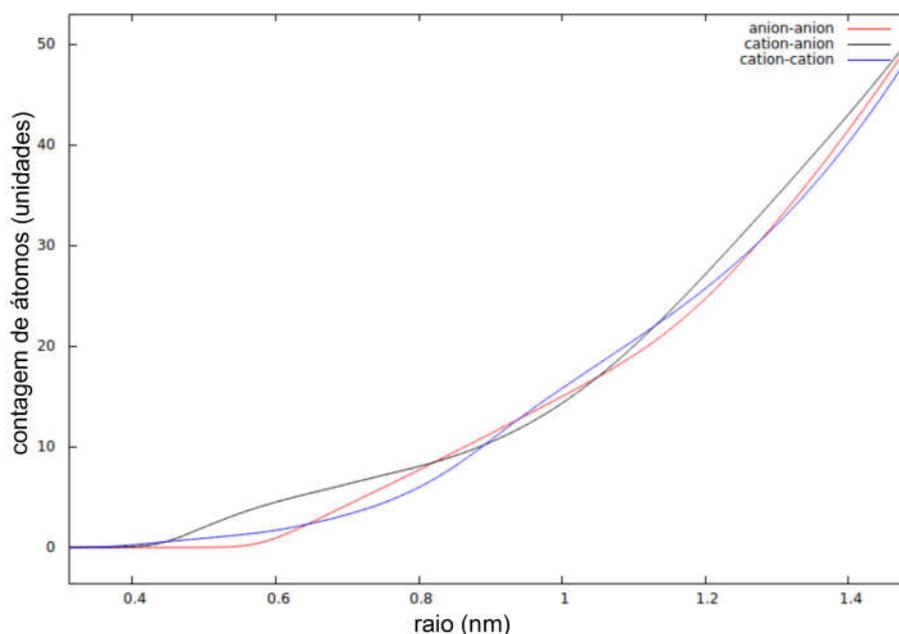


Destaca-se, como aparente efeito da adição da polarização, uma diminuição da anormal proximidade maior de pares de cátions a cerca de 0,4 nm. É interessante ressaltar que essa proximidade aponta para a presença de empilhamento  $\pi^+ - \pi^+$ .

Outro efeito observado é o quase desaparecimento do “ombro” presente na distribuição de ânions ao redor de cátions a cerca de 0,7 nm, de forma que, com a polarização, esses átomos passam a fazer mais claramente parte do anel a cerca de 0,5 nm.

Para observar a estruturação de cátions ao redor de cátions, observou-se também as integrais das contagens desse primeiro anel de cátions ao redor de cátions, como demonstrado na Figura 12. Os valores obtidos podem ser observados nas Tabela 3.

**Figura 12** – Integrais da simulação a 350 K com polarização.



**Tabela 3** – Valores para contagem de anéis de átomos para o primeiro mínimo das simulações

	Distância (nm)	Contagem (anéis de átomos)
330 K	0,54	1,35
350 K	0,55	1,34
330 K – com polarização	0,55	1,30
350 K – com polarização	0,53	1,00

Os resultados apresentados na tabela indicam claramente a presença de uma estruturação em pares para o cátion, ficando menos pronunciada com o aumento da temperatura e principalmente com a adição da polarização. Todavia, fica evidente a presença de pelo menos um anel de cátions ao redor de cátion, para todos os casos. Essa observação aponta, novamente, para a presença de empilhamento  $\pi^+-\pi^+$ , indicando dois anéis do cátion paralelos próximos na estrutura do LI.

### 5.2.2 Orientação dos anéis

Também foi verificado se ocorre uma distribuição preferencial das moléculas, tanto em termos de translação quanto de rotação. Para analisar as características dessa distribuição, foram elaborados gráficos tridimensionais apresentando algumas informações sobre as distribuições dos cátions e ânions no espaço, usando um cátion central como referência.

Foram gerados arquivos apresentando a distribuição de planos relacionada aos ângulos entre os planos dos anéis em função da distância, e também arquivos contendo a distribuição de planos relacionada aos ângulos entre o vetor da distância e o vetor normal dos planos dos anéis, em função da distância.

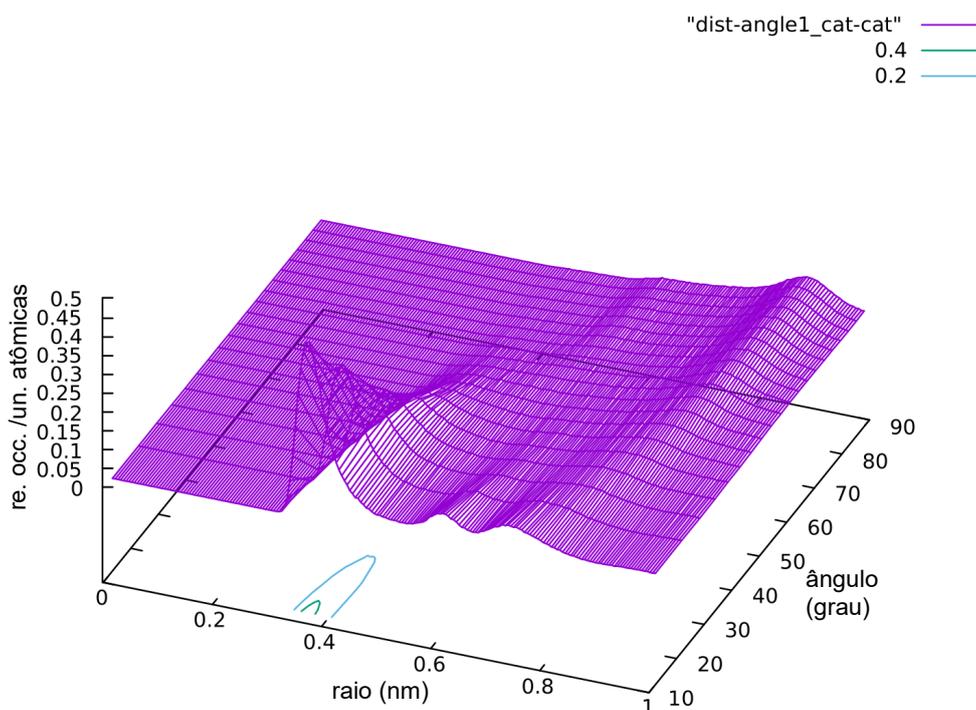
Essas distribuições foram obtidas com o auxílio do programa *gnuplot*, para cátions em torno de cátions e cátions em torno de ânions. Não foi realizado esse procedimento para as distribuições de ânions em torno de ânions pois, como pôde ser observado na Figura 8, a distância entre ânions é superior a 0,6

nm, consideravelmente acima do valor esperado para a ocorrência de  $\pi$  stacking. (JANIÁK, 2000)

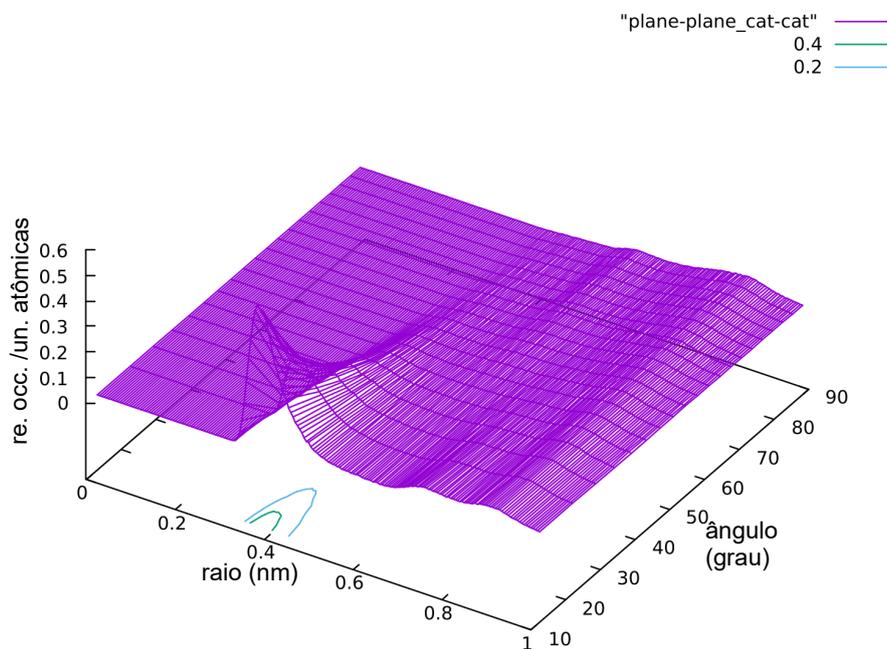
O principal fator observado foi a presença ou não de  $\pi$  stacking. Esse fenômeno seria representado pela presença de ângulos perto de zero para ambas as distribuições.

Para as interações entre cátions, foi observada a presença de  $\pi$  stacking, conforme pode ser verificado nas Figura 13 (distribuição de vetores) e 14 (distribuição de planos), com a presença de picos de cátions a  $0^\circ$ .

**Figura 13** – Distribuição da posição de cátions em torno de cátions a 330 K sem polarização.



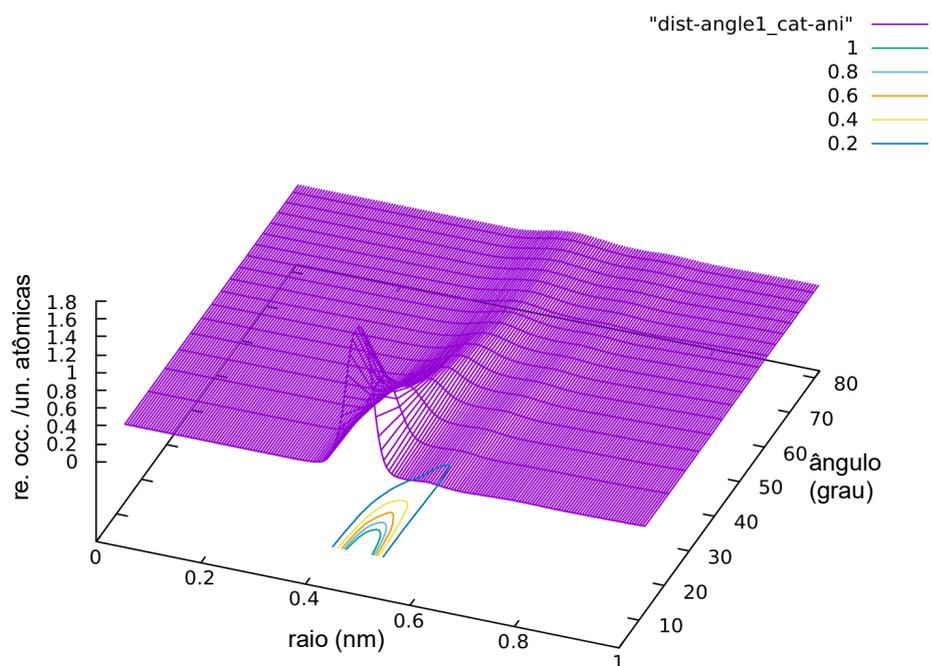
**Figura 14** – Distribuição da rotação de cátions em torno de cátions a 330 K sem polarização.



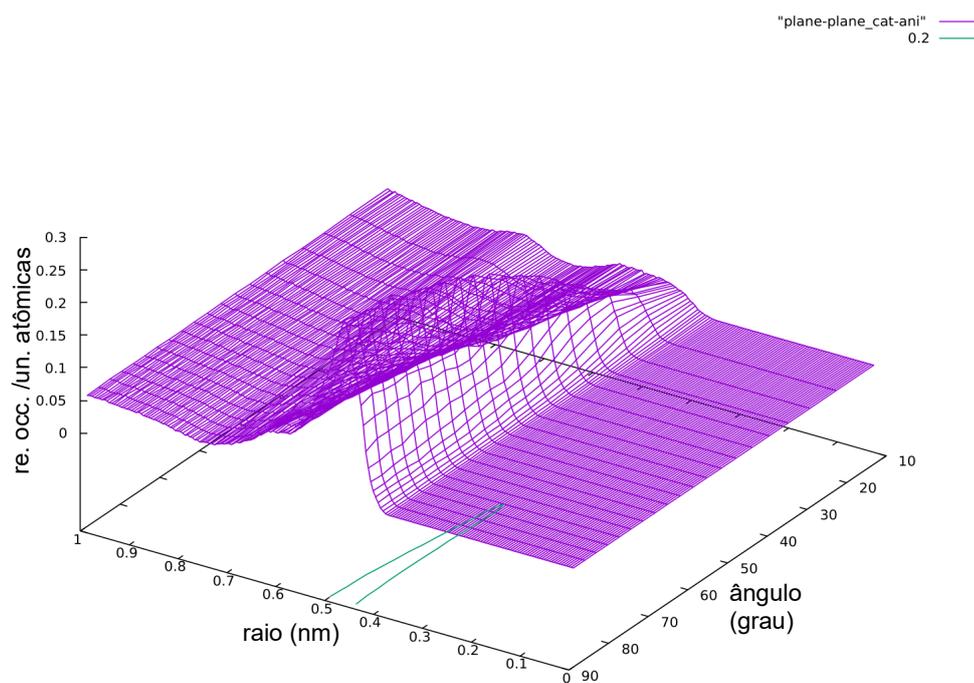
As figuras apresentadas são das simulações a 330 K sem polarização. Os gráficos gerados para as demais condições são bastante semelhantes e estão disponíveis no Apêndice C.

Já para a distribuição de ânions ao redor de cátions, podemos verificar, na Figura 15, a tendência para um ângulo de  $0^\circ$  entre os vetores; todavia, no gráfico para a distribuição dos ângulos entre os planos (Figura 16), nota-se uma preferência para ângulos mais próximos de  $90^\circ$ , o que indica que não ocorre  *$\pi$  stacking*.

**Figura 15** – Distribuição da posição de ânions em torno de cátions a 330 K sem polarização.



**Figura 16** – Distribuição da rotação de ânions em torno de cátions a 330 K sem polarização.



Os resultados obtidos para as demais condições foram bastante semelhantes, conforme pode ser observado no Apêndice C.

### **5.3 Distribuição dos átomos de hidrogênio**

Esta análise tem como objetivo verificar a distribuição dos hidrogênios ao redor dos átomos analisados. Os dados gerados foram obtidos a partir das distâncias (raios) das interações entre os hidrogênios do cátion (grupos Hmetil, H2 e H45, definidos previamente) e os hidrogênios do ânion (grupo Hanion).

As Figuras 17 e 18 serão usadas para facilitar a visualização do processo de obtenção dos dados. Na Figura 17, temos o gráfico da função de distribuição radial de átomos tendo como referência o grupo Hmetil para 330 K, sem polarização. Na função correspondente à distribuição Hmetil-Hanion, podemos observar a presença de um pico, em torno de 0,25 nm. Próximo a esse pico podemos observar um vale, em torno de 0,35 nm, que indica o fim da primeira camada.

A seguir, encontramos esse valor do raio da primeira camada na Figura 18, e o número de átomos correspondente. Esses valores são repetidos para as demais combinações entre hidrogênios do cátion e os do grupo Hanion, correspondentes ao ânion.

Figura 17 – RDF do grupo Hmetil da simulação a 330 K sem polarização.

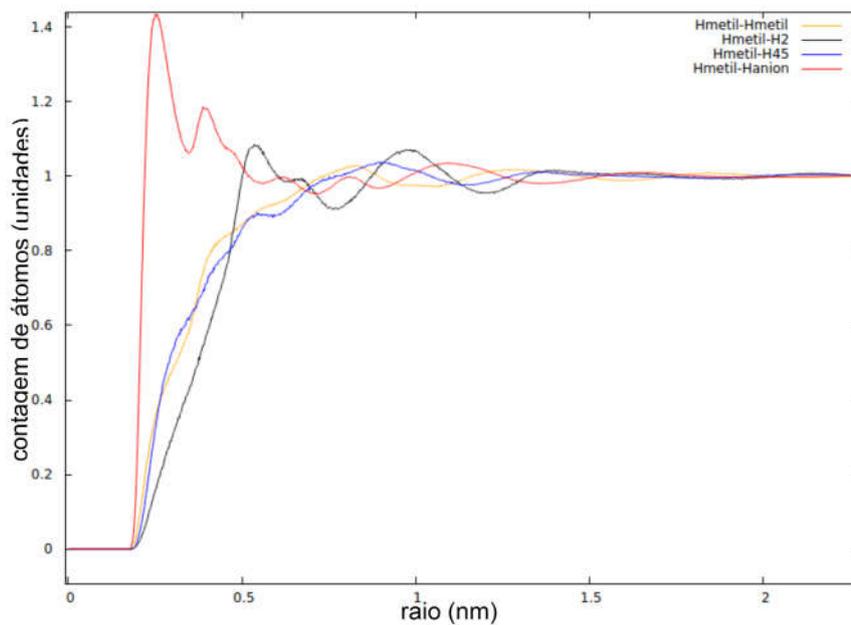
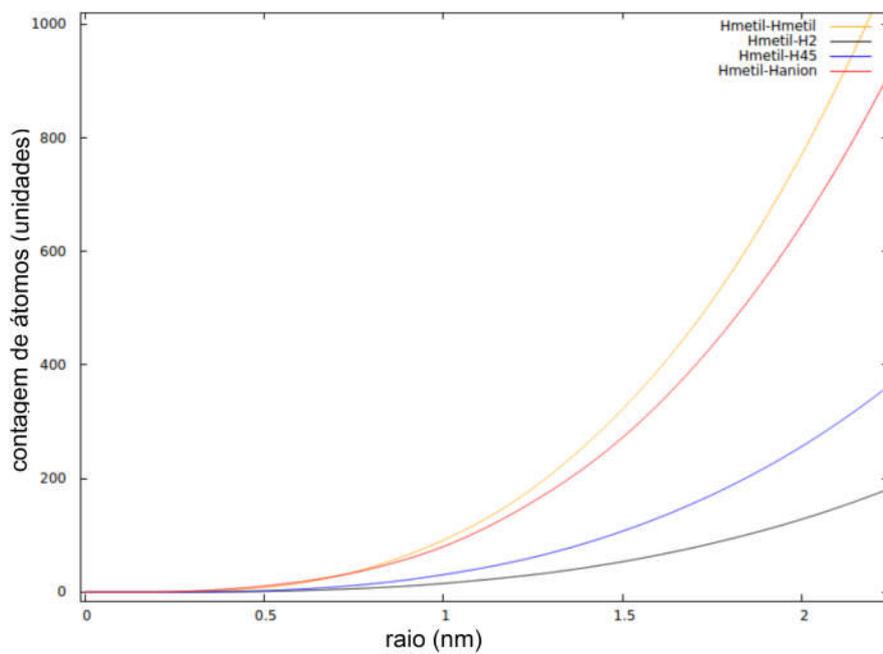


Figura 18 – Integrais das RDFs do grupo Hmetil da simulação a 330 K sem polarização.



Assim, a partir dos gráficos, disponíveis no Apêndice B, foi construída a Tabela 4, indicando a distância entre os átomos do cátion e os do ânion e o número de átomos do ânion ao redor do cátion, para a primeira camada.

**Tabela 4** – Nº de átomos do ânion ao redor do cátion para o primeiro mínimo das simulações.

Grupo de átomos	Grupo de átomos	Sem polarização		Com polarização	
do cátion	do ânion	Raio (nm)	Nº de átomos	Raio (nm)	Nº de átomos
Hmetil (330 K)	Hanion	0,346	3,21	0,344	2,85
H2 (330 K)	Hanion	0,424	6,71	0,440	6,94
H45 (330 K)	Hanion	0,396	4,75	0,394	4,40
Hmetil (350 K)	Hanion	0,352	3,38	0,346	2,84
H2 (350 K)	Hanion	0,428	6,82	0,444	7,00
H45 (350 K)	Hanion	0,400	4,78	0,394	4,33

Foi possível verificar que o efeito da polarização causou um distanciamento entre cátion e ânion. Também foi possível observar que o hidrogênio do grupo H2 do cátion, ou seja, o átomo de H ligado ao carbono posicionado entre os átomos de N, está mais fortemente cercado por ânions, de maneira semelhante ao observado por outros autores (VALSECCHI, 2017) (FERRANTE, 2018), embora, neste caso, o H2 não participe efetivamente de ligação de hidrogênio, como pode ser verificado observando a distância dos picos H2-Hanion no Apêndice B.

## 5.4 Distribuições 3D

Foram geradas SDFs (*Spatial Distribution Functions*, ou funções de distribuição espacial), mostrando a distribuição tridimensional ao redor dos cátions, com o auxílio dos *software* Travis (BREHM, M.; KIRCHNER, B., 2011) e VMD (HUMPHREY, W.; DALKE, A.; SCHULTEN, K., 1996).

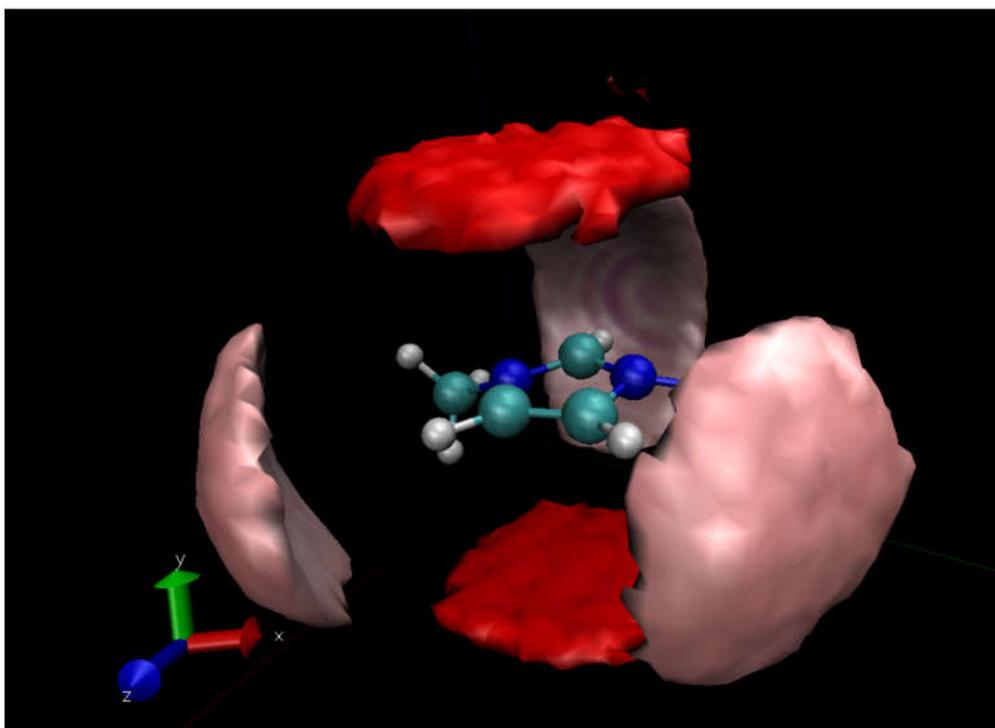
As imagens obtidas permitem a visualização das estruturas ao redor dos cátions. Na Figura 19 (330 K sem polarização) é possível observar o fenômeno de empilhamento  $\pi^+ - \pi^+$ , com duas regiões contendo cátions, em vermelho,

paralelas ao cátion central. Figuras semelhantes estão disponibilizadas no Apêndice D, para as demais condições simuladas.

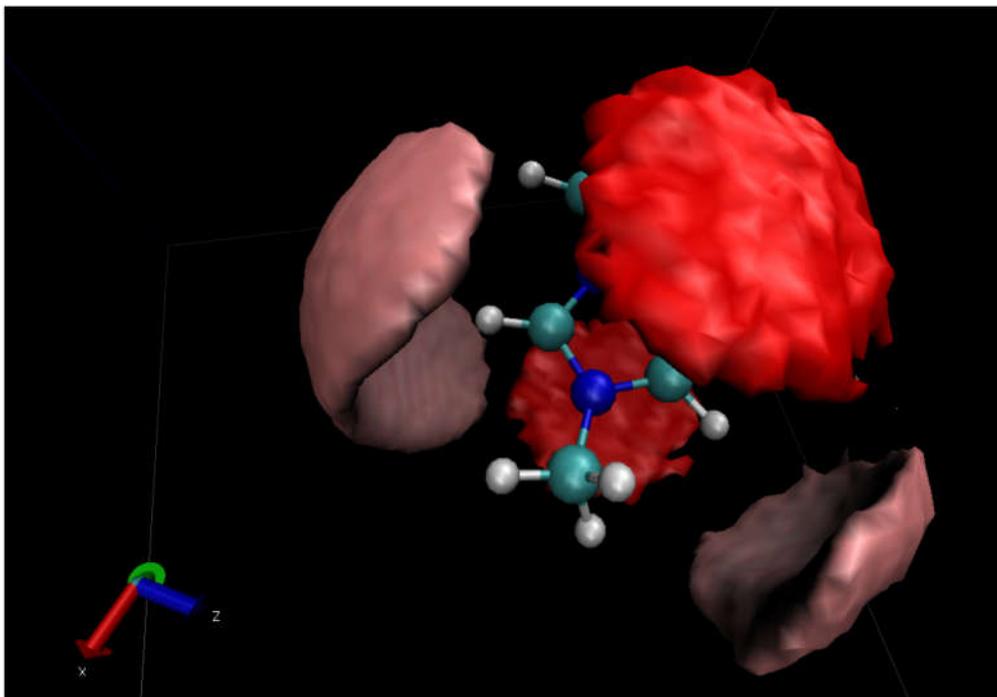
Observa-se a presença de três regiões com ânions ao redor do cátion, num ângulo perpendicular, conforme previsto. Pode-se verificar que a presença desses ânions estabiliza a estrutura, mesmo não sendo capaz de realizar ligações de hidrogênio.

Nota-se, também, a presença de uma distribuição de ânions mais próxima ao átomo H2, conforme previsto, como pode ser observado mais claramente na Figura 20.

**Figura 19** – SDF do 1,3-dimetilimidazólio da simulação a 330 K sem polarização.



**Figura 20** – SDF do 1,3-dimetilimidazólio da simulação a 330 K sem polarização – ângulo alternativo.



## 6 CONCLUSÃO

Conforme mencionado anteriormente, líquidos iônicos com cátions de alquilimidazólio possuem diversos usos na indústria. Poder simular de maneira adequada esses compostos e explorar suas propriedades facilita a busca por novas moléculas para aplicações específicas, diminuindo o custo desse tipo de pesquisa.

Durante o desenvolvimento desse estudo, foi possível analisar diversas propriedades termodinâmicas do composto de interesse, e verificar como estas são afetadas pelo aprimoramento da simulação com a adição do efeito de polarização. Também observou-se a variação dessas propriedades com diferentes temperaturas, sendo estas 330 e 350 K. Também foi possível verificar que a 310 K o composto ainda não se apresenta no estado líquido.

Foi possível, ainda, observar a presença de empilhamento  $\pi^+-\pi^+$  entre os cátions, explicando a presença de uma elevada proximidade entre eles. Além disso, foi observado que esta interação não está presente entre cátions e ânions, embora o ânion utilizado seja aromático.

Foi observado que a estruturação do par iônico ocorreu devido aos efeitos do empilhamento  $\pi^+-\pi^+$  e forças de Coulomb, na ausência de ligações de hidrogênio propriamente ditas, embora estas tenham sido frequentemente apontadas na literatura como fator importante nesse tipo de estruturação.

**REFERÊNCIAS**

ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. **Computer Simulation of Liquids**. 2. ed. Reino Unido: Oxford, 2017. 626 p. Citado na página 18.

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. Citado na página 18.

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. Citado nas páginas 18, 20 e 22.

BREHM, M.; KIRCHNER, B. Travis – A Free Analyzer and Visualizer for Monte Carlo and Molecular Dynamics Trajectories. **Journal of Chemical Information and Modeling**, vol. 51 (8), p. 2007-2023, 2011. Citado na página 36.

DUPONT, J. On the Solid, Liquid and Solution Structural Organization of Imidazolium Ionic Liquids. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, vol. 15, no. 3, p. 341-350, 2004. Citado na página 13.

FERRANTE, M. A. Efeitos do empilhamento  $\pi^+\pi^-$  em líquidos iônicos baseados no imidazol. 68. pag. **Trabalho de conclusão (Bacharelado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul**, Porto Alegre, 2018. Citado nas páginas 14 e 36.

GUTOWSKI, K. Industrial uses and applications of ionic liquids. **Physical Science Reviews**, vol. 3, n. 5, 2018. Citado na página 10.

HUMPHREY, W.; DALKE, A.; SCHULTEN, K. VMD – Visual Molecular Dynamics. **Journal of Molecular Graphics**, v. 14.1, p 33-38, 1996. Citado na página 36.

JANIAK, C. A critical account on  $\pi$  - $\pi$  stacking in metal complexes with aromatic nitrogen-containing ligands. **Dalton Transactions**, p. 3885-3986, 2000. Citado na página 31.

JAVED, F. Et al. An approach to classification and hi-tech applications of room-temperature ionic liquids (RTILs): A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 271, p. 403-420, 2018. Citado na página 12.

MATTHEWS, R. P.; WELTON, T.; HUNT, P. A. Competitive pi interactions and hydrogen bonding within imidazolium ionic liquids. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, p. 3238-3253, 2014. Citado nas páginas 12, 13 e 14.

MATTHEWS, R. P.; WELTON, T.; HUNT, P. A. Competitive pi interactions and hydrogen bonding within imidazolium ionic liquids. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, p. 14437-14453, 2015. Citado na página 14.

SCHRÖDER, C. Comparing reduced partial charge models with polarizable simulations of ionic liquids. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, p. 3089-3102, 2012. Citado nas páginas 19 e 22.

VEKARIYA, R. L. A review of ionic liquids: Applications towards catalytic organic transformations. **Journal of Molecular Liquids**, v. 227, p. 44-60, 2017. Citado na página 12.

VALSECCHI, C.; NEUMANN, J. G.; STASSEN, H. Molecular Dynamic Studies of  $\pi^+$ - $\pi^-$  Stacked Imidazolium/Imidazolate Ion Pairs in Chloroform Solution. **Journal of Molecular Liquids**, v. 245, p. 103-108, 2017. Citado nas páginas 14 e 36.

WELTON, T. Ionic liquids: a brief history. **Biophysical Reviews**, v. 10, p. 691-706. 2018. Citado nas páginas 10 e 12.

WILKES, J. S. A short history of ionic liquids – from molten salts to neoteric solvents. **Green Chemistry**, v. 4, p. 73-80, 2002. Citado nas páginas 10 e 11.

ZANATTA M. et al. Confined water in imidazolium based ionic liquids: a supramolecular guest@host complex case. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, p. 18297-18304, 2016. Citado na página 14.

**APÊNDICE A** – Arquivo md.mdp utilizado para a simulação de a 330 K com polarização.

```
; VARIOUS PREPROCESSING OPTIONS
title          =
; Preprocessor - specify a full path if necessary.
cpp           = /lib/cpp
include       =
define        =

; RUN CONTROL PARAMETERS
integrator     = md
; Start time and timestep in ps
tinit         = 30000.0
dt            = 0.002
nsteps        = 5000000
; For exact run continuation or redoing part of a run
init_step     = 0
; mode for center of mass motion removal
comm-mode     = linear
; number of steps for center of mass motion removal
nstcomm       = 10
; group(s) for center of mass motion removal
comm-grps    =

; OUTPUT CONTROL OPTIONS
; Output frequency for coords (x), velocities (v) and forces (f)
nstxout       = 5000
nstvout       = 0
nstfout       = 0
; Checkpointing helps you continue after crashes
nstcheckpoint = 5000
; Output frequency for energies to log file and energy file
nstlog        = 500
nstenergy     = 500
; Output frequency and precision for xtc file
nstxtcout    = 0
xtc-precision = 1000
; This selects the subset of atoms for the xtc file. You can
; select multiple groups. By default all atoms will be written.
xtc-grps     =
; Selection of energy groups
energygrps   = 01MI C5H5
```

```
; NEIGHBORSEARCHING PARAMETERS
; nblast update frequency
nblast          = 10
; ns algorithm (simple or grid)
ns_type         = grid
; Periodic boundary conditions: xyz (default), no (vacuum)
; or full (infinite systems only)
pbc            = xyz
; nblast cut-off
rblast         = 1.3
; domain-decomposition = no

; OPTIONS FOR ELECTROSTATICS AND VDW
; Method for doing electrostatics
coulombtype    = PME
rcoulomb-switch = 0
rcoulomb       = 1.3
; Relative dielectric constant for the medium and the reaction field
epsilon_r      = 1.5625
epsilon_rf     = 1
; Method for doing Van der Waals
vdw-type       = Cut-off
; cut-off lengths
rvdw-switch    = 0
rvdw           = 1.3
; Apply long range dispersion corrections for Energy and Pressure
DispCorr      = EnerPres
; Extension of the potential lookup tables beyond the cut-off
table-extension = 1
; Separate tables between energy group pairs
energygrp_table =
; Spacing for the PME/PPPM FFT grid
fourierspacing = 0.12
; FFT grid size, when a value is 0 fourierspacing will be used
fourier_nx     = 0
fourier_ny     = 0
fourier_nz     = 0
; EWALD/PME/PPPM parameters
pme_order      = 4
ewald_rtol     = 1e-05
ewald_geometry = 3d
epsilon_surface = 0
optimize_fft   = no
```

```

; OPTIONS FOR WEAK COUPLING ALGORITHMS
; Temperature coupling
Tcoupl          = V-rescale
; Groups to couple separately
tc-grps         = 01MI C5H5
; Time constant (ps) and reference temperature (K)
tau-t           = .1 .1
ref-t           = 330 330
; Pressure coupling
Pcoupl          = Parrinello-Rahman
Pcoupltype      = isotropic
; Time constant (ps), compressibility (1/bar) and reference P (bar)
tau-p           = 2
compressibility = 4.5e-5
ref-p           = 1.

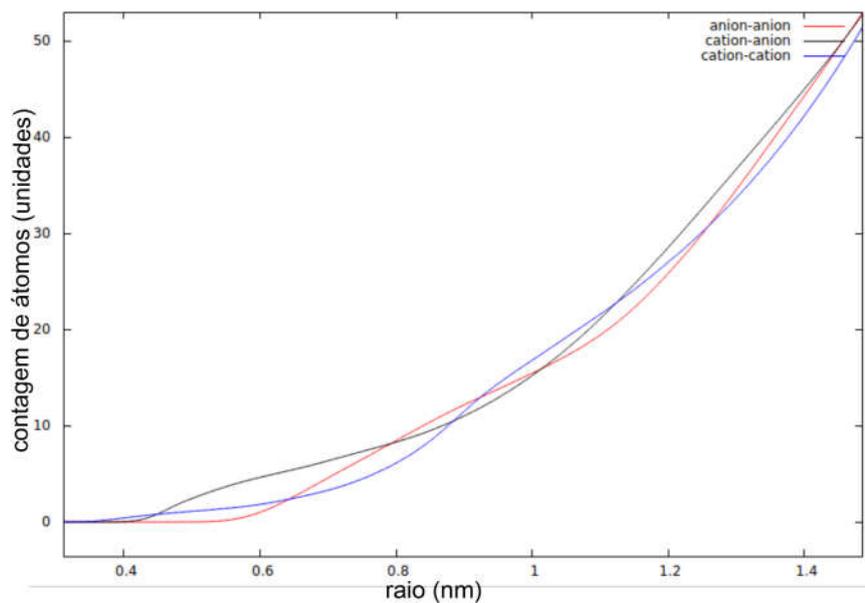
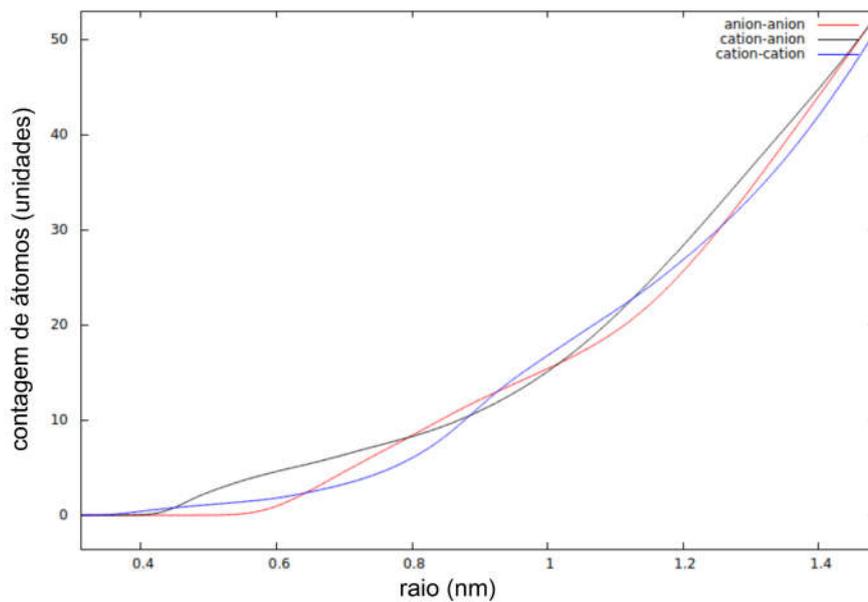
annealing_temp  =

; GENERATE VELOCITIES FOR STARTUP RUN
gen_vel         = no
gen-temp        = 330
gen-seed        = 666

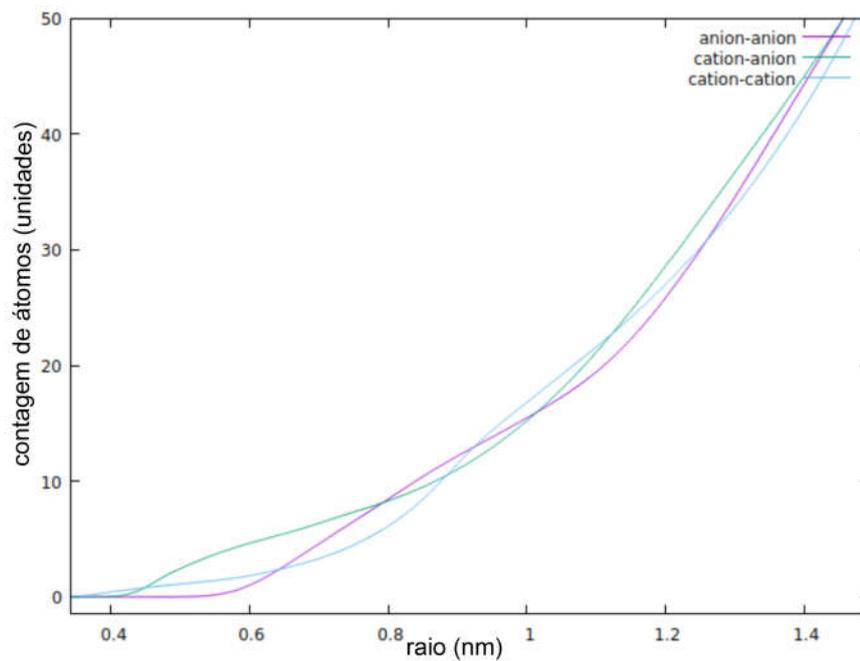
; OPTIONS FOR BONDS
constraints     = all-bonds
; Type of constraint algorithm
constraint-algorithm = Lincs
; Do not constrain the start configuration
unconstrained-start = no
; Use successive overrelaxation to reduce the number of shake iterations
Shake-SOR      = no
; Relative tolerance of shake
shake-tol      = 1e-04
; Highest order in the expansion of the constraint coupling matrix
lincs-order    = 4
; Number of iterations in the final step of LINCS. 1 is fine for
; normal simulations, but use 2 to conserve energy in NVE runs.
; For energy minimization with constraints it should be 4 to 8.
lincs-iter     = 1
; Lincs will write a warning to the stderr if in one step a bond
; rotates over more degrees than
lincs-warnangle = 30
; Convert harmonic bonds to morse potentials
morse          = no

```

```
; ENERGY GROUP EXCLUSIONS  
; Pairs of energy groups for which all non-bonded interactions are excluded  
energygrp_excl      =
```

**APÊNDICE B – RDFs e integrais.****Figura 21** – Integrais de cátions e ânions da simulação a 330 K sem polarização.**Figura 22** – Integrais de cátions e ânions da simulação a 350 K sem polarização.

**Figura 23** – Integrais de cátions e ânions da simulação a 330 K com polarização.



**Figura 24** – RDF do grupo H2 da simulação a 330 K sem polarização.

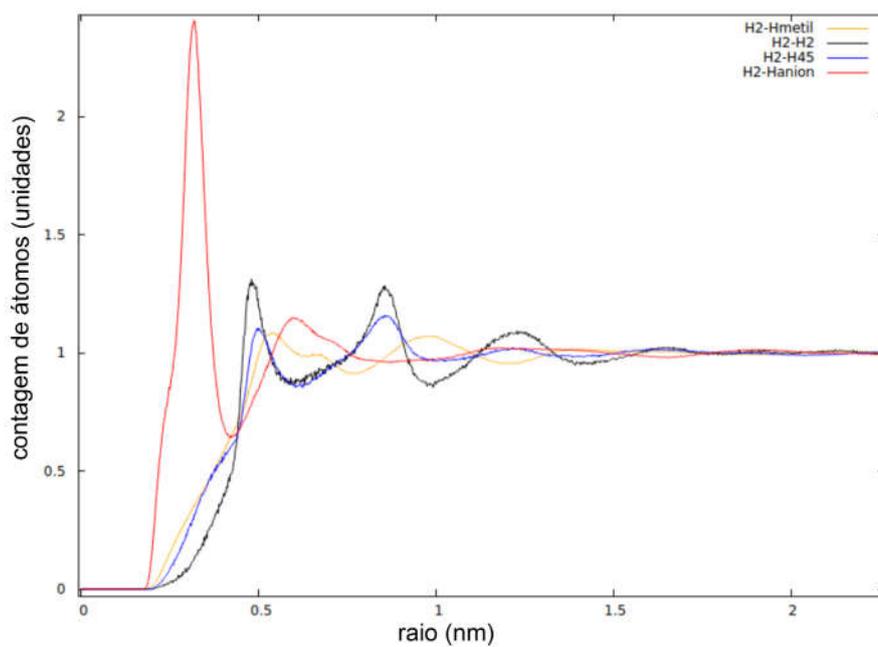


Figura 25 – RDF do grupo H45 da simulação a 330 K sem polarização.

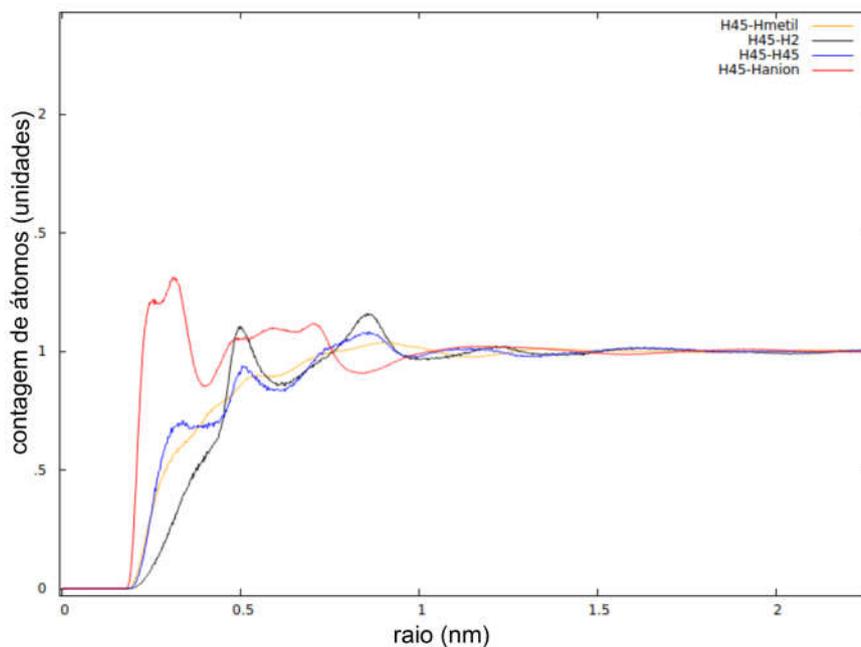
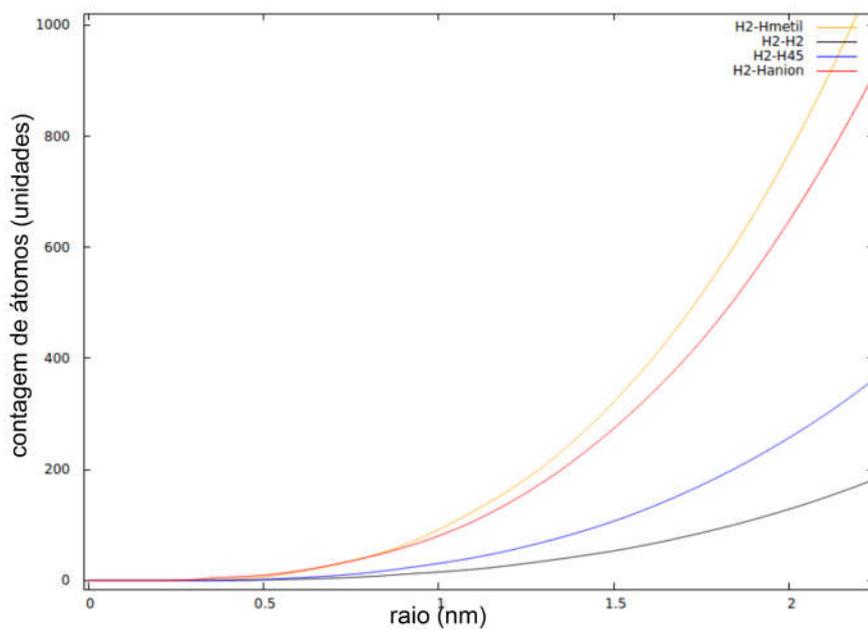
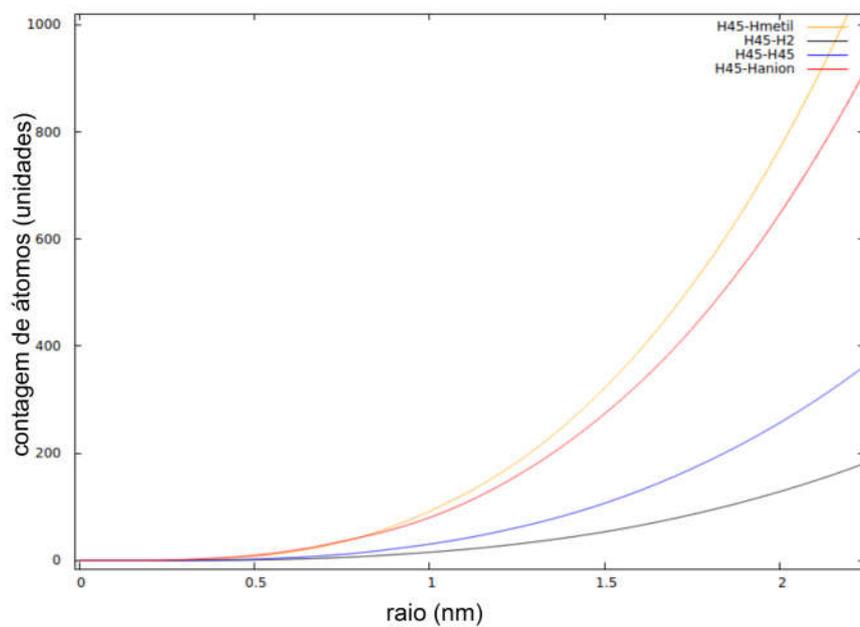


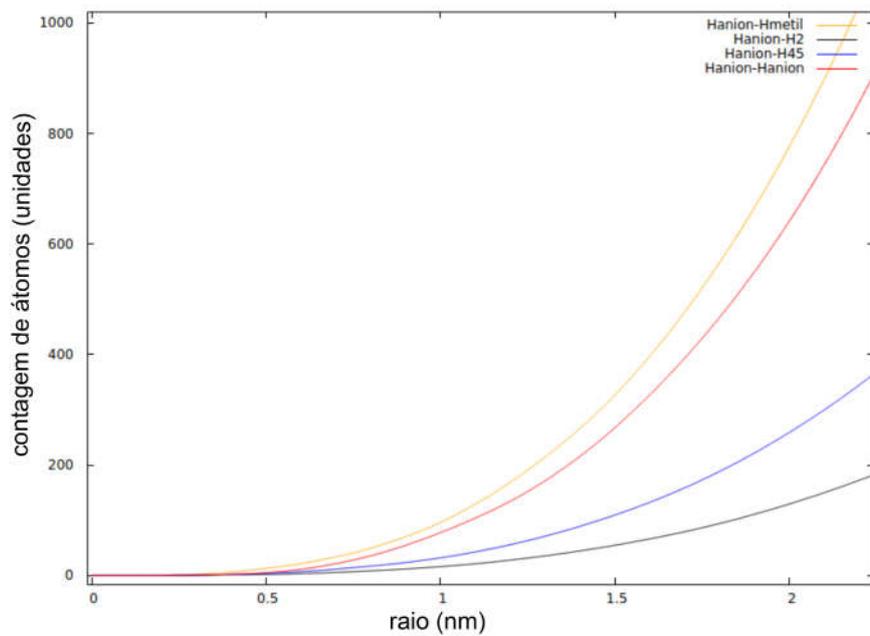
Figura 26 – Integrais das RDF do grupo H2 da simulação a 330 K sem polarização.



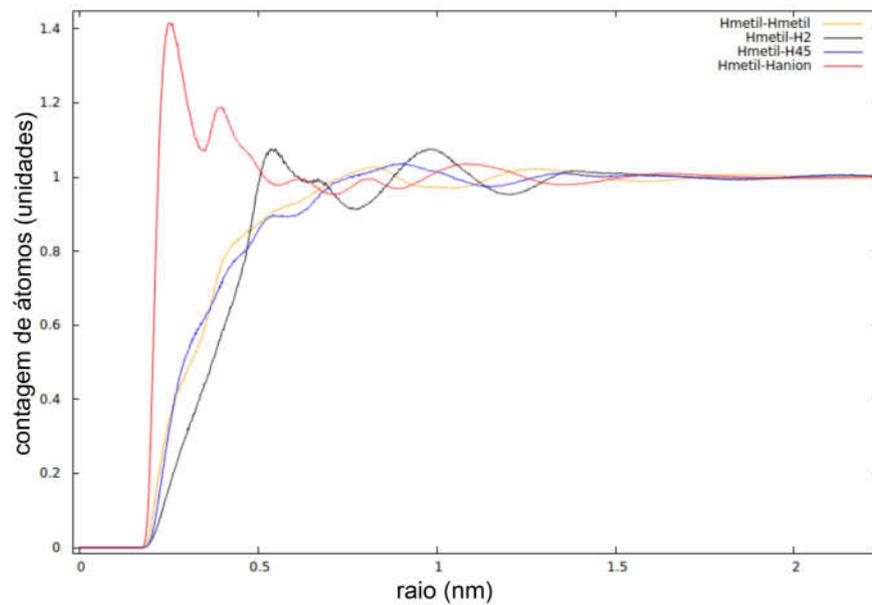
**Figura 27** – Integrais das RDF do grupo H45 da simulação a 330 K sem polarização.



**Figura 28** – Integrais das RDF do grupo Hanion da simulação a 330 K sem polarização.



**Figura 29** – RDF do grupo Hmetil da simulação a 350 K sem polarização.



**Figura 30** – RDF do grupo H2 da simulação a 350 K sem polarização.

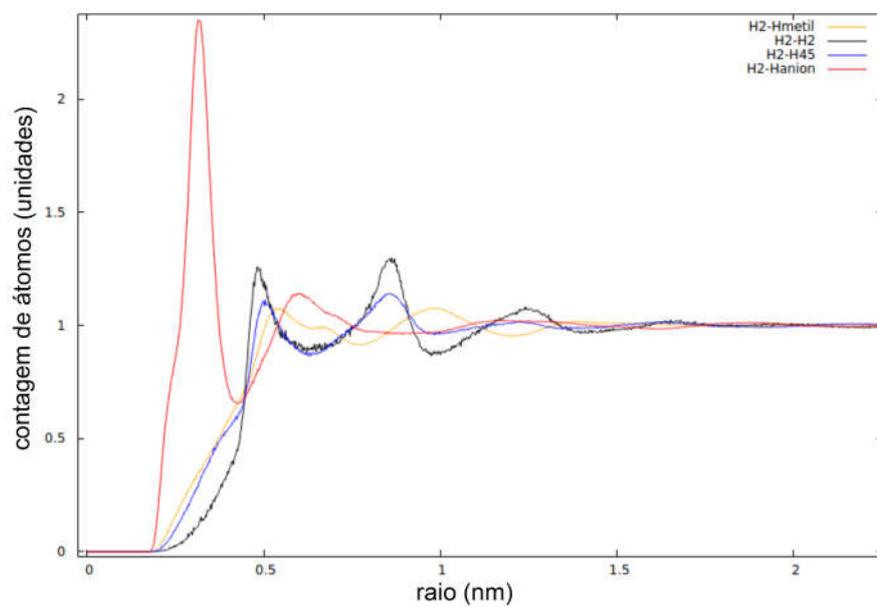


Figura 31 – RDF do grupo H45 da simulação a 350 K sem polarização.

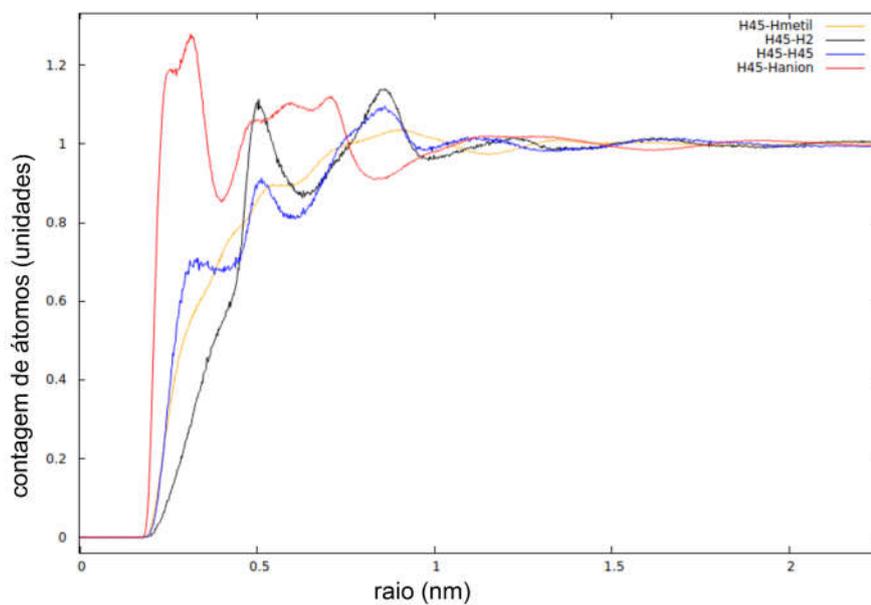
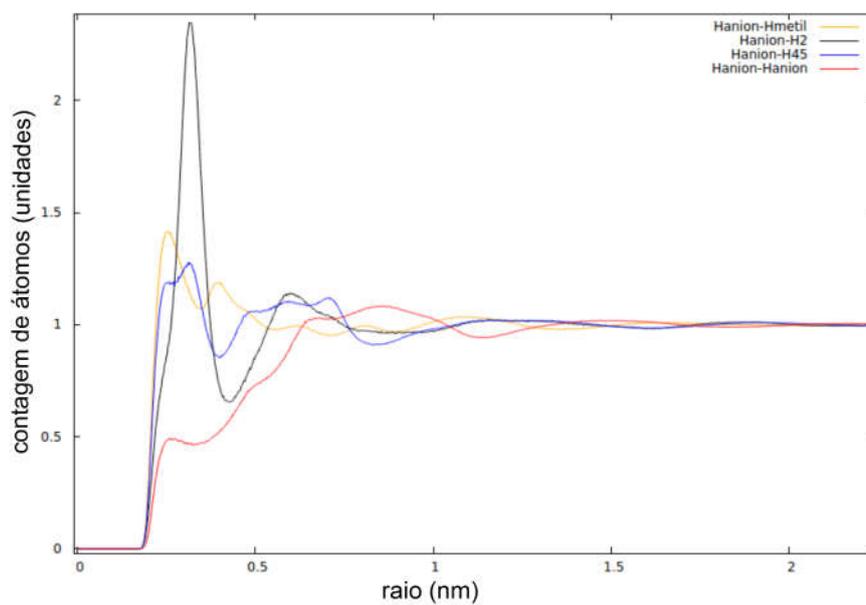
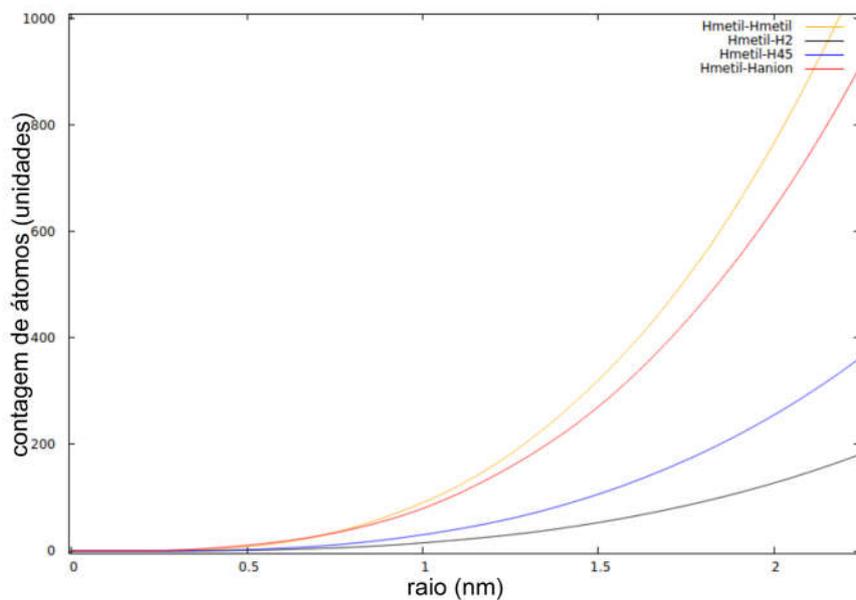


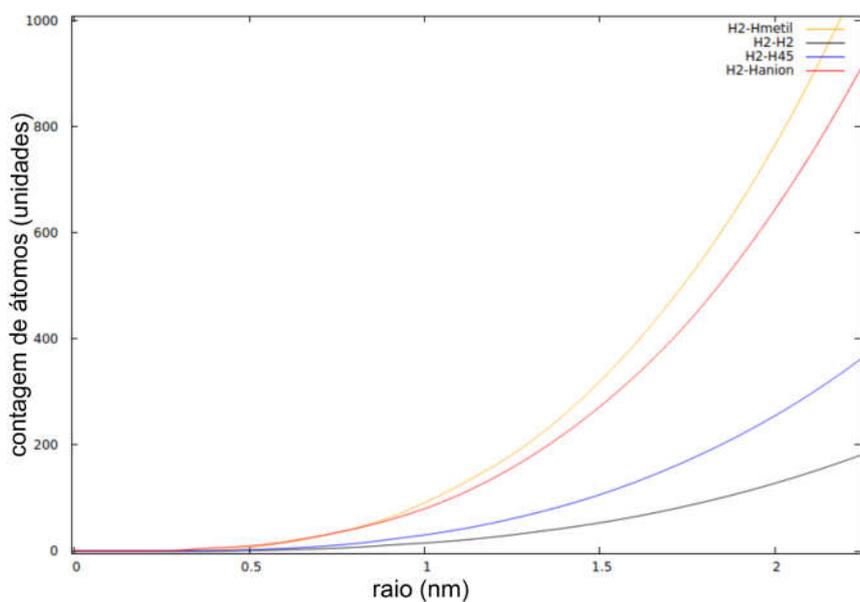
Figura 32 – RDF do grupo Hanion da simulação a 350 K sem polarização.



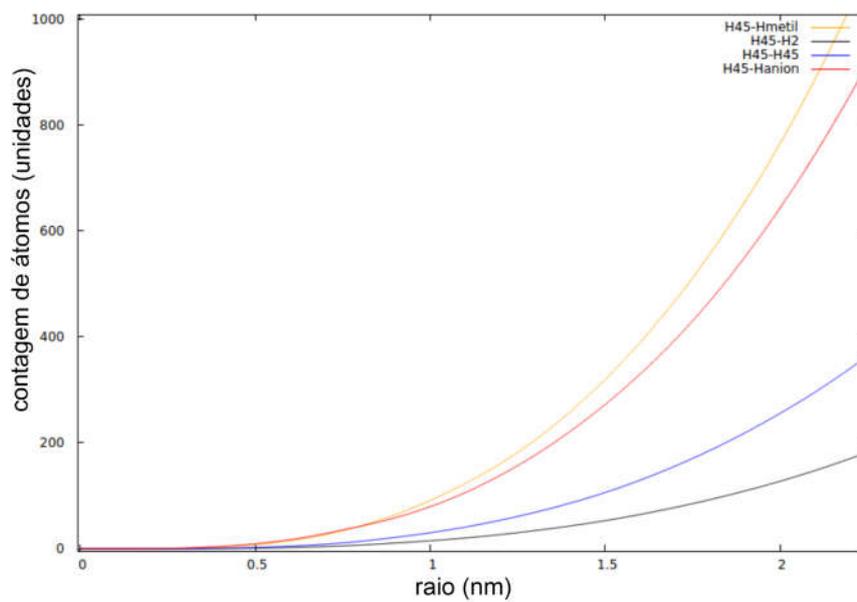
**Figura 33** – Integrais das RDF do grupo Hmetil da simulação a 350 K sem polarização.



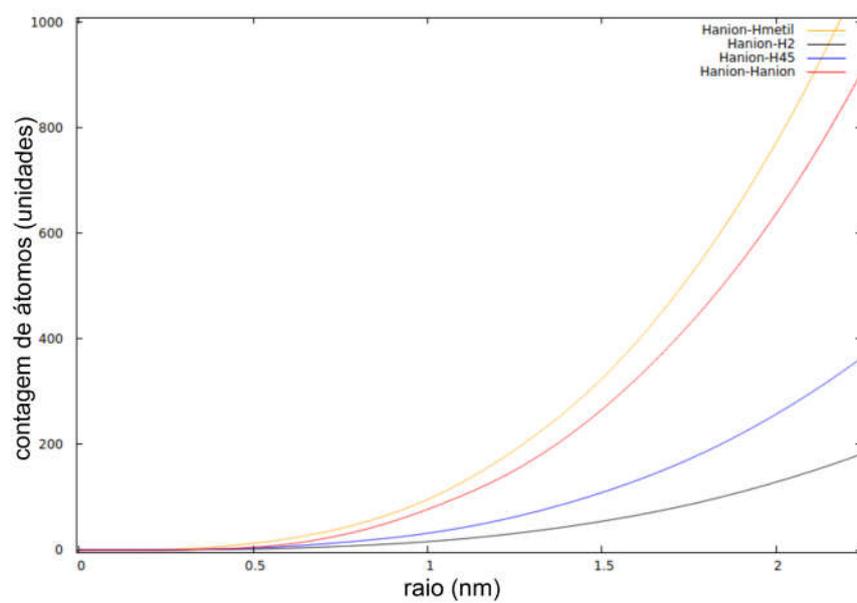
**Figura 34** – Integrais das RDF do grupo H2 da simulação a 350 K sem polarização.



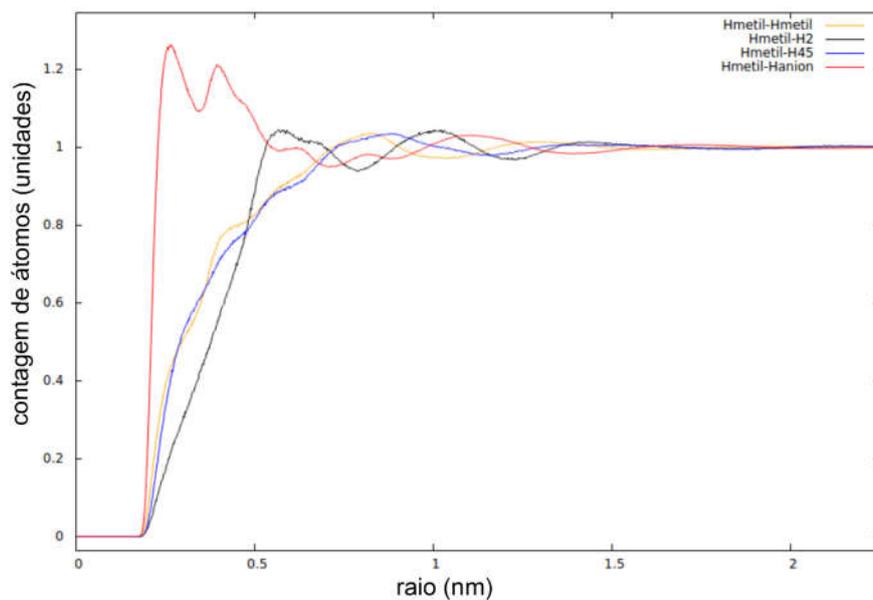
**Figura 35** – Integrais das RDF do grupo H45 da simulação a 350 K sem polarização.



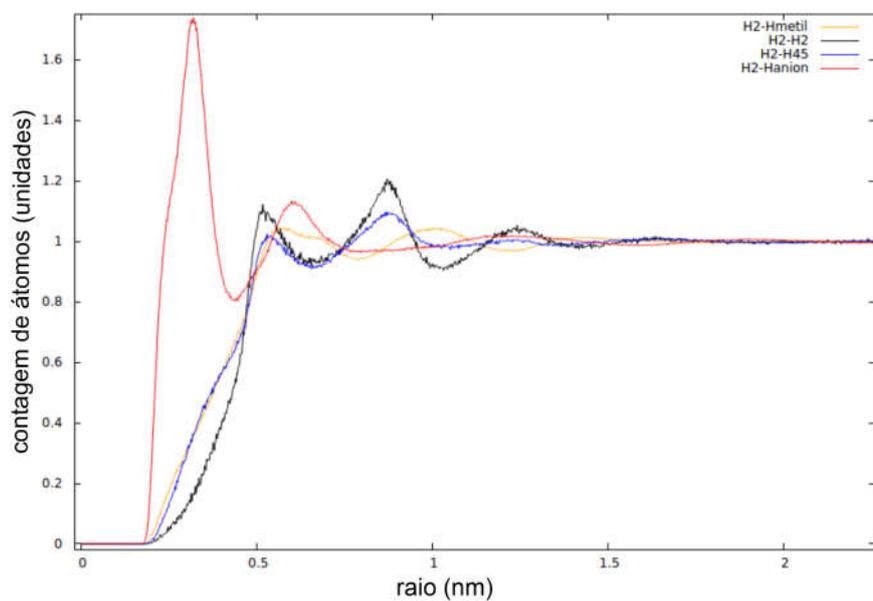
**Figura 36** – Integrais das RDF do grupo Hanion da simulação a 350 K sem polarização.



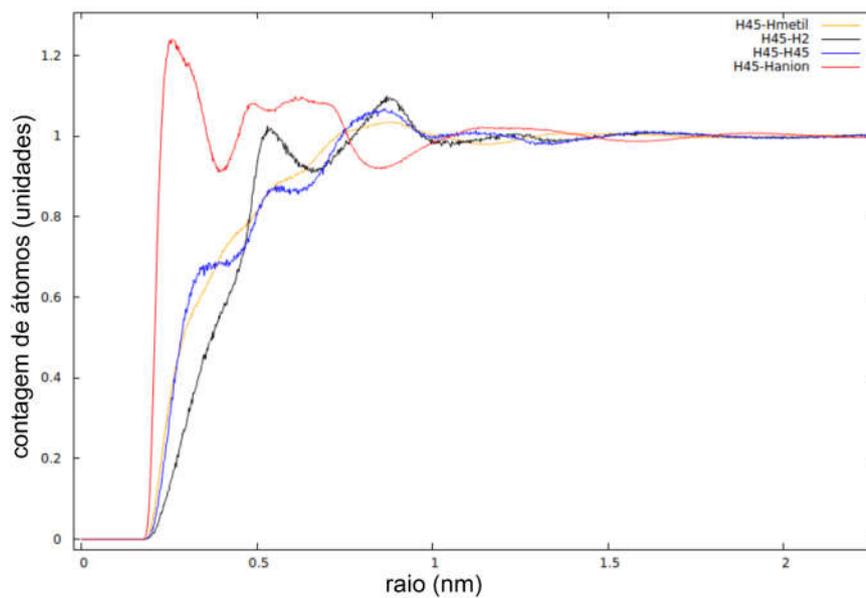
**Figura 37** – RDF do grupo Hmetil da simulação a 330 K com polarização.



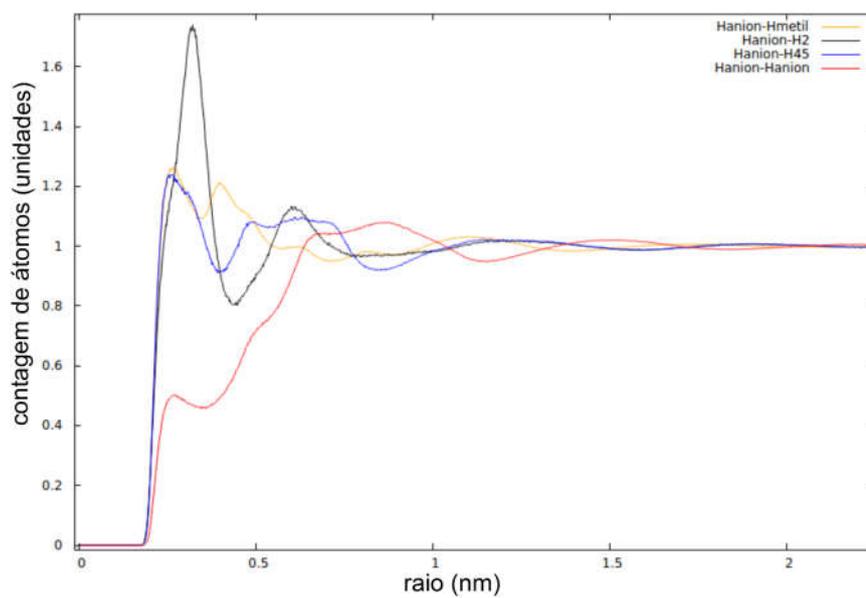
**Figura 38** – RDF do grupo H2 da simulação a 330 K com polarização.



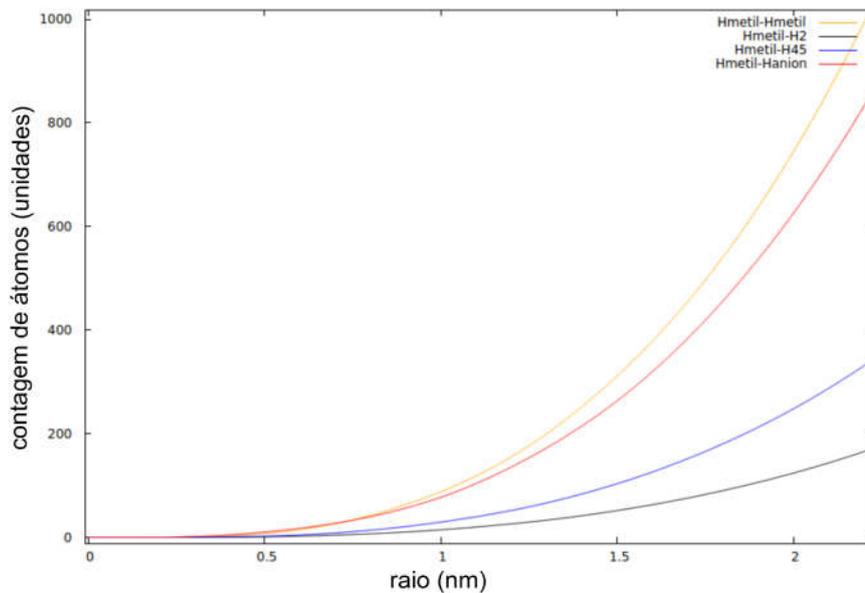
**Figura 39** – RDF do grupo H45 da simulação a 330 K com polarização.



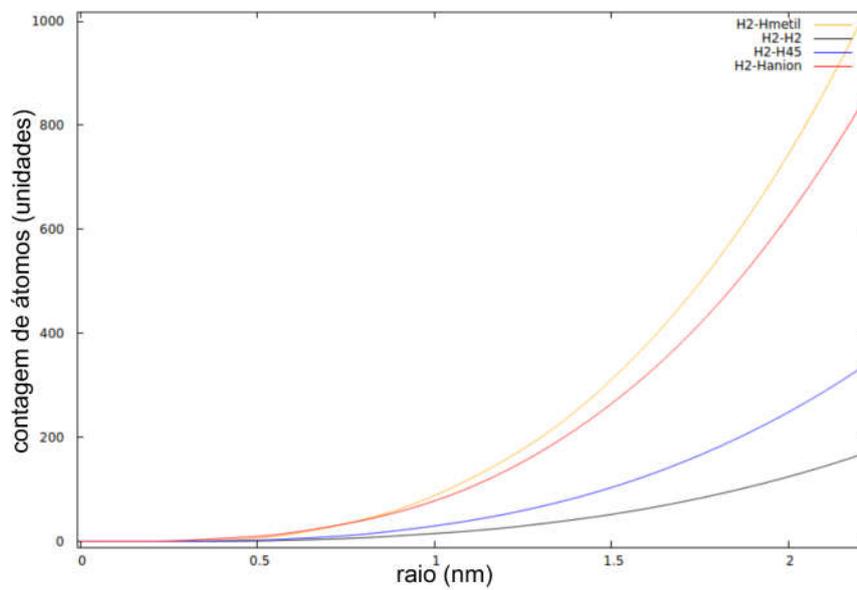
**Figura 40** – RDF do grupo Hanion da simulação a 330 K com polarização.



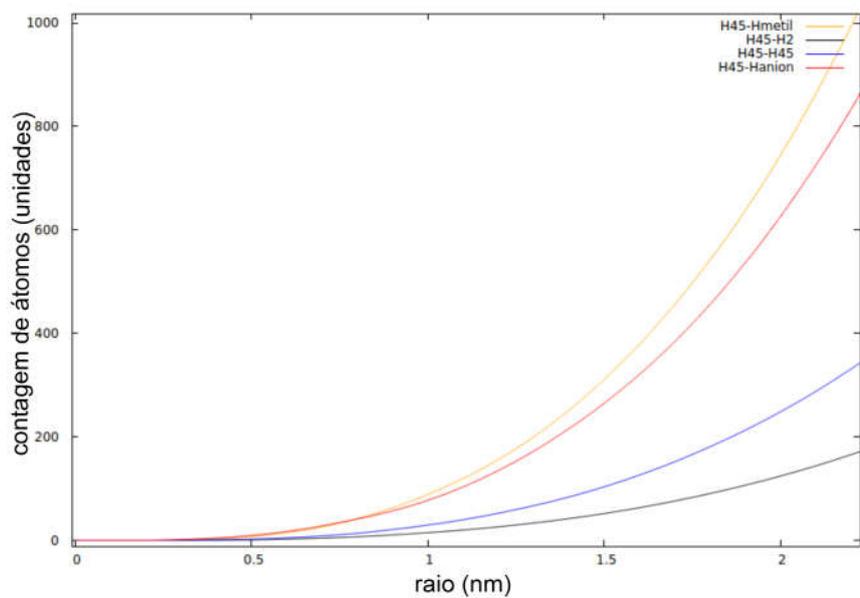
**Figura 41** – Integrais das RDF do grupo Hmetil da simulação a 330 K com polarização.



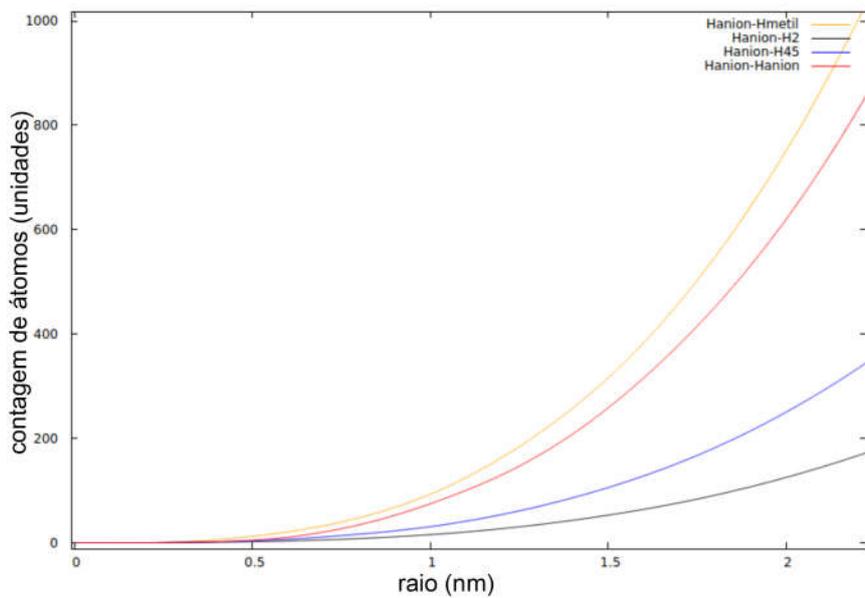
**Figura 42** – Integrais das RDF do grupo H2 da simulação a 330 K com polarização.



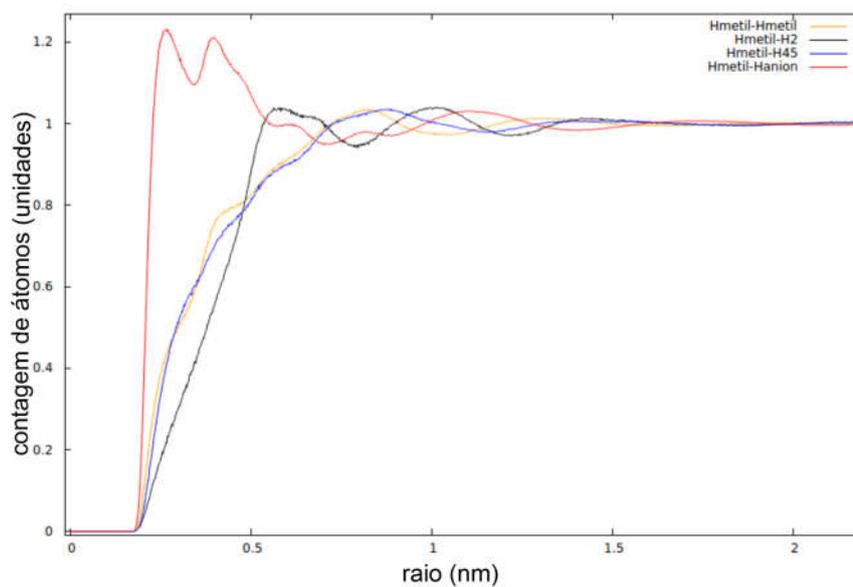
**Figura 43** – Integrais das RDF do grupo H45 da simulação a 330 K com polarização.



**Figura 44** – Integrais das RDF do grupo Hanion da simulação a 330 K com polarização.



**Figura 45** – RDF do grupo Hmetil da simulação a 350 K com polarização.



**Figura 46** – RDF do grupo H2 da simulação a 350 K com polarização.

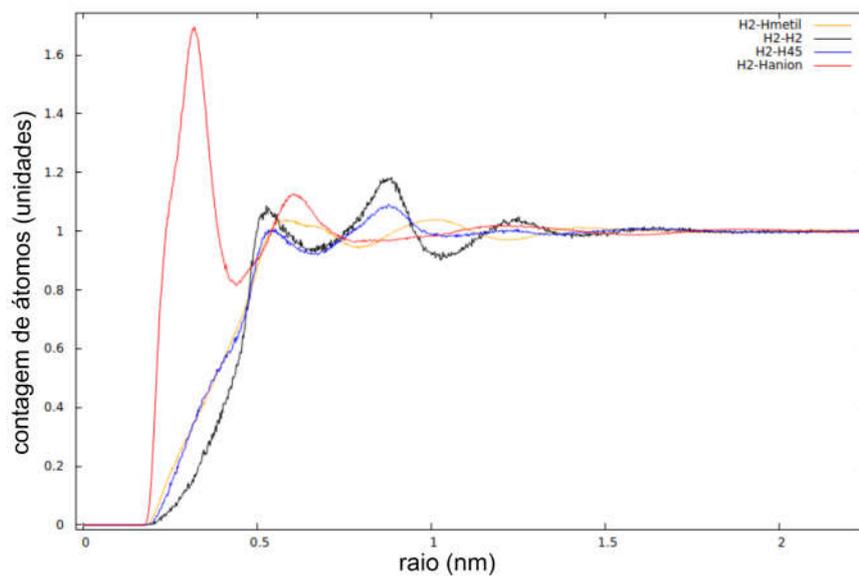


Figura 47 – RDF do grupo H45 da simulação a 350 K com polarização.

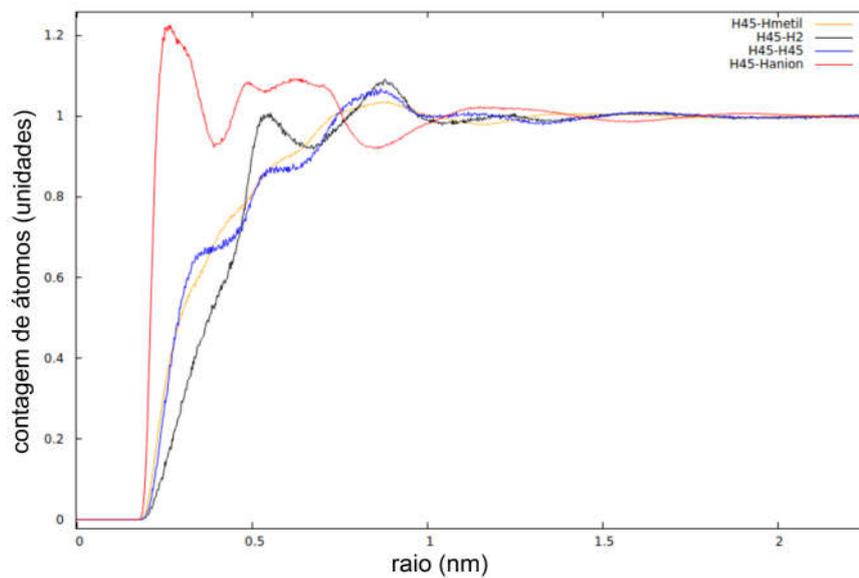
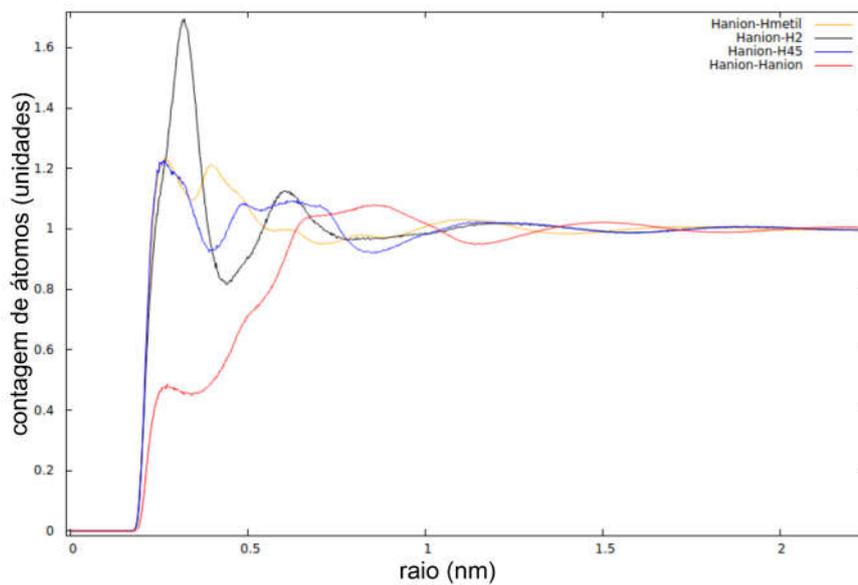
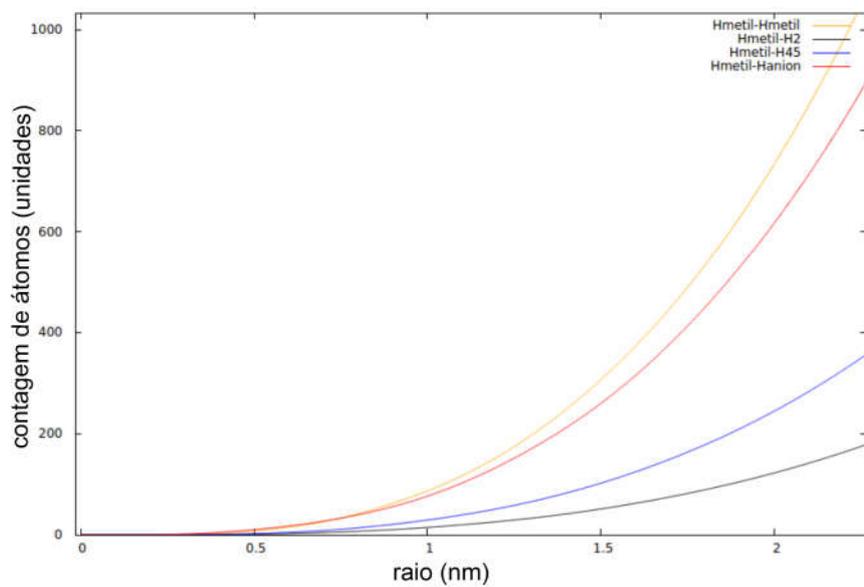


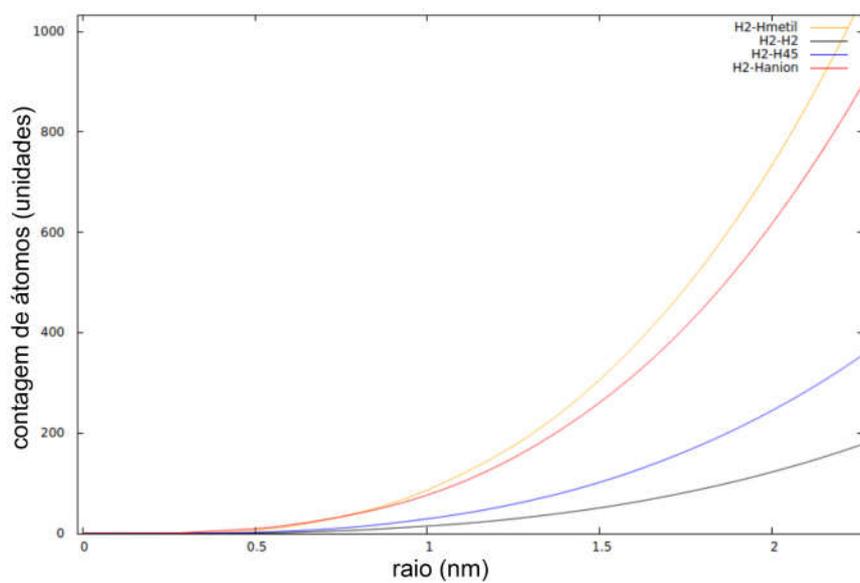
Figura 48 – RDF do grupo Hanion da simulação a 350 K com polarização.



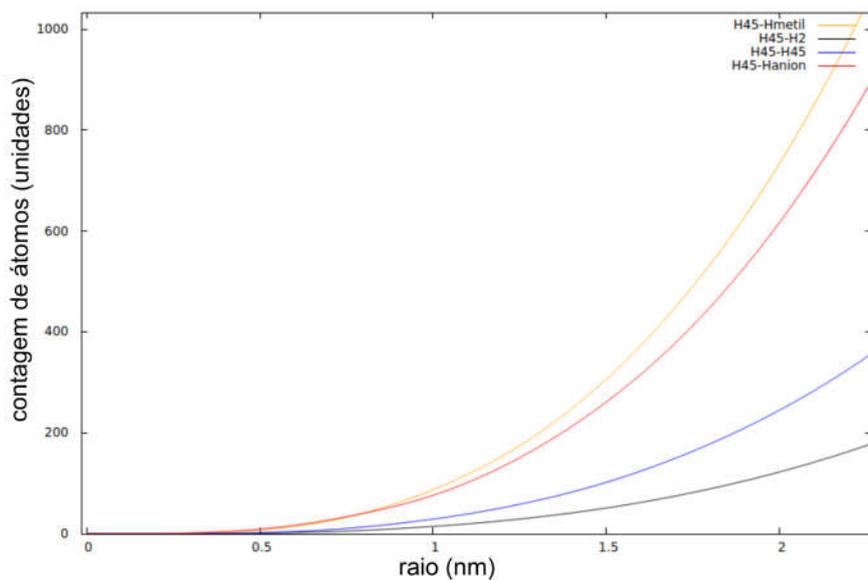
**Figura 49** – Integrais das RDF do grupo Hmetil da simulação a 350 K com polarização.



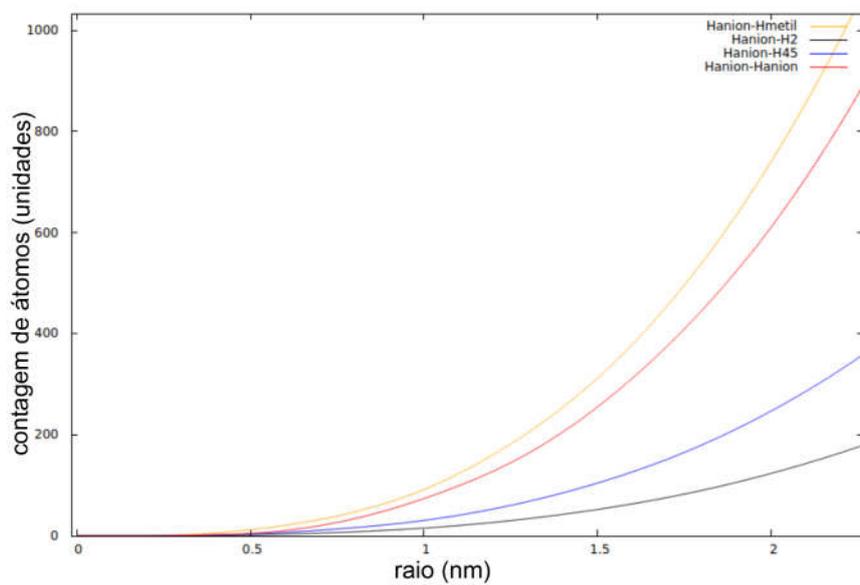
**Figura 50** – Integrais das RDF do grupo H2 da simulação a 350 K com polarização.



**Figura 51** – Integrais das RDF do grupo H45 da simulação a 350 K com polarização.

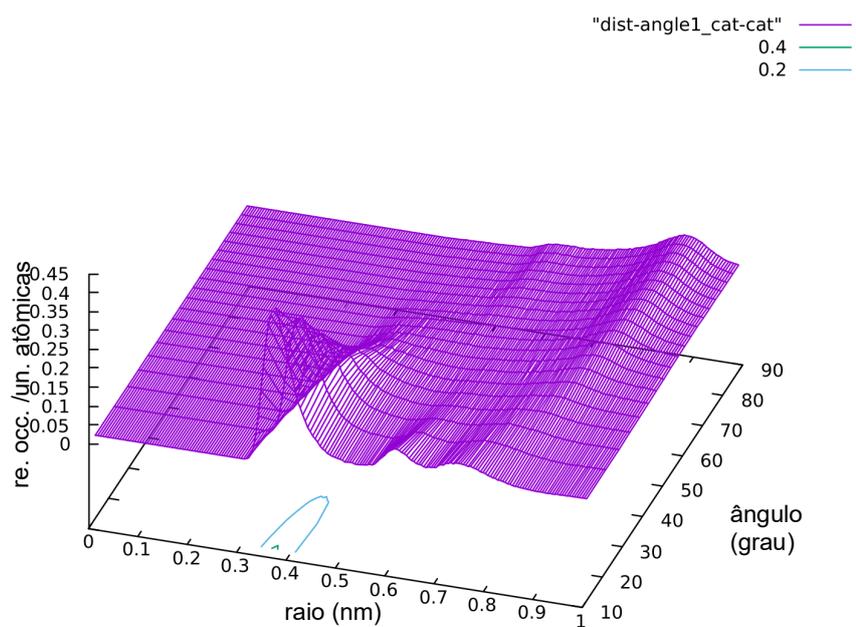


**Figura 52** – Integrais das RDF do grupo Hanion da simulação a 350 K com polarização.

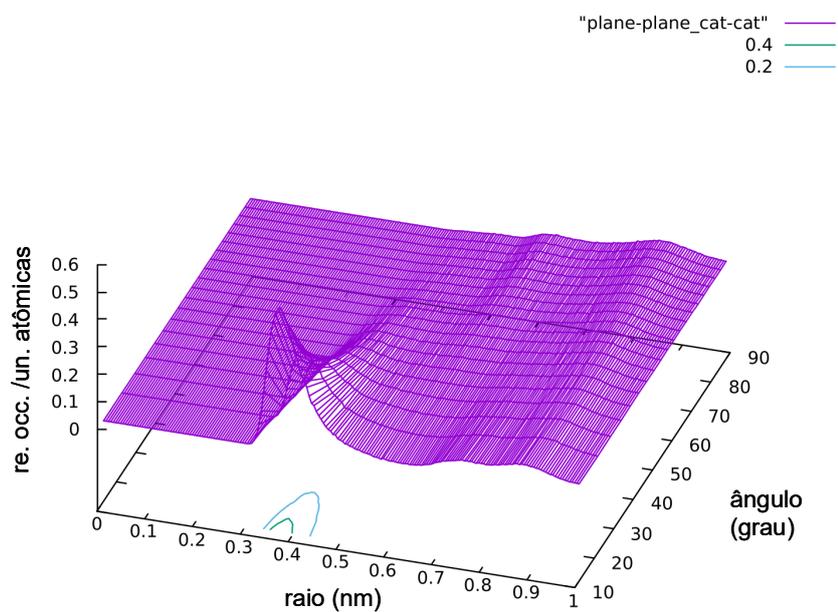


## APÊNDICE C – Distribuições angulares

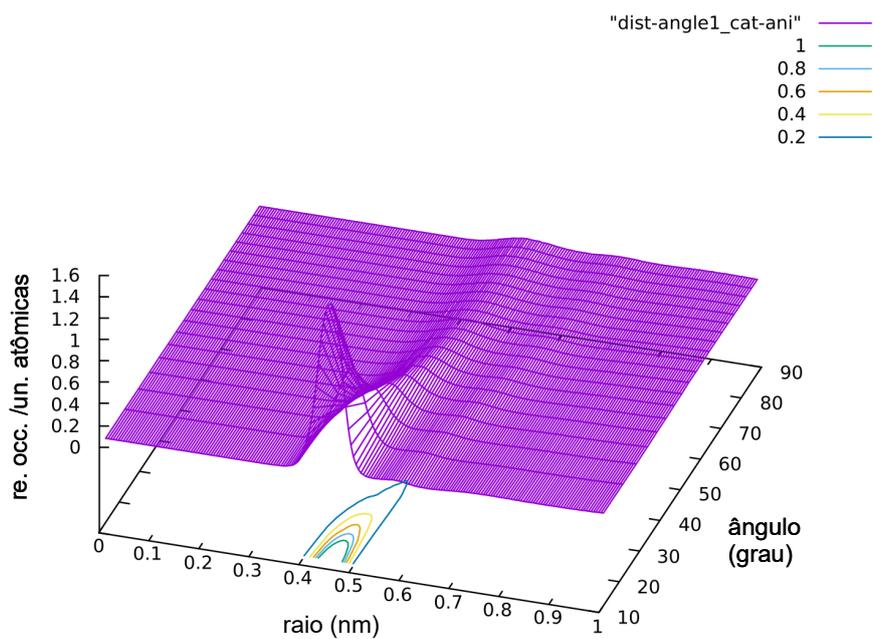
**Figura 53** – Distribuição da posição de cátions em torno de cátions para 350 K sem polarização.



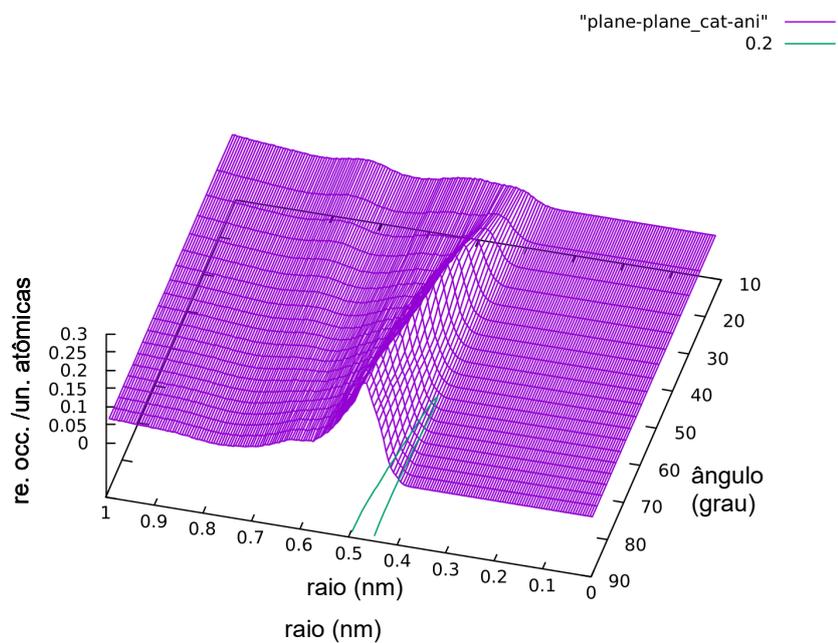
**Figura 54** – Distribuição da rotação de cátions em torno de cátions para 350 K sem polarização.



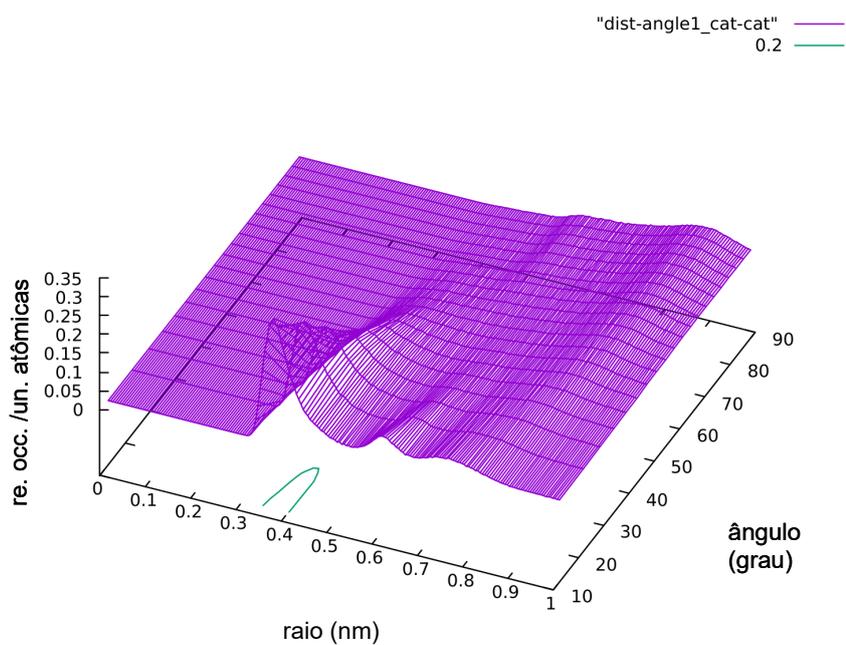
**Figura 55** – Distribuição da posição de ânions em torno de cátions para 350 K sem polarização.



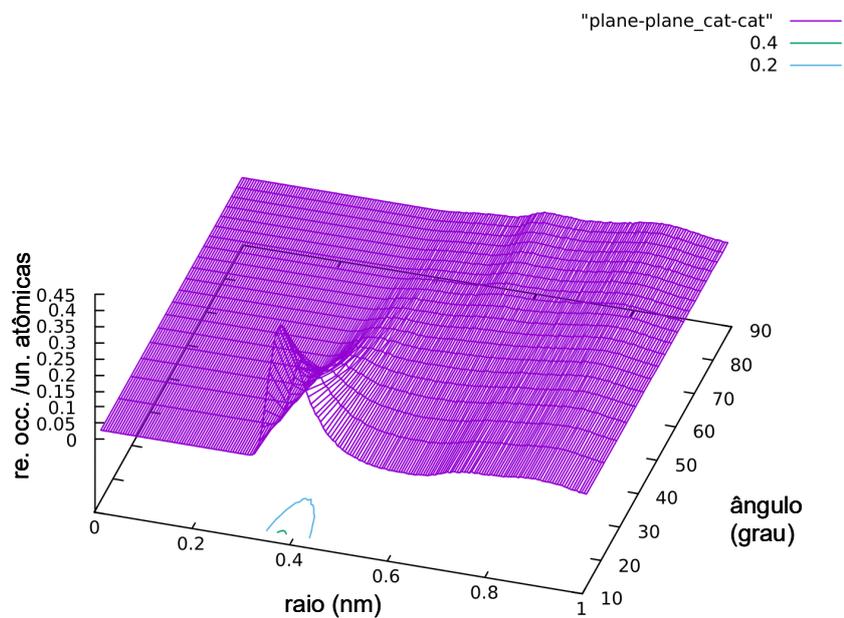
**Figura 56** – Distribuição da rotação de ânions em torno de cátions para 350 K sem polarização.



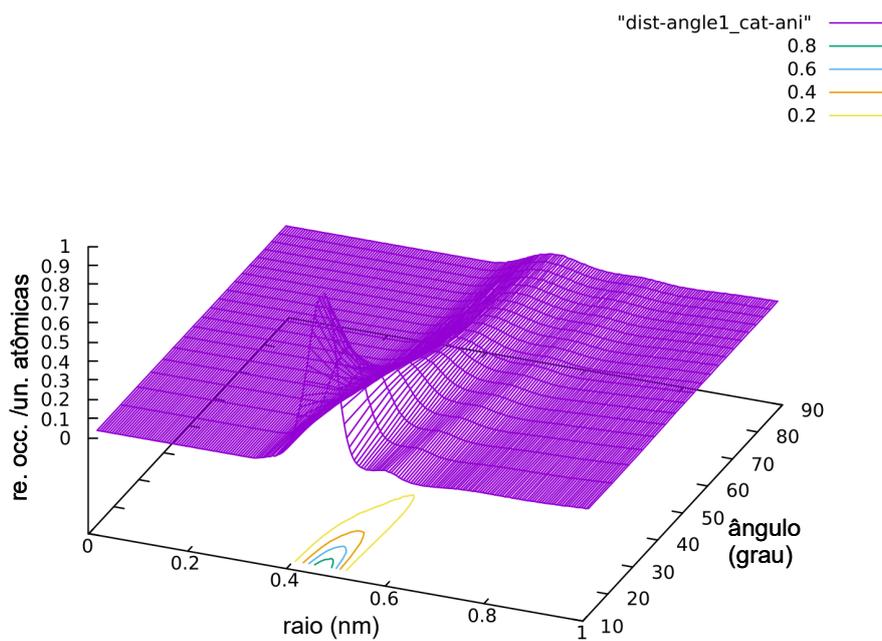
**Figura 57** – Distribuição da posição de cátions em torno de cátions para 330 K com polarização.



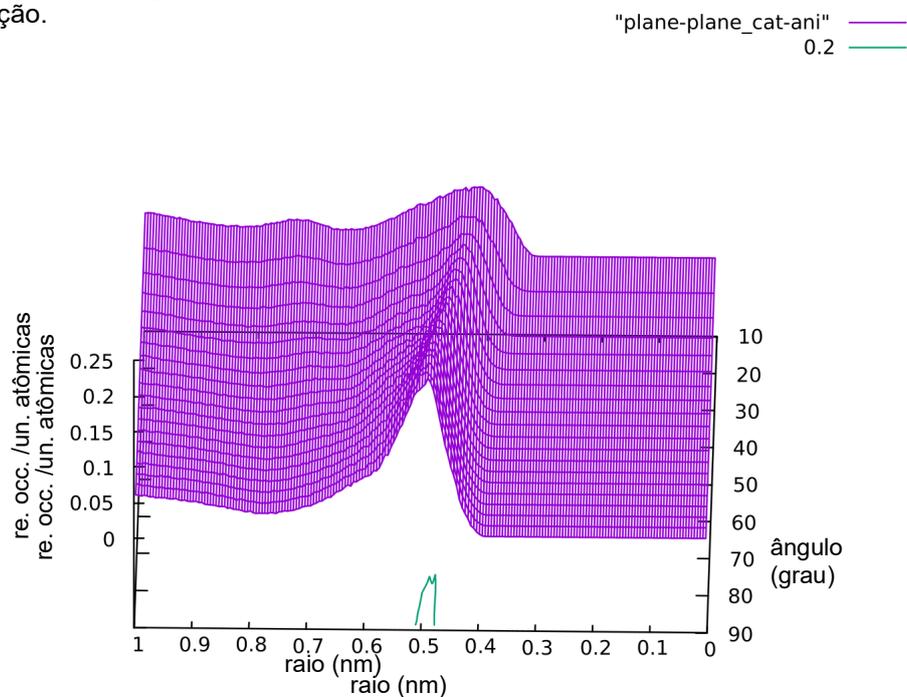
**Figura 58** – Distribuição da rotação de cátions em torno de cátions para 330 K com polarização.



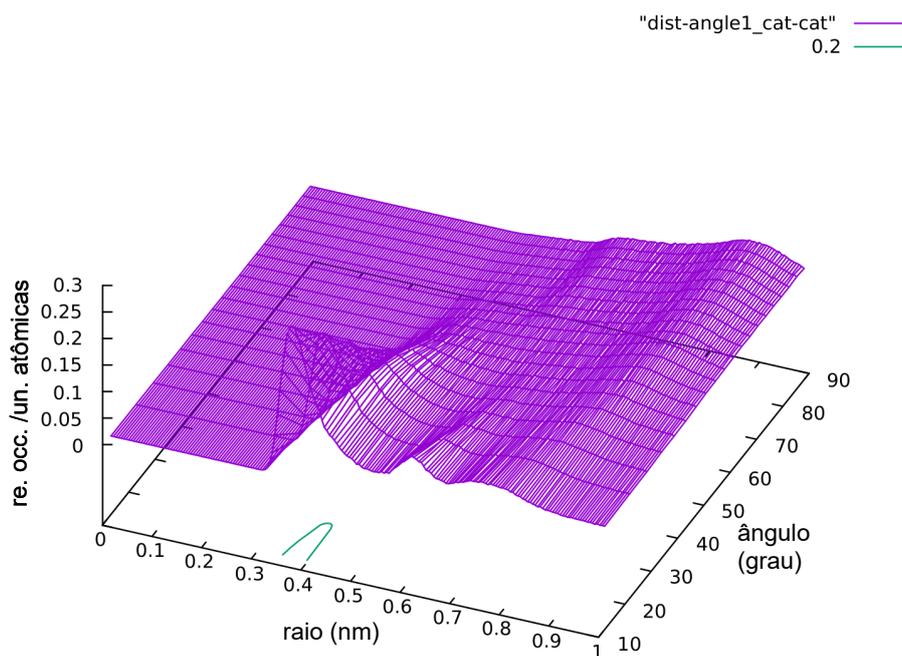
**Figura 59** – Distribuição da posição de ânions em torno de cátions para 330 K com polarização.



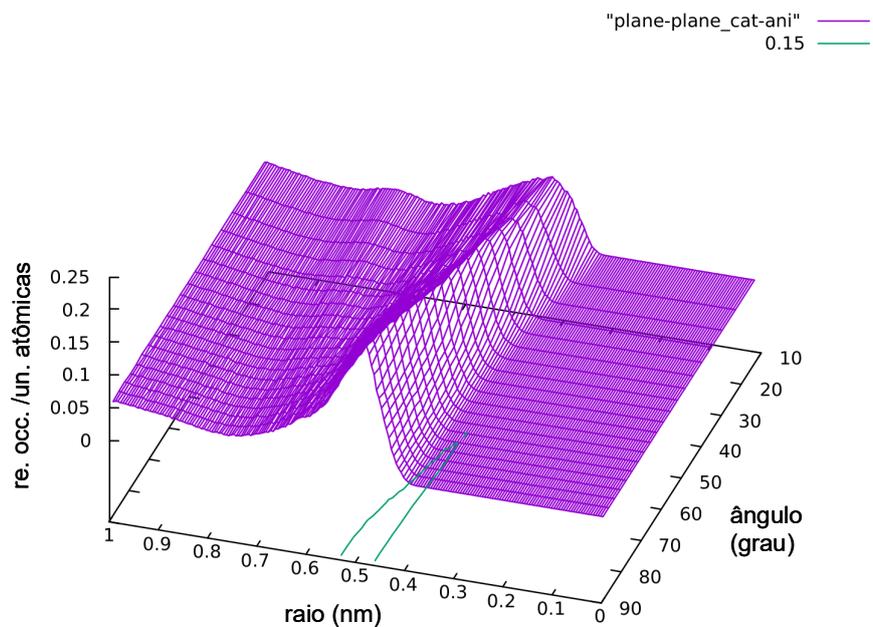
**Figura 60** – Distribuição da rotação de ânions em torno de cátions para 330 K com polarização.



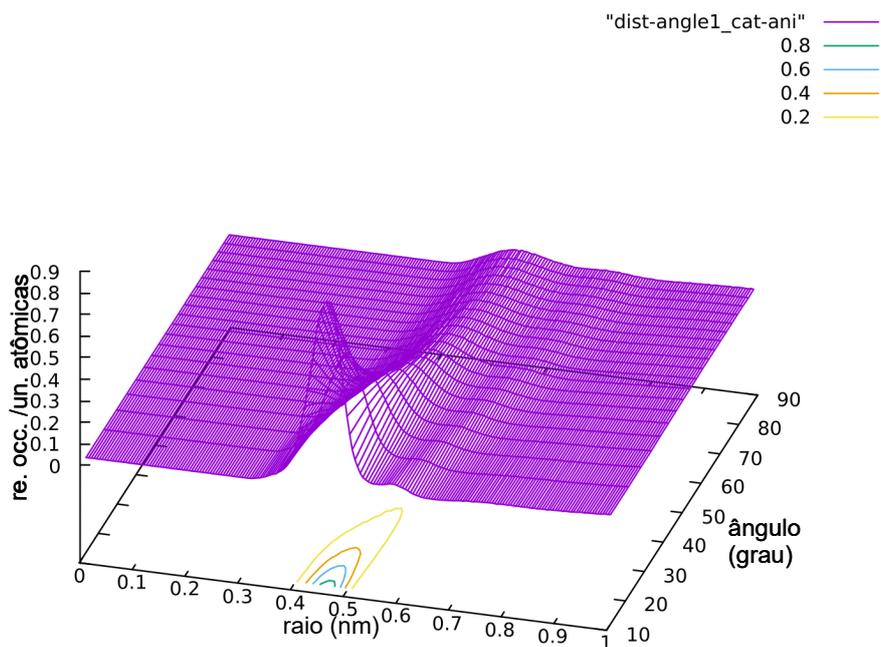
**Figura 61** – Distribuição da posição de cátions em torno de cátions para 350 K com polarização.



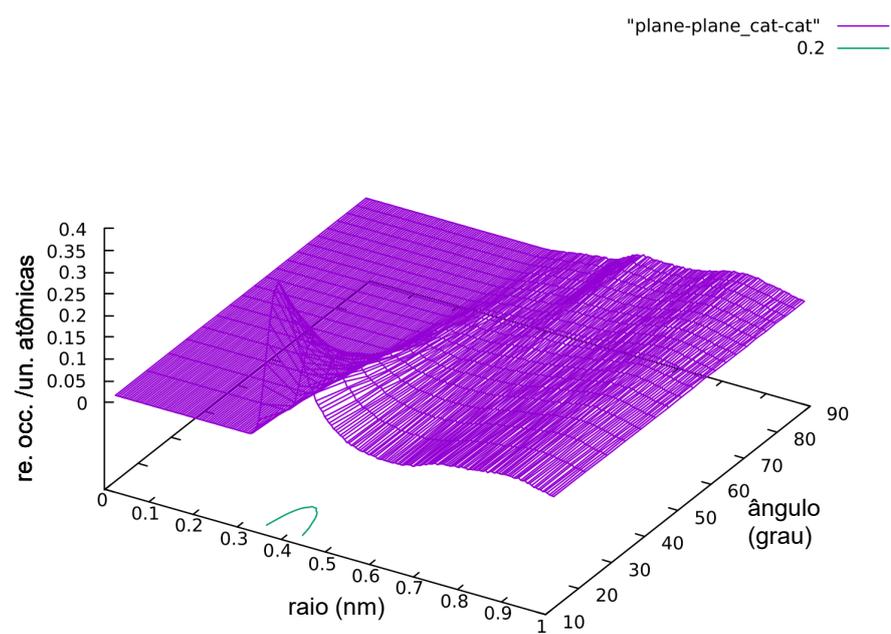
**Figura 62** – Distribuição da rotação de cátions em torno de cátions para 350 K com polarização.

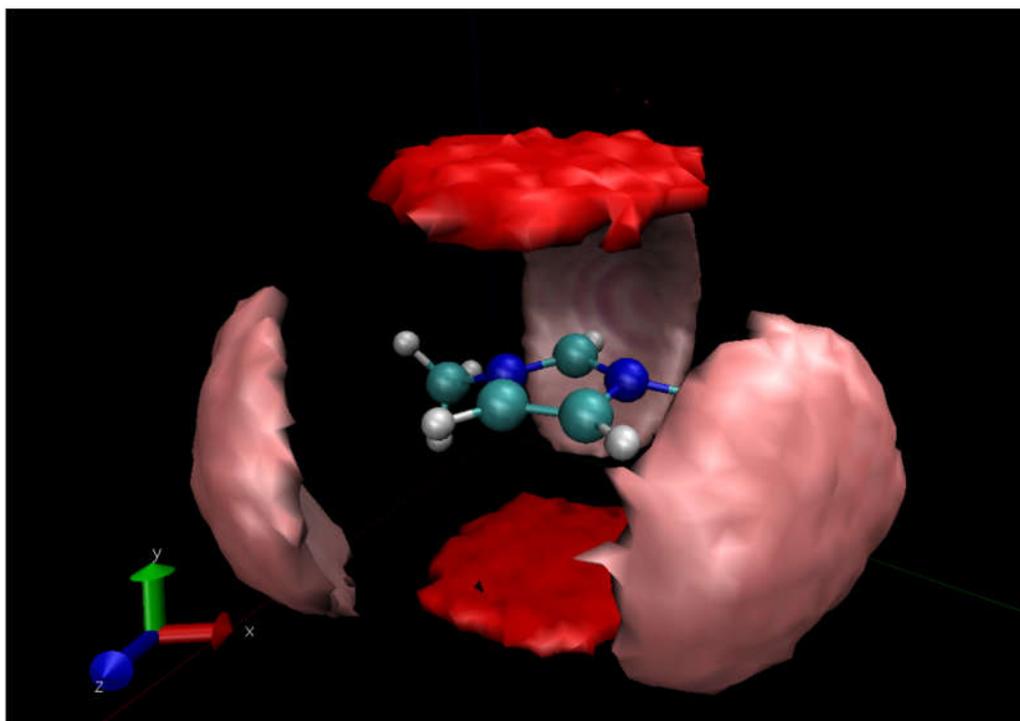


**Figura 63** – Distribuição da posição de ânions em torno de cátions para 350 K com polarização.

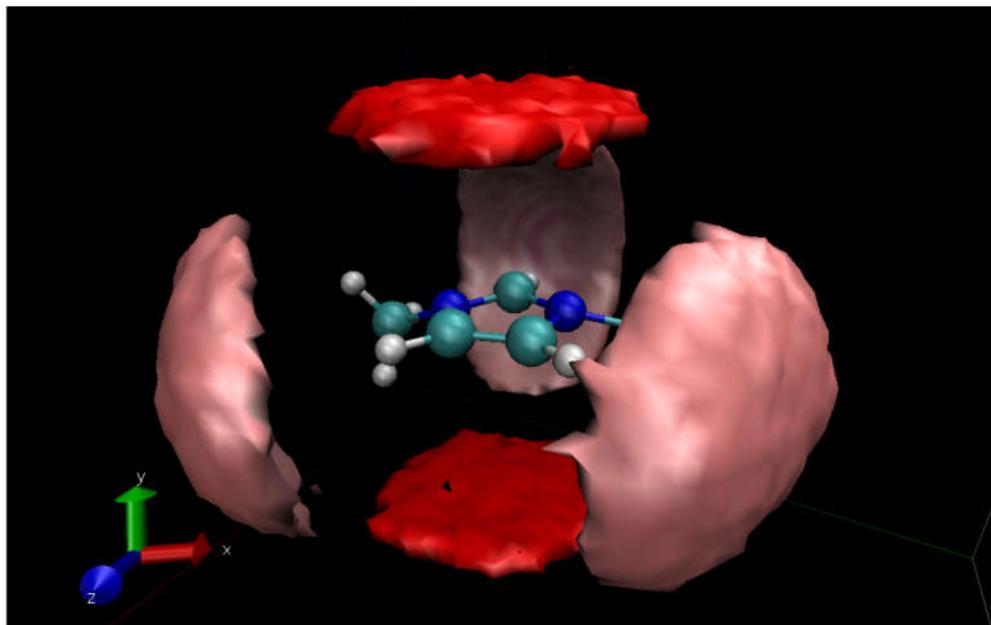


**Figura 64** – Distribuição da rotação de ânions em torno de cátions para 350 K com polarização.



**APÊNDICE D – Funções de distribuição espacial (SDFs).****Figura 65 – SDF do 1,3-dimetilimidazólio da simulação a 330 K com polarização.**

**Figura 66** – SDF do 1,3-dimetilimidazólio da simulação a 350 K sem polarização.



**Figura 67** – SDF do 1,3-dimetilimidazólio da simulação a 350 K com polarização.

