



**UnB**

Instituto de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ESTUDO DAS INTERAÇÕES INTERMOLECULARES DE LÍQUIDOS IÔNICOS SOB A ÓTICA DA  
QUÍMICA QUÂNTICA

ANA GABRIELA COELHO OLIVEIRA

ORIENTADOR: Dr. KLEBER CARLOS MUNDIM

COORIENTADOR: Dr. DAVÍ ALEXSANDRO CARDOSO FERREIRA

Brasília, DF  
2016



**UnB**

Instituto de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ESTUDO DAS INTERAÇÕES INTERMOLECULARES DE LÍQUIDOS IÔNICOS SOB A ÓTICA DA QUÍMICA QUÂNTICA**

**ANA GABRIELA COELHO OLIVEIRA**

Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação do Instituto de Química da Universidade de Brasília como requisito parcial para obtenção do título de Mestrado.

Orientador: Prof. Dr. Kleber Carlos Mundim  
Coorientador: Prof. Dr. Davi Alessandro Cardoso Ferreira

Brasília, DF  
2016



## FOLHA DE APROVAÇÃO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação de Mestrado do (a) aluno (a) **Ana Gabriela Coelho Oliveira**, matrícula nº **14/0192298**, intitulada ***“ESTUDO DAS INTERAÇÕES INTERMOLECULARES DE LÍQUIDOS IÔNICOS SOB A ÓTICA DA QUÍMICA QUÂNTICA”***, apresentada no (a) sala PADCT do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) em 5 de agosto de 2016.

Prof. Dr. Kleber Carlos Mundim  
Presidente de Banca (IQ/UnB)

Prof. Dr. Rafael Oliveira Rocha  
Membro Titular (IQ/UnB)

Prof. Dr. Fernando de Magalhães Coutinho Vieira  
Membro Titular (IQ/UnB)

Profª Drª Maria Suely Pedrosa Mundim  
Membro Suplente (IF/UnB)

Em 5 de agosto de 2016.

Ce            Coelho Oliveira, Ana Gabriela  
              Estudo das interações intermoleculares de líquidos  
              iônicos sob a ótica da química quântica / Ana Gabriela  
              Coelho Oliveira; orientador Kleber Carlos Mundim; co  
              orientador Davi Alessandro Cardoso Ferreira. --  
              Brasília, 2016.  
              87 p.

              Dissertação (Mestrado - Mestrado em Química) --  
              Universidade de Brasília, 2016.

              1. Líquidos Iônicos. 2. Interações Intermoleculares.  
              3. NBO. 4. QTAIM. I. Carlos Mundim, Kleber, orient.  
              II. Cardoso Ferreira, Davi Alessandro, co-orient.  
              III. Título.

Dedico aos meus pais, aos meus irmãos e ao meu namorado pelo apoio, paciência e carinho durante a realização desta dissertação.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por toda fé e força, para que eu não caísse nos momentos difíceis.

Aos meus pais, por todo apoio, amor, educação e dedicação.

A minha irmã Ana Carolina, por ser amiga, chata, pelos puxões de orelhas e conselhos que fizeram com que eu seguisse adiante.

Ao meu irmão Pedro Henrique, por ser o melhor presente que Deus poderia me proporcionar.

Ao meu namorado Gabriel Aleixo, pelo apoio, companheirismo, respeito e amor.

A minha família, por todo apoio e ajuda.

Ao meu orientador, Kleber Carlos Mundim, um ser humano incrível, o qual tenho muita admiração e respeito, por sempre estar disposto a me receber em momentos de dúvidas, pela orientação, paciência, conselhos e aprendizado.

Ao meu co-orientador, Professor Davi Alexandro, por todo aprendizado.

As minhas melhores amigas: Najla Leão e Lizane Leite, pelas risadas, choros, amizade, broncas e conselhos. Vocês são incríveis!

Aos membros do laboratório LMSC: Sara Figueirêdo, Emília Valença, Alexandre Castro, Laís Barbosa, Brenda e Thiago Castro, pela amizade, pelos bons momentos e os que não foram tanto, pelo aprendizado, chás e bolos de chocolate.

Aos amigos do laboratório LEEDMol: Nayara Dantas, Fernanda Ferrari, Sandro e, em especial, ao Thiago Lopes, ao Arsênio Vasconcelos e ao Daniel Scalabrini (por saber a multiplicação de 6 e me ajudar nas análises deste trabalho). A todos gostaria de agradecer pela amizade, bons momentos, cafés e risadas.

Aos demais amigos que fizeram parte desta caminhada e me incentivaram de alguma maneira. Em especial, a Grazielle Lopes, Guilherme Pessoa, Guilherme Guedes, Igor Melo, Alan Baggio, Weslany Silvério, Gisele Souza, Thaissa Pasquali e Felipe Marques.

Aos professores Heibbe C. B. de Oliveira, Fernando de M. Coutinho Vieira, José R. dos S. Politi, Rafael Oliveira Rocha, José Alves Dias, Wender Alves da Silva, Ângelo Henrique de Lira Machado e demais professores que me incentivaram de alguma maneira, por todo aprendizado e conselhos.

A CAPES, pelo apoio financeiro por intermédio da bolsa Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, Brasil.

## SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS.....	vii
LISTA DE LÍQUIDOS IÔNICOS' .....	viii
LISTA DE TABELAS .....	xiii
LISTA DE FIGURAS .....	xiv
RESUMO.....	xix
ABSTRACT.....	xx
Capítulo 1 .....	1
1 Introdução.....	1
Capítulo 2 .....	4
2 Fundamentação Teórica.....	4
2.1 Líquidos Iônicos: Estrutura e Propriedades Físico-Químicas.....	4
2.2 Condutividade Elétrica em Sistemas Moleculares.....	8
2.2.1 Comportamento Macroscópico da Condutividade Elétrica em Líquidos Iônicos .	11
2.3 Fenômenos de Transporte: Viscosidade .....	12
2.3.1 Comportamento Macroscópico da Viscosidade em Líquidos Iônicos .....	15
2.4 Forças Intermoleculares .....	16
2.5 Métodos de Estrutura Eletrônica .....	20
2.5.1 Aproximação de Bohr Oppenheimer.....	21
2.5.2 Método Hartree-Fock.....	22
2.5.3 Teoria do Funcional de Densidade.....	25
2.5.4 Teoria Quântica de Átomos e Moléculas.....	26
2.5.5 Teoria do Orbital Natural de Ligação.....	29
Capítulo 3 .....	31
3 Detalhes Computacionais .....	32
Capítulo 4 .....	37
4 Resultados e Discussão.....	37
4.1 Efeito do Ânion em Líquidos Iônicos .....	37
4.1.1 Análise QTAIM e NBO de Pares Iônicos Optimizados .....	38
4.1.2 Análise QTAIM e NBO de Sistemas Agregados.....	42
4.1.3 Análise Vibracional dos pares iônicos e agregados (cela) .....	49
4.2 Efeito do Cátion em Líquidos Iônicos .....	54
4.2.1 Análise QTAIM e NBO de Pares Iônicos Optimizados .....	56
4.2.2 Análise QTAIM e NBO das celas unitárias .....	59
4.2.3 Análise Vibracional dos pares iônicos e celas unitárias .....	65
Capítulo 5 .....	69
5 Conclusões e Perspectivas.....	69
Referências Bibliográficas .....	72
Apêndice A – Efeito do Ânion: Análise Vibracional .....	81
Apêndice B – Efeito do Cátion: Análise Vibracional .....	84

## LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS

LIs – Líquidos Iônicos (Ionic Liquids – ILs)

LH – Ligação de Hidrogênio

[bmim]Br – Brometo de 1-butil-3-metilimidazólio

[bmim]Cl – Cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio

[bmim]PF<sub>6</sub> – Hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio

[emim]PF<sub>6</sub> – Hexafluorofosfato de 1-etil-3-metilimidazólio

[*tert*-bmim]PF<sub>6</sub> – Hexafluorofosfato de 1-*tert*-butil-3-metilimidazólio

[*tetra*-dmim]PF<sub>6</sub> – Hexafluorofosfato de 1-tetradecil-3-metilimidazólio

SP – *Single point*

OPT – *Optimizada*

NBO – Natural Bond Orbital (Orbital Natural de Ligação)

DFT – Density Functional Theory (Teoria do Funcional de Densidade)

ABO – Aproximação Bohr Oppenheimer

HF – Hartree-Fock

MD – Molecular Dynamics (Dinâmica Molecular)

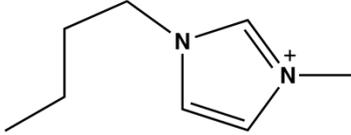
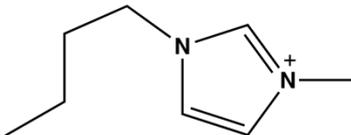
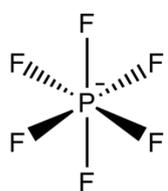
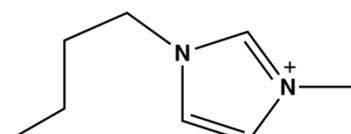
QTAIM – Quantum Theory of Atoms in Molecules (Teoria Quântica de Átomos em Moléculas)

BCP – Bond Critical Point (Ponto Crítico de Ligação)

TLV – Teoria da Ligação de Valência

TOM – Teoria do Orbital Molecular

LISTA DE LÍQUIDOS IÔNICOS<sup>1,2</sup>

<b>(1) Brometo de 1-butil-3-metilimidazólio</b> (1-butyl-3-methylimidazolium bromide – C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> .Br)			
<b>Estrutura</b>			
Ânion		Cátion	
- Br			
Número de Registro CAS	Ponto de fusão (Experimental)	Densidade (Experimental)	Massa Molar
85100-77-2	69-70 °C	1,30 g/cm <sup>3</sup> (25.1 °C)	219,126 g/mol
<b>(2) Cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio</b> (1-butyl-3-methylimidazolium chloride – C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> .Cl)			
<b>Estrutura</b>			
Ânion		Cátion	
- Cl			
Número de Registro CAS	Ponto de fusão (Experimental)	Densidade (Experimental)	Massa Molar
79917-90-1	68,80 °C	1,08 g/cm <sup>3</sup> (25 °C)	174,670 g/mol
<b>(3) Hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio</b> (1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate – C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> .F <sub>6</sub> P)			
<b>Estrutura</b>			
Ânion		Cátion	
			
Número de Registro CAS	Ponto de fusão (Experimental)	Densidade (Experimental)	Massa Molar
174501-64-5	10,36 °C	1,39 g/cm <sup>3</sup>	284,182 g/mol

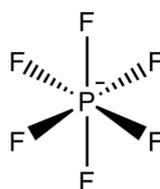
<sup>1</sup> Scifinder a Cas Solution – Copyright © 2016 American Chemical Society. All Rights Reserved. <https://scifinder.cas.org/scifinder/view/scifinder/scifinderExplore.jsfZ>

<sup>2</sup> Zhang, S., *Ionic liquids : physicochemical properties*. 1st ed.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands ; Boston ; London, 2009; p xli, 478 p.

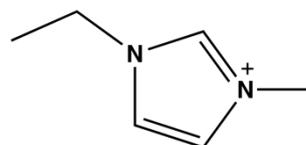
(4) **Hexafluorofosfato de 1-etil-3-metilimidazólio**  
*(1-ethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate – C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>.F<sub>6</sub>P)*

**Estrutura**

Ânion



Cátion

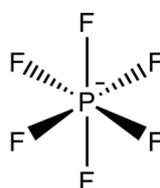


Número de Registro CAS	Ponto de fusão (Experimental)	Densidade (Experimental)	Massa Molar
155371-19-0	68-70 °C	1,48 g/cm <sup>3</sup>	256,130 g/mol

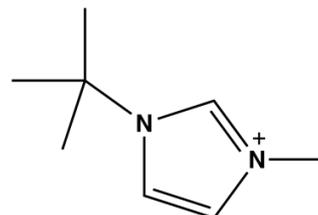
(5) **Hexafluorofosfato de 1-tert-butil-3-metilimidazólio**  
*(1-tert-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate – C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>.F<sub>6</sub>P)*

**Estrutura**

Ânion



Cátion

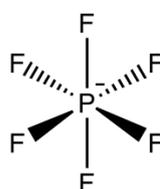


Número de Registro CAS	Ponto de fusão (Experimental)	Densidade (Experimental)	Massa Molar
340154-48-5	160 °C	-	284,090 g/mol

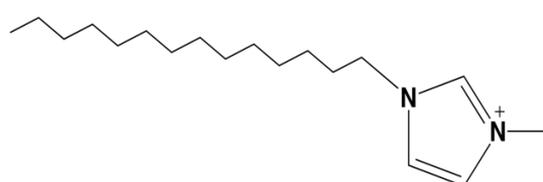
(6) **Hexafluorofosfato de 1-tetradecil-3-metilimidazólio**  
*(1-tetradecyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate – C<sub>18</sub>H<sub>35</sub>N<sub>2</sub>.F<sub>6</sub>P)*

**Estrutura**

Ânion



Cátion



Número de Registro CAS	Ponto de fusão (Experimental)	Densidade (Experimental)	Massa Molar
219947-94-1	77 °C	-	424,250 g/mol

<sup>1</sup> Scifinder a Cas Solution – Copyright © 2016 American Chemical Society. All Rights Reserved.  
<https://scifinder.cas.org/scifinder/view/scifinder/scifinderExplore.jsfZ>

<sup>2</sup> Zhang, S., *Ionic liquids : physicochemical properties*. 1st ed.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands ; Boston ; London, 2009; p xli, 478 p.

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.5.1 – Classificação das Ligações de Hidrogênio segundo a QTAIM <sup>96</sup> .....	29
Tabela 4.1.1 – Energia Relativa, Polarizabilidade e Momento de Dipolo dos LIs: [bmim]Br, [bmim]Cl e [bmim]PF <sub>6</sub> .....	37
Tabela 4.1.2 – Valores das polarizabilidades dos ânions e cátion dos pares iônicos (Opt) .....	38
Tabela 4.1.2 – Dados experimentais das propriedades físico-químicas: temperatura de transição vítrea (T <sub>g</sub> ), capacidade calorífica (C <sub>p</sub> ), viscosidade (η <sup>o</sup> ) e condutividade elétrica (σ). <sup>119</sup> .....	40
Tabela 4.1.3 – Energias de Deslocalização Eletrônica das formas monoméricas (Opt) e aglomeradas (Cela) dos LIs: [bmim]Br .....	43
Tabela 4.1.4 – Energias de Deslocalização Eletrônica das formas monoméricas (Opt) e aglomeradas (Cela) dos LIs: [bmim]Cl .....	44
Tabela 4.1.5 – Energias de Deslocalização Eletrônica das formas monoméricas (Opt) e aglomeradas (Cela) dos LIs: [bmim]PF <sub>6</sub> .....	44
Tabela 4.1.6 – Propriedades topológicas dos principais BCP's via QTAIM da Figura 4.1.9A, monomérico (preto) e tetramérico (vermelho): densidade eletrônica (ρ), laplaciana de densidade (∇ <sup>2</sup> ρ) e elipticidade (ε). .....	46
Tabela 4.1.7 – Propriedades topológicas dos principais BCP's via QTAIM da Figura 4.1.9B, monomérico (preto) e tetramérico (vermelho): densidade eletrônica (ρ), laplaciana de densidade ∇ <sup>2</sup> ρ) e elipticidade (ε). .....	46
Tabela 4.1.8 – Propriedades topológicas dos principais BCP's via QTAIM da Figura 4.1.10, monomérico (preto) e tetramérico (vermelho): densidade eletrônica (ρ), laplaciana de densidade (∇ <sup>2</sup> ρ) e elipticidade (ε). .....	47
Tabela 4.1.9 – Valores da diferença da entropia vibracional e energia interna vibracional (300 K) entre o monômero (4x ou 2x) e tetrâmero/dímero dos LIs: [bmim]Br, [bmim]Cl e [bmim]PF <sub>6</sub> .....	52
Tabela 4.2.1 – Energia Relativa, Polarizabilidade Momento de Dipolo dos LIs: [emim]PF <sub>6</sub> , [tert-bmim]PF <sub>6</sub> e [tetra-dmim]PF <sub>6</sub> .....	55
Tabela 4.2.2 – Valores das polarizabilidades dos cátions e ânion dos pares iônicos (Opt) .....	55
Tabela 4.2.3 – Energias de Deslocalização Eletrônica das formas monoméricas (Opt) e aglomeradas (Cela) dos LIs: [emim]PF <sub>6</sub> .....	60
Tabela 4.2.4 – Energias de Deslocalização Eletrônica das formas monoméricas (Opt) e aglomeradas (Cela) dos LIs: [tert-bmim]PF <sub>6</sub> .....	60
Tabela 4.2.5 – Energias de Deslocalização Eletrônica das formas monoméricas (Opt) e aglomeradas (Cela) dos LIs: [tetra-dmim]PF <sub>6</sub> .....	61
Tabela 4.2.6 – Propriedades topológicas dos principais BCP's via QTAIM da Figura 4.2.10, monomérico (preto) e tetramérico (vermelho): densidade eletrônica (ρ), laplaciana de densidade (∇ <sup>2</sup> ρ) e elipticidade (ε). .....	62
Tabela 4.2.7 – Propriedades topológicas dos principais BCP's via QTAIM da Figura 4.2.11, monomérico (preto) e tetramérico (vermelho): densidade eletrônica (ρ), laplaciana de densidade (∇ <sup>2</sup> ρ) e elipticidade (ε). .....	63

Tabela 4.2.8 – Propriedades topológicas dos principais BCP's via QTAIM da Figura 4.2.12, monomérico (preto) e tetramérico (vermelho): densidade eletrônica ( $\rho$ ), laplaciana de densidade ( $\nabla^2\rho$ ) e elipticidade ( $\epsilon$ ).  
..... 64

Tabela 4.2.9 – Valores da diferença da entropia vibracional e energia interna vibracional (300 K) entre o monômero (4x ou 2x) e tetrâmero/dímero dos LIs:  $emim]PF_6$ ,  $[tert-bmim]PF_6$  e  $[tetra-dmim]PF_6$ . ..... 67

## LISTA DE FIGURAS

### Capítulo 1

Figura 1 – Publicações do período de 2000-2016 sobre Líquidos Iônicos e tópicos relacionados. Dados obtidos do *Web of Science*™ © 2016 THOMSON REUTERS (10 de Junho de 2016)..... 1

### Capítulo 2

Figura 2.1.1 – Mecanismo simplificado de síntese de líquidos iônicos de base imidazólio via reação de quaternização.....4

Figura 2.1.2 – Etapa II(a): Reação com um ácido de Lewis. Etapa II(b): Reação de metátese utilizando um sal metálico (MA) ou ácido de Bronsted (HA).<sup>18</sup> (Modificada) ..... 4

Figura 2.1.3 – Alguns íons importantes para formação de LIs.<sup>12</sup> (Modificada).....5

Figura 2.1.4 – Estrutura do Imidazólio e suas possíveis interações.....7

Figura 2.2.1 – Representação das bandas condução, proibida e valência para materiais (isolante, condutor e semiconductor). .....9

Figura 2.4. 1 – Tipos de interações resultantes de atrações eletrostáticas.<sup>67</sup> (Modificada)..... 17

Figura 2.4.2 – Tipos de Interações  $\pi$ - $\pi$  aromáticas.<sup>79</sup> (Modificada)..... 19

Figura 2.5.1 – Representação dos diferentes pontos críticos na estrutura molecular do Cubano.<sup>91</sup> (Modificada)..... 27

Figura 2.5.2 – Transformações das bases de entrada dos métodos implícitos da NBO. (Modificada)<sup>91</sup> ..... 30

Figura 2.5.3 – Diagrama de energia do [emim]BF<sub>4</sub>.<sup>102</sup> ..... 31

### Capítulo 3

Figura 3.1. 1 – Líquidos Iônicos: (1) [bmim]Br; (2) [bmim]Cl; (3) [bmim]PF<sub>6</sub>; (4) [emim]PF<sub>6</sub>; (5) [tert-bmim]PF<sub>6</sub>; (6) [tetra-dmim]PF<sub>6</sub> (Lista de Líquidos Iônicos, páginas vii e viii). ..... 32

Figura 3.1. 2 – Monômero (A) e cela unitária (B) do líquido iônico [bmim]Cl. .... 32

Figura 3.1. 3 – Denotação da estrutura eletrônica do imidazólio. .... 33

Figura 3.1. 4 – Monômero e cela unitária (tetrâmero) do líquido iônico: [bmim]Br. .... 33

Figura 3.1. 5 – Monômero e cela unitária (tetrâmero) do líquido iônico: [bmim]Cl. .... 34

Figura 3.1. 6 – Monômero e cela unitária (dímero) do líquido iônico: [bmim]PF<sub>6</sub>. .... 34

Figura 3.1. 7 – Monômero e cela unitária (tetrâmero) do líquido iônico: [emim]PF<sub>6</sub>. .... 34

Figura 3.1. 8 – Monômero e cela unitária (dímero) do líquido iônico: [tert-bmim]PF<sub>6</sub>. .... 35

Figura 3.1. 9 – Monômero e cela unitária (tetrâmero) do líquido iônico: [tetra-dmim]PF<sub>6</sub>. .... 35

### Capítulo 4

Figura 4.1.1 – Estrutura geral do [bmim]Br (a) e suas respectivas interações estabilizadoras determinadas por análise NBO: ligação de hidrogênio não clássica (b) e interação de longo alcance por emparelhamento  $\pi$  (visão superior c; visão lateral d). ..... 39

Figura 4.1.2 – Estrutura geral do [bmim]Cl (a) e suas respectivas interações estabilizadoras determinadas por análise NBO: ligação de hidrogênio não clássica (através do próton imidazólico, b, e através dos grupos alquil, e e f) e interação de longo alcance por emparelhamento  $\pi$  (visão superior c; visão lateral d). ..... 39

Figura 4.1.3 – Estrutura geral do [bmim]PF<sub>6</sub> (a) e suas respectivas interações estabilizadoras determinadas por análise NBO: ligação de hidrogênio não clássica (através do próton imidazólico, b, e através dos grupos alquil, c) e interação de longo alcance por empilhamento- $\pi$  (visão superior d). ..... 40

Figura 4.1.4 – Disposição geral dos pontos críticos de ligação (BCP) e suas respectivas densidades eletrônicas ( $\rho$ , em a.u.) sobre os BCP's para os LIs [bmim]Cl (A) e [bmim]Br (B). .....	42
Figura 4.1.5 – Disposição geral dos pontos críticos de ligação (BCP) e suas respectivas densidades eletrônicas ( $\rho$ , em a.u.) sobre os BCP's para o [bmim]PF <sub>6</sub> em visão frontal (A) e visão lateral (B). .....	42
Figura 4.1.6 – Respectivas interações estabilizadoras determinadas por análise NBO do [bmim]Br (visão lateral).....	43
Figura 4.1.7 – Respectivas interações estabilizadoras determinadas por análise NBO do [bmim]Cl (visão lateral).....	43
Figura 4.1.8 – Respectivas interações estabilizadoras determinadas por análise NBO do [bmim]PF <sub>6</sub> (visão superior). .....	44
Figura 4.1.9 – Expansão da cela unitária (dímero) do líquido iônico: [bmim]PF <sub>6</sub> .....	45
Figura 4.1.10 – Principais $\nabla^2\rho$ (em a.u.) para pontos críticos de ligação no [bmim]Br (A) e no [bmim]Cl (B): monomérico (preto) e tetramérico (vermelho).....	46
Figura 4.1.11 – Principais $\nabla^2\rho$ (em a.u.) para pontos críticos de ligação no [bmim]PF <sub>6</sub> : monomérico (preto) e tetramérico (vermelho).....	47
Figura 4.1.12 – Estiramento ( $v_\sigma$ ) e deformação angular ( $v_\beta$ ) para a interação C-H $\cdots$ A <sup>-10</sup> .....	49
Figura 4.1.13 – Espectros de Infravermelho (IV) do líquido iônico [bmim]Br: monômero (preto) e cela (vermelho).....	49
Figura 4.1.14 – Espectros de Infravermelho (IV) do líquido iônico [bmim]Cl: monômero (preto) e cela (vermelho).....	50
Figura 4.1.15 – Espectros de Infravermelho (IV) do líquido iônico [bmim]PF <sub>6</sub> : monômero (preto) e cela (vermelho).....	51
Figura 4.1.16 – Gráfico da entropia vibracional ( $-TS_{\text{vib}}$ , kJ.mol <sup>-1</sup> ) versus temperatura vibracional ( $\Theta_{\text{vib}}$ , Kelvin). .....	53
Figura 4.1.17 – Gráfico da energia interna vibracional ( $U_{\text{vib}}$ , kJ.mol <sup>-1</sup> ) versus temperatura vibracional ( $\Theta_{\text{vib}}$ , Kelvin).....	53
Figura 4.2.1 – Estrutura geral do [emim]PF <sub>6</sub> (a) e suas respectivas interações estabilizadoras determinadas por análise NBO: ligação de hidrogênio não clássica (através do próton imidazólico, c, e através dos grupos alquil, b) e interação de longo alcance por empilhamento- $\pi$ (visão superior d). .....	56
Figura 4.2.2 – Estrutura geral do [tert-bmim]PF <sub>6</sub> (a) e suas respectivas interações estabilizadoras determinadas por análise NBO: ligação de hidrogênio não clássica (através do próton imidazólico, b, através dos grupos alquil, em visão superior, c, e visão lateral d) e de longo alcance por empilhamento- $\pi$ (e).....	57
Figura 4.2.3 – Respectivas interações estabilizadoras determinadas por análise NBO do [tetra-dmim]PF <sub>6</sub> . .....	57
Figura 4.2.4 – Disposição geral dos pontos críticos de ligação (BCP) e suas respectivas densidades eletrônicas ( $\rho$ , em a.u.) sobre os BCP's para o [emim]PF <sub>6</sub> em visão frontal (A) e visão lateral (B). .....	58
Figura 4.2.5 – Disposição geral dos pontos críticos de ligação (BCP) e suas respectivas densidades eletrônicas ( $\rho$ , em a.u.) sobre os BCP's para o [tert-bmim]PF <sub>6</sub> em visão frontal (A) e visão lateral (B).....	58
Figura 4.2.6 – Disposição geral dos pontos críticos de ligação (BCP) e suas respectivas densidades eletrônicas ( $\rho$ , em a.u.) sobre os BCP's para o [tetra-dmim]PF <sub>6</sub> em visão frontal (A) e visão lateral (B).....	59

Figura 4.2.7 – Respectivas interações estabilizadoras determinadas por análise NBO do [emim]PF <sub>6</sub> (Visão superior da cela).....	59
Figura 4.2.8 – Respectivas interações estabilizadoras determinadas por análise NBO do [tert-bmim]PF <sub>6</sub> (Cela).....	60
Figura 4.2.9 – Respectivas interações estabilizadoras determinadas por análise NBO do [tetra-dmim]PF <sub>6</sub> (Cela).....	61
Figura 4.2.10 – Principais $\nabla^2\rho$ (em a.u.) para pontos críticos de ligação no [emim]PF <sub>6</sub> monomérico (preto) e tetramérico (vermelho). ....	62
Figura 4.2.11 – Principais $\nabla^2\rho$ (em a.u.) para pontos críticos de ligação no [tert-bmim]PF <sub>6</sub> .....	63
Figura 4.2.12 – Principais $\nabla^2\rho$ (em a.u.) para pontos críticos de ligação no [tetra-dmim]PF <sub>6</sub> monomérico (preto) e tetramérico (vermelho).....	64
Figura 4.2.13 – Espectros teóricos de Infravermelho (IV) do líquido iônico [emim]PF <sub>6</sub> : monômero (preto) e cela (vermelho).....	65
Figura 4.2.14 – Espectros teóricos de Infravermelho (IV) do líquido iônico [tert-bmim]PF <sub>6</sub> : monômero (preto) e cela (vermelho). ....	66
Figura 4.2.15 – Espectros teóricos de Infravermelho (IV) do líquido iônico [tetra-dmim]PF <sub>6</sub> : monômero (preto) e cela (vermelho). ....	67

## RESUMO

Líquidos iônicos são sais orgânicos no estado líquido, a temperatura abaixo de 100°C, que apresentam uma série de propriedades características de grande interesse na química e outras áreas afins. Essas propriedades dependem da natureza dos íons pertencentes ao par iônico, resultando em diferentes tipos de interações intermoleculares na estrutura molecular destes compostos, como ligações de hidrogênio e outras forças dispersivas. Neste trabalho foram realizados estudos teóricos acerca do empacotamento de seis líquidos iônicos da classe imidazólio pela aplicação de métodos quantum-mecânicos utilizando a Teoria do Funcional de Densidade (DFT) em conjunto com as técnicas baseadas em modelo de Orbitais Naturais de Ligação (NBO) e Teoria Quântica de Átomos e Moléculas (QTAIM). Dessa forma, a partir das coordenadas cristalográficas dos líquidos iônicos, foram analisados os efeitos da vizinhança molecular, e interpretações do efeito do ânion e da variação do tamanho da cadeia alquila, a partir de propriedades obtidas das estruturas eletrônicas destes compostos, como polarizabilidade, momento de dipolo e deslocalização eletrônicas, relacionando-as com propriedades macroscópicas experimentalmente conhecidas. Por fim, foi constatado um comportamento não-aditivo das polarizabilidades nos sistemas aqui descritos, reforçando ainda mais o papel fundamental que a vizinhança molecular desempenha.

**Palavras-chave:** líquidos iônicos; empacotamento; interações intermoleculares; vizinhança molecular.

## **ABSTRACT**

Ionic liquids are organic salts in liquid state, at temperatures below 100°C, that presents a series of characteristic properties of great interest in chemistry and related fields. These properties depend on the nature of the ions associated in the ionic pair resulting in different types of intermolecular interactions in the molecular structure of these compounds, like hydrogen bonds and other dispersive forces. This work carried out theoretical studies about the packing of six ionic liquids of imidazolium class by application of quantum-mechanical method using Density Functional Theory (DFT) in conjunction with techniques based on the model of Natural Bond Orbital (NBO) and Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM). Thus, from the ionic liquids crystallographic coordinates, molecular vicinity effects were analyzed and interpretations of the anion effect and the variation of alkyl chain length, the properties acquired from the electronic structures of these compounds, such as polarizability, dipole moment and electronic delocalization, relating to known experimental macroscopic properties. Lastly, it was found that the non-additive behavior of the polarizability in the molecular system depicted in this work, stressing the fundamental role played by the molecular vicinity.

**Keywords:** ionic liquids; packing; intermolecular interactions; molecular vicinity.

# Capítulo 1

## 1 Introdução

Líquidos iônicos (LIs) são amplamente estudados por sua gama de utilização no âmbito industrial e acadêmico. Estas espécies químicas são conhecidas como solventes verdes e possuem uma complexidade na sua estrutura, apresentando uma característica de rede (unidades básicas denominadas de celas unitárias) por possuírem uma estrutura supramolecular altamente organizada. Essa complexidade estrutural se deve a enorme quantidade de possíveis combinações de cátions e ânions ou grupos funcionais para sua formação, tal fator influencia na distribuição espacial das moléculas e suas possíveis interações intermoleculares e, conseqüentemente, em suas propriedades físico-químicas, como a viscosidade e a condutividade elétrica.<sup>1,2</sup>

De acordo, com dados do *Web of Science* do período do ano de 2000 até o presente momento (2016), existem 63.103 publicações sobre estes compostos (Figura 1).

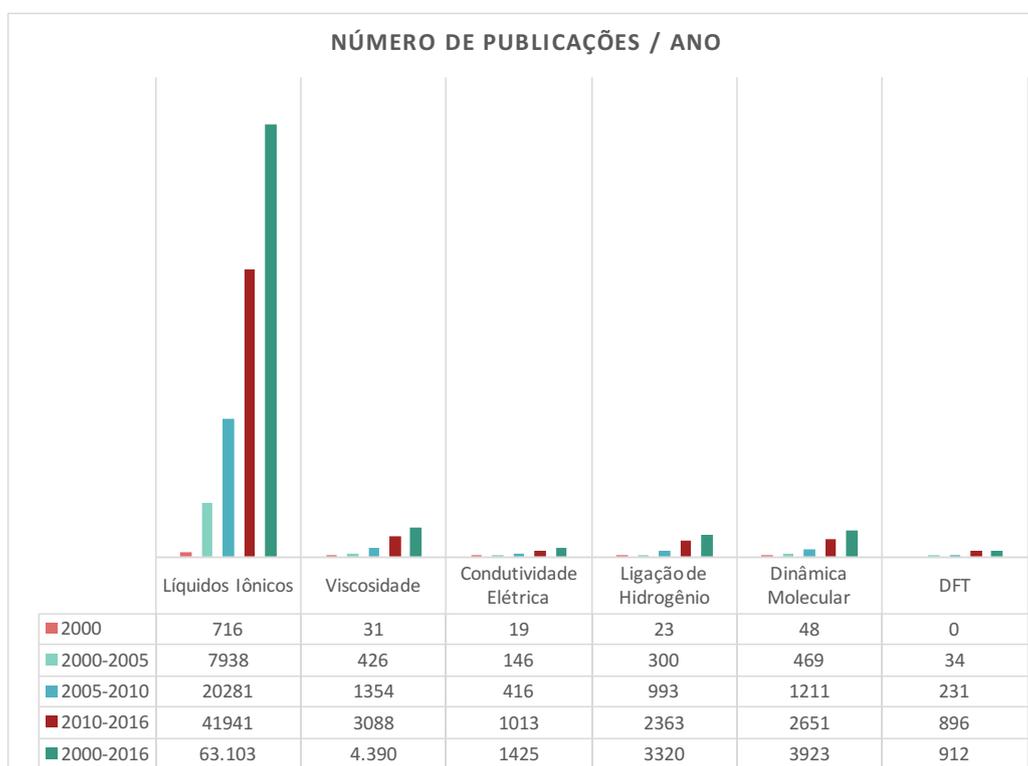


Figura 1 – Publicações do período de 2000-2016 sobre Líquidos Iônicos e tópicos relacionados. Dados obtidos do Web of Science™ © 2016 THOMSON REUTERS (10 de Junho de 2016).

Neste gráfico (Figura 1) é possível notar que as quantidades de publicações por ano sofreram um aumento expressivo, principalmente, relacionados as propriedades físico-químicas (viscosidade e condutividade elétrica), ligações de hidrogênio em LIs e utilização da química computacional via dinâmica molecular (MD). Porém, estudos relacionados com o método DFT (Teoria do Funcional de Densidade), em líquidos iônicos, ainda apresentam um crescimento brando.

Recentemente, estudos a respeito das interações intermoleculares e ligações de hidrogênio em LIs estão sendo realizados por meio de dinâmicas moleculares.<sup>1,2,3</sup> Frente a isso, neste trabalho propõem-se a aferição por meio de, *a priori*, cálculos quânticos e, *a posteriori*, por dinâmica molecular das propriedades relacionadas a estrutura eletrônica de alguns LIs da classe imidazólio. Para tal serão necessárias a determinação de energia livre relativa e de propriedades de estrutura eletrônica, nas quais partindo das coordenadas cristalográficas dos LIs serão aplicados o método DFT, com funcional PBE1PBE e base atômica cc-pVDZ. Após a realização desses cálculos, foram extraídos dados de deslocalização eletrônica, polarizabilidade e densidades eletrônicas, através da aplicação de técnicas como Orbital Natural de Ligação (NBO) e Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QAIM).

O método DFT vêm sendo bastante utilizado para investigação de aspectos eletrônicos, como a polarizabilidade, momento de dipolo e potencial químico de sistemas moleculares relativamente grandes.<sup>4,5,6,7</sup> Nota-se que estudos relacionados a líquidos iônicos que utilizam a DFT vêm mostrando um aumento significativo (Figura 1), alguns destes envolvem a investigação de mecanismos de absorção de cloreto de vinila por LIs<sup>8</sup>; o comportamento de agregação<sup>9</sup>; a interpretação de bandas de vibração de baixa frequência em agregados<sup>10</sup>; e compreensão de ligações de hidrogênio<sup>11</sup>; entre outras investigações.

Com o propósito de compreender o impacto da variação de íons para formação de líquidos iônicos, foram feitas análises sobre o efeito do ânion e do cátion separadamente. Diversos estudos relacionados a estas variações já foram realizados, como no trabalho de Matthews e colaboradores (2014). No qual, foi investigado o impacto de alguns ânions ( $Cl^-$ ,  $[NO_3]^-$ ,  $[MeSO_4]^-$ ,  $[OTf]^-$  e  $[BF_4]^-$ ) na estrutura eletrônica do cátion  $[C_1C_{1im}]^+$ , por meio do método DFT associado as técnicas NBO, para análise populacional, e QAIM, para análise topológica da densidade eletrônica.<sup>12</sup> Estas técnicas serviram de premissa para a investigação das propriedades fundamentais das espécies químicas aqui estudadas.

Fundamentado em algumas investigações de análises vibracionais e espectroscópicas em LIs e outros sistemas moleculares, como a de Tidor e colaboradores (1994), da contribuição entrópica para dimerização da insulina<sup>13</sup>; a de Gong e colaboradores (2013), sobre a contribuição vibracional das propriedades termodinâmicas dos sistemas de baterias do íon lítio<sup>14</sup>; e no estudo de Knorr e colaboradores (2016), a respeito de evidências espectroscópicas para formação de clusters de líquidos iônicos por ligações de hidrogênio cooperativas<sup>15</sup>. Foram realizados cálculos de frequência para todas as espécies nas formas monoméricas e aglomeradas, utilizando o método DFT com funcional B3LYP e base atômica cc-pVDZ com fator de escala vibracional. Com a finalidade de obter dados termodinâmicos, e realizar uma correlação dos dados topológicos e das deslocalizações eletrônicas com as contribuições vibracionais das estruturas eletrônicas dos LIs investigados, e com isso obter uma correlação da contribuição entrópica com o direcionamento das ligações de hidrogênio no monômero em relação a cela unitária.

Deste modo, o escopo desta dissertação apresentará no Capítulo 2 a fundamentação teórica utilizada para a elaboração deste trabalho. E em seguida, no Capítulo 3, serão abordados os detalhes computacionais. No Capítulo 4 serão apresentados os resultados obtidos e análises

dos mesmos. Por fim, no Capítulo 5 serão mostradas as conclusões obtidas ao longo do desenvolvimento deste trabalho e possíveis perspectivas.

### 1.1 Objetivos

Neste trabalho propõem-se a aferição por meio de cálculos quânticos, as propriedades relacionadas a estrutura eletrônica, polimorfismo estrutural, polarizabilidade de alguns LIs da classe imidazólio, onde poderão ser analisados quais as influências das interações intermoleculares, tais como ligações de hidrogênio clássicas e não clássicas, presentes na estrutura molecular frente a condutividade elétrica e viscosidade.

Portanto, tem-se como objetivos específicos explorar a real natureza das interações intermoleculares durante o empacotamento de moléculas de LI em um cristal; prever, por meio de métodos computacionais, os efeitos de diferentes combinações de ânions e cátions para formação de LIs e suas propriedades.

## Capítulo 2

### 2 Fundamentação Teórica

#### 2.1 Líquidos Iônicos: Estrutura e Propriedades Físico-Químicas

LIs são sais orgânicos no estado líquido que possuem ponto de fusão abaixo de 100°C, admitidos como solventes com vasta aplicação que se estende por áreas como nanociência, síntese orgânica/inorgânica, eletroquímica, entre outras. Todavia apesar da sua ampla utilização, estes compostos estão longe de serem considerados simples solventes, sendo decorrente da complexidade em suas estruturas supramoleculares.<sup>1,2,16,17</sup>

De modo geral, estes compostos podem ser sintetizados a partir de aminas e sulfonatos ou haletos de alquila. Para LIs de base imidazólica, a primeira etapa de preparação consiste em uma reação de quaternização, utilizando haletos de alquila como agentes de alquilação, por conta da fácil disponibilidade e baixo custo (Figura 2.1.1).<sup>18,19</sup>

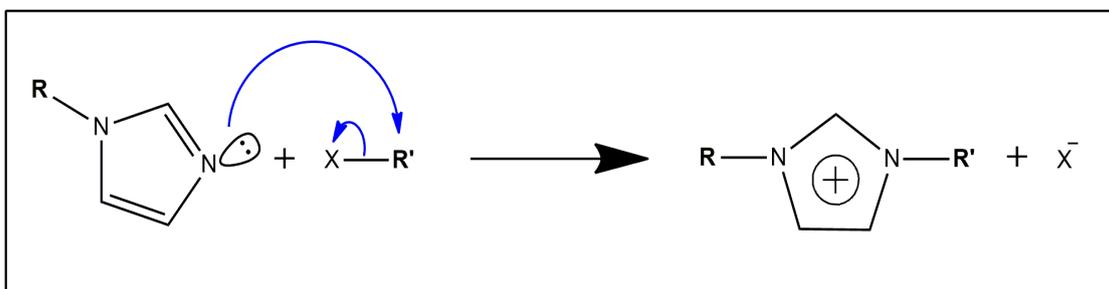


Figura 2.1.1 – Mecanismo simplificado de síntese de líquidos iônicos de base imidazólio via reação de quaternização.

Logo, esta síntese consiste em uma amina reagindo com o haleto de alquila por meio de reação  $S_N2$  (Substituição Nucleofílica Bimolecular), em que o nucleófilo ataca o eletrófilo favorecendo a saída do halogênio e formando o par iônico. No qual, a reatividade do haleto de alquila ( $X-R'$ ) é influenciada pela natureza da cadeia alquila ( $R'$ ) e do haleto ( $X = Br, Cl, I$ ).<sup>18-20</sup>

A partir da formação do cátion via primeira etapa, como segunda etapa pode se utilizar um ácido de Lewis ( $MX_y$ ) ou via reação de metátese (ou troca). Neste processo reativo, pode se utilizar um sal metálico (MA) ou um ácido de Bronsted (HA) para troca iônica do ânion previamente formado na primeira fase e por fim, obtendo-se o composto almejado por precipitação via sal metálico ou por evaporação via ácido de Bronsted (Figura 2.1.2).<sup>18-20</sup>

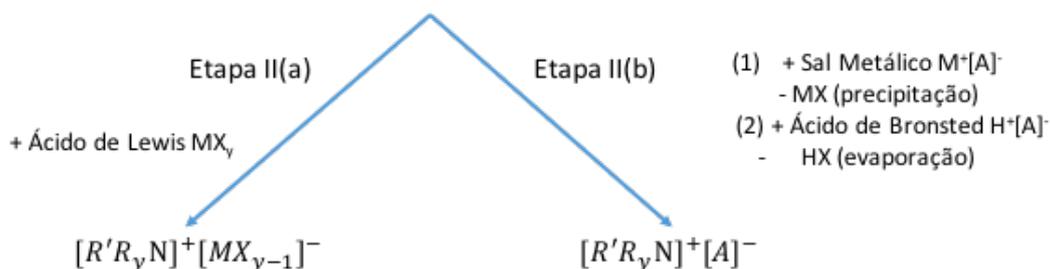
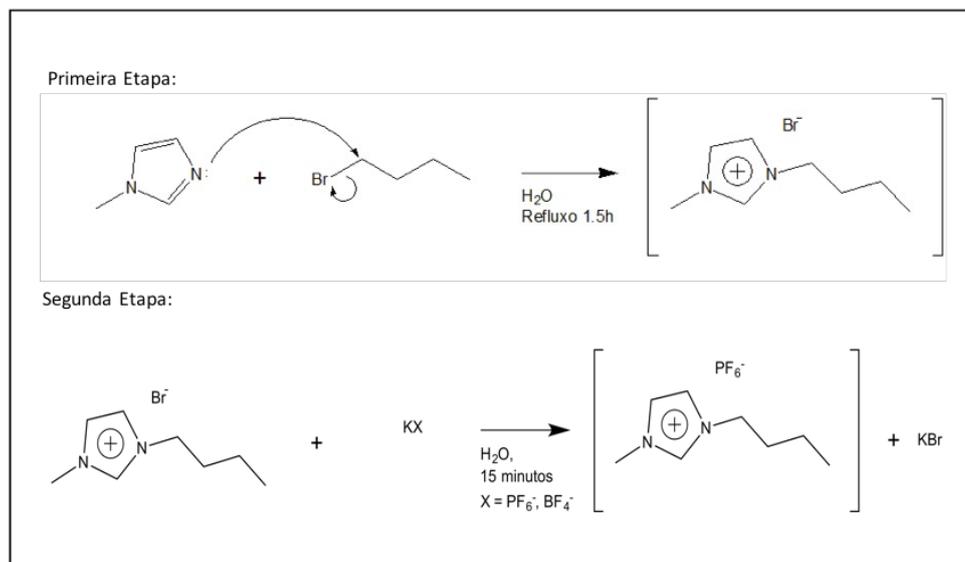


Figura 2.1.2 – Etapa II(a): Reação com um ácido de Lewis. Etapa II(b): Reação de metátese utilizando um sal metálico (MA) ou ácido de Bronsted (HA).<sup>18</sup> (Modificada)

Tendo como exemplo a síntese do líquido iônico [bmim]PF<sub>6</sub> (rendimento igual a 80%) no Esquema 2.1.1:<sup>19</sup>



Esquema 2.1.1 – Rotas sintéticas para formação do líquido iônico [bmim]PF<sub>6</sub>: Primeira Etapa: reação de quaternização; Segunda Etapa: reação de metáteses utilizando sal metálico.<sup>19</sup> (Modificada)

A complexidade estrutural dos LIs se deve a variedade de combinações diferentes de cátions e ânions existentes para sua formação, e estas combinações resultam em diferentes tipos de interações intermoleculares (como LH que são consideradas de grande impacto), como também em empilhamentos  $\pi$  e outras forças dispersivas. Assim, influenciando o rearranjo estrutural e as propriedades físico-químicas transmitidas destes compostos. Ademais, a estrutura do líquido iônico é afetada pelo tamanho dos grupos alquilas ou adição de outras espécies moleculares, de tal forma que isto modifica a morfologia e distribuição de carga da molécula (também resultantes das interações intermoleculares).<sup>1,2,16,21-23</sup> Alguns íons importantes para formação destes compostos encontram-se dispostos na Figura 2.1.3:

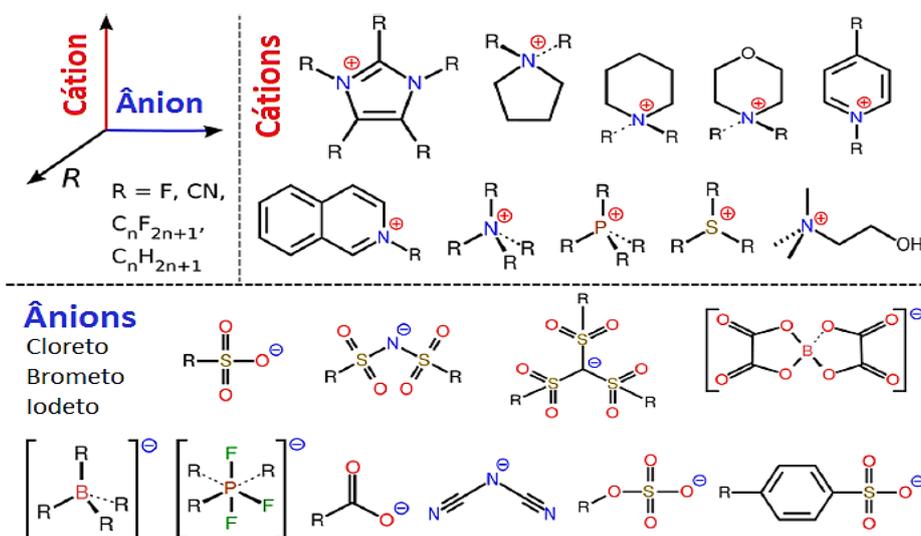


Figura 2.1.3 – Alguns íons importantes para formação de LIs.<sup>12</sup> (Modificada)

Os líquidos iônicos possuem um arranjo estrutural altamente organizado constituído, geralmente, por uma estrutura orgânica catiônica e por ânions fracamente coordenados, nos quais a escolha destes cátions e ânions é feita para provocar a desestabilização do cristal em fase sólida. Estes sais líquidos apresentam os mesmos tipos de interações coulômbicas que sais convencionais. Todavia, o que os diferenciam é a assimetria e a ocorrência de interações auxiliares, tais como LH não clássicas envolvendo fragmentos C–H; além da contribuição (efeito) entrópica que se dá pela presença destas diferentes contribuições (LH e outras forças dispersivas).<sup>16,25,26</sup>

Estas espécies químicas ganharam tanto espaço na comunidade acadêmica e industrial, sendo necessário uma funcionalização apropriada dos seus cátions e ânions, de acordo com sua aplicabilidade pretendida. Existem dois tipos comuns de LIs, os próticos e apróticos, nos quais os próticos são aqueles formados a partir da doação de íon  $H^+$  entre ácido e uma base de Bronsted-Lowry; estes são considerados de fácil preparação, devido ao baixo custo. Os apróticos são formados por uma ligação covalente entre dois grupos funcionais, o que torna a sua preparação um processo mais penoso e de custo elevado. Também, têm-se subclasses de LIs, sendo estes quirais, magnéticos, divalentes, fluorados, poliméricos e solvatados.<sup>16,25,26</sup>

Além dessas categorizações, os LIs podem ser classificados de acordo com as diferentes classes de cátions, tais como heterocíclicos, quirais, imidazólio funcionalizados, entre outros. Desta forma, as porções catiônicas, apresentam um centro que envolve um átomo de carga positiva, geralmente, em átomos de nitrogênio ou fósforo, nos quais a mudança do cátion modifica as características do líquido, como o ponto de fusão, viscosidade, entre outros. Neste projeto, o foco será na classe de cátions imidazólio funcionalizados, a qual possui uma ampla aplicação e diversos estudos relacionados às propriedades de interesse (viscosidade e condutividade) em bancos de dados (databases), livros e artigos variados.<sup>2,25-27</sup>

LIs da classe imidazólio vêm sendo explorados em ambos os aspectos, experimental e teórico, devido ao seu comportamento molecular e por conta das diferentes interações (como LH) ocorridas na sua estrutura eletrônica, as quais são dependentes da natureza dos ânions que estão coordenados. As bases imidazólicas apresentam características únicas por conta da aromaticidade na sua estrutura eletrônica, de modo que apresenta diferentes contribuições como interações eletrostáticas em relação ao seu centro carregado, possíveis empilhamento  $\pi$ , como também apresenta domínios hidrofóbico e hidrofílico. Na Figura 2.1.4, é possível observar a estrutura geral do imidazólio e suas possíveis contribuições:<sup>1,2,22</sup>

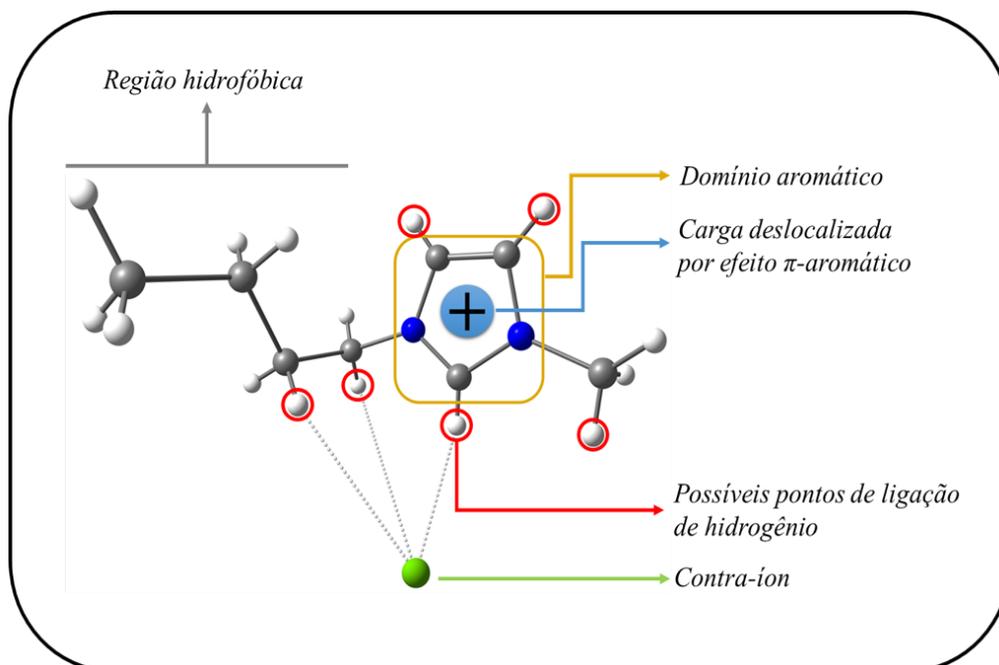


Figura 2.1.4 – Estrutura do Imidazólio e suas possíveis interações.

Interações cátion-ânion dessa natureza na estrutura eletrônica destes LIs, como direcionamento das LH e outras possíveis interações, sugerem as influências ocasionadas nas propriedades físico-químicas transmitidas, como por exemplo, a diminuição da viscosidade do sistema. O sistema se torna mais fluido em relação a outros sistemas convencionais líquidos pela presença de LH, isso, é claro, a depender da natureza do ânion, pois este faz com que as interações se ampliem por conta das LH, o que também pode ser resultado da alta deslocalização eletrônica na estrutura ressonante do imidazólio.<sup>1,2,21-23</sup>

Considerados meios reacionais eficientes, por serem inseridos com relativa facilidade em outros sistemas moleculares, os LIs possuem baixa volatilidade e alta estabilidade, o que explica a pressão de vapor desprezível, por isso são comumente chamados de “solventes verdes”. A grande popularidade dos LIs se deve a essas e outras propriedades físico-químicas, onde análises destes sistemas moleculares visam a contribuição de uma melhor interpretação destas propriedades em nível molecular, nos quais estas dependem da sua aplicabilidade e, principalmente, da estrutura desses compostos.<sup>1,16,26,28</sup>

As suas propriedades são consideradas fundamentais, por serem influenciadas pela presença de interações não convencionais como, por exemplo, LH envolvendo fragmentos do tipo C–H. Interações dessa natureza, estendidas ao longo das redes macromoleculares, influenciam profundamente duas propriedades marcantes dos líquidos iônicos: a viscosidade e a condutividade. Devido à natureza iônica desses líquidos, é comum se observar uma viscosidade relativamente superior à de solventes orgânicos explorados em química (quando se admite o LI na sua forma pura); mas a adição de cossolventes, como água ou outras espécies químicas em menores quantidades (impurezas), pode alterar consideravelmente tal propriedade física. Outra característica importante é a boa condutividade elétrica, a qual pode ser influenciada por outras propriedades, como a densidade, viscosidade e temperatura.<sup>1,2,29</sup>

Em uma tentativa de contribuir para o entendimento dos comportamentos macromoleculares da viscosidade e condutividade elétrica nos LIs, serão apresentados dois sub tópicos: *2.2.1 Comportamento Macroscópico da Condutividade Elétrica em Líquidos Iônicos* e *2.3.1 Comportamento Macroscópico da Viscosidade em Líquidos Iônicos*.

## 2.2 Condutividade Elétrica em Sistemas Moleculares

A condutividade elétrica, de maneira geral, é dita como uma migração de carga elétrica mediante um gradiente de potencial elétrico, sendo dependente do material e temperatura. Definida por<sup>30,31</sup>

$$j = \sigma E = \frac{ne^2\tau}{m} E \quad (2.2.1)$$

Logo, tem-se que a lei de Ohm, a qual foi estabelecida experimentalmente para uma gama de metais e semicondutores, pode ser expressa pela equação (2.2.1). Em que  $j$  é o fluxo de cargas,  $E$  é o gradiente de potencial elétrico (campo elétrico), e  $\sigma$  é a condutividade, que pode ser definida por termos da densidade de carga ( $ne$ ) e pelo tempo ( $\tau$ ), onde em um dado campo elétrico a aceleração é inversamente proporcional a massa ( $m$ ) e diretamente proporcional a carga ( $e$ ).<sup>30-32</sup>

A lei de Ohm pode ser obtida quando se considera um condutor constituído de um gás de partículas clássicas. Nas quais os elétrons de condução irão se deslocar de maneira ordenada por meio de íons pesados sofrendo constantemente colisões. Este modelo mostra a dependência do fluxo de carga com o campo elétrico, e, neste caso, a condutividade será independente do campo, podendo ser expressa em termos da velocidade térmica de Maxwell-Boltzmann ( $v_{rms} = (3k_B T/m_e)^{1/2}$ ) e substituindo-se  $\tau = L/v_{rms}$  ( $L$  é o caminho livre) na equação (2.2.1)<sup>30,31</sup>

$$\sigma = \frac{ne^2L}{(3k_B T m_e)^{1/2}} \quad (2.2.2)$$

Tal modelo consegue descrever amplamente as propriedades elétricas. Entretanto, não consegue prever a dependência da temperatura em todas as faixas, entre outras capacidades térmicas. Para isso, utilizando-se a distribuição de Fermi-Dirac para descrever a condução dos elétrons e admitindo-se a natureza ondulatória do elétron, substitui-se o termo da velocidade térmica de Boltzmann ( $v_{rms}$ ) pelo da velocidade térmica de Fermi ( $v_f$ ). Deste modo, obtêm-se que<sup>31</sup>

$$\sigma = \frac{ne^2L}{m_e v_f} \quad (2.2.3)$$

A resistividade elétrica ( $\rho$ ) é inversamente proporcional a condutividade elétrica ( $\rho = 1/\sigma$ ). Sendo definida como a capacidade de passagem de carga elétrica em qualquer material

(metal ou não) e pode ser expressa em termos do campo elétrico ( $E$ ) pela densidade de corrente ( $j$ ), como expresso na equação 2.2.4.<sup>30,33,34</sup>

$$\rho = \frac{E}{j} = \frac{m}{ne^2\tau} \quad (2.2.4)$$

Em termos da equação (2.2.2), a resistividade pode ser escrita como<sup>31</sup>

$$\rho = \frac{(3k_B T m_e)^{1/2}}{ne^2 L} \quad (2.2.5)$$

Geralmente, a resistividade elétrica está presente em metais em temperaturas próximas à ambiente, a qual é influenciada pela taxa de colisões de elétrons e mudanças na geometria do sistema em decorrência da expansão térmica. Isto é, a resistência efetiva ocorre devido as vibrações térmicas dos íons na rede (estes podem ser impurezas e outros defeitos pontuais que propagam ondas de elétrons). Tal efeito no retículo cristalino faz com que as ondas de elétrons não possam migrar livremente.<sup>30,31,34,35</sup>

Deste modo, pode se perceber que tanto a resistividade como a condutividade dependem de vários fatores e para elucidar qualitativamente essas grandes variações, mais especificamente, na condutividade elétrica, se utiliza o termo de bandas eletrônicas. Estas ocorrem a partir de fortes reflexões de espaçamentos na rede (com comprimentos de onda iguais a um número inteiro) e podem ser usadas para determinar a condutividade por meio da posição e ocupação eletrônica mais elevada dos estados de energia; e possuem regiões entre as bandas de condução e de valência denominadas de “band gap” (bandas proibidas).<sup>30,31,36</sup>

Estas são resultantes de interações dos elétrons dos núcleos dos íons pertencentes ao cristal e designam a natureza do material (isolante, condutor ou semiconductor) pela dimensão do gap de energia ( $E_g$ ) entre a banda de valência e condução. Na Figura 2.2.1, é possível observar uma ilustração a respeito do nível de energia em relação as bandas e classificação de condutância:<sup>30,31,36</sup>

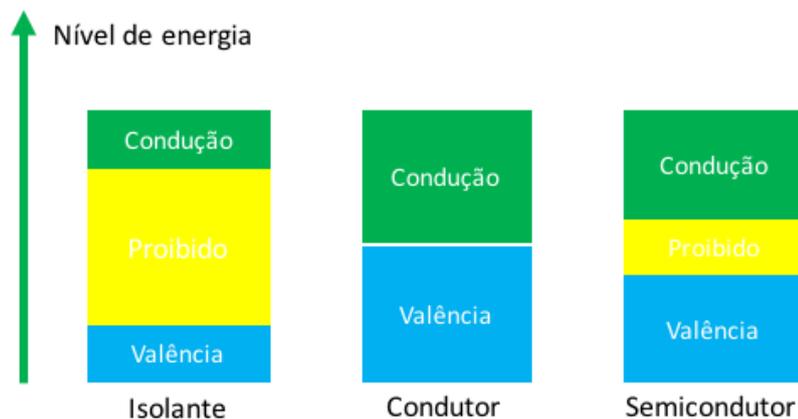


Figura 2.2.1 – Representação das bandas condução, proibida e valência para materiais (isolante, condutor e semiconductor).

Como pode ser evidenciado na Figura 2.2.1, estas regiões de reflexão podem variar de acordo com a condução do material, sendo que em materiais isolantes, poucos elétrons ocupam as bandas de condução, o que resulta numa baixa condutividade e uma elevada resistividade. Nos materiais semicondutores, em baixas temperaturas, a condução é pequena por conta dos elétrons estarem na banda de valência e não na de condução, mas em temperatura ambiente, isso é alternado fazendo com que a condutividade nestes materiais aumente. Exemplos de materiais baseados em semicondutores são os transístores, diodos, células fotovoltaicas, entre outros.<sup>30,31,36,37</sup>

Para os metais, a condução elétrica ocorre com o deslocamento de elétrons para a carga positiva, nos quais os elétrons ocuparão os estados de energia mais elevados igualmente. Entretanto, haverá muitos estados de energia desocupados próximos aos ocupados e, ao aplicar um pequeno campo eletromagnético, os elétrons ficarão livres para se movimentarem, o que resulta em um aumento da condutividade.<sup>30,31,36</sup>

Ao aplicar-se um campo magnético em uma espécie qualquer, isto induz a circulação dos elétrons, produzindo (em oposição ao campo aplicado) um momento magnético alinhado, sendo este efeito denominado de diamagnetismo, no qual os elétrons estarão emparelhados. Quando os elétrons estão desemparelhados este efeito é denominado de paramagnetismo, o qual os elétrons se alinham em decorrência do momento paralelo do campo aplicado.<sup>30,31,35</sup>

A condutividade elétrica vem sendo explorada em diversos sistemas moleculares, por ser uma característica importante que pode ser influenciada por outras propriedades como a concentração, pressão, adição de substituintes químicos, e, principalmente, afetada por ligações de hidrogênio (LH) e temperatura. Exemplos de sistemas que vem sendo amplamente explorados são os líquidos iônicos, os quais são o cunho principal deste trabalho.<sup>21,38</sup>

Além dos LIs, sistemas que possuem grande potencial eletrônico são os grafenos, detentores de um arranjo bidimensional de átomos de carbonos com características como estabilidade mecânica e mobilidade de carga (que pode ser afetada por substituintes químicos e redução dimensional), estes sistemas moleculares são de extrema importância em uma gama de áreas tecnológicas como catálise, armazenamento de energia, entre outros. No estudo de Worsley e colaboradores (2010), eles reportaram a síntese de estruturas de grafenos tridimensionais, utilizando um substituinte orgânico que poderia ser reduzido ao mesmo tempo que o óxido de grafeno e estes resultaram em uma rede de grafeno de ligações de carbono cruzadas. Portanto, elevando a área de superfície e a condutividade elétrica. Isto gerou ainda mais potencial eletrônico para ser utilizado como supercapacitores em vários campos tecnológicos.<sup>38,39</sup>

O desenvolvimento de novos materiais e melhorias de outros materiais com capacidade condutora se faz necessário para diferentes aplicações, tanto no meio acadêmico quanto no meio industrial. Outro exemplo de sistemas moleculares são os condutores orgânicos que precisam de uma dopagem intersticial de uma molécula neutra que resultam em novos portadores na estrutura. Outro exemplo de materiais que normalmente não são bons condutores

elétricos são as MOFs [1–3] (metal-organic frameworks, supramoléculas organometálicas estruturadas), estes são cristais supramoleculares que possuem uma estrutura nanoporosa e possuem a característica de isolamento dos ligantes orgânicos. No trabalho de Talin e colaboradores (2015), utilizando a capacidade de produzir carga elétrica e combinando a ordem cristalina da MOF, eles criaram uma nova classe de materiais para ser utilizado com diferentes aplicações como isolante para dispositivos eletrônicos e sensores.<sup>40,41</sup>

Estes são alguns estudos relacionados a condutividade de novos materiais ou melhoramento de materiais existentes, os quais mostram a importância desta propriedade em diversos sistemas. No sub tópico 2.2.1, serão abordados alguns estudos em relação aos LIs.

### *2.2.1 Comportamento Macroscópico da Condutividade Elétrica em Líquidos Iônicos*

Alguns fatores podem afetar a condutividade elétrica de maneira expressiva, como formação de agregados (dímero, trímero, tetrâmero, ...), tamanho dos íons, deslocalização eletrônica, outras propriedades (densidade; viscosidade), entre outros aspectos. Nos LIs, isso não é diferente, estruturados a partir de diferentes tipos de ânions e cátions com variados grupos funcionais e cadeias alquila de tamanhos variados. Estes aspectos afetam de forma significativa a condutividade elétrica, principalmente, em baixas temperaturas.<sup>2,21,24,42,43</sup>

9,12,30,31

Comumente, os LIs apresentam boa condutividade elétrica e, por isso, são amplamente utilizados em processos eletroquímicos por desempenharem ambas funções de eletrólito e solvente. Dentre as classes funcionalizadas para a formação destas espécies químicas, geralmente, a imidazólio apresenta condutividade mais elevada em comparação com outras (como exemplo as de amônio).<sup>1,2,21,24,42,43</sup>

Alguns estudos já foram realizados para avaliar o impacto da troca de ânion e variação da cadeia alquila em LIs. No estudo de Leys e colaboradores (2010), foi analisada a condutividade elétrica de seis LIs da classe imidazólio em uma faixa de temperatura ampla até a sua temperatura de transição vítrea. Para isso, fixaram o cátion e variaram o tamanho dos ânions, e conseqüentemente, modificaram a capacidade das LH. Com isso, eles conseguiram confirmar que a condutividade e outras propriedades são dependentes do tamanho do ânion, podendo correlacionar o aumento da condutividade elétrica com o aumento do tamanho do ânion, isto ocorre devido a diminuição da interação entre o cátion e o ânion, o que acarreta na diminuição da força das LH e das interações iônicas, o que proporciona maior mobilidade ao sistema resultando em um aumento da condutividade.<sup>23,24,42</sup>

Outro aspecto importante que afeta de maneira significativa a condutividade é a formação de agregados que está diretamente correlacionada com parâmetros termodinâmicos, como a energia de Gibbs, entalpia e entropia do sistema. Deste modo, pode se ressaltar a correlação direta da variação da temperatura aliada a outros fatores como os tamanhos dos íons e a formação de agregados com a condutividade.<sup>24,44,45</sup>

No trabalho de Leys e colaboradores (2008) foi analisada a dependência da condutividade elétrica com a temperatura, a partir do comportamento de duas séries de LIs imidazólio com diferentes ânions fluorados e variando-se a cadeia alquila. Para isso, na primeira série em temperatura de transição vítrea, aumentou-se a cadeia alquila de 1 até 10 átomos de carbono, substituindo-se a transição vítrea pela cristalização e na outra série variou-se o ânion. Assim, na primeira série observou-se que a condutividade diminuía com o comprimento da cadeia lateral refletindo na menor mobilidade dos íons. Já na segunda série, observaram uma diminuição na condutividade por conta da fragilidade do comprimento da cadeia devido ao aumento das forças de van der Waals entre as moléculas da estrutura. Além disso, observaram que as temperaturas das duas séries que ocorrem em transição vítrea são bastante constantes, o que também justifica a pouca mobilidade do sistema e a diminuição da condutividade.<sup>32</sup>

O acréscimo de outros substituintes químicos podem ocasionar o aumento ou diminuição da mobilidade do sistema e, conseqüentemente, influenciando a condutividade. A adição de água, por exemplo, pode aumentar a condutividade elétrica devido a maior mobilidade dos íons e, por conseguinte, uma menor viscosidade. No trabalho de Spohr e Patey (2010), foi investigada a influência da água na estrutura de dois sistemas de LIs por meio de dinâmica molecular clássica (CMD), onde observou-se que o aumento da concentração da água diminui o impacto das interações de coulômbicas entre os íons, tornando maior o impacto das interações íon-água e água-água, nas quais estas interações contribuem para o aumento da condutividade devido a substituição dos pares de cátion-ânion pela as de cátion-água, elevando assim a distribuição de densidade de cargas livres.<sup>2,46</sup>

A crescente necessidade de analisar o comportamento da condutividade na estrutura e interações dos LIs, além dos fatores que influenciam as diversas variações da condutividade elétrica e outras propriedades destas espécies químicas, fez com que a química computacional fosse utilizada em estudos variados.<sup>43,47,48</sup> A química computacional será uma ferramenta primordial para correlacionar dados teóricos obtidos com as propriedades de interesse neste trabalho.

### 2.3 Fenômenos de Transporte: Viscosidade

A mecânica dos fluidos investiga o comportamento e as propriedades de um fluido em repouso ou em movimento. Dentre diversas definições, um fluido é uma entidade que modifica sua forma por não conseguir resistir a deformações, geralmente, uma força tangencial (tensão de cisalhamento) aplicada ao fluido.<sup>49-52</sup>

Assim, sabe-se que os fluidos são agregados de moléculas que se apresentam nas formas de líquidos e gases, nas quais as moléculas não estão fixas, mas movendo-se de maneira relativamente livres e contínua (em termos clássicos). Contudo, a velocidade das partículas depende da direção e do módulo, sendo conhecida como campo de velocidade ( $\vec{V}$ ), descrito por<sup>49-52</sup>

$$\vec{V} = \vec{V}(x, y, z, t) \quad (2.3.1)$$

Tal propriedade é considerada primordial para os fluidos e aliada as propriedades termodinâmicas (pressão, densidade, temperatura) e as de transporte (condutividade térmica, coeficiente de viscosidade) descrevem as características e comportamento de cada fluido. As propriedades termodinâmicas irão descrever o estado do sistema, mas estas variam constantemente com o movimento dos fluidos. Isto é, por meio das diferenças de pressão, ocorre a condução do fluxo; com grandes variações de temperatura, a mais transferência de calor no sistema e, conseqüentemente, aumenta o efeito dinâmico; já a densidade (massa por unidade de volume) varia proporcionalmente com a pressão do sistema, sendo este efeito ainda mais proeminente em gases<sup>49-52</sup>

Em geral, os fluidos podem ser classificados como newtonianos ou não-newtonianos. O newtoniano, também conhecido como fluido ideal, possui um comportamento linear. De modo, que a tensão de cisalhamento é diretamente proporcional a taxa de deformação ( $\tau_{yx} \propto \frac{du}{dy}$ ), em outros termos, neste tipo de fluido, a viscosidade independe da tensão de cisalhamento.<sup>49-52</sup>

A tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) pode ser definida como um fluxo de momento linear dirigido, onde uma força é exercida em uma direção qualquer na superfície de um fluido. Desta forma, sendo definida em termos da força ( $F$ ) pela área do plano ( $A$ ):<sup>49-52</sup>

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (2.3.2)$$

De acordo com a lei de viscosidade de Newton, a tensão de cisalhamento será descrita pelo coeficiente da viscosidade ( $\mu$ ), variação da concentração ( $du$ ) e difusão de direção de transporte ( $dy$ ) (escoamento unidimensional).<sup>49-52</sup>

$$\tau_{yx} = -\mu \frac{du}{dy} \quad (2.3.3)$$

Os fluidos não-newtonianos não se comportam de acordo com a Lei de Newton e possuem um comportamento não linear, podendo ainda ter um comportamento dependente ou independente do tempo. Numa visão geral, para um fluido não-newtoniano, a tensão de cisalhamento pode ser expressa em função do gradiente de velocidades.<sup>49-51</sup>

$$\tau_{yx} = -k \left( \frac{du}{dy} \right)^n \quad (2.3.4)$$

Onde  $k$  é o coeficiente de consistência; e o termo  $n$  é o comportamento do escoamento. Todavia, ao se reduzir a equação (2.3.4), para a lei de viscosidade de newton e considerando que  $n$  é igual a 1 (fluido newtoniano), pode se obter como equação geral (2.3.5):<sup>49,52</sup>

$$\tau_{yx} = \eta \frac{du}{dy} \quad (2.3.5)$$

Logo, tem-se que o termo  $\eta$  é a viscosidade aparente do fluido. Essencial para analisar o comportamento e movimento de fluidos, a viscosidade pode ser definida como a característica de um fluido de resistir as forças externas aplicadas por um fluxo físico. Esta pode sofrer variações decorrentes da pressão e da temperatura, o que pode ser explicado pela dependência da viscosidade com estas propriedades. De modo que, ao elevar a temperatura, a viscosidade aumenta para gases, porém, o inverso ocorre para os líquidos. Ademais, as moléculas se movimentam livremente em fase gasosa, contudo, nos líquidos a quantidade de transporte de movimento ocorre pela colisão efetiva das moléculas.<sup>49-53</sup>

A viscosidade é uma característica importante presente em uma gama de sistemas moleculares, e como na condutividade, alguns fatores podem alterar o comportamento e o transporte viscoso. Afim de exemplificar alguns destes fatores e compreensão do efeito macroscópico em sistemas moleculares serão apresentados alguns estudos a respeito, neste tópico e, no sub tópico 2.3.1, para o comportamento em líquidos iônicos.<sup>54,55</sup>

Exemplos de compostos que podem melhorar o fenômeno de transporte de vários líquidos e modificar de alguma maneira a viscosidade do sistema, por afetar a tensão de cisalhamento e escoamento do fluido, são os aditivos de nano partículas. No trabalho de Xingliang He e colaboradores (2014), com o intuito de explicar teoricamente essas modificações no fluido pela adição do fluido aditivo estruturado de óxido de ítrio ( $Y_2O_3$ ) e nano folhas (nanosheet – NS) foram realizadas simulações computacionais. Nas quais, foram modelados fluidos não-newtonianos utilizando partículas hidrodinâmicas suavizadas (SPH) com a inclusão de corpos rígidos, afim de comparar os resultados obtidos computacionalmente com os experimentais. Assim, eles verificaram a origem da performance de lubrificação do composto pela modificação da viscosidade do sistema e perceberam uma melhoria na lubrificação decorrente da redução da viscosidade. E ao comparar os resultados experimentais foi observado uma visão do mecanismo relacionado a redução da tensão de cisalhamento de fluidos.<sup>53</sup>

No estudo de Zéverg-Mikkelsen e colaboradores (2003), foi analisado o efeito de estereoisomerismo na viscosidade dinâmica nas moléculas *cis*-decalina e *trans*-decalina em relação a temperatura e pressão; para isso foram realizadas medições experimentais com pressão de até 100MPa e temperaturas na faixa 293,15-353,15 Kelvin (com intervalos de 10 Kelvin), em que foram medidas as densidades de ambos os sistemas. Foram utilizados como ponto de vista teórico dois modelos de viscosidade baseados no volume-livre ( $\Delta\eta = \rho N_A \zeta L^2 / M$ ) e no esquema de esfera rígida. Deste modo, foi evidenciado que no modelo de volume-livre, o efeito de estereoisomerismo pode ser observado no comprimento molecular característico ( $l$ ), onde para a *cis*-decalina é menor do que para a *trans*-decalina. Além disso, há uma maior sobreposição molecular do volume livre para o *cis*-decalina, por conta da sua maior densidade, observa-se uma menor mobilidade e, conseqüentemente, maior viscosidade no sistema *cis*. Para o esquema de esfera rígida, o fator de rugosidade está fortemente relacionado com a estrutura molecular, sendo observado que para os dois isômeros da decalina, o volume do núcleo rígido é aproximadamente o mesmo.<sup>55</sup>

\

### 2.3.1 Comportamento Macroscópico da Viscosidade em Líquidos Iônicos

Os LIs, de maneira geral, apresentam viscosidade relativamente superior à de outros solventes usuais. Contudo, essa propriedade é afetada pela estrutura molecular destes compostos, sendo influenciada pela estrutura do cátion (tamanho da cadeia alquila) e extremamente dependente da natureza do ânion. Em outras palavras, o tamanho, a massa molar e a simetria do ânion influenciam a viscosidade do sistema; quando coordenados a ânions menores e mais leves (o que influencia na simetria), os LIs apresentam um comportamento mais viscoso. Aqueles que são coordenados a ânions maiores, mas simétricos e não planos (como o  $[PF_6]^-$ ), apresentam uma viscosidade intermediária.<sup>1,2,16,21</sup>

Além da composição, esta propriedade também é influenciada pela dinâmica de solvatação, coeficientes de difusão, temperatura de transição vítrea, o que impõem diversos impedimentos na modelagem molecular. A viscosidade é uma característica primordial dos LIs, porém, por ser (geralmente) elevada, impõem certas barreiras para algumas aplicações (como industrial); além de diminuir o rendimento de reações químicas via difusão controlada. Frente a isso, faz-se necessário a compreensão da viscosidade em LIs em nível molecular e, assim, buscar novos LIs mais versáteis e com viscosidades menores. Exemplos de compostos que vêm sendo altamente estudados são os LIs de classe fluoretos que possuem uma baixa viscosidade aliada a uma alta estabilidade térmica.<sup>1,56,58</sup>

A viscosidade pode influenciar a condutividade iônica; além de possuir uma dependência com a temperatura. Nos LIs esta dependência apresenta um comportamento diferente de Arrhenius (linear), o que já foi relatado em alguns estudos. Para ajustar estes desvios de comportamento da dependência da viscosidade com a temperatura em LIs, geralmente, são utilizadas expressões empíricas como as equações de Litovitz ( $\eta = A e^{B/RT^3}$ ) e a Vogel–Fulcher–Tammann (VTF –  $\eta = A' e^{(B'/T-T_0)}$ ), estas são utilizadas como extensão da equação de Arrhenius ( $k = A e^{-Ea/RT}$ ).<sup>31,57-60</sup>

No trabalho de Rafael Alcalde e colaboradores (2015), foram analisados vinte sete líquidos iônicos com diferentes tipos de ânions ( $[BF_4]^-$ ;  $[PF_6]^-$ ;  $[Tf_2N]^-$ ;  $[Tf]^-$ ) e cátions (imidazólio, piridínio, pirrolidínio, piperidínio, sulfônio e amônio; e variação da cadeia alquila), para assim entender os efeitos da viscosidade (em função da temperatura) na estrutura molecular destes LIs. Para isso, analisaram a viscosidade dinâmica (1 bar) por meio de um viscosímetro eletromagnético com temperatura na faixa de 298-348 Kelvin, sendo coletados uma gama de dados, ajustados pela equação VFT, por apresentarem um comportamento não-Arrhenius. Baseado nisso, foi observado nas análises para efeito do ânion, para os LIs coordenados aos  $[BF_4]^-$  e o  $[PF_6]^-$ , que a viscosidade eleva-se ao aumentar o comprimento da cadeia alquila em relação aos outros dois ânions. No efeito do cátion, foi observado, mantendo-se o ânion  $[Tf_2N]^-$  e variando-se os cátions, que o líquido iônico  $[O_3MN][Tf_2N]$  apresentou uma viscosidade relativamente maior do que a dos outros, sendo esperado por possuir uma cadeia alquila maior. Entretanto, constataram que uma análise em nível molecular da viscosidade

necessita ser mais precisa; foi observado um maior impacto do efeito do ânion para a classe piridínio em relação a imidazólio, apresentando um comportamento mais viscoso por conta do efeito sinérgico dos cátions e ânions na viscosidade.<sup>57</sup>

O tamanho da cadeia de alquila e a simetria dos cátions afeta de maneira significativa as propriedades físico-químicas, como a viscosidade e condutividade, como também a morfologia do sistema. Alguns estudos de LIs de base imidazólio mostram que a variação do comprimento da cadeia alquila influencia a viscosidade dos sistemas. Afim de analisar a viscosidade de uma série de líquidos iônicos com cadeias ramificadas (laterais e lineares) de base imidazólio, Zhang e colaboradores (2015), utilizaram os métodos de dinâmica molecular do equilíbrio (EMD) e do não equilíbrio (NEMD) para calcular as densidades; e obtiveram resultados de acordo com a tendência dos valores experimentais. Com isso, foi observado uma relação quantitativa entre a viscosidade e a estrutura líquida dos LIs; percebendo-se viscosidades mais elevadas e temperaturas de transição vítrea nos LIs com cadeias laterais ramificadas. Tal fato se deve ao empacotamento ser relativamente mais estável entre os cátions e os ânions na fase líquida dos laterais do que nos lineares, por possuírem mínimos de energias livres menores.<sup>61</sup>

A viscosidade pode ser influenciada pelas interações inter e intra moleculares, principalmente, as ligações-H ou interações van der Waals. As LH na rede dos LIs são consideradas como defeitos na rede de Coulomb, modificando as interações entre os cátions e ânions, podendo elevar a viscosidade do sistema. Estas interações inter e intra moleculares são capazes de influenciar na cinética de algumas reações, como as reações de Diels-Alder intramolecular e intermolecular (bimolecular), que mostram uma dependência forte da viscosidade em solventes moleculares.<sup>22,38,62</sup>

No trabalho de Tiwari e colaboradores (2012), foi analisada a dependência da viscosidade em reações de Diels-Alder em uma série de LIs de classe piridínio com os ânions bis(trifluorosulfonamida)  $[\text{NTf}_2]^-$  e tetrafluoroborato  $[\text{BF}_4]^-$ , relacionando as teorias existentes de efeitos dinâmicos de solventes e o papel de fricção dos mesmos. Deste modo, foi observado que para a reação de Diels-Alder bimolecular, o processo reativo ocorre por movimento de difusão translacional, mostrando ser menos suscetível ao atrito caso haja variações grandes dos tamanhos do soluto e solvente. Todavia, no outro processo reativo intramolecular foi observado um maior atrito no solvente (interação soluto-solvente) por conta da difusão de rotação, assim a análise efetiva da viscosidade depende do mecanismo utilizado. Já que o atrito sofrido pelo substrato varia de reação para reação, e os resultados obtidos demonstraram que os LIs de classe piridínio não foram muito eficientes como meios reacionais por conta da baixa viscosidade.<sup>62</sup>

## 2.4 Forças Intermoleculares

As forças intermoleculares possuem origem eletrônica e predominam entre os íons e os compostos não-polares, nas quais surgem da atração eletrostática entre nuvens eletrônicas e núcleos atômicos, podendo ser interações mais fracas ou fortes. De tal modo, que também são denominadas de forças de van der Waals e contribuem de maneiras diferentes na formação das

ligações químicas, se tornando cruciais para determinação das propriedades físico-químicas de uma gama expressiva de moléculas. Além disso, são importantes para partículas que possuem tamanhos na escala de nanômetros a micrômetros e de suma importância para o desenvolvimento de novos materiais estruturados.<sup>63-65</sup>

As forças intermoleculares consideradas fortes são as interações covalentes e iônicas, nas quais as covalentes são caracterizadas pelo compartilhamento de elétrons entre dois ou mais átomos em uma molécula e podem atuar em curtas distâncias, na ordem de separação Inter atômica de 0.1 nm a 0.2 nm. As forças iônicas ou comumente chamadas de ligações iônicas, são aquelas que ocorrem entre íons positivos ou negativos que são dependentes da capacidade de atrair ou repelir os elétrons dos átomos.<sup>63,65</sup>

As interações consideradas mais fracas são as forças de dispersão, também conhecidas como forças de London, forças de dipolo-dipolo induzido, entre outras, e essas possuem grande contribuição para a força total de van der Waals entre átomos e moléculas. Essas forças são extremamente importantes na formação e estabilização de uma série de estruturas e ligações, como materiais nano estruturados e ligações carbono-carbono, ocorrendo de diferentes maneiras entre as moléculas.<sup>35,63,64,66,67</sup>

Além disso, podem ou não afetar as propriedades de líquidos e gases, a tensão superficial, a adsorção física, entre outros fenômenos. Nas quais, a intensidade que essas forças afetam estes fenômenos dependem do sistema estudado, pois a depender das distâncias entre os átomos, haverá diminuição das forças de atração.<sup>35,63,66</sup> Na Figura 2.4.1 pode-se observar em um sistema simplificado que mostra os tipos de interações resultantes de atrações eletrostáticas:

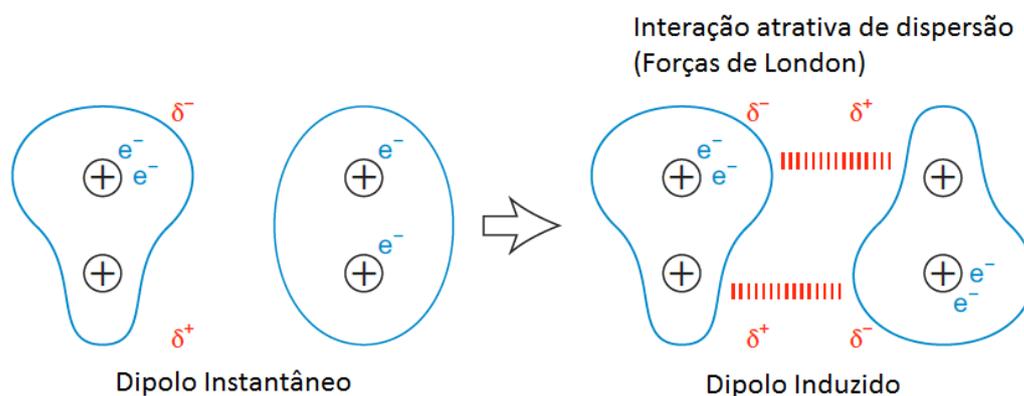


Figura 2.4. 1 – Tipos de interações resultantes de atrações eletrostáticas.<sup>67</sup> (Modificada)

Deste modo, as forças dispersivas são essencialmente eletrostáticas, ou seja, uma espécie de força de polarização mecânico quântica, na qual a polarizabilidade ( $\alpha$ ) pode ser definida pela força de momento de dipolo induzido ( $\mu_{ind}$ ) por meio de um campo elétrico (E) e estes dependem da natureza do sistema estudado. Estas forças estão intimamente correlacionadas com vários aspectos químicos, biológicos e físicos, no qual a utilização inteligente dessas interações entre as moléculas vem sendo realizada para caracterização de estruturas altamente complexas, como exemplo as supermoléculas.<sup>63,66,68,69</sup>

Essas supermoléculas são baseadas em sistemas químicos integrados possuindo estruturas resultantes de interações aditivas e cooperativas (forças de van der Waals, LH), as quais são de extrema importância para existência dessas supermoléculas, pois determinam as suas funcionalidades e suas inúmeras aplicabilidades, como por exemplo nas áreas da eletrônica e fotônica molecular. Tendo, como exemplo de supermoléculas, os líquidos iônicos que são formados a partir de uma imensa variabilidade de íons e possuem diferentes forças atrativas que influenciam suas propriedades, como a viscosidade que pode ser controlada por forças de van der Waals.<sup>1,24,66,68-70</sup>

Interações não convencionais que se manifestam entre estruturas aromáticas, geralmente, recorrente de sistemas biológicos (ácidos nucleicos e proteínas) e de grande relevância em sistemas químicos supramoleculares, são as interações- $\pi$ . Estudos relacionados a estas interações, vêm ganhando espaço devido suas diversas aplicabilidades, como no campo medicinal. Estes sistemas- $\pi$  resultam da interação entre atrações  $\sigma$ - $\pi$  e repulsões  $\pi$ - $\pi$ , sendo denominados de empilhamento- $\pi$  ( $\pi$ -stacking).<sup>71-74</sup>

A contribuição destas interações- $\pi$  em sistemas moleculares proporciona uma redistribuição de carga no sistema, nas quais essas interações eletrostáticas possuem diferentes magnitudes e são dependentes da polarização de cada átomo do sistema. Compostos que apresentam aromaticidade com predisposição para formar estruturas de empilhamento são os LIs da classe imidazólio, nos quais é possível observar um empilhamento cátion-cátion em dímeros ou rede maiores (aglomerados), onde este efeito de empilhamento estabiliza o sistema diminuindo a sua assimetria, a qual pode ser explicada pela influência do empilhamento na capacidade (direcionamento) das LH.<sup>73-78</sup>

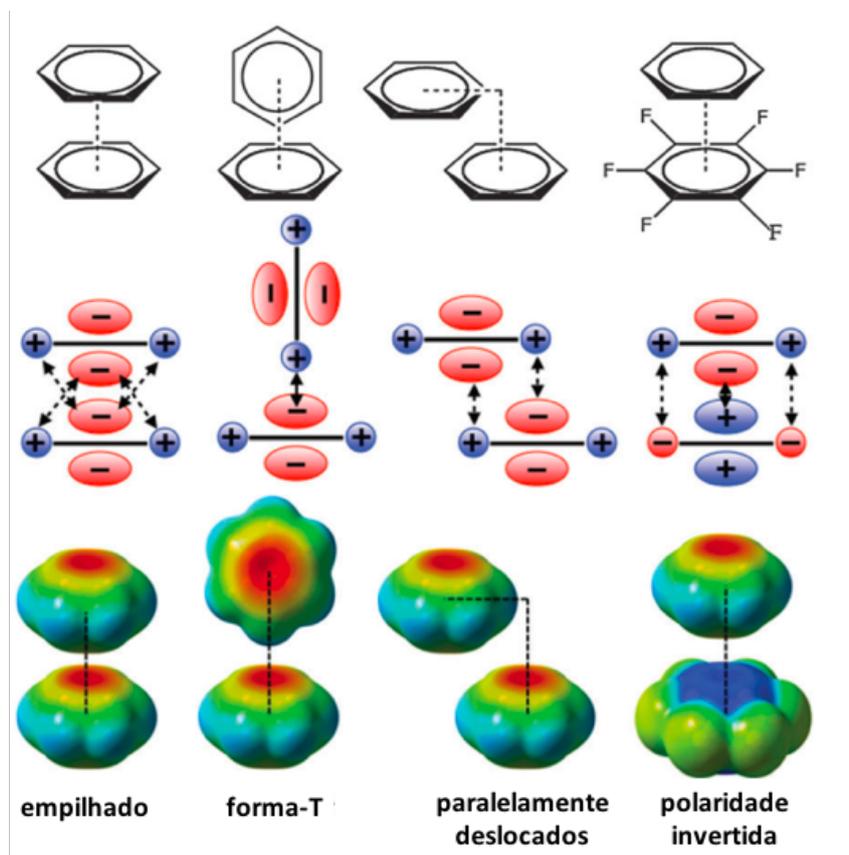


Figura 2.4.2 – Tipos de Interações  $\pi$ - $\pi$  aromáticas.<sup>79</sup> (Modificada)

O tipo de substituinte afeta o empilhamento, sendo independente da sua capacidade de retirar ou doar elétrons. Todavia, no geral, essas contribuições são positivas. Isto pode ser explicado pela tendência destas interações- $\pi$  de controlar a estereoquímica de processos orgânicos e organometálicos, gerando uma estabilização do sistema, mesmo quando há uma redistribuição de carga que acarreta numa mudança de polarizabilidade e potencial de ionização por efeito do tipo de substituinte. De modo que as LH também são influenciadas, por isso alguns estudos teóricos vêm sendo realizados para entender o efeito do empilhamento- $\pi$  nessas ligações.<sup>75,77,78,80</sup>

A LH (ligação de hidrogênio) é um tipo especial de interação não convencional, a qual ocorre entre um átomo de hidrogênio em uma ligação polar ou um par de elétrons não compartilhado em um íon ou mesmo em um átomo pequeno e eletronegativo próximo a ele. Considerada forte em relação à outras interações, a LH não chega a ser uma ligação covalente, mas pode ser considerada como um tipo de interação dipolo-dipolo direcionada mais forte. De tal forma que, seu estudo vem sendo realizado há décadas, principalmente nesta última, por conta do efeito massivo e determinante em diversos sistemas.<sup>64,75,81</sup>

Extremamente importantes na análise de compostos macromoleculares e biológicos, como as proteínas e ácidos nucleicos, as LH possuem uma força que tende a depender da distância ( $1/r^2$ ) e estas estão entre  $10 \text{ kJ.mol}^{-1}$  a  $40 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Deste modo, esse tipo de ligação é considerado de grande impacto pela tendência de conseguir polarizar positivamente um átomo

ou grupos (efeito cooperativo), conseguindo interagir fortemente com elementos altamente eletronegativos, no qual resulta numa ligação-H extremamente efetiva.<sup>65,66,75,81</sup>

Ligações de hidrogênio consideradas mais fracas (como as estabelecidas por fragmentos C-H) tendem a possuir um aspecto de interação eletrostática. Enquanto as LH consideradas mais fortes possuem características próximas de uma ligação covalente, na qual esse tipo de força tende a impactar a distribuição eletrônica da molécula e, conseqüentemente, sua conformação estrutural. Nos líquidos iônicos, tal aspecto é bastante evidente, já que as LH ocorrem entre os grupos doadores e receptores de forma direcionada; se tornando crucial na geometria destes compostos. Todavia, tratando-se da rede molecular este efeito pode não ser completo e assimétrico por conta da elevada polarização do sistema.<sup>21,65,66,75</sup>

A energia necessária para alinhar os dipolos é associada a uma contribuição entrópica da interação, sejam elas LH ou outras forças dispersivas. De modo que, existe uma energia associada a essa contribuição, denominada de energia livre de interação, e esta pode ser escrita como<sup>63,82</sup>

$$A = U - TS = U + T \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right) \quad (2.4.1)$$

Em que, a contribuição entrópica ( $S = \partial A / \partial T$ ) será adicionada, quando positiva, ou subtraída, quando negativa, da energia total. Portanto, obtendo-se, respectivamente, a energia livre ( $A$ ) negativa e positiva (interação associada com a menor entropia). Vale ressaltar, que o efeito entrópico ocorrerá, desde que a energia de interação não tenha uma dependência explícita com a temperatura.<sup>63,82</sup>

A entropia, de maneira geral, é extremamente importante para processos reativos e desempenha um papel essencial na natureza, como na manutenção de proteínas e deformação angular do ácido nucleico; nos LIs, a contribuição entrópica se dá pela presença de diferentes contribuições (L-H e outras forças dispersivas) ocasionada pelos íons constituintes que levam a um direcionamento na rede estrutural destes compostos. As LH, em geral, contribuem de maneira mais efetiva para este efeito, por serem ligações relativamente mais proeminentes que as outras forças dispersivas.<sup>16,83</sup>

Devido à complexidade e importância da LH em vários sistemas químicos e biológicos, estudos teóricos a seu respeito vêm sendo realizados através de técnicas como a Teoria Quântica de Átomos e Moléculas (Quantum Theory of Atoms in Molecules – QTAIM), topologia de Função de Localização de Elétrons (Electron Localization Function – ELF), teoria Orbitais Naturais de Ligação (The Natural Bond Orbitals theory – NBO), como também via Dinâmica Molecular (Molecular Dynamics – MD) para investigar a natureza e proporção da influência destas ligações em sistemas moleculares.<sup>21,81,84</sup>

## 2.5 Métodos de Estrutura Eletrônica

Para realização deste trabalho serão necessários o auxílio de métodos de estrutura eletrônica e para melhor compreensão destes, nesta seção, serão abordados alguns aspectos

dos métodos de Aproximação de Born-Oppenheimer, Hartree-Fock, Teoria do Funcional de Densidade, Teoria Quântica de Átomos e Moléculas e Teoria do Orbital Natural de Ligação.

### 2.5.1 Aproximação de Bohr Oppenheimer

Para um sistema polieletrônico, a equação de Schrödinger independentemente do tempo é descrita como<sup>4,85,86</sup>

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.5.1)$$

Na qual,  $\hat{H}$  é o operador Hamiltoniano não relativístico,  $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  denota a função de onda completa, na qual o  $\mathbf{r}$  e o  $\mathbf{R}$  são coordenadas eletrônicas que dependem das coordenadas nucleares e da energia total ( $E$ ). Além disso, o operador Hamiltoniano pode ser descrito em termos das unidades atômicas<sup>4,85,86</sup>

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.5.2)$$

Esta expressão pode ser reduzida para uma forma abreviada por meio da notação de operadores<sup>4,85,86</sup>

$$\hat{H} = \hat{T}_e(\mathbf{R}) + \hat{T}_N(\mathbf{R}) + \hat{V}_{eN}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \hat{V}_{NN}(\mathbf{R}) + \hat{V}_{ee}(\mathbf{r}) \quad (2.5.3)$$

Em que  $\hat{T}_e$  é o operador energia cinética dos elétrons;  $\hat{T}_N$  é o operador de energia cinética nuclear;  $\hat{V}_{eN}$  é o operador energia potencial atrativa elétron-núcleo;  $\hat{V}_{NN}$  é o operador de energia potencial repulsiva dos núcleos; e o  $\hat{V}_{ee}$  é o operador energia potencial repulsiva dos elétrons. Neste contexto, a equação de Schrödinger assume a forma explícita<sup>4,85,86</sup>

$$\left[ -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.5.4)$$

Para resolução desta equação (2.5.4) é necessária à utilização da aproximação de Born-Oppenheimer (ABO), a qual considera os núcleos fixos ao mesmo tempo em que os elétrons se movimentam, sendo decorrente dos núcleos serem mais massivos que os elétrons. Tal simplificação é feita por admitir que os *momenta* dos elétrons e dos núcleos são da mesma ordem de grandeza, assim as velocidades dos núcleos são muito inferiores que dos elétrons. Esta aproximação vem sendo utilizada para descrever a interação entre os núcleos e os elétrons, sendo considerada adiabática devido os elétrons mais leves se ajustarem adiabaticamente aos movimentos dos núcleos mais pesados, isto é, (relativo ao movimento dos núcleos) os elétrons relaxam mais rapidamente para uma configuração que se equipara ao seu estado fundamental. Assim, pode-se expandir a função de onda pela expansão adiabática, obtendo-se:<sup>4,85-87</sup>

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\chi(\mathbf{R}) \quad (2.5.5)$$

Na qual,  $\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$  é a função de onda eletrônica sob a ação dos campos nucleares e  $\chi(\mathbf{R})$  é a função de onda nuclear. E ao substituir essa expressão (2.5.5) na (2.5.4):<sup>4,85,86</sup>

$$\left[ -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \epsilon(\mathbf{R}) \right] \chi(\mathbf{R}) = E(\mathbf{R})\chi(\mathbf{R}) \quad (2.5.6)$$

A expansão adiabática na função de onda, nesta expressão, é utilizada para desacoplar a equação de Schrödinger em uma parte nuclear e a parte eletrônica será determinada a partir do termo  $\mathbf{R}_a$  (fixo), podendo ser escrita como<sup>4,85,86</sup>

$$\left[ -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}_a) = \epsilon(\mathbf{R}_a) \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}_a) \quad (2.5.7)$$

Partindo da ABO e desprezando quaisquer efeitos relativísticos, vários outros métodos foram desenvolvidos com a função de melhorar a resolução da equação de Schrödinger que agora foi reescrita admitindo-se a parte eletrônica, um dos métodos mais utilizados, devido a sua abordagem eletrônica (spin e orbitais), é conhecido como Hartree-Fock e este será abordado na seção seguinte.<sup>4,85,86</sup>

### 2.5.2 Método Hartree-Fock

Um dos métodos mais utilizados para solução da equação de Schrödinger é o Hartree-Fock (HF), o qual fornece uma boa solução aproximada e fornece um ponto de partida para outros métodos. Além de incluir os efeitos de correlação dos elétrons e para realizar esta aproximação, por não satisfazer o princípio antissimétrico, é necessário a expansão da função de onda eletrônica em um grupo completo de funções determinantes, denominadas de Slater. Todavia, para uma boa aproximação é preciso utilizar apenas uma determinante de Slater e de acordo com este modelo, a função de onda eletrônica é descrita como<sup>4,85</sup>

$$\phi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_N) & \chi_2(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (2.5.8)$$

Na equação acima, admite-se que as funções de coordenadas espaciais (spin-orbitais moleculares –  $\chi$ 's) são ortonormais e o fator  $1/\sqrt{N!}$  é uma constante de normalização da função de onda ( $\phi_0$ ). Portanto, partindo do Princípio de Pauli, as partes espacial e de spin dos  $\chi$ 's, em princípio, podem ser separadas utilizando as representações de spin para cima ( $\alpha$ ), spin para baixo ( $\beta$ ) e pelos orbitais moleculares ( $\phi$ 's):<sup>4,85</sup>

$$\chi_a(\mathbf{x}_1) = \phi_\rho(\mathbf{r}_1)\alpha(1) \quad \text{ou} \quad \chi_a(\mathbf{x}_1) = \phi_\rho(\mathbf{r}_1)\beta(1) \quad (2.5.9)$$

Deste modo, a função de onda HF pode ser reescrita como<sup>4,85</sup>

$$\phi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{i=1}^{N!} (-1)^{p_i} P_i \{ \chi_1(\mathbf{x}_1) \chi_2(\mathbf{x}_2) \dots \chi_N(\mathbf{x}_N) \} \quad (2.5.10)$$

Análoga à forma determinantal. Nesta equação, o termo  $P_i$  é o operador da  $i$ -ésima permutação dos índices  $\mathbf{x}$ ; e o termo  $p_i$  é a quantidade de trocas necessárias para que se possa transformar a série original (1,2,3, ... N) na  $i$ -ésima permutação. Para aplicação é necessário escrever a função de onda ( $\phi$ ) na forma normalizada; para isso, supõem-se que os spins-orbitais moleculares sejam ortonormais<sup>4,85</sup>

$$\langle \chi_a | \chi_b \rangle = \int \chi_a^*(\mathbf{x}_1) \chi_b(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 = \delta_{ab} \quad (2.5.11)$$

Utilizando-se a notação de Dirac,<sup>4,85</sup>

$$\langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle = \frac{1}{N!} \sum_{i=1}^{N!} \sum_{j=1}^{N!} (-1)^{p_i} (-1)^{p_j} \langle P_i \chi_1(1) \chi_2(2) \dots \chi_N(N) | P_j \chi_1(1) \chi_2(2) \dots \chi_N(N) \rangle \quad (2.5.12)$$

Levando em consideração que o operador Hamiltoniano pode ser separado em uma parte com operadores de somente um elétron e outra com operadores de dois elétrons ( $H = O_1 + O_2$ ). O operador de um elétron ( $O_1$ ) pode ser escrito como  $\langle \Phi_0 | O_1 | \Phi_0 \rangle = \sum_{a=1}^N \langle a | h | a \rangle$ ; e o de dois elétrons ( $O_2$ ) como  $\langle \Phi_0 | O_2 | \Phi_0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab || ba \rangle$ .<sup>4,85</sup>

Assim, o valor do operador Hamiltoniano poderá ser reescrito como,<sup>4,85</sup>

$$E = \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle = \sum_a \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a,b} \langle ab || ab \rangle \quad (2.5.13)$$

Afim de satisfazer as condições de contorno e obter uma equação de autovalor para os spin-orbitais moleculares, a energia exata do estado fundamental do operador Hamiltoniano será um limite ( $\langle \phi | H | \phi \rangle \geq E_{exata}$ ). Além disso, o método HF alia a descrição do sistema molecular com o princípio variacional para minimizar o funcional dos spins-moleculares,<sup>4,85</sup>

$$E[\chi] = \sum_a \langle \chi_a | h | \chi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a,b} (\langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle) \quad (2.5.14)$$

Impondo a restrição de que estes permaneçam ortonormais, tem-se que  $\langle \chi_a | \chi_b \rangle - \delta_{ab} = 0$ . Para eliminar essa restrição é possível reescrever a equação de HF como<sup>4,85</sup>

$$\left[ h(1) + \sum_{b \neq a} J_b(1) - \sum_{b \neq a} K_b(1) \right] \chi_a(1) = \varepsilon_a \chi_a \quad (2.5.15)$$

No qual, este primeiro termo é definido como operador de Fock ( $\mathcal{F}(1) = h(1) + \sum_b [J_b(1) - \mathcal{K}_b(1)]$ ), e assim, podendo escrever a equação (2.5.15) em termos deste operador<sup>4,85</sup>

$$\mathcal{F}(1)\chi_a(1) = \sum_b \epsilon_{ba}\chi_b(1) \quad (2.5.16)$$

e na sua forma canônica,<sup>4,85</sup>

$$\mathcal{F}(1)\chi_a(1) = \epsilon_a(1)\chi_a(1) \quad (2.5.17)$$

Vale ressaltar que o operador de Fock é dependente dos spin-orbitais moleculares (que são soluções da equação de HF). Todavia, o método HF possui limitações, pois em sistemas muito grandes, a sua resolução numérica se torna inviabilizada, se tornando indispensável a expansão da parte espacial dos  $\chi$ 's. Para isso, é necessária uma formulação matricial da equação de HF em termos de um conjunto de funções-base denominadas ( $\{g_v(\mathbf{r})\}$ ), que consiste em combinações lineares dos orbitais atômicos (*LCAO – Linear Combination of Atomic Orbitals*). Deste modo, os orbitais moleculares serão escritos como<sup>4,85</sup>

$$\phi_p(\mathbf{r}) = \sum_{v=1}^k C_{vp}g_v(\mathbf{r}) \quad (2.5.18)$$

Em que a equação diferencial é convertida em equações algébricas e, assim, substituindo essa expressão na de HF, podendo ser reescrita como<sup>4,85</sup>

$$f(\mathbf{r}_1) \sum_v C_{vp}g_v(\mathbf{r}_1) = \epsilon_p \sum_v C_{vp}g_v(\mathbf{r}_1) \quad (2.5.19)$$

Na forma matricial denominada de equação de Hartree-Fock Roothaan, sua resolução deve ser realizada de maneira auto consistente, sendo expressa como<sup>4,85</sup>

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon \quad (2.5.20)$$

Na qual, o termo  $\epsilon$  é uma matriz diagonal constituída das energias orbitais, o termo  $\mathbf{F}$  é dependente de  $\mathbf{C}$  e o conjunto de função-bases é não ortogonal, fazendo com que a matriz  $\mathbf{S}$  não seja diagonal, sendo necessária uma transformação linear.<sup>4,85</sup>

Entretanto, o método HF possui algumas limitações, como descrição do sistema molecular por um único determinante de Slater, negligenciando detalhes das interações entre os pares de elétrons. Deste modo, faz-se necessário um termo de energia de correlação eletrônica, o qual é crucial para a descrição de processos eletrônicos, sendo definido em termos da diferença da energia exata pela energia de HF ( $E_{corr} = E_{exata} - E_{HF}$ ).<sup>4,85</sup>

### 2.5.3 Teoria do Funcional de Densidade

A necessidade de funções que envolviam menos variáveis que a função de onda e que pudesse ser utilizada para calcular energias e outras propriedades foi impulsionada por conta da ausência de significado físico e excesso de informação presente na função de onda polieletrônica. Contudo, o quadrado da função de onda é associado com a probabilidade, na qual os elétrons (1, 2, 3...,N) possam ser encontrados respectivamente, nos elementos do volume ( $d\vec{x}_1, d\vec{x}_2, \dots, d\vec{x}_N = 1$ ) e para interpretação probabilística da função de onda, a Teoria do Funcional de Densidade (DFT) é utilizada como conceito fundamental para descrever a densidade eletrônica ( $\rho(r)$ ), sendo definida como<sup>4,85</sup>

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_1, d\vec{x}_2, \dots, d\vec{x}_N \quad (2.5.21)$$

Os primeiros trabalhos sobre densidade eletrônica foram realizados por Thomas e Fermi, em 1927, no qual eles determinaram que a energia cinética dos elétrons é derivada da teoria quântica estatística, baseada em um gás uniforme em elétrons, mas a interação entre os elétron-núcleo e elétron-elétron de maneira clássica. Entretanto, este modelo não obteve sucesso, surgindo novas alternativas.<sup>4,85</sup>

No ano de 1964, Pierre Hohenberg e Walter Kohn corroboraram que a energia do estado fundamental e demais propriedades eletrônicas de uma molécula não-degenerada seriam determinadas somente pela densidade de probabilidade eletrônica ( $\rho_0(x, y, z)$ ), de tal forma que a energia eletrônica do estado fundamental ( $E_0$ ) é funcional da densidade de probabilidade eletrônica ( $E_0[\rho_0]$ ). Podendo ser escrita como<sup>4,85</sup>

$$E[\rho] = E_{clássica}[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (2.5.22)$$

Nesta expressão, o termo  $E_{clássica}[\rho]$  é a adição das contribuições da energia cinética, interações elétron-núcleo e energia potencial elétron-elétron de interpretação clássica; e o termo  $E_{XC}[\rho]$  é a energia de troca-correlação, o qual é de extrema importância, pois leva em consideração todos os efeitos elétron-elétron não clássicos e aplica pequenas correções das interações elétron-elétron. Este termo é dependente do funcional (B3LYP, PBE1PBE, entre outros) e do sistema molecular estudado.<sup>4,85</sup>

Este teorema de Hohenberg-Kohn utiliza a densidade eletrônica como variável básica de cálculos de estrutura eletrônica, por isso o desenvolvimento da DFT se tornou mais relevante após Walter Kohn e L. J. Sham, em 1965, que reconheceram a má descrição da energia cinética na teoria de Thomas-Fermi e para isso introduziram novamente a ideia de aproximação de elétrons independentes para a energia cinética (parecido com o método HF) e com isso chegaram a equação central de Kohn-Sham:<sup>4-6,85,88,89</sup>

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \right) \phi_i = \varepsilon \phi_i \quad (2.5.23)$$

Portanto, mostrando a contribuição da densidade para cada elétron existente na molécula, onde os termos do lado esquerdo são, respectivamente, a energia cinética do sistema, potencial externo, potencial de Hartree, potencial de troca-correlação. O termo  $\phi_i$  é denominado de orbital de Kohn-Sham, sendo também a solução da equação de Kohn-Sham, descrita matematicamente como<sup>5,6,88,89</sup>

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{N_e} |\phi_i|^2 \quad (2.5.24)$$

O potencial de troca-correlação possui um papel crucial na DFT e pode ser calculado como<sup>4-6</sup>

$$v_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.5.25)$$

no qual, o termo  $E_{xc}[\rho]$ , é o funcional de energia de troca-correlação. Substituindo a expressão  $v_{eff} = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r})$  na (2.5.23), temos que<sup>4,6</sup>

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}\right)\phi_i = \varepsilon\phi_i \quad (2.5.26)$$

A energia total deve ser determinada em termos da densidade:<sup>4,6</sup>

$$E = \sum \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho] - \int \rho(r) v_{xc}(r) dr \quad (2.5.27)$$

Neste modelo, cada elétron sente o mesmo potencial externo fazendo com que a densidade eletrônica fictícia seja análoga a densidade eletrônica real. Essas características, aproximação dos resultados experimentais e a descrição do comportamento quântico dos átomos e moléculas, fizeram com que o interesse nos cálculos DFT fossem impulsionados. Na Química, sua ampliação se deve a investigação intensiva de índices de reatividade e outros aspectos eletrônicos empíricos, potencial químico e também a aplicação em sistemas muito maiores.<sup>4-7</sup>

#### 2.5.4 Teoria Quântica de Átomos e Moléculas

A busca por métodos que consigam descrever os aspectos eletrônicos como interações e ligações de hidrogênio de processos químicos e biológicos, estimulou o desenvolvimento de técnicas envolvendo os conceitos de átomos e moléculas fossem propostas. De modo que, para compreensão destes sistemas moleculares, é necessário entender a física de um átomo de uma molécula como sendo um sistema aberto em que ocorre a troca de carga e força de interação entre os átomos vizinhos livremente.<sup>84,91</sup>

Para isso, é fundamental a generalização mecânica quântica, obedecendo as condições de contorno, conseguindo uma definição quântica de átomos em uma molécula e suas possíveis

propriedades. Essa generalização foi realizada em termos de uma extensão do princípio de Schwinger de ação estacionária com superfície em um fluxo igual a zero sendo expresso em termos da densidade de carga eletrônica<sup>91,93</sup>

$$\vec{\nabla}\rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0 \quad \forall \mathbf{r} \in S(\Omega, \mathbf{r}) \quad (2.5.28)$$

Fundamentada nessas informações, o Professor Richard F. W. Bader e seus colaboradores, em 1972, desenvolveram uma teoria denominada de Teoria Quântica de Átomos e Moléculas (QTAIM), a qual é muito utilizada em interpretações de interações inter e intramoleculares, a partir da determinação de propriedades topológicas da distribuição de carga molecular. A topologia mostra os níveis mais elevados do conjunto de regiões espaciais distintas de cada núcleo dos átomos químicos, na qual os mínimos, máximos locais ou pontos de sela da densidade de carga possuem um ponto no espaço denominado de pontos críticos (CP – Critical Point).<sup>84,91-93</sup>

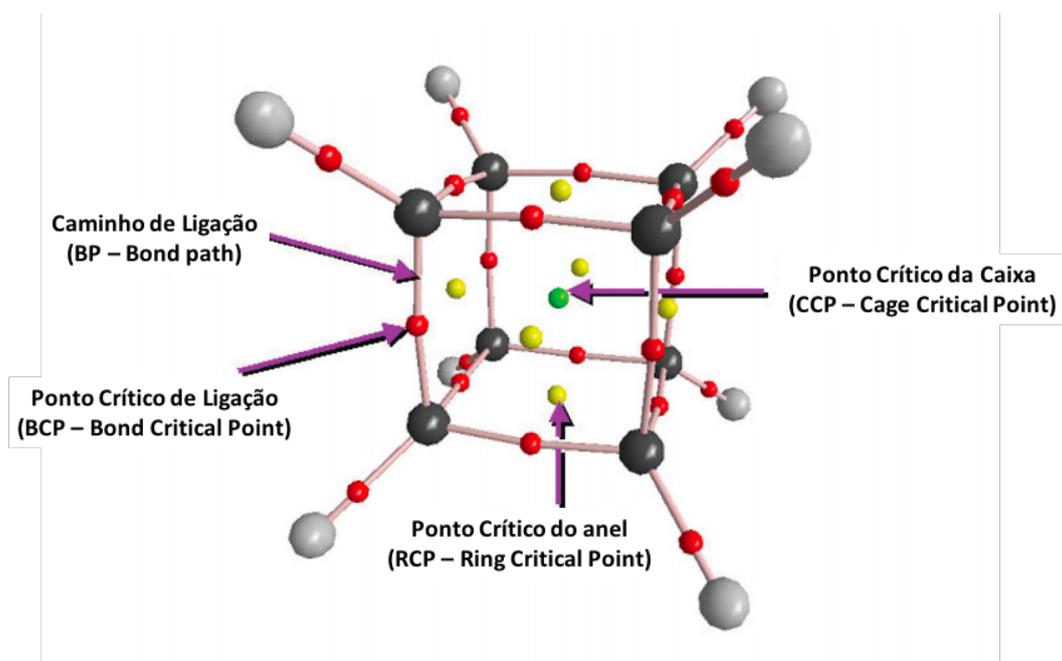


Figura 2.5.1 – Representação dos diferentes pontos críticos na estrutura molecular do Cubano.<sup>91</sup> (Modificada)

Para distingui-los é necessário considerar as segundas derivadas, neste caso, nove derivadas que podem ser dispostas numa matriz denominada de matriz hessiana, em que sua soma dos elementos diagonais é o valor da quantidade da laplaciana de densidade ( $\nabla^2\rho$ ), que pode ser expressa como<sup>84,91-93</sup>

$$\nabla^2\rho = \nabla \cdot \nabla\rho = \frac{\partial^2\rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\rho}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\rho}{\partial z^2} \quad (2.5.29)$$

A laplaciana de densidade ( $\nabla^2\rho$ ) identifica por meio de alterações espaciais as concentrações de elétrons na molécula e, baseado nisso, pode se classificar as ligações químicas como sendo interações de camada fechada ou compartilhada; ou baseada na

densidade de carga no ponto crítico. Portanto, a distribuição eletrônica da laplaciana pode fornecer elementos da estrutura molecular que resulta em interações compartilhadas, comumente denominadas de covalente ou polar. Estas possuem predomínio de concentrações de densidade perpendiculares em direção aos sistemas vinculados, onde a magnitude será grande e a  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c) < 0$ .<sup>84,91-93</sup>

Quando  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c) > 0$ , a curvatura da densidade é positiva ao longo da interação, resultando em domínios de redução de carga na superfície interatômica do núcleo, de modo que a contribuição da densidade de energia cinética ( $G(\mathbf{r})$ ) será positiva para a equação do virial (2.5.30). Estes sistemas são denominados de interações camada fechada e obedecem ao princípio de exclusão de Pauli, e podem ser encontrados em ligações iônicas, LH e interações de van der Waals.<sup>92,93</sup>

No teorema do virial, a proporção da energia potencial e da densidade de energia cinética é relacionada com a contribuição da magnitude da laplaciana de densidade, sendo descrita matematicamente em termos da expressão abaixo<sup>92,93</sup>

$$\left(\frac{\hbar^2}{4m}\right)\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = 2K(\mathbf{r}) + \mathcal{V}(\mathbf{r}) \quad (2.5.30)$$

A densidade de energia cinética será positiva ( $K(\mathbf{r})$ ), isto é, quando a laplaciana for negativa; e a energia potencial eletrônica ( $\mathcal{V}(\mathbf{r})$ ) terá um excesso de local sobre o valor da energia cinética. Deste modo, podendo correlacionar a caracterização da ligação unicamente com a densidade de carga eletrônica.<sup>92,93</sup> Para mensurar a extensão da densidade acumulada, de ambas as interações compartilhada ou camada fechada, é utilizada a expressão<sup>91,94,95</sup>

$$\varepsilon = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - 1 \quad (2.5.31)$$

Em que,  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  são autovalores negativos da Hessiana no ponto crítico de ligação ( $|\lambda_1| \geq |\lambda_2|$ );  $\varepsilon$  é a elipticidade da ligação. O valor da sua medida reflete o grau de deformação da densidade eletrônica na ligação, a sua elevação faz com que haja distorção na simetria axial da ligação. Quando o seu valor é igual a zero, as ligações tendem a ser simples ou triplas, caracterizando a totalidade da simetria no eixo interatômico.<sup>91,94,95</sup>

A caracterização de LH ( $X-H\cdots Y$ ) e outras interações mais fracas são de extrema relevância para compreensão de sistemas moleculares químicos e biológicos, e para avaliar a força destas ligações se faz indispensável a utilização de métodos computacionais que possam prever algumas de suas características. Para isso, muitos pesquisadores utilizam como medida de covalência e direcionamento das LH, a interação hiperconjugativa ( $n(Y) \rightarrow \sigma^*XH$ ).<sup>81,84</sup>

Todavia esta interpretação só reflete uma parte pequena da força destas ligações. A utilização de uma ferramenta que consiga uma descrição adequada e justifique a existência das LH, fez a QTAIM desempenhar um papel crucial na interpretação e caracterização da capacidade

das LH.<sup>81,84</sup> Na Tabela 2.5.1, estão descritas as características básicas das LH conforme a QTAIM:

Tabela 2.5.1 – Classificação das Ligações de Hidrogênio segundo a QTAIM<sup>96</sup>

<b>Classificação das Ligações de Hidrogênio segundo a QTAIM</b>
(1) Padrão topológico da densidade eletrônica: ponto crítico de ligação (BCP), superfície interatômica (IAS) e caminho de ligação (BP).
(2) Densidade eletrônica no ponto crítico: 0,002 – 0,035 a.u
(3) $\nabla^2\rho$ no ponto crítico: 0,024 – 1,39 a.u
(4) Penetração mutua do hidrogênio e do átomo aceptor
(5) Aumento da carga líquida do átomo de hidrogênio
(6) Desestabilização energética do átomo de hidrogênio
(7) Redução da polarização perto do átomo de hidrogênio (Contração da nuvem eletrônica)

Esta caracterização ocorre por meio de parâmetros topológicos e pontos críticos das LH (HBCP's – Hydrogen Bond Critical Points), visando assim analisar a deslocalização- $\pi$  e covalência destas ligações. Outro tipo de ligação de hidrogênio introduzida no início dos anos de 1990 são as ligações de dihidrogênio ( $X-H\cdots H-Y$ ), as quais foram diagnosticadas experimentalmente via infravermelho (IR) em complexos de Ferro (Fe). Um dos fatores que diferencia esta ligação de dihidrogênio da LH convencional é a capacidade aceptoras do átomo de hidrogênio.<sup>81,93,96</sup>

A QTAIM vem mostrando ser uma ferramenta útil para descrição de ligações não convencionais que utiliza parâmetros iniciais obtidos computacionalmente ou experimentalmente; e apesar de não ter sido amplamente aceita, diversos estudos vêm sendo realizados em diferentes sistemas moleculares.<sup>81,84,92</sup> Neste trabalho, a QTAIM será um mecanismo essencial de descrição da força das LH dos sistemas supramoleculares de interesse.

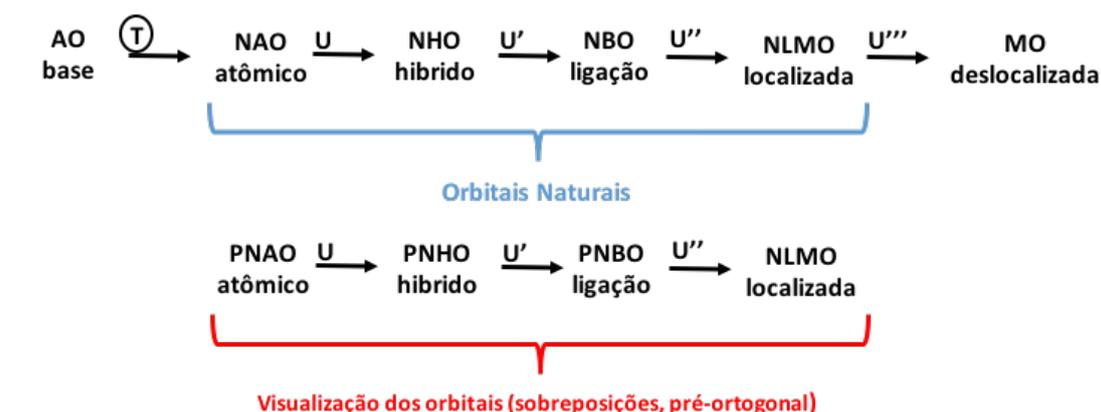
### 2.5.5 Teoria do Orbital Natural de Ligação

Introduzida por Foster e Weinhold em 1980, a Teoria do Orbital Natural de Ligação (NBO), utiliza como conceito básico a hibridização de orbitais, propostas inicialmente por Pauling e Slater. Na qual, a construção de híbridos baseia-se na maximização da amplitude do orbital em relação a direção da ligação formada; este método transforma a função de onda numa forma localizada, e, por consequência, mostra os efeitos de deslocalização.<sup>97-99</sup>

Diferente de outras teorias, a NBO não faz suposições acerca da forma matemática da função de onda ( $\Psi$ ), mas baseasse na sua avaliação prática via métodos computacionais modernos. Desta forma, consistindo em analisar as funções de onda eletrônicas em termos da proposta de Lewis para ligação química, ou seja, as propriedades moleculares serão expressas via estrutura natural de Lewis (NLS – *Natural Lewis Structure*). Nos quais, estes são um conjunto de NBOs de elevada ocupação (cada um duplamente ocupado), a partir de qualquer sistema de estrutura eletrônica, independente da simetria ou geometria espacial de entrada. Em que o efeito

de deslocalização residual será descrito a partir do restante do conjunto NBO do tipo não-Lewis (NL).<sup>98-100</sup>

Portanto, o método NBO consiste em uma sucessão de transformações das bases de entrada do orbital atômico  $\{\chi_i\}$ : AOs  $\rightarrow$  NAOs  $\rightarrow$  NHOs  $\rightarrow$  NBOs  $\rightarrow$  NLMOs. No qual, o AOs são os orbitais atômicos; NAOs, orbitais atômicos naturais; NHOs, orbitais híbridos naturais; NBO, orbitais naturais de ligação; e NLMOs, orbitais naturais moleculares localizados. E assim, podem mostrar os conceitos de ligação, por meio da ordem de ligação, hibridização, estrutura de Lewis, transferência de cargas, entre outros aspectos. Na Figura 2.5.4, pode ser observado uma perspectiva geral a respeito dos métodos subjacentes à NBO.<sup>99,100</sup>



**T** Transforma similaridade

**U** Transforma unitária

Segredo da NBO? Tratamento rigoroso de sobreposição (Princípio de Pauli)

Figura 2.5.2 – Transformações das bases de entrada dos métodos implícitos da NBO. (Modificada)<sup>91</sup>

Desta forma, as setas irão indicar a ordem de transformações de similaridade ou unitárias das funções de base iniciais (AOs  $\rightarrow$  MOs). Essas serão formuladas em termos dos orbitais atômicos naturais (NAOs), uma das principais características da análise NBO, os quais são um conjunto completo ortogonal e descrevem de maneira otimizada as propriedades dos átomos no meio molecular (como a configuração eletrônica). A transformação para orbitais híbridos naturais (NHOs) são numericamente eficientes e podem descrever variadas situações de ligações (como pares isolados, anéis tensionados). Os orbitais naturais de ligação (NBOs) e os orbitais moleculares semilocalizados (NLMOs) descrevem a densidade eletrônica e outras propriedades de modo mais convergente por levarem em consideração o meio molecular. Isto é, as ocupações dos orbitais são mais condensadas (menor número), o que permite que os resquícios de contribuições sejam corrigidos por métodos perturbativos padrões. Os PNAOs, PNHOs, PNBOs são os pré-orbitais dos orbitais naturais e estes são não ortogonais, pois falta a etapa de ortogonalização.<sup>99,101</sup>

Na Teoria de Energia de Perturbação, por meio da segunda ordem perturbativa, avalie-se as interações antiligantes na base NBO, a partir da expressão matemática abaixo<sup>99,100</sup>

$$E(2) = \Delta E_{ij}^{(2)} = \frac{q_i F(i,j)^2}{(\varepsilon_j - \varepsilon_i)} \quad (2.5.31)$$

Onde  $E(2)$  é a energia de estabilização do doador-aceptor;  $q_i$  é a ocupação do orbital doador ( $0 \leq q_i \leq 2$ , de acordo com o Princípio de exclusão de Pauli);  $F(i,j)^2$  é o elemento da matriz de Fock; e  $(\varepsilon_j - \varepsilon_i)$  é a energia dos orbitais. Nesta equação (2.5.31), são analisadas todas as interações possíveis entre os doadores (tipo-Lewis) e os receptores (tipo-NL), e, por conseguinte, obtêm-se, a partir da ordem de estrutura de Lewis natural, a deslocalização da interação antiligante ( $n(Y) \rightarrow \sigma^*XH$ ) em kcal/mol.<sup>99,100</sup>

Portanto, neste trabalho, a NBO será utilizada para prever a ideia de simetria de orbitais interagentes dentro da perspectiva TOM/TLV. Além de quantificar energias de deslocalização envolvidas nas interações estabilizadoras, de modo que, a energia observada será a energia liberada durante a estabilização. No trabalho de Dong e colaboradores (2012), foi investigado as interações intermoleculares de dois líquidos iônicos ([emim]BF<sub>4</sub> e [bmim]PF<sub>6</sub>), as estruturas foram otimizadas via DFT com nível teórico B3LYP/6-31++G(d,p) e foram realizadas análises natural de população (NPA – Natural Population Analysis) e análise NBO para os conformeros. Na análise NBO, foi observada as energias de deslocalização eletrônica dos ânions em diferentes posições, percebendo-se que essas energias das LH em  $n_F \rightarrow \sigma_{C-H}^*$  são menores que as dos LIs próticos, mas maiores do que em solventes convencionais, o que indica que há uma interação cooperativa entre as forças eletrostáticas e LH.<sup>102</sup> Na Figura 2.5.3, observa-se o diagrama de energia para o [emim]BF<sub>4</sub> e suas principais deslocalizações eletrônicas:

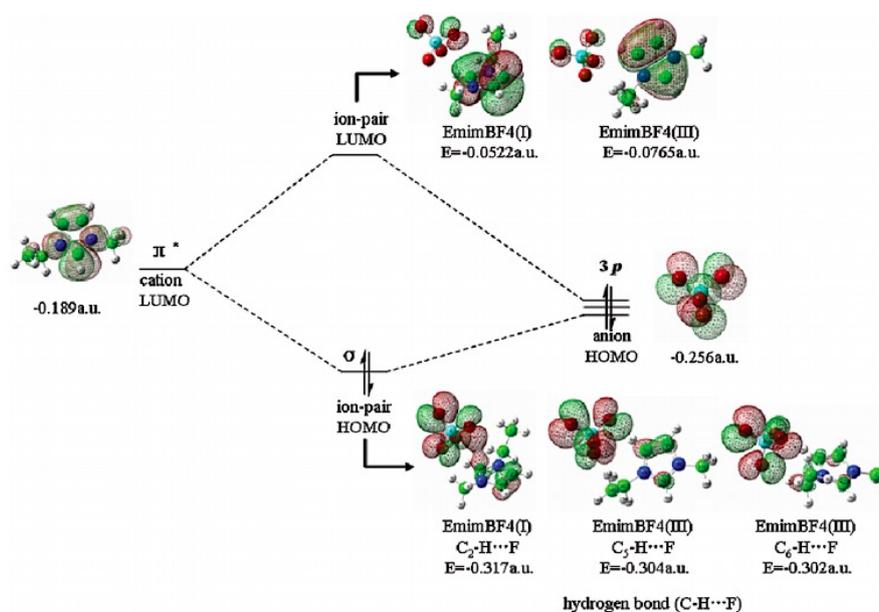


Figura 2.5.3 – Diagrama de energia do [emim]BF<sub>4</sub>.<sup>102</sup>

Observa-se que a energia decresce no par iônico HOMO em relação as três posições e que há um maior favorecimento para interação entre as LH; percebe-se também que no LUMO, no orbital antiligante esta aceitação não é favorável, o que explica a não formação de ligações covalentes, mas sim de LH entre os ânions e cátions.<sup>102</sup>

## Capítulo 3

### 3 Detalhes Computacionais

Para realização dos cálculos foram utilizados dados cristalográficos coletados Crystallography Open Database – COD<sup>103</sup> de seis líquidos iônicos da classe imidazólio:

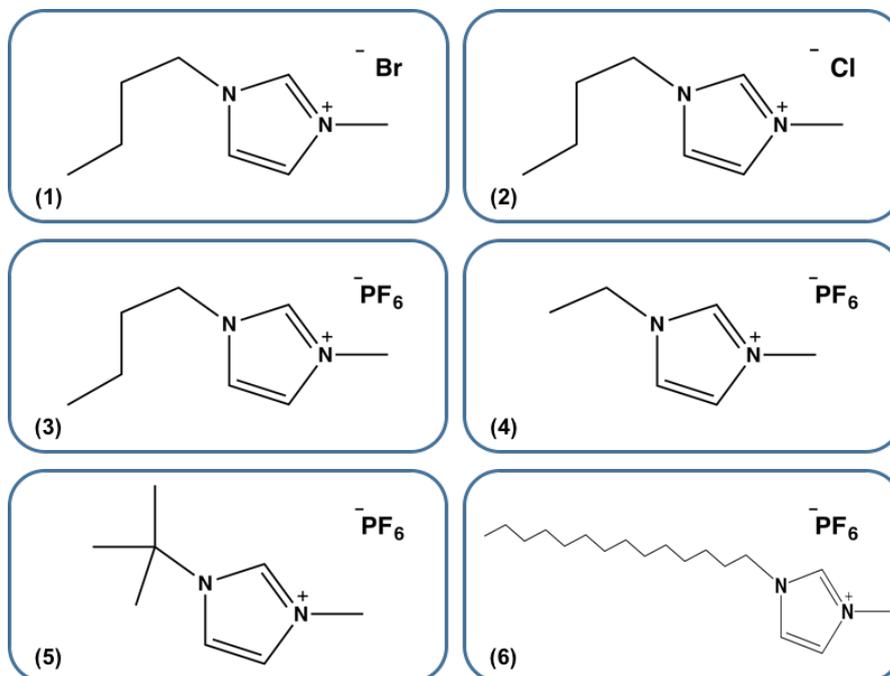


Figura 3.1. 1 – Líquidos Iônicos: (1) [bmim]Br; (2) [bmim]Cl; (3) [bmim]PF<sub>6</sub>; (4) [emim]PF<sub>6</sub>; (5) [tert-bmim]PF<sub>6</sub>; (6) [tetradmim]PF<sub>6</sub> (Lista de Líquidos Iônicos, páginas vii e viii).

Os dados cristalográficos (arquivos CIF) foram abertos no pacote computacional Mercury 3.8 (Build RC2)<sup>105</sup>, em que foram obtidos os monômeros e a células unitárias dos LIs (arquivos mol2), como exemplificado na Figura 3.1.2 abaixo:

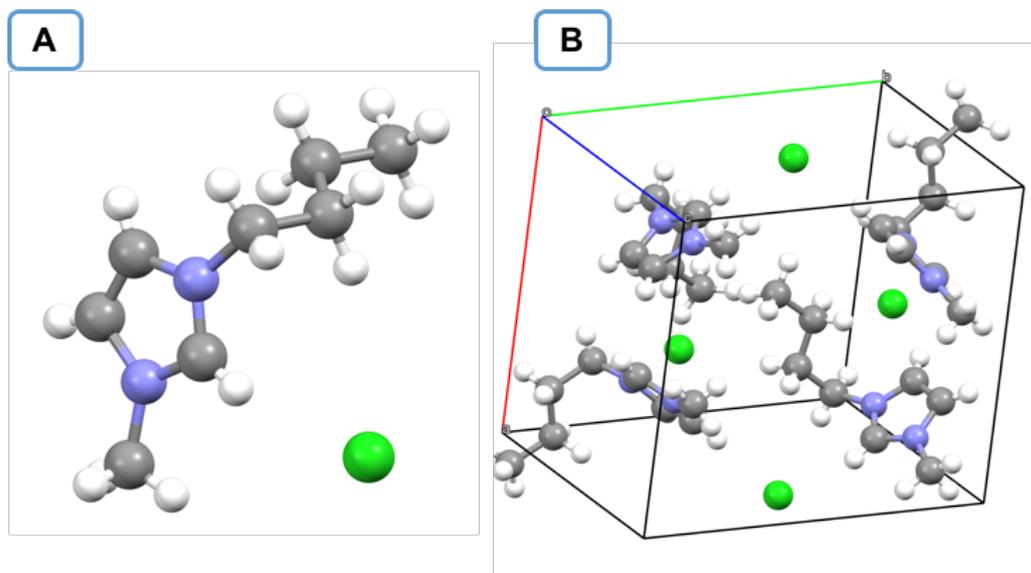


Figura 3.1. 2 – Monômero (A) e célula unitária (B) do líquido iônico [bmim]Cl.

Os cátions de classe imidazólio possuem propriedades únicas por conta da aromaticidade na sua estrutura eletrônica, e estes possuem uma padronização numeral em sua estrutura (Figura 3.1.3).<sup>1</sup>

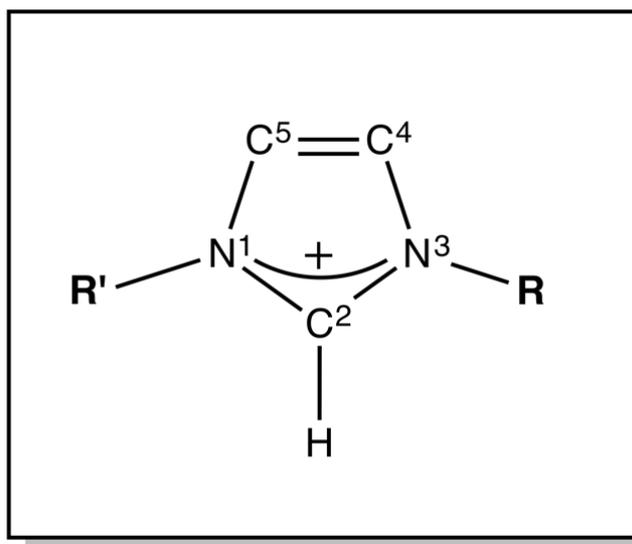


Figura 3.1. 3 – Denotação da estrutura eletrônica do imidazólio.

Entretanto, é importante ressaltar que para as análises das estruturas dos líquidos iônicos nas formas monoméricas e aglomeradas, serão adotados a numeração designada pelo Gaussian09 (Figuras 3.1.4 – 3.1.9):

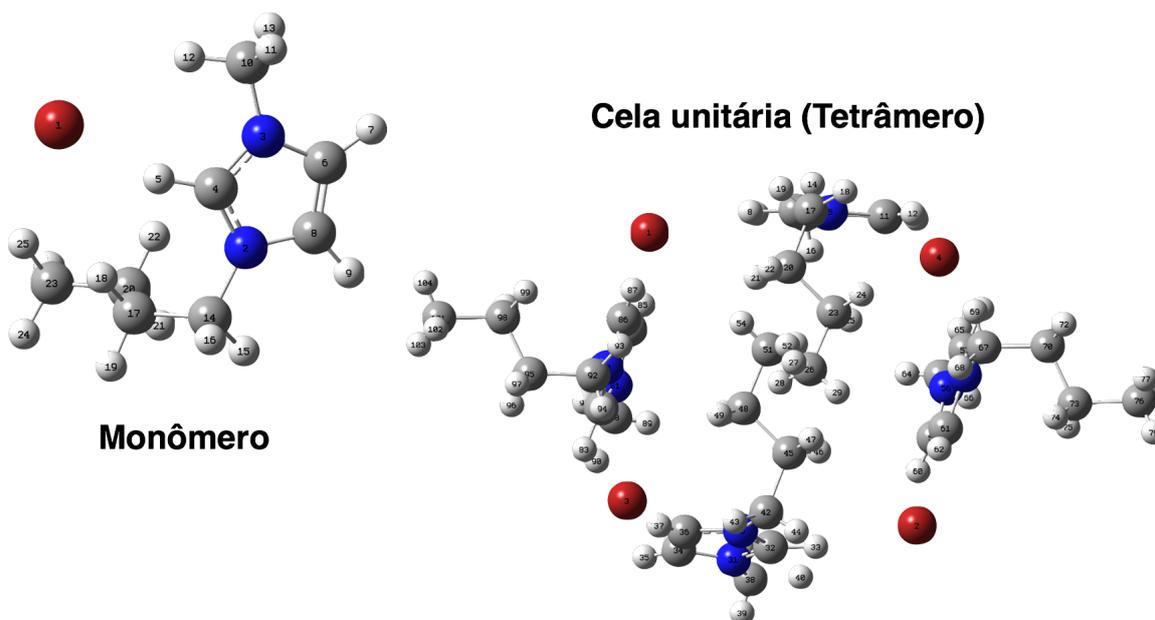


Figura 3.1. 4 – Monômero e célula unitária (tetrâmero) do líquido iônico: [bmim]Br.

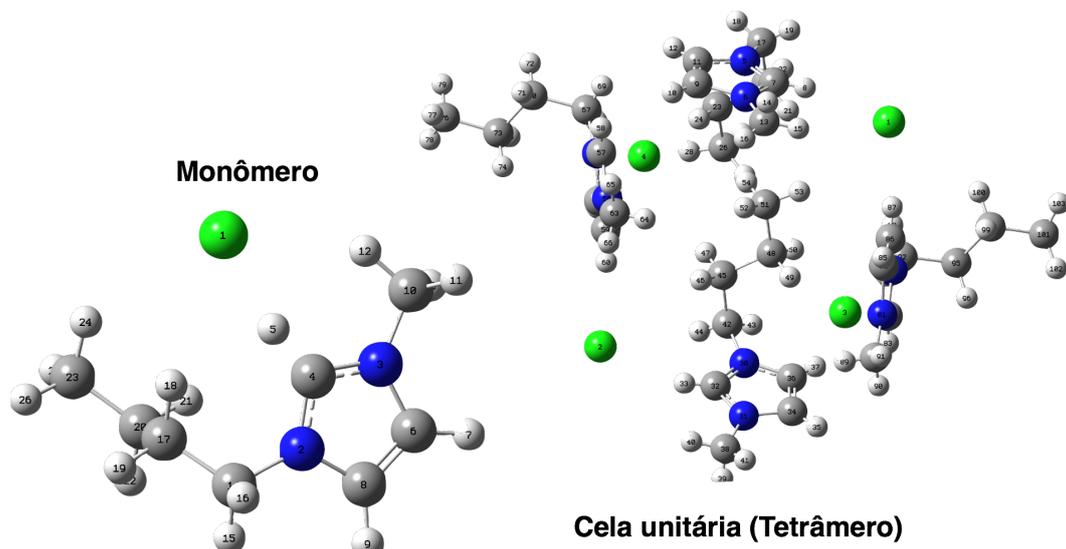


Figura 3.1. 5 – Monômero e cela unitária (tetrâmero) do líquido iônico: [bmim]Cl.

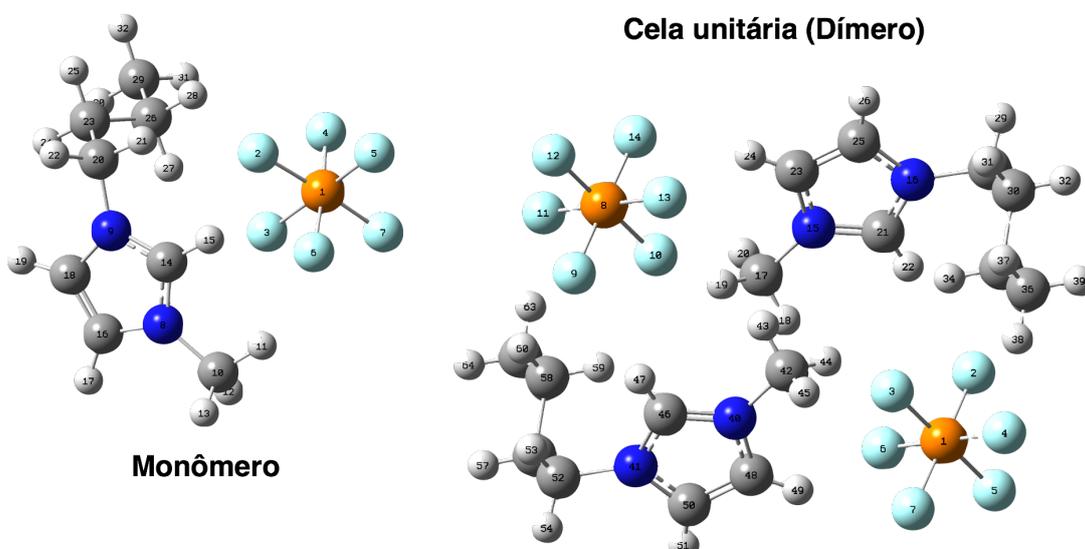


Figura 3.1. 6 – Monômero e cela unitária (dímero) do líquido iônico: [bmim]PF<sub>6</sub>.

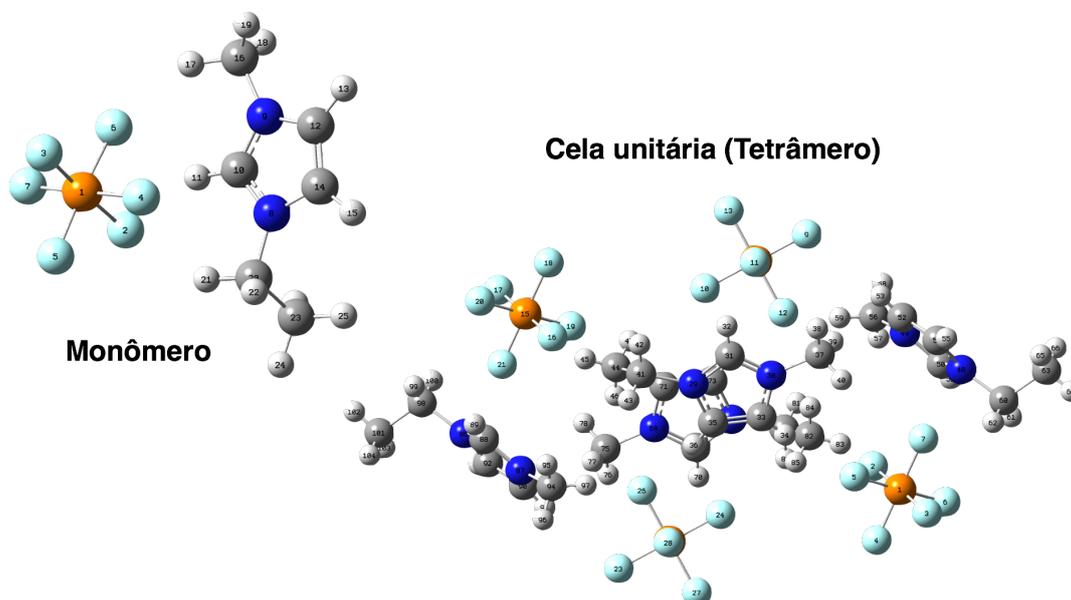


Figura 3.1. 7 – Monômero e cela unitária (tetrâmero) do líquido iônico: [emim]PF<sub>6</sub>.

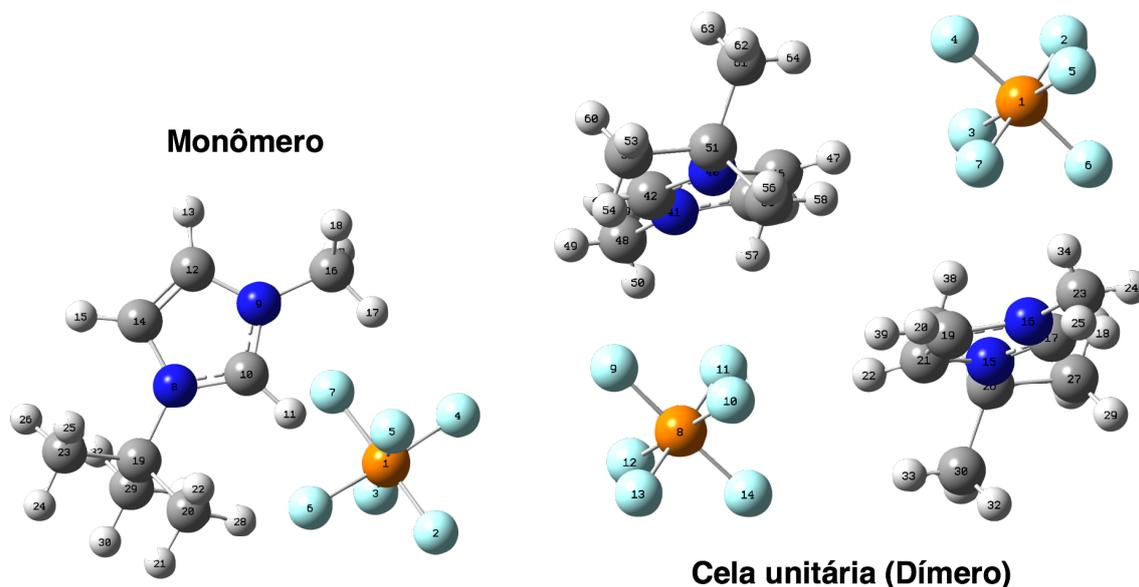


Figura 3.1. 8 – Monômero e cela unitária (dímero) do líquido iônico:  $[tert\text{-}bmim]PF_6$ .

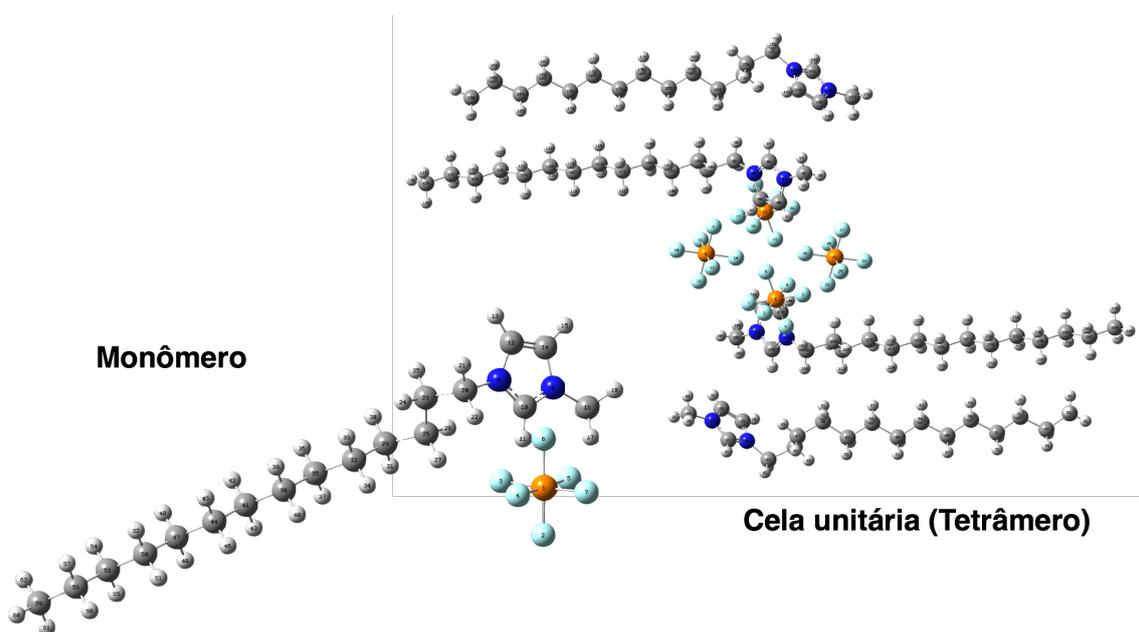


Figura 3.1. 9 – Monômero e cela unitária (tetrâmero) do líquido iônico:  $[tetra\text{-}dmim]PF_6$ .

Foram realizados cálculos de estrutura eletrônica baseados na Teoria do Funcional de Densidade (DFT) através do Funcional de troca e correlação PBE1PBE<sup>105,106</sup> e base atômica do tipo cc-pVDZ<sup>107</sup> (Valence Double Zeta + Polarization on All Atoms)<sup>108</sup> via pacote computacional Gaussian 09<sup>109</sup>. Com o objetivo de comparar os efeitos da vizinhança molecular, as simulações foram feitas para uma cela contendo os LIs na forma de dímero/tetrâmero, conservando sua identidade cristalográfica; e na forma monomérica, onde foi realizada a otimização da geometria. Deste modo, obtendo-se dados de momento de dipolo e polarizabilidade, afim de correlaciona-los com a condutividade elétrica e viscosidade.

Para a observação desses efeitos de vizinhança molecular, foram realizadas análises NBO<sup>97,110-115</sup>, com a finalidade de determinar o grau de deslocalização eletrônica entre as

ligações entre átomos, e a QTAIM para se observar topologicamente a redistribuição de densidade eletrônica em função da vizinhança molecular; todas as explorações topológicas da densidade eletrônica foram realizadas através do pacote computacional AIMAll<sup>116</sup>.

Com o intuito de realizar uma correlação dos dados topológicos e de deslocalização eletrônicas com a contribuição vibracional das estruturas eletrônicas, foram realizados cálculos de frequência para ambas as formas monoméricas e aglomeradas, também baseados no método DFT através do Funcional B3LYP e base atômica do tipo cc-pVDZ com fator de escala vibracional igual a 0,970<sup>117</sup>. Neste caso, o nível de cálculo teórico foi escolhido em função do custo computacional relativamente baixo e fator de escala vibracional já estabelecido. Estes cálculos tiveram como objetivo comparar a contribuição entrópica com os dados obtidos pelas análises anteriores. Por fim, as imagens do trabalho foram desenhadas e editadas no pacote computacional: ChemCraft<sup>118</sup>.

## Capítulo 4

### 4 Resultados e Discussão

Para facilitar a exposição dos resultados obtidos e discussão acerca dos mesmos, os dados serão apresentados em tópicos e sub tópicos sobre o efeito do ânion e o efeito dos substituintes em cátions imidazólicos.

#### 4.1 Efeito do Ânion em Líquidos Iônicos

Para avaliar os efeitos do ânion sobre as propriedades gerais dos LIs, foram eleitas três espécies para generalizar tais observações, sendo estas [bmim]Br, [bmim]Cl e [bmim]PF<sub>6</sub> em forma de par iônico e em suas respectivas formas aglomeradas. Realizando cálculos *Single Point* (SP) e otimização (Opt) das espécies na forma de par iônico e sistema empacotado, constatou-se que o empacotamento da estrutura eletrônica foi energeticamente favorecido em relação ao monômero, como pode ser observado na Tabela 4.1.1.

Tabela 4.1.1 – Energia Relativa, Polarizabilidade e Momento de Dipolo dos LIs: [bmim]Br, [bmim]Cl e [bmim]PF<sub>6</sub>.

<b>[bmim]Br</b>			
<b>Propriedades</b>	<b>Monômero (SP)</b>	<b>Monômero (Opt)</b>	<b>Tetrâmero</b>
<b>Energia Relativa (kcal.mol<sup>-1</sup>)</b>	0,000	-275,105	-23,603
<b>Polarizabilidade (bohr<sup>3</sup>)</b>	124,425	141,238	470,336
<b>Momento de Dipolo (D)</b>	14,2543	11,6226	2,5663
<b>[bmim]Cl</b>			
<b>Propriedades</b>	<b>Monômero (SP)</b>	<b>Monômero (Opt)</b>	<b>Tetrâmero</b>
<b>Energia Relativa (kcal.mol<sup>-1</sup>)</b>	0,000	-302,824	-45,052
<b>Polarizabilidade (bohr<sup>3</sup>)</b>	111,937	133,635	427,894
<b>Momento de Dipolo (D)</b>	15,274	10,946	2,035
<b>[bmim]PF<sub>6</sub></b>			
<b>Propriedades</b>	<b>Monômero (SP)</b>	<b>Monômero (Opt)</b>	<b>Dímero</b>
<b>Energia Relativa (kcal.mol<sup>-1</sup>)</b>	0,000	-130,590	-32,997
<b>Polarizabilidade (bohr<sup>3</sup>)</b>	107,130	123,182	230,336
<b>Momento de Dipolo (D)</b>	18,5924	13,0898	0,0052

Pode se observar que a tetramerização e dimerização estabiliza os sistemas [bmim]Br, [bmim]Cl e [bmim]PF<sub>6</sub>, em, respectivamente, 23,603 kcal.mol<sup>-1</sup>; 45,052 kcal.mol<sup>-1</sup>; 32,997 kcal.mol<sup>-1</sup> em relação ao monômero (SP) dos seus respectivos; este efeito de aglomeração também influencia a distribuição de densidade eletrônica do sistema enfraquecendo algumas ligações de hidrogênio entre os cátions e ânions dos LIs. Pode ser notada uma relativa queda do momento de dipolo para todos os LIs, em função da simetria do empacotamento; tendência contrária à observada em relação à polarizabilidade dos monômeros para os dímeros/tetrâmeros.

Ao analisar as somas das polarizabilidades (Tabela 4.1.2) dos pares iônicos (Opt) para os sistemas [bmim]Cl, [bmim]Br e [bmim]PF<sub>6</sub>, obteve-se, respectivamente, os valores (*ânion + cátion*), 118,943 bohr<sup>3</sup>; 123,338 bohr<sup>3</sup> e 134,063 bohr<sup>3</sup>; percebendo-se que os valores apresentados na Tabela 4.1.1 indicam um caráter não-aditivo na polarizabilidade.

Tabela 4.1.2 – Valores das polarizabilidades dos ânions e cátion dos pares iônicos (Opt).

Polarizabilidade (bohr <sup>3</sup> )	
[bmim] <sup>+</sup>	112,878
PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	21,185
Br <sup>-</sup>	10,460
Cl <sup>-</sup>	6,065

Percebe-se que para o [bmim]PF<sub>6</sub>, o valor obtido para o par iônico em soma foi relativamente maior, diferente do que ocorreu para os outros dois LIs. A diminuição da polarizabilidade no par iônico pode ser explicada pelo tamanho do ânion (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>) ser maior do que dos outros dois LIs, ou seja, o tamanho esta associado a capacidade de polarizar a molécula em reposta ao campo elétrico externo.

Esse caráter não-aditivo também pode ser confirmado nas formas aglomeradas. Ao multiplicar os valores das polarizabilidades dos pares iônicos (Opt) pela quantidade de pares na forma empacotada, obtêm-se os valores de, respectivamente, 534,540 bohr<sup>3</sup>; 564,952 bohr<sup>3</sup> e 246,364 bohr<sup>3</sup>. Essa não-aditividade é fruto das interações intermoleculares estabelecidas, que apresentam características de rede. As forças entre as moléculas são afetadas pela presença de outras moléculas, por conta do surgimento de novas interações.<sup>52</sup> Portanto, resultando numa redução da força das interações já presentes, isto ainda se torna mais evidente nas formas aglomeradas, como poderá ser corroborado pelas análises NBO e QTAIM destes sistemas.

#### 4.1.1 Análise QTAIM e NBO de pares iônicos otimizados

Numa tentativa de compreender a natureza eletrônica dessas interações, foi realizada uma análise NBO para os sistemas otimizados, descritas a seguir nas Figuras 4.1.1–4.1.3.:

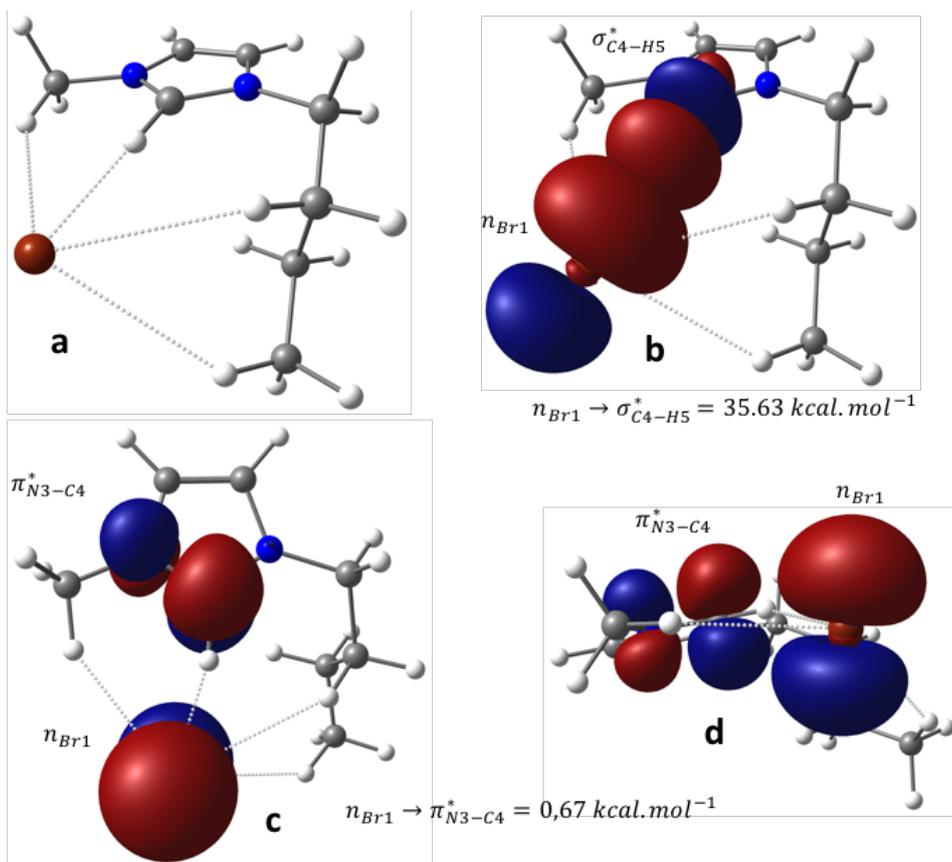


Figura 4.1.1 – Estrutura geral do [bmim]Br (a) e suas respectivas interações estabilizadoras determinadas por análise NBO: ligação de hidrogênio não clássica (b) e interação de longo alcance por emparelhamento  $\pi$  (visão superior c; visão lateral d).

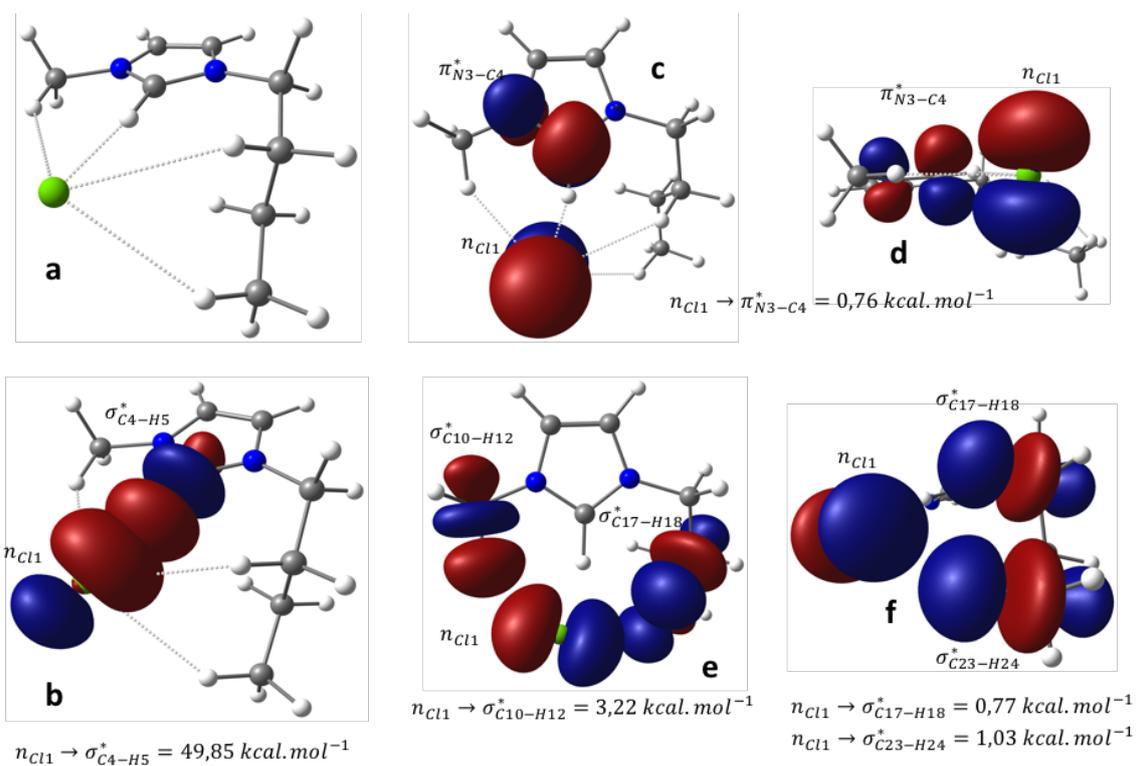


Figura 4.1.2 – Estrutura geral do [bmim]Cl (a) e suas respectivas interações estabilizadoras determinadas por análise NBO: ligação de hidrogênio não clássica (através do próton imidazólico, b, e através dos grupos alquil, e e f) e interação de longo alcance por empilhamento  $\pi$  (visão superior c; visão lateral d).

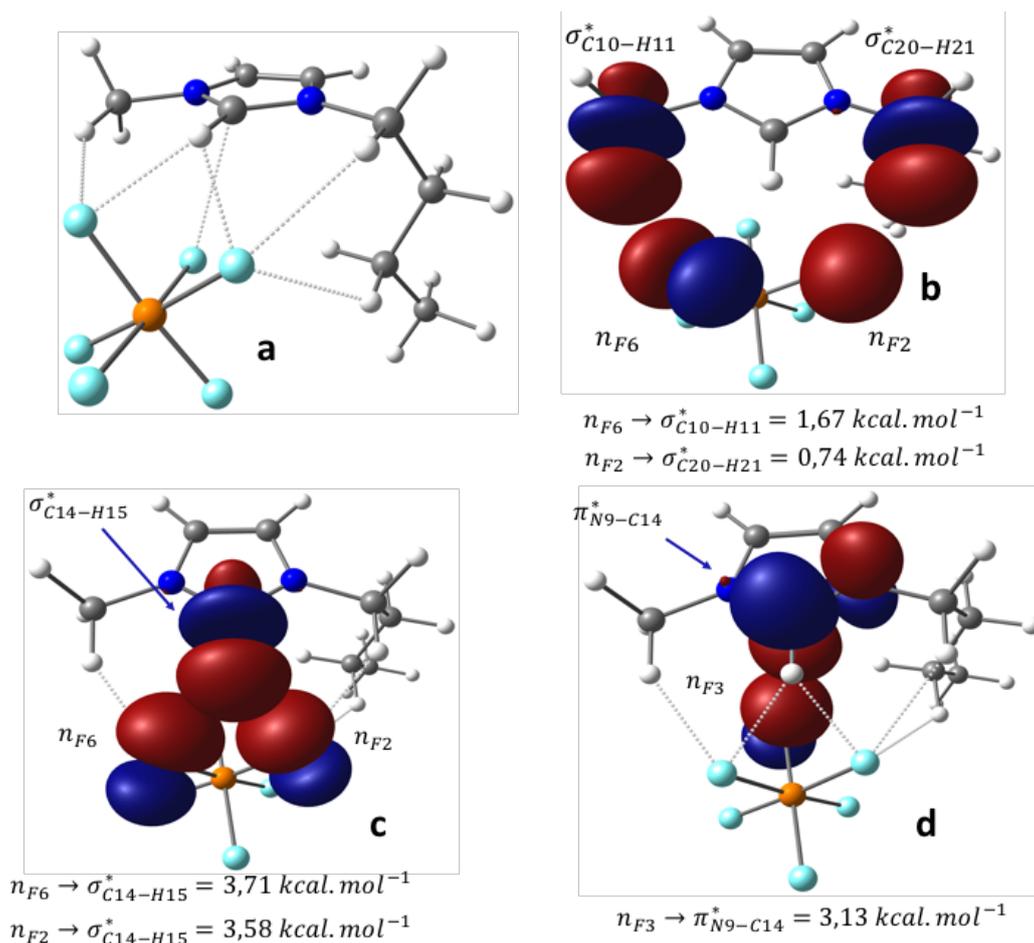


Figura 4.1.3 – Estrutura geral do [bmim]PF<sub>6</sub> (a) e suas respectivas interações estabilizadoras determinadas por análise NBO: ligação de hidrogênio não clássica (através do próton imidazólico, b, e através dos grupos alquil, c) e interação de longo alcance por empilhamento- $\pi$  (visão superior d).

Nota-se que, apesar da grande quantidade de interações que ocorrem no [bmim]PF<sub>6</sub>, este é o sistema que apresenta interações com menores magnitudes, como pode ser visto na Figura 4.1.3. Na mesma conjuntura, observa-se semelhanças nas interações estabelecidas pelos ânions Br<sup>-</sup> e Cl<sup>-</sup> com seus respectivos cátions; percebendo-se claramente que a magnitude da interação  $n_X \rightarrow \sigma_{C4-H5}^*$  é 39,9% superior no [bmim]Cl.

Na Tabela 4.1.2, estão dispostos dados experimentais de algumas propriedades físico-químicas dos LIs analisados.

Tabela 4.1.3 – Dados experimentais das propriedades físico-químicas: temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), capacidade calorífica ( $C_p$ ), viscosidade ( $\eta^\circ$ ) e condutividade elétrica ( $\sigma$ ).<sup>119</sup>

LIs	$T_g$ (K)*	$C_p$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )*	$\eta^\circ$ (cP)*	$\sigma$ (S.m <sup>-1</sup> )*
[bmim]Cl	204,15	322,7±4,1%	3950,00	3,94.10 <sup>-3**</sup>
[bmim]Br	223,15	316,7±3,2%	1486,49	-
[bmim]PF <sub>6</sub>	197,15	397,6±4,4%	524,4±11,3	0,146

\*Observação: Medidas realizadas a 298,15 K e \*\*300,15<sup>120</sup>.

Estes dados experimentais disponíveis na literatura apontam que as viscosidades dinâmicas nestes LIs se apresentam numa ordem tal que  $[\text{bmim}]\text{PF}_6 < [\text{bmim}]\text{Br} < [\text{bmim}]\text{Cl}$ ; tal observação pode ser relacionada com as forças intermoleculares estabelecidas entre cátion e ânion, como constatado nas Figuras 4.1.1b, 4.1.2b e 4.1.3c. Dessa forma, expõe-se aqui uma relação entre energia de deslocalização eletrônica e viscosidade dinâmica para estas três espécies.

Na Tabela 4.1.3, verifica-se que, de acordo com dados experimentais, as temperaturas de transição vítrea se dispõem de maneira tal que  $[\text{bmim}]\text{PF}_6 < [\text{bmim}]\text{Cl} < [\text{bmim}]\text{Br}$ ; comportamento previsível quando considerado que esta transição depende da dimensão do contra-íon (visão clássica), da natureza e/ou magnitude das forças intermoleculares e, conseqüentemente, da energia de empacotamento. Devido a magnitude intermediária da viscosidade, das forças intermoleculares relativamente elevadas e da semelhança de empacotamento (em termos estruturais) no  $[\text{bmim}]\text{Cl}$ , o  $[\text{bmim}]\text{Br}$  é esperado, de fato, ser o sistema com maior transição vítrea. Neste sentido, pode-se estabelecer uma relação entre a viscosidade dinâmica experimental e a condutividade elétrica do material. Em que a ordem de condutividade seria  $[\text{bmim}]\text{Cl} < [\text{bmim}]\text{Br} < [\text{bmim}]\text{PF}_6$ . Vale salientar que esta é a mesma ordem há pouco descrita para as polarizabilidades dos sistemas, o que aponta uma relação direta entre a condutividade e a polarizabilidade.

Outro fator que pode ser relacionado com a condutividade destes sistemas, são as interações  $\pi$ -ânions. Estas, geralmente, contribuem pouco com a dispersão, entretanto, com o aumento do tamanho dos ânions, há uma maior contribuição destas interações, como pode ser evidenciado pelas deslocalizações eletrônicas dos  $n_X \rightarrow \pi_{C-H}^*$  (Figuras 4.1.1c,d, 4.1.2c,d e 4.1.3d: *interação de longo alcance por empilhamento- $\pi$* ), que é maior no  $[\text{bmim}]\text{PF}_6$ .<sup>121</sup> Isto pode ser comprovado pela condutividade experimental deste líquido iônico ser a mais elevada dentre os três LIs aqui analisados.

Por fim, foram realizadas análises QTAIM para os referidos LIs, cujas densidades eletrônicas nos pontos críticos estão dispostas nas Figuras 4.1.4 e 4.1.5.

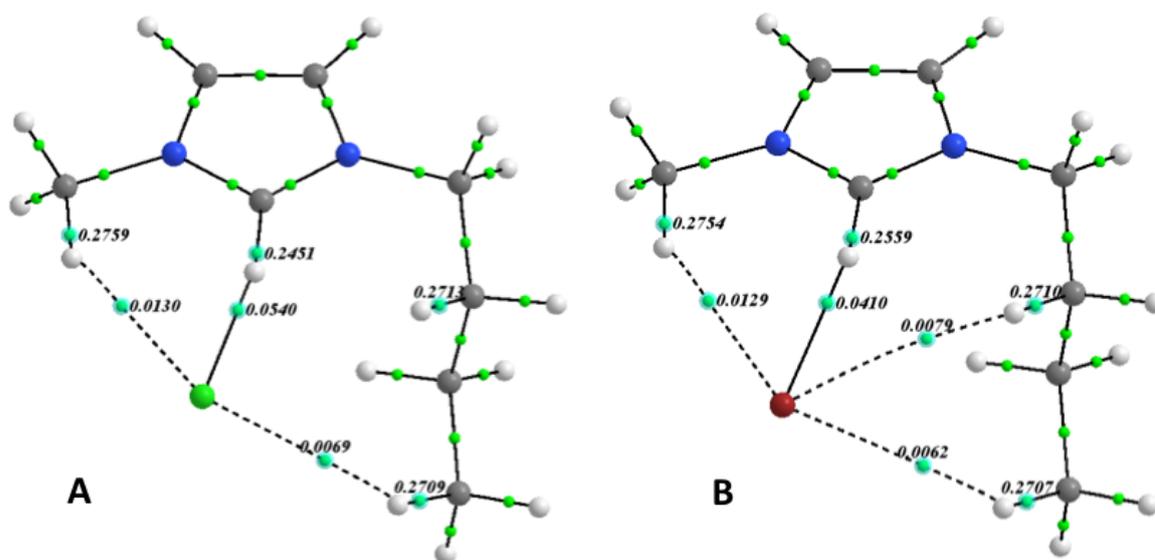


Figura 4.1.4 – Disposição geral dos pontos críticos de ligação (BCP) e suas respectivas densidades eletrônicas ( $\rho$ , em a.u.) sobre os BCP's para os LIs [bmim]Cl (A) e [bmim]Br (B).

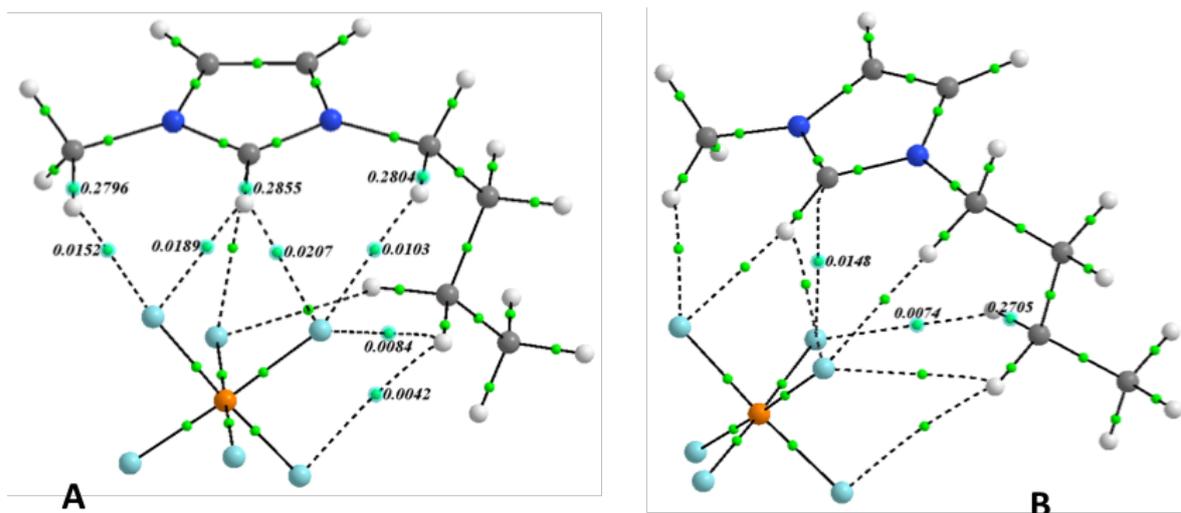


Figura 4.1.5 – Disposição geral dos pontos críticos de ligação (BCP) e suas respectivas densidades eletrônicas ( $\rho$ , em a.u.) sobre os BCP's para o [bmim]PF<sub>6</sub> em visão frontal (A) e visão lateral (B).

De acordo com as topologias descritas nas Figuras 4.1.4A, 4.1.4B e 4.1.5A, os fragmentos C–H que estabelecem ligações de hidrogênio com seus respectivos ânions, apresentam variação de densidade em função da força da interação; ou seja, quanto maior a deslocalização  $n_X \rightarrow \sigma_{C-H}^*$ , maior a densidade eletrônica no ponto crítico  $X \cdots H-C$  e menor a densidade eletrônica sobre o ponto crítico da própria ligação C–H. Ao mesmo tempo, verifica-se que os sistemas que possuem maiores polarizabilidades apresentam mais pontos de interação entre os ânions e os grupos alquilas dos seus respectivos cátions.

#### 4.1.2 Análise QTAIM e NBO das celas unitárias

Posteriormente, as análises dos pares iônicos otimizados, neste tópico serão investigados os sistemas agregados ([bmim]Br, [bmim]Cl e [bmim]PF<sub>6</sub>). Nas Tabelas 4.1.3, 4.1.4 e 4.1.5, estão dispostas as energias de deslocalização eletrônica obtidas via NBO para as posições relativas das formas monoméricas (apresentadas anteriormente) e aglomeradas (Figuras 4.1.6, 4.1.7 e 4.1.8):

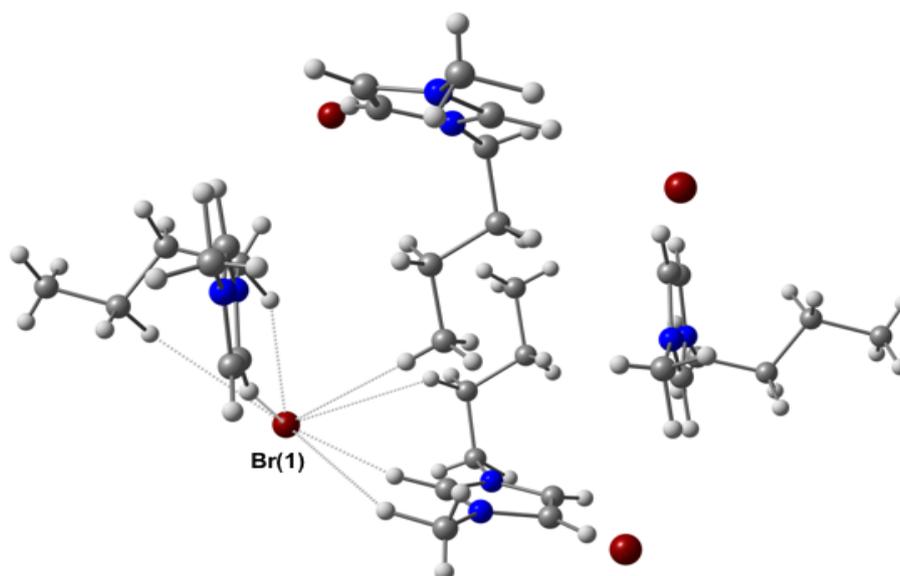


Figura 4.1.6 – Respectivas interações estabilizadoras determinadas por análise NBO do [bmim]Br (visão lateral).

Tabela 4.1.4 – Energias de Deslocalização Eletrônica das formas monoméricas (Opt) e aglomeradas (Cela) dos Lis: [bmim]Br.

**Energias de Deslocalização Eletrônica (kcal.mol<sup>-1</sup>)**

	Opt	Cela		Opt	Cela
$n_{Br1} \rightarrow \sigma^*_{C4-H5}$	35,630	13,590	$n_{Br1} \rightarrow \sigma^*_{C51-H54}$	-	0,240
$n_{Br1} \rightarrow \sigma^*_{C7-H8}$					
$n_{Br1} \rightarrow \sigma^*_{C10-H12}$	3,280	0,200	$n_{Br1} \rightarrow \sigma^*_{C86-H87}$	-	0,400
$n_{Br1} \rightarrow \sigma^*_{C13-H15}$					
$n_{Br1} \rightarrow \sigma^*_{C17-H18}$	0,930	0,320	$n_{Br1} \rightarrow \sigma^*_{C92-H93}$	-	2,930
$n_{Br1} \rightarrow \sigma^*_{C20-H21}$					
$n_{Br1} \rightarrow \sigma^*_{C23-H25}$	0,890	-	$n_{Br1} \rightarrow \sigma^*_{C98-H99}$	-	0,460
$n_{Br1} \rightarrow \pi^*_{N3-C4}$	0,670	0,060			
$n_{Br1} \rightarrow \pi^*_{N6-C7}$					

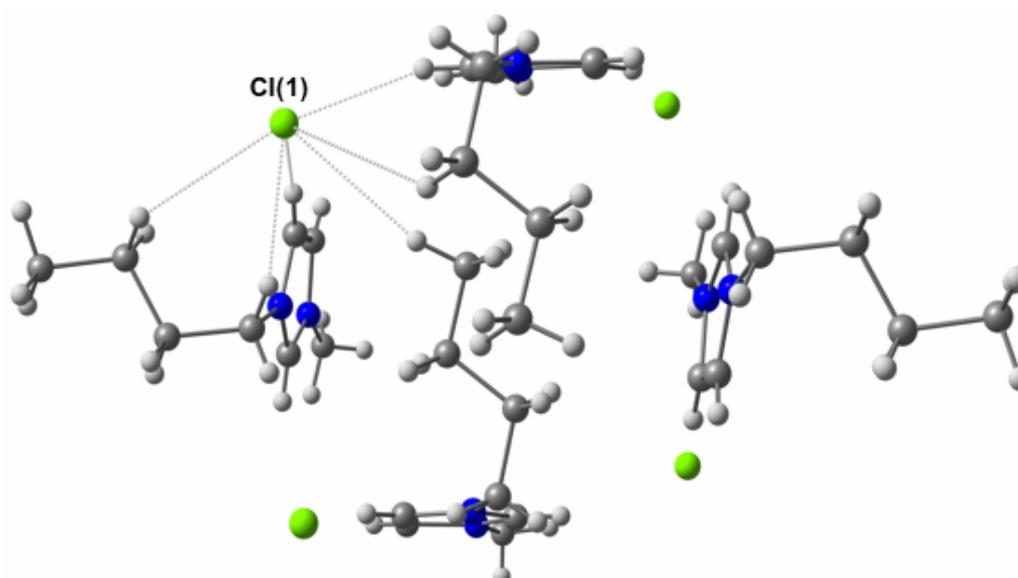


Figura 4.1.7 – Respectivas interações estabilizadoras determinadas por análise NBO do [bmim]Cl (visão lateral).

Tabela 4.1.5 – Energias de Deslocalização Eletrônica das formas monoméricas (Opt) e aglomeradas (Cela) dos LIs: [bmim]Cl.

Energias de Deslocalização Eletrônica (kcal.mol <sup>-1</sup> )					
	Opt	Cela		Opt	Cela
$n_{Cl1} \rightarrow \sigma^*_{C4-H5}$	49,850	1,400	$n_{Cl1} \rightarrow \sigma^*_{C23-H24}$	0,760	-
$n_{Cl1} \rightarrow \sigma^*_{C7-H8}$					
$n_{Cl1} \rightarrow \pi^*_{N2-C4}$	0,760	0,390	$n_{Cl1} \rightarrow \sigma^*_{C51-H53}$	-	0,850
$n_{Cl1} \rightarrow \pi^*_{N6-C7}$					
$n_{Cl1} \rightarrow \pi^*_{N3-C4}$	3,220	-	$n_{Cl1} \rightarrow \sigma^*_{C86-H87}$	-	0,320
$n_{Cl1} \rightarrow \sigma^*_{C10-H12}$	0,770	-	$n_{Cl1} \rightarrow \sigma^*_{C92-H93}$	-	0,970
$n_{Cl1} \rightarrow \sigma^*_{C17-H18}$	1,030	0,130	$n_{Cl1} \rightarrow \sigma^*_{C98-H100}$	-	0,350
$n_{Cl1} \rightarrow \sigma^*_{C20-H21}$					

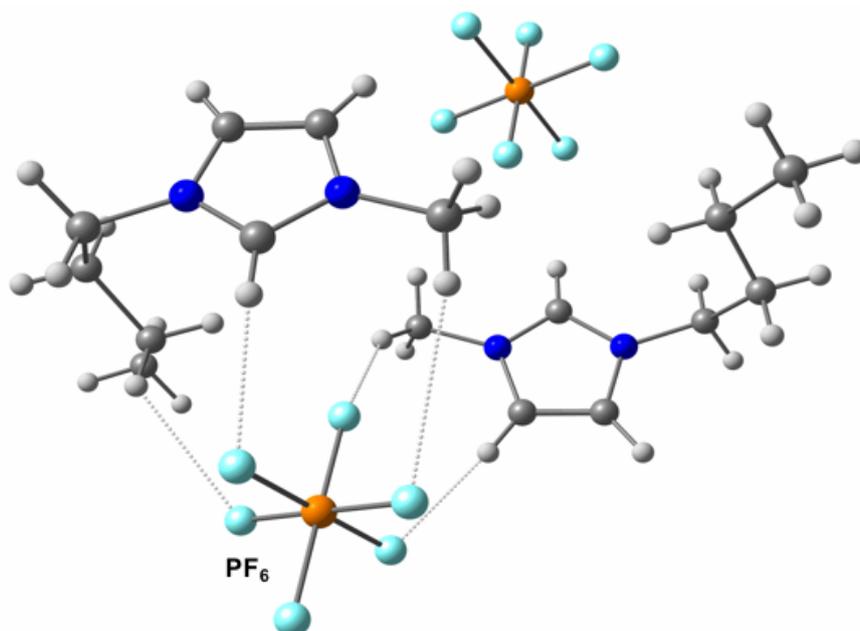


Figura 4.1.8 – Respectivas interações estabilizadoras determinadas por análise NBO do [bmim]PF<sub>6</sub> (visão superior).

Tabela 4.1.6 – Energias de Deslocalização Eletrônica das formas monoméricas (Opt) e aglomeradas (Cela) dos LIs: [bmim]PF<sub>6</sub>.

Energias de Deslocalização Eletrônica (kcal.mol <sup>-1</sup> )					
	Opt	Cela		Opt	Cela
$n_{F2} \rightarrow \sigma^*_{C14-H15}$	3,580	0,940	$n_{F3} \rightarrow \sigma^*_{C26-H27}$	0,370	-
$n_{F2} \rightarrow \sigma^*_{C22-H21}$					
$n_{F6} \rightarrow \sigma^*_{C14-H15}$	3,710	-	$n_{F3} \rightarrow \pi^*_{N9-C14}$	3,130	0,250
$n_{F6} \rightarrow \sigma^*_{C10-H11}$	1,670	0,080	$n_{F3} \rightarrow \pi^*_{N15-C21}$		
$n_{F6} \rightarrow \sigma^*_{C17-H18}$			$n_{F3} \rightarrow \sigma^*_{C42-H44}$	-	0,630
$n_{F2} \rightarrow \sigma^*_{C20-H21}$	0,740	-	$n_{F7} \rightarrow \sigma^*_{C48-H49}$	-	0,780
$n_{F2} \rightarrow \sigma^*_{C26-H28}$	0,470	-			

Baseado nas energias de deslocalização eletrônica das interações estabilizadoras destes LIs, pode-se aferir, ao comparar os valores dos sistemas monoméricos (Opt) e das células unitárias, que a aglomeração propicia uma diminuição das deslocalizações eletrônicas envolvidas no par iônico, devido ao surgimento de novas interações com a vizinhança molecular (outros pares iônicos da cela unitária).

A redistribuição de carga na cela unitária acarreta no aumento da polarizabilidade dos sistemas agregados em relação aos monômeros, como pode ser evidenciado na Tabela 4.1.1, isto pode ser explicado pela tendência das interações-  $\pi$  gerarem uma maior estabilização no sistema. Assim, com o aumento da rede, os sistemas aromáticos (anéis imidazólicos) formam estruturas de empilhamento- $\pi$  (cátion-cátion), esses domínios na estrutura tridimensional de canais iônicos, propiciam o caráter condutor dos sistemas, por conta do redirecionamento das LH.<sup>16,83,121,122</sup> Como pode ser exemplificado na Figura 4.1.11:

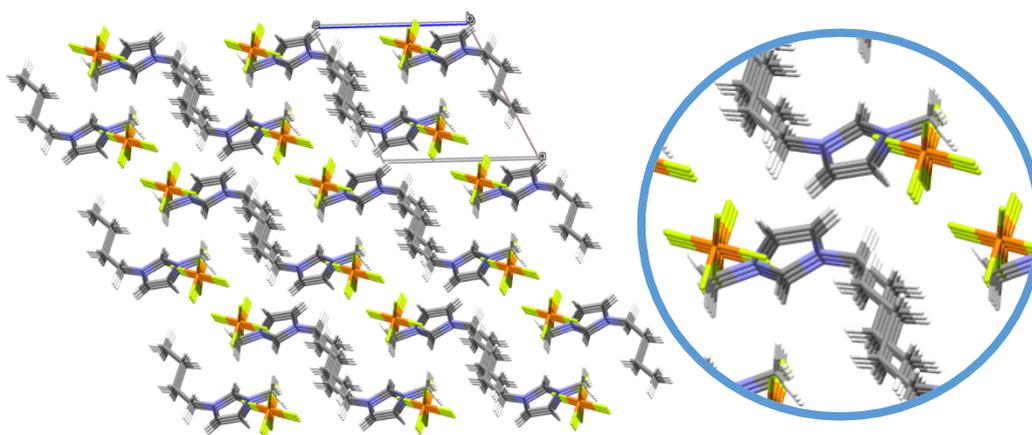


Figura 4.1.9 – Expansão da rede (dímero) com várias estruturas empilhadas do líquido iônico: [bmim]PF<sub>6</sub>.

Com a finalidade de corroborar com os resultados obtidos via NBO, foram realizadas análises QTAIM para as formas monoméricas e aglomeradas destes LIs, obtendo-se parâmetros topológicos como  $\rho$ ,  $\nabla^2\rho$  e  $\varepsilon$  para os principais pontos críticos de ligação, mostrados nas Figuras 4.1.10 e 4.1.11 e Tabelas 4.1.6, 4.1.7 e 4.1.8.

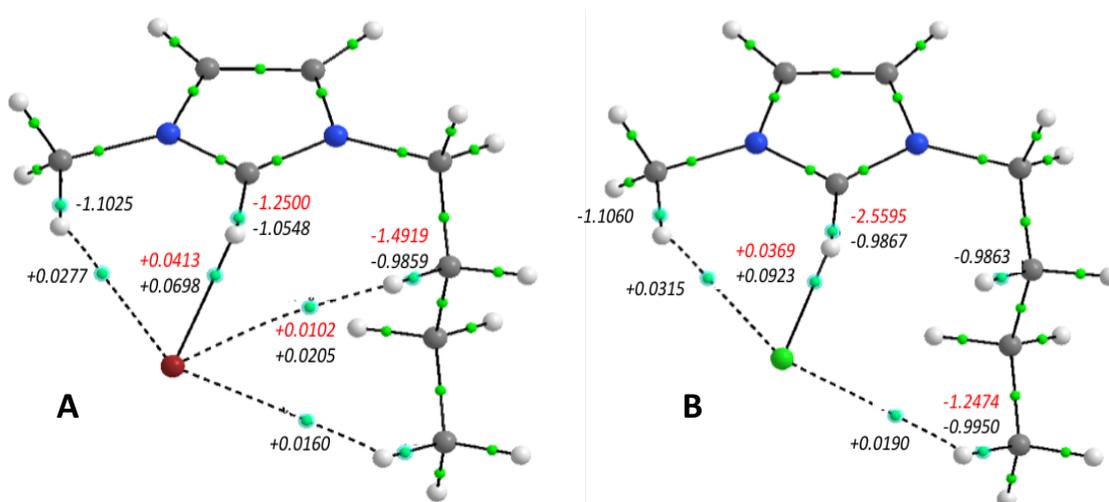


Figura 4.1.10 – Principais  $\nabla^2\rho$  (em a.u.) para pontos críticos de ligação no [bmim]Br (A) e no [bmim]Cl (B): monomérico (preto) e tetramérico (vermelho).

Tabela 4.1.7 – Propriedades topológicas dos principais BCP's via QTAIM da Figura 4.1.9A, monomérico (preto) e tetramérico (vermelho): densidade eletrônica ( $\rho$ ), laplaciana de densidade ( $\nabla^2\rho$ ) e elipticidade ( $\epsilon$ ).

BCP's	$\rho$ (a.u.)	$\nabla^2\rho$ (a.u.)	Elipticidade
H5-C4 / C7-H8	0,2558 / <b>0,2869</b>	-1,0548 / <b>-1,2500</b>	0,0263 / <b>0,0302</b>
Br1-H5 / Br1-H8	0,0409 / <b>0,0204</b>	+0,0698 / <b>+0,0413</b>	0,0164 / <b>0,0055</b>
H12-C10 / C13-H15	0,2753 / <b>0,2281</b>	-1,1025 / <b>-0,6683</b>	0,0246 / <b>0,0512</b>
H12-Br1	0,0129	+0,0277	0,0656
H18-C17 / C20-H21	0,2710 / <b>0,3384</b>	-0,9859 / <b>-1,4919</b>	0,0107 / <b>0,0393</b>
H18-Br1 / H21-Br1	0,0078 / <b>0,0038</b>	+0,0205 / <b>+0,0101</b>	1,0089 / <b>0,1500</b>
C23-H25	0,2707	-0,9901	0,0077
H25- Br1	0,0062	+0,0160	0,0603
C51-H54	<b>0,3951</b>	<b>-1,9798</b>	<b>0,0809</b>
H51- Br1	<b>0,0052</b>	<b>+0,0126</b>	<b>0,0982</b>
C86-H87	<b>0,4416</b>	<b>-2,4533</b>	<b>0,0301</b>
H87-Br1	<b>0,0068</b>	<b>+0,0171</b>	<b>0,0403</b>
C92-H93	<b>0,2891</b>	<b>-1,1561</b>	<b>0,0484</b>
H93-Br1	<b>0,0100</b>	<b>+0,0236</b>	<b>0,0128</b>
C98-H99	<b>0,3009</b>	<b>-1,1910</b>	<b>0,0106</b>
H99-Br1	<b>0,0045</b>	<b>+0,0121</b>	<b>0,1070</b>

Tabela 4.1.8 – Propriedades topológicas dos principais BCP's via QTAIM da Figura 4.1.9B, monomérico (preto) e tetramérico (vermelho): densidade eletrônica ( $\rho$ ), laplaciana de densidade ( $\nabla^2\rho$ ) e elipticidade ( $\epsilon$ ).

BCP's	$\rho$ (a.u.)	$\nabla^2\rho$ (a.u.)	Elipticidade
H5-C4 / C7-H8	0,2450 / <b>0,4562</b>	-0,9867 / <b>-2,5595</b>	0,0238 / <b>0,0354</b>
Cl1-H5 / Cl1-H8	0,0540 / <b>0,0135</b>	+0,0923 / <b>+0,0369</b>	0,0089 / <b>0,0308</b>
H12-C10	0,2759	-1,1060	0,0243
H12-Cl1	0,0130	+0,0315	0,0888
H18-C17	0,2712	-0,9863	0,0109
C23-H24 / C26H27	0,2709 / <b>0,3067</b>	-0,9950 / <b>-1,2474</b>	0,0075 / <b>0,0143</b>

H24-C11	0,0069	+0,0190	0,0557
C51-H53	0,3326	-1,4551	0,0177
H51- C11	0,0058	+0,0145	0,0958
C86-H87	0,4364	-2,3970	0,0306
H87- C11	0,0063	+0,0166	0,0495
C92-H93	0,4125	-2,1553	0,0503
H93- C11	0,0081	+0,0216	0,0166
C98-H100	0,3153	-1,3099	0,0095
H100- C11	0,0051	+0,0142	0,0956

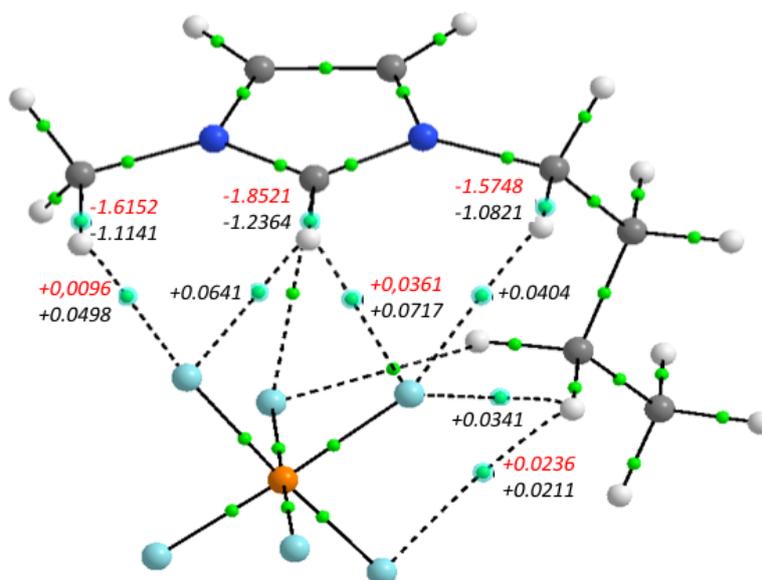


Figura 4.1.11 – Principais  $\nabla^2\rho$  (em a.u.) para pontos críticos de ligação no [bmim]PF<sub>6</sub>: monomérico (preto) e tetramérico (vermelho).

Tabela 4.1.9 – Propriedades topológicas dos principais BCP's via QTAIM da Figura 4.1.10, monomérico (preto) e tetramérico (vermelho): densidade eletrônica ( $\rho$ ), laplaciana de densidade ( $\nabla^2\rho$ ) e elipticidade ( $\epsilon$ ).

BCP's	$\rho$ (a.u)	$\nabla^2\rho$ (a.u)	Elipticidade
H15-C14 / C22-H21	0,2855 / 0,3762	-1,2364 / -1,8521	0,0292 / 0,0370
F2-H15 / F2-H21	0,0207 / 0,0096	+0,0717 / +0,0361	0,0940 / 0,0357
F6-H15	0,0189	+0,0641	0,0637
C10-H11 / C17-H18	0,2796 / 0,3495	-1,1141 / -1,6152	0,0274 / 0,0462
F6-H11 / F6- H18	0,0152 / 0,0018	+0,0498 / +0,0096	0,0598 / 0,5555
C20-H21 / C27-H28	0,2729 / 0,3454	-1,0821 / -1,5748	0,0282 / 0,0431
H21-F2	0,0103	+0,0404	0,0222
C26-H28 / C33-H35	0,2729 / 0,3999	-0,9871 / -1,5077	0,0091 / 0,0128
H28-F2	0,0084	+0,0341	0,0790
H28-F4 / H35-F4	0,0042 / 0,0050	+0,0211 / +0,0236	1,1323 / 0,0543
C26-H27	0,2704	-0,9518	0,0113
H27-F3	0,0073	+0,0306	0,0241
C42-H44	0,3502	-1,6220	0,0464

H44-F3	0,0076	+0,0317	0,0577
C48-H49	0,3724	-1,8232	0,0308
H49-F7	0,0079	+0,0299	0,0145

Ao analisar as tabelas acima e Figuras 4.1.9 e 4.1.10, constata-se que o aumento da quantidade de moléculas (formas monoméricas para aglomeradas) diminui a magnitude da interação entre o par iônico, sendo evidenciado pelo aumento da  $\nabla^2\rho$  no ponto crítico da própria ligação C–H e resultando na diminuição  $\nabla^2\rho$  no ponto crítico  $X^{\cdot\cdot\cdot}H-C$ . Podendo ser confirmado pelas densidades ( $\rho$ ) nos fragmentos C–H que aumentam do monômero para o tetrâmero, diferentemente do que ocorre no ponto crítico  $X^{\cdot\cdot\cdot}H-C$ . Portanto, a densidade varia em função da força de interação, como pode ser mostrado na análise NBO, quando a magnitude da deslocalização  $n_X \rightarrow \sigma_{C-H}^*$  no monômero é maior, ela decresce na cela unitária. Nos sistemas agregados, de maneira geral, a densidade eletrônica será menor no ponto crítico  $X^{\cdot\cdot\cdot}H-C$ , e maior sobre o ponto crítico da própria ligação C–H.

Isto ocorre, devido ao surgimento de novas interações na cela unitária. De modo, que isso favorece o caráter deslocalizador da vizinhança molecular, e, conseqüentemente, um possível comportamento condutor destas moléculas. Como mencionado anteriormente, este favorecimento é decorrente da formação de aglomerados (dímeros/tetrâmeros), onde pode se supor que para uma rede maior do que as das celas unitárias, esse caráter deslocalizador seria ainda maior, proveniente dos canais iônicos da rede tridimensional.<sup>122</sup>

As elipticidades dos BCP's das próprias ligações C–H, quando comparadas dos monômeros com as celas unitárias (dímero/tetrâmero), podem evidenciar a estabilidade estrutural ou a magnitude do caráter  $\pi$  da ligação, a sua elevação indica a instabilidade ou aumento do caráter  $\pi$ ; e a sua diminuição, indica o inverso, podendo ser evidenciado nos valores obtidos nas tabelas acima.<sup>94,123</sup>

Nos fragmentos H5-C4/C7-H8 ([bmim]Cl e [bmim]Br) e H15-C14 / C22-H21 (bmim]PF<sub>6</sub>), percebe-se que há um aumento da magnitude da elipticidade do monômero para o empacotado, podendo ser explicado pela mudança abrupta da deslocalização eletrônica nestas interações, como mostrado na análise NBO, antes o acúmulo de densidade estava mais próximo do ânion no monômero, porém na cela unitária a densidade se acumula mais na molécula, o que acarreta num estiramento do anel imidazólico.<sup>94,123</sup>

Na caracterização das interações presentes na molécula, percebe-se ao comparar os LIs [bmim]Br e [bmim]Cl, a partir das laplacianas de densidade nos sistemas monoméricos (-1,0548, +0,0698; -0,9867, +0,0923), que a interação no ponto crítico da própria ligação C–H (C4-H5) é maior no [bmim]Br e no ponto crítico  $X^{\cdot\cdot\cdot}H-C$  é maior para o [bmim]Cl, o que pode ser confirmado pelas deslocalizações eletrônicas destes compostos na análise NBO. Ao comparar essas interações do anel no [bmim]PF<sub>6</sub>, percebe-se que este possui maior quantidade de interações, e por isso, essas interações possuem menores magnitudes. Na forma empacotada, observa-se que a laplaciana no ponto crítico da própria ligação C–H possui um valor maior que da forma monomérica e um valor menor no ponto crítico  $X^{\cdot\cdot\cdot}H-C$ , como já foi ressaltado acima.

#### 4.1.3 Análise vibracional dos pares iônicos e cela unitária

Com a finalidade de correlacionar os dados obtidos via NBO e QTAIM, foram realizados cálculos de frequência para os três LIs, nas formas de pares iônicos e aglomeradas. As tabelas com os dados obtidos estão dispostas no Apêndice A.

Segundo Fumino, K. (2014), os modos vibracionais associados as interações intermoleculares para diferentes líquidos iônicos ocorrem nas frequências mais baixas entre  $50 \text{ cm}^{-1}$  a  $120 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>22</sup> Fazendo uma análise detalhada em busca dos modos associados ao estiramento e deformação angular (Figura 4.1.12) ocorreram exatamente nesta faixa.

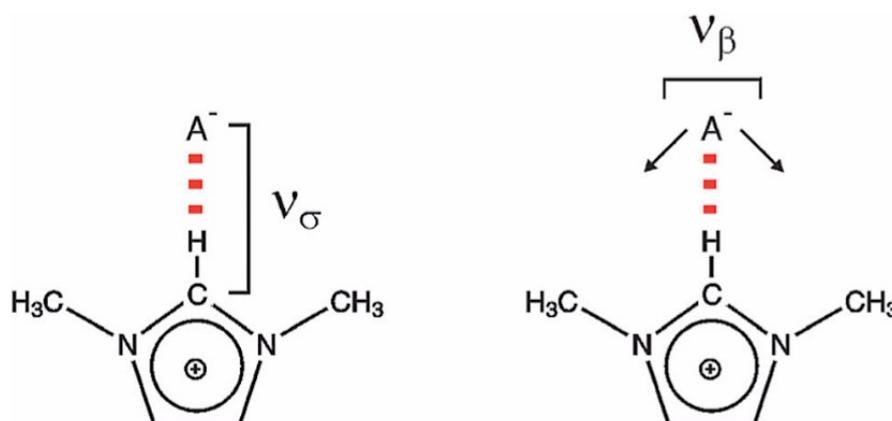


Figura 4.1.12 – Estiramento ( $\nu_\sigma$ ) e deformação angular  $\nu_\beta$  para a interação  $C - H \cdots A^-$ .<sup>22</sup>

Frente a isso, dispõem-se abaixo, o espectro de infravermelho (IV) para o [bmim]Br:

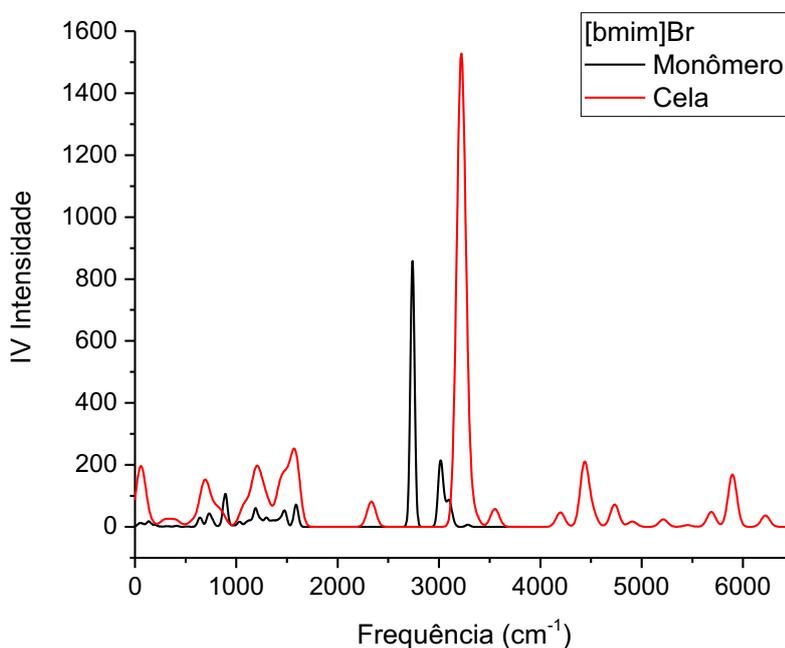


Figura 4.1.13 – Espectros teóricos de Infravermelho (IV) do líquido iônico [bmim]Br: monômero (preto) e cela (vermelho).

Por exemplo, estiramento típicos de fragmentos C-H ( $sp^2$ ) intramolecular ( $\sim 3100\text{ cm}^{-1}$ )<sup>127</sup> são os picos mais intensos, como mostrados na Figura 4.1.13, do [bmim]Br. Já os modos que mais se relacionaram com as vibrações  $\nu_\sigma$  e  $\nu_\beta$ , característicos de ligações de hidrogênio intermoleculares apresentam bandas menos intensas e energéticas. Como exemplo ilustrativo, o estiramento  $C-H \cdots A^-$  para o tetrâmero [bmim]Br, mostrou um claro deslocamento para o vermelho em relação ao monômero, respectivamente, em  $86,62\text{ cm}^{-1}$  e  $135,09\text{ cm}^{-1}$ . Isto mostra que os resultados NBO são endossados por estes modos vibracionais, onde há uma menor interação entre o ânion e os fragmentos C-H na forma empacotada. Em relação a vibração  $\nu_\beta$  de menor frequência, o deslocamento para o vermelho (*redshift*) também é observado em  $43,23\text{ cm}^{-1}$  para o monômero e  $56,74\text{ cm}^{-1}$  no tetrâmero.

Na Figura 4.1.14, pode-se observar o espectro de infravermelho (IV) para o [bmim]Cl:

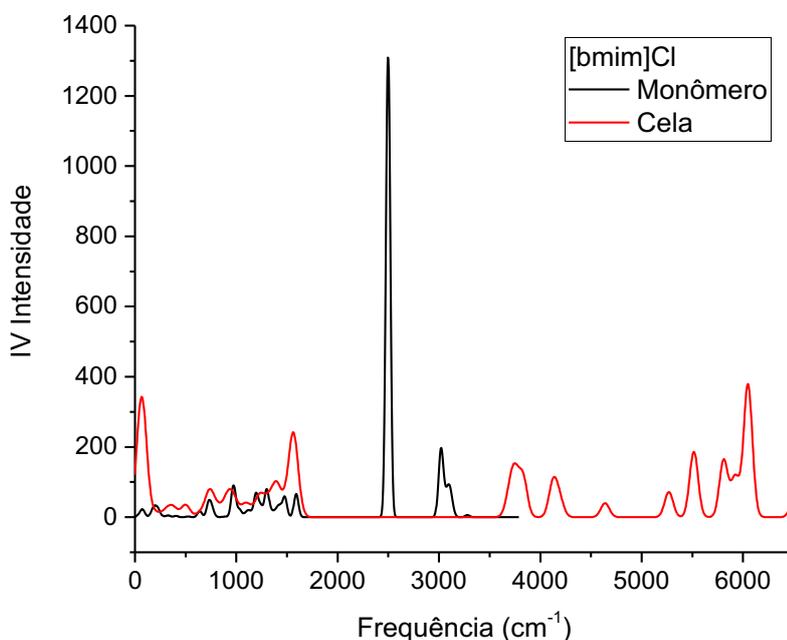


Figura 4.1.14 – Espectros teóricos de Infravermelho (IV) do líquido iônico [bmim]Cl: monômero (preto) e cela (vermelho).

Para o [bmim]Cl, observa-se um deslocamento da banda mais intenso no estiramento C-H intramolecular em  $2498\text{ cm}^{-1}$  (posições relativas C4-H5) no monômero, sofrem um deslocamento expressivo no tetrâmero (posições relativas C7-H8) para  $6043,05\text{ cm}^{-1}$ , mostrando que a energia necessária para esse modo vibracional se manifestar é bem maior para o tetrâmero. Tal fato pode ser confirmado pelas análises NBO e QTAIM, em que a deslocalização eletrônica desse fragmento é a interação mais forte da molécula e quando em tetrâmero diminui demasiadamente. Em relação a vibração  $\nu_\beta$  (deformação angular  $C-H \cdots A^-$ ) de menor frequência, o deslocamento para o vermelho também é observado de  $68,85\text{ cm}^{-1}$  do monômero para  $49,37\text{ cm}^{-1}$  do tetrâmero.

Na Figura 4.1.15, pode-se observar o espectro de infravermelho (IV) para o [bmim]PF<sub>6</sub>:

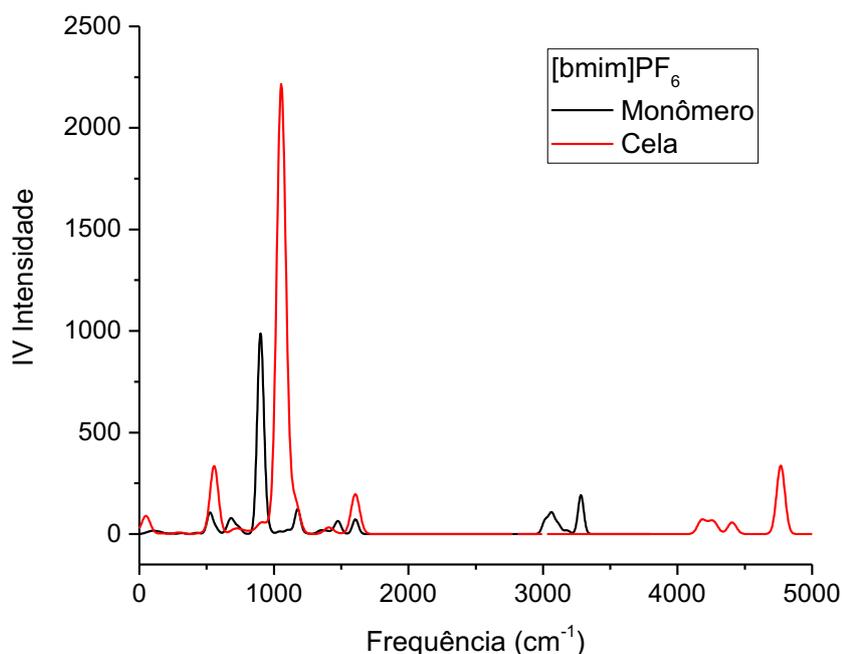


Figura 4.1.15 – Espectros teóricos de Infravermelho (IV) do líquido iônico [bmim]PF<sub>6</sub>: monômero (preto) e cela (vermelho).

Para o [bmim]PF<sub>6</sub>, nota-se uma deformação angular C-H intramolecular (898,286 cm<sup>-1</sup>) no monômero, o qual sofre um deslocamento para 1050,85 cm<sup>-1</sup> no dímero. Percebe-se que neste sistema o deslocamento não é tão expressivo, por apresentar interações com menores magnitudes, por conta do volume do ânion ser maior que dos outros dois LIs analisados, podendo ser confirmado pelas análises anteriores (NBO e QTAIM). Em relação a vibração  $\nu_{\beta}$  (deformação angular C – H ... A<sup>-</sup>) de menor frequência, o deslocamento para o vermelho também é observado de 84,81 cm<sup>-1</sup> do monômero para 51,35 cm<sup>-1</sup> do tetrâmero.

Para melhor compreensão em nível molecular da contribuição vibracional dos sistemas estudados, serão necessárias algumas expressões, como a função de partição vibracional, em que T é a temperatura e  $i$  são os modos vibracionais:<sup>13,14,82,126</sup>

$$q_{vib(i)} = \prod_{i=1}^i \left( \frac{e^{-\frac{\theta_i}{2T}}}{1 - e^{-\frac{\theta_i}{T}}} \right) \quad (4.1.1)$$

A temperatura vibracional característica é dada por<sup>13,14,82,126</sup>

$$\theta_{vib(i)} = \frac{h\nu_{(i)}}{k} \quad (4.1.2)$$

A entropia vibracional será dada por<sup>84,124-127</sup><sup>13,14,82,126</sup>

$$S_{vib} = R \left[ \frac{(\Theta_{v(i)}/T)}{e^{\Theta_{v(i)}/T} - 1} - \ln(1 - e^{-\Theta_{v(i)}/T}) \right] \quad (4.1.3)$$

E a energia interna vibracional<sup>13,14,82,126</sup>

$$U_{vib} = RT^2 \frac{d \ln q_{vib}}{dT} \quad (4.1.4)$$

E por fim a energia livre de Helmholtz é obtida através da expressão  $A(T) = U - TS$ , sendo dada.<sup>126</sup> A fim de comparar a aglomeração, neste caso, em forma de dímeros ou tetrâmeros, em relação às mesmas quantidades de pares iônicos em separado, para evidenciar à importância da contribuição vibracional em relação aos modos vibracionais dos LIs investigados, foram realizados cálculos de frequência, nos quais obteve-se os valores da entropia vibracional e energia interna vibracional, a 300K, dispostos na Tabela 4.1.9:

Tabela 4.1.10 – Valores da diferença da entropia vibracional e energia interna vibracional (300 K) entre o monômero (4x ou 2x) e tetrâmero/dímero dos LIs: [bmim]Br, [bmim]Cl e [bmim]PF<sub>6</sub>.

	<b>-TS<sub>vib</sub></b> <b>(kJ.mol<sup>-1</sup>)</b>	<b>-TΔS<sub>vib</sub></b> <b>(kJ.mol<sup>-1</sup>)</b>	<b>U<sub>vib</sub></b> <b>(kJ.mol<sup>-1</sup>)</b>	<b>ΔU<sub>vib</sub></b> <b>(kJ.mol<sup>-1</sup>)</b>
<b>[bmim]Br (Monômero x4)</b>	-224,73		2460,27	
<b>[bmim]Br (Tetrâmero)</b>	-212,55	+12,18	2494,52	-34,52
<b>[bmim]Cl (Monômero x4)</b>	-214,51		2457,76	
<b>[bmim]Cl (Tetrâmero)</b>	-216,21	+1,70	2537,16	-79,40
<b>[bmim]PF<sub>6</sub> (Monômero x2)</b>	-166,61		1372,95	
<b>[bmim]PF<sub>6</sub> (Dímero)</b>	-107,84	+58,77	1331,72	+41,23

No caso do [bmim]PF<sub>6</sub>, a contribuição vibracional para energia livre (A) foi não espontânea, devido as suas interações serem mais fracas e, neste caso, a contribuição translacional e rotacional serão responsáveis pela espontaneidade da formação do dímero (cela unitária). Isso é decorrente da unidade assimétrica do ânion PF<sub>6</sub><sup>-</sup> que é formado por apenas duas moléculas de LI, logo com menos vibrações. Para os outros casos, a espontaneidade é dominada pela contribuição vibracional, cabe ressaltar que no sólido a variação do volume não é considerada significativa e por isso, opta-se por analisar a energia livre de Helmholtz e não a de Gibbs. Para melhor interpretação dos resultados obtidos, na tabela acima, foram plotados dois gráficos apresentados nas Figuras 4.1.16 e 4.1.17 para o líquido iônico [bmim]Br:

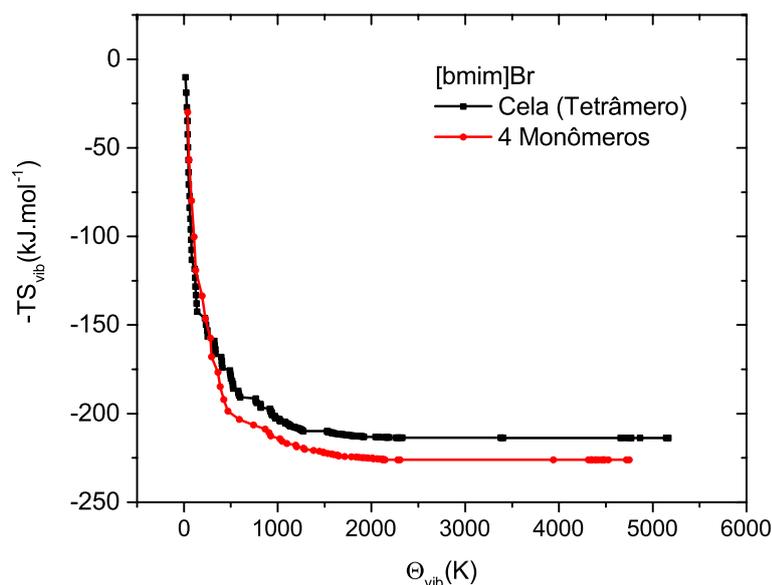


Figura 4.1.16 – Gráfico da entropia vibracional ( $-TS_{vib}$ ,  $\text{kJ.mol}^{-1}$ ) versus temperatura vibracional ( $\Theta_{vib}$ , Kelvin).

No gráfico da Figura 4.1.16, pode-se analisar a convergência da entropia vibracional para o [bmim]Br, nas formas de 4 pares de monômeros (monômero x4) e cela unitária (tetrâmero), a temperatura de 300 K. Estes gráficos exibem o balanço entrópico e energético do [bmim]Br decorrente dos seus modos vibracionais. Claramente, observa-se que os 4 monômeros apresentam uma contribuição entrópica maior do que o tetrâmero, mostrando que a reação hipotética de formação da cela,  $4[bmim] \rightarrow [bmim]Br_{cela} Br$ , contribui para a não-espontaneidade do processo, em que  $-T\Delta S$  é igual a  $12,38 \text{ J.mol}^{-1}$ , devido a maior organização estrutural do modelo tetramérico. Contudo, pelo gráfico da Figura 4.1.17, é evidenciado que a variação de energia interna vibracional supera o efeito entrópico, tornando a energia livre de Helmholtz para a reação hipotética extremamente favorável para formação dos clusters de LIs.

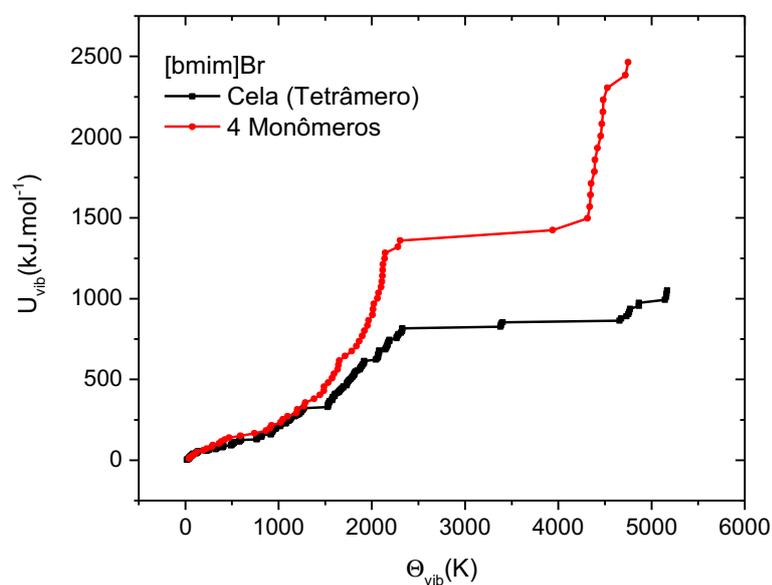


Figura 4.1.17 – Gráfico da energia interna vibracional ( $U_{vib}$ ,  $\text{kJ.mol}^{-1}$ ) versus temperatura vibracional ( $\Theta_{vib}$ , Kelvin)

Nota-se também que os modos vibracionais mais baixos são os que mais contribuem para a estabilização do tetrâmero (0 – 500K), estes são modos associados as interações intermoleculares. A energia interna vibracional diminui consideravelmente em relação a dos 4 monômeros isolados com diferenças que chegam a aproximadamente  $1500 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  para os modos mais energéticos.

De acordo com o estudo de Lima e colaboradores (2014), foi evidenciado que a formação de aglomerados é desfavorecida pela contribuição entrópica elevada associada com a perda de graus de liberdade e translação dos pares iônicos (monômeros) isolados. Desta forma, eles observaram que para a auto-associação ser significativa, é necessária que a contribuição entrópica seja menor ou compensada por uma grande entalpia (H) de interação.<sup>128</sup> Na Figura 4.1.18 do artigo, observa-se as entropias conformacionais molares de auto-associação:

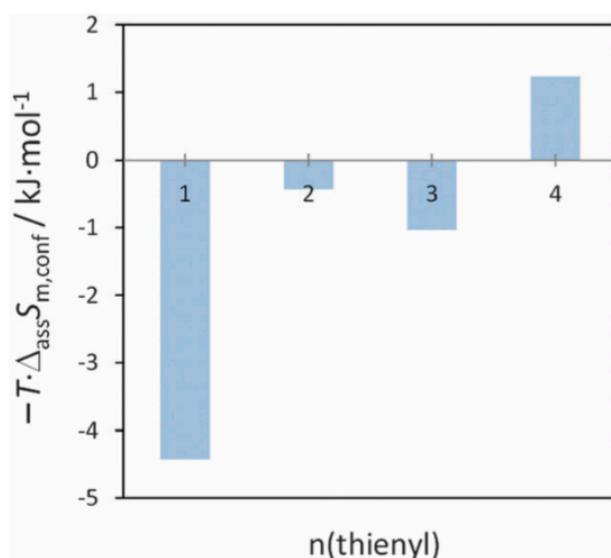


Figura 4.1.18 – Entropias conformacionais molares de auto-associação ( $-T\Delta S$ ) a (295K) em função do comprimento da cadeia para  $\alpha$ -oligothiophenes linear.<sup>128</sup>

Percebe-se que em função do comprimento da cadeia, a entropia tende a aumentar consideravelmente, isto também foi observado para a formação dos agregados. De acordo Lima e colaboradores (2014), na formação de clusters de LIs (dímeros, trímeros, tetrâmeros...), a desvantagem entrópica da auto-associação será compensada pelas LH e pares de íons, mostrando que de fato esses compostos tendem a formar agregados.<sup>128</sup> Este estudo corrobora com o que foi evidenciado nas análises vibracionais realizadas neste trabalho.

#### 4.2 Efeito do Cátion em Líquidos Iônicos

As análises anteriores foram feitas levando em consideração a natureza do ânion e a (virtual) superior condutividade do [bmim]PF<sub>6</sub>. Deste modo, foram realizados novos cálculos variando-se, desta vez, a estrutura do cátion. A Tabela 4.2.1 apresenta os dados iniciais sobre a energética do empacotamento e propriedades eletrônicas dos LIs: [emim]PF<sub>6</sub>, [tert-bmim]PF<sub>6</sub> e [tetra-dmim]PF<sub>6</sub>.

Tabela 4.2.1 – Energia Relativa, Polarizabilidade e Momento de Dipolo dos LIs: [emim]PF<sub>6</sub>, [tert-bmim]PF<sub>6</sub> e [tetra-dmim]PF<sub>6</sub>.

<b>[emim]PF<sub>6</sub></b>			
<b>Propriedades</b>	<b>Monômero (SP)</b>	<b>Monômero (Opt)</b>	<b>Tetrâmero</b>
<b>Energia Relativa (kcal.mol<sup>-1</sup>)</b>	0,000	-178,401	-16,205
<b>Polarizabilidade (bohr<sup>3</sup>)</b>	86,914	98,818	414,006
<b>Momento de Dipolo (D)</b>	19,373	19,373	0,004
<b>[tert-bmim]PF<sub>6</sub></b>			
<b>Propriedades</b>	<b>Monômero (SP)</b>	<b>Monômero (Opt)</b>	<b>Dímero</b>
<b>Energia Relativa (kcal.mol<sup>-1</sup>)</b>	0,000	-321,981	-17,026
<b>Polarizabilidade (bohr<sup>3</sup>)</b>	90,353	127,021	218,870
<b>Momento de Dipolo (D)</b>	18,279	18,279	0,023
<b>[tetra-dmim]PF<sub>6</sub></b>			
<b>Propriedades</b>	<b>Monômero (SP)</b>	<b>Monômero (Opt)</b>	<b>Tetrâmero</b>
<b>Energia Relativa (kcal.mol<sup>-1</sup>)</b>	0,000	-378,213	14,250
<b>Polarizabilidade (bohr<sup>3</sup>)</b>	267,919	295,641	997,182
<b>Momento de Dipolo (D)</b>	17,877	17,877	0,030

Pode-se observar pelas Tabela 4.2.1 e 4.1.2 que as polarizabilidades dos LIs se apresentam na ordem crescente: [emim]PF<sub>6</sub> < [tert-bmim]PF<sub>6</sub> < [bmim]PF<sub>6</sub> < [tetra-dmim]PF<sub>6</sub>. Ao mesmo tempo verificamos que a energia de empacotamento apresenta uma relação parcialmente inversa, ([tetra-dmim]PF<sub>6</sub> < [emim]PF<sub>6</sub> ~ [tert-bmim]PF<sub>6</sub> < [bmim]PF<sub>6</sub>) devido à semelhança entre as energias de empacotamento dos LIs [emim]PF<sub>6</sub> e [tert-bmim]PF<sub>6</sub>.

É possível constatar que nestes sistemas a dimerização / tetramerização estabiliza, respectivamente, 16,205 kcal.mol<sup>-1</sup>; 17,026 kcal.mol<sup>-1</sup>; 14,250 kcal.mol<sup>-1</sup> em relação ao monômero (SP) dos seus respectivos LIs, evidenciando, como no efeito do ânion, o enfraquecimento em algumas das ligações de hidrogênio entre os cátions e ânions destes LIs.

Como também, pode ser verificado uma relativa queda do momento de dipolo para todos os LIs, em função da simetria do empacotamento; porém, para as polarizabilidades dos monômeros em relação aos modelos agregados (dímeros/tetrâmeros) é observada uma tendência contrária.

Tabela 4.2.2 – Valores das polarizabilidades dos cátions e ânion dos pares iônicos (Opt).

<b>Polarizabilidade (bohr<sup>3</sup>)</b>	
<b>PF<sub>6</sub><sup>-</sup></b>	21,185
<b>[emim]<sup>+</sup></b>	94,444
<b>[tert-bmim]<sup>+</sup></b>	117,886
<b>[tetra-dmim]<sup>+</sup></b>	280,247

Da mesma forma que no efeito do ânion, verifica-se uma não-aditividade para a polarizabilidade nos monômeros otimizados, obtendo-se os valores dos cátions e ânions separados (*ânion + cátion*) na Tabela 4.2.2, respectivamente, 115,629 bohr<sup>3</sup>, 139,071 bohr<sup>3</sup> e 301,432 bohr<sup>3</sup>. Percebe-se que os valores obtidos das polarizabilidades seguem a tendência do [bmim]PF<sub>6</sub>, pois o ânion PF<sub>6</sub><sup>-</sup> possui um tamanho relativamente grande, e quando em par iônico, a capacidade de polarizar o cátion é menor, pois as interações entre o próprio ânion são relativamente fortes. Consequentemente, as interações entre o ânion com o cátion são mais fracas, podendo ser confirmado pelas análises NBO e QTAIM nos sub tópicos seguintes. Para as formas aglomeradas (*OPT x 2 ou 4*), aferiu-se os valores de, respectivamente, 395,272 bohr<sup>3</sup>, 254,042 bohr<sup>3</sup> e 1182,564 bohr<sup>3</sup>; podendo ser constatado uma vez mais o caráter não-aditivo advindo das interações intermoleculares estabelecidas nas formas aglomeradas, as quais apresentam características de rede.

#### 4.2.1 Análise QTAIM e NBO de pares iônicos otimizados

Para verificar as semelhanças entre os sistemas dos LIs, foram realizadas análises NBO para os pares iônicos otimizados, onde as principais deslocalizações estão expostas na Figuras 4.2.1, 4.2.2 e 4.2.3.

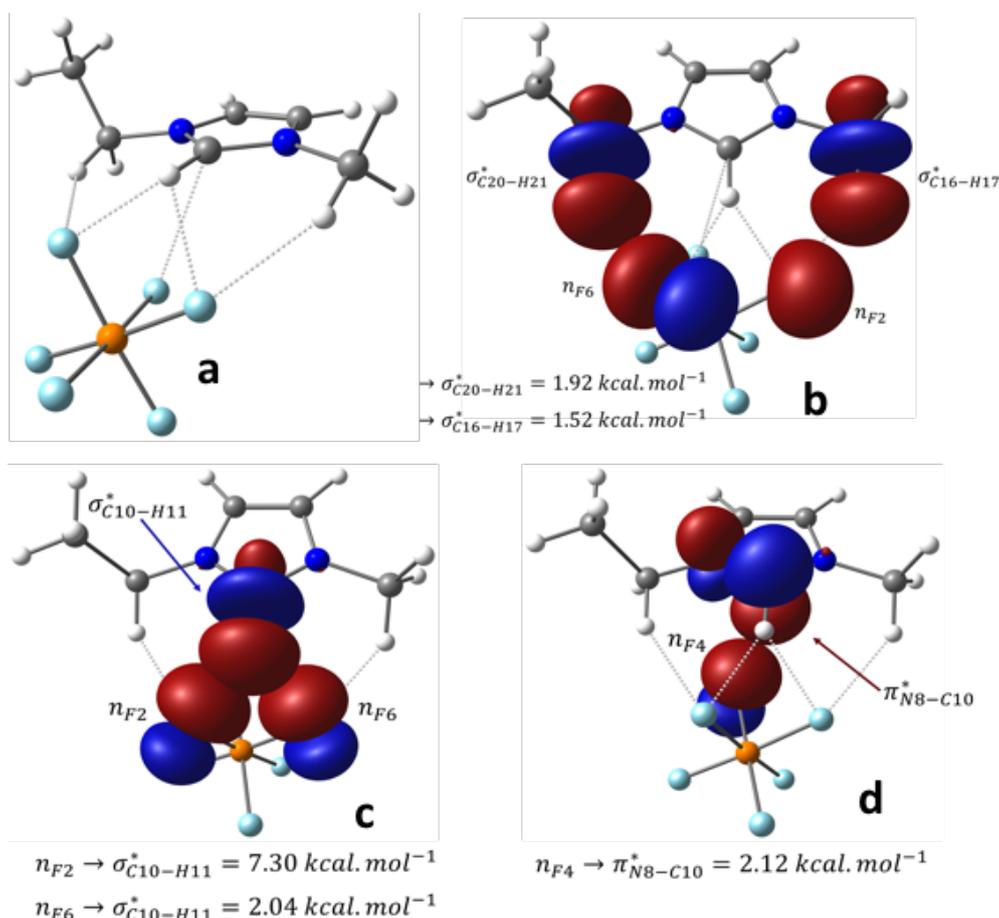


Figura 4.2.1 – Estrutura geral do [emim]PF<sub>6</sub> (a) e suas respectivas interações estabilizadoras determinadas por análise NBO: ligação de hidrogênio não clássica (através do próton imidazólico, c, e através dos grupos alquil, b) e interação de longo alcance por empilhamento- $\pi$  (visão superior d).

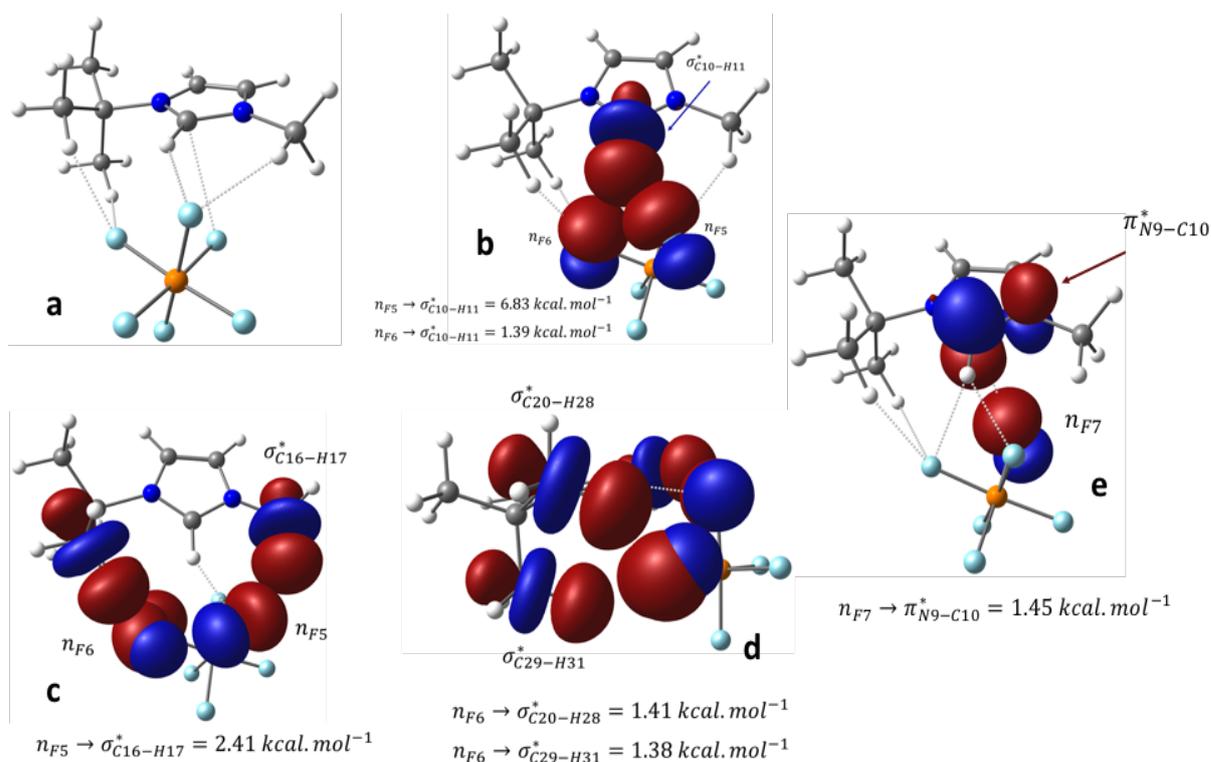


Figura 4.2.2 – Estrutura geral do  $[tert\text{-bmim}]\text{PF}_6$  (a) e suas respectivas interações estabilizadoras determinadas por análise NBO: ligação de hidrogênio não clássica (através do próton imidazólico, b, através dos grupos alquila, em visão superior, c, e visão lateral d) e de longo alcance por empilhamento- $\pi$  (e).

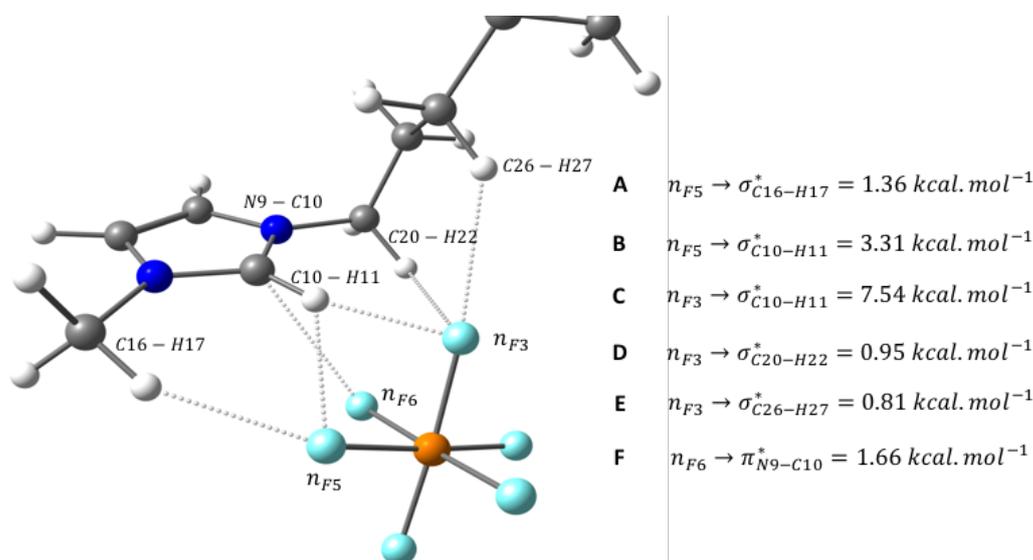


Figura 4.2.3 – Respectivas interações estabilizadoras determinadas por análise NBO do  $[tetra\text{-dmim}]\text{PF}_6$ .

Em termos do modelo NBO, o sistema que apresenta as interações mais fortes, frente aos efeitos de cátion, é o  $[\text{emim}]\text{PF}_6$ . Isso aponta que este sistema, em princípio, apresentaria menor condutividade e maior viscosidade. Porém, é necessário ressaltar que o sistema  $[tetra\text{-dmim}]\text{PF}_6$ , apesar de apresentar interações mais fortes, pode também apresentar baixa mobilidade iônica devido ao tamanho do grupo alquila. Dentro dessas perspectivas, pode-se inferir apenas que as propriedades condutoras do sistema se relacionam com o volume do cátion, de modo que efeitos estéreos afetam o empacotamento e, logo, favorecem maior mobilidade iônica, proporcionando maior condutividade no material.

Por fim, objetivando uma análise topológica das interações exploradas, realizou-se uma investigação QTAIM deste LIs com variações na cadeia alquila dos cátions; as análises são apresentadas nas Figuras 4.2.4, 4.2.5 e 4.2.6.

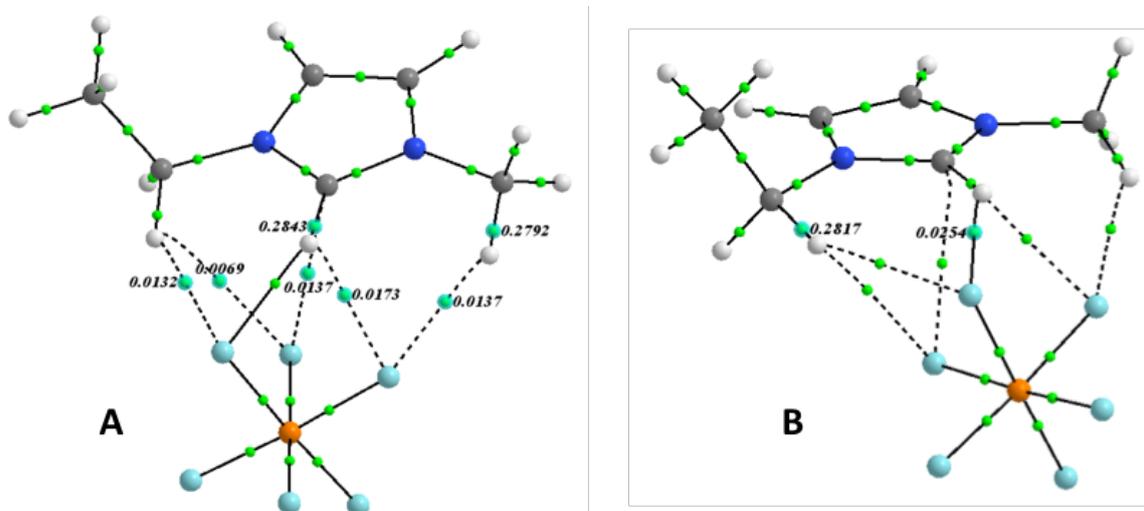


Figura 4.2.4 – Disposição geral dos pontos críticos de ligação (BCP) e suas respectivas densidades eletrônicas ( $\rho$ , em a.u.) sobre os BCP's para o [emim]PF<sub>6</sub> em visão frontal (A) e visão lateral (B).

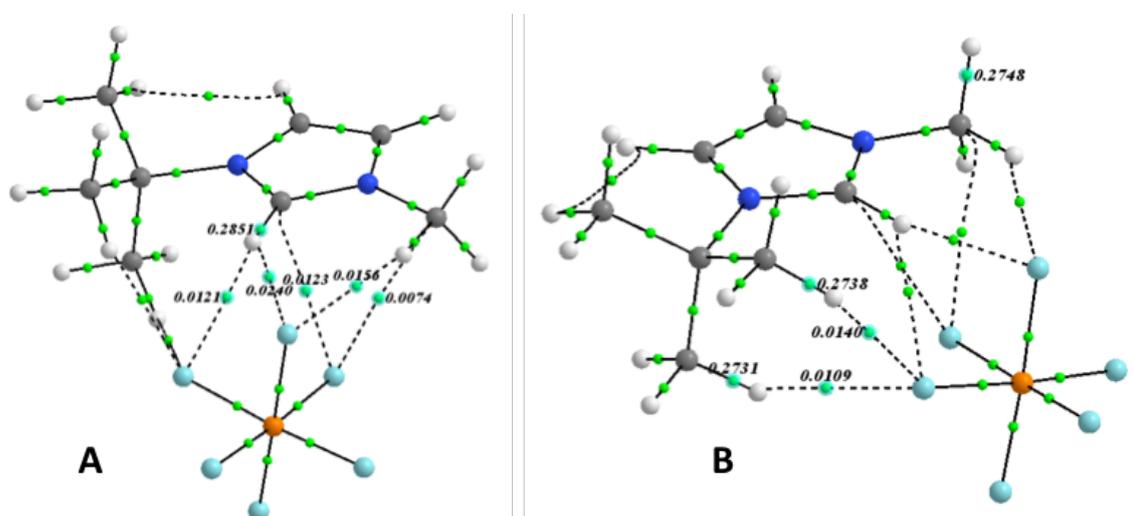


Figura 4.2.5 – Disposição geral dos pontos críticos de ligação (BCP) e suas respectivas densidades eletrônicas ( $\rho$ , em a.u.) sobre os BCP's para o [tert-bmim]PF<sub>6</sub> em visão frontal (A) e visão lateral (B).

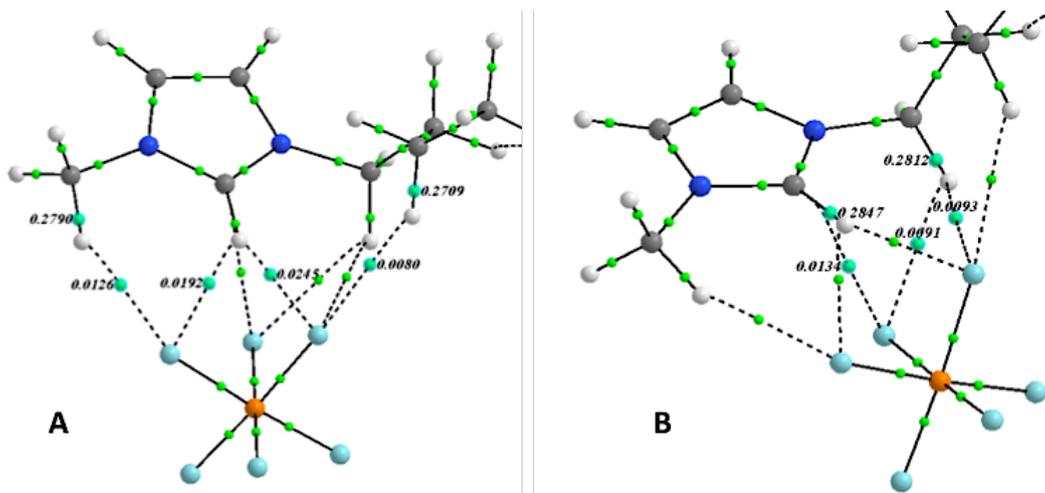


Figura 4.2.6 – Disposição geral dos pontos críticos de ligação (BCP) e suas respectivas densidades eletrônicas ( $\rho$ , em a.u.) sobre os BCP's para o [tetra-dmim]PF<sub>6</sub> em visão frontal (A) e visão lateral (B).

Tomando como base as topologias descritas nas Figuras 4.2.4A, 4.2.5A e 4.2.6A, percebe-se que os fragmentos C–H estabelecem ligações de hidrogênio com o ânion PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, podendo ser notado que as densidades em função das capacidades das interações variam com o tamanho da cadeia alquila. Partindo da visão lateral das Figuras 4.2.4B, 4.2.5B e 4.2.6B, observa-se que a maior densidade no ponto crítico X···H–C em relação as interações frontais se dão com o aumento da cadeia, o que proporciona uma menor densidade eletrônica sobre o ponto crítico da ligação C–H, ou seja, o volume da cadeia enfraquece essas interações. Tendência averiguada ao se observar que os sistemas que possuem maiores polarizabilidades apresentam mais pontos de interação entre o PF<sub>6</sub><sup>-</sup> e os grupos alquila dos seus cátions.

#### 4.2.2 Análise QTAIM e NBO das celas unitárias

Nas Figuras 4.1.6, 4.1.7 e 4.1.8, visualiza-se as respectivas interações estabilizadoras das formas aglomeradas em comparação com as dos pares iônicos otimizados por análise NBO:

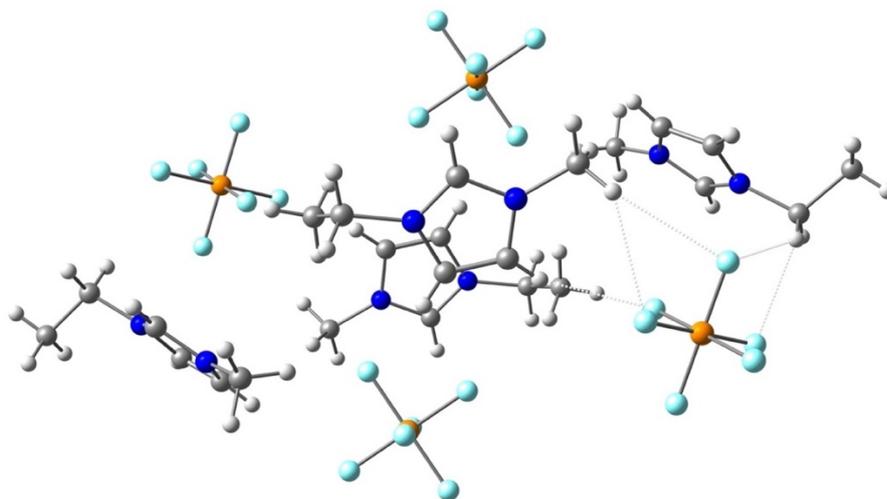


Figura 4.2.7 – Respectivas interações estabilizadoras determinadas por análise NBO do [emim]PF<sub>6</sub> (Visão superior da cela).

Tabela 4.2.3 – Energias de Deslocalização Eletrônica das formas monoméricas (Opt) e aglomeradas (Cela) dos LIs: [emim]PF<sub>6</sub>.

Energias de Deslocalização Eletrônica (kcal.mol <sup>-1</sup> )					
	Opt	Cela		Opt	Cela
$n_{F2} \rightarrow \sigma^*_{C20-H21}$	1,920	-	$n_{F5} \rightarrow \sigma^*_{C37-H40}$	-	0,200
$n_{F6} \rightarrow \sigma^*_{C16-H17}$	1,520	-	$n_{F7} \rightarrow \sigma^*_{C37-H40}$	-	0,070
$n_{F2} \rightarrow \sigma^*_{C10-H11}$	7,300	0,200	$n_{F6} \rightarrow \sigma^*_{C60-H62}$	-	0,240
$n_{F2} \rightarrow \sigma^*_{C33-H34}$					
$n_{F6} \rightarrow \sigma^*_{C10-H11}$	2,040	-	$n_{F7} \rightarrow \sigma^*_{C60-H62}$	-	0,120
$n_{F4} \rightarrow \pi^*_{N8-C10}$	2,120	-			

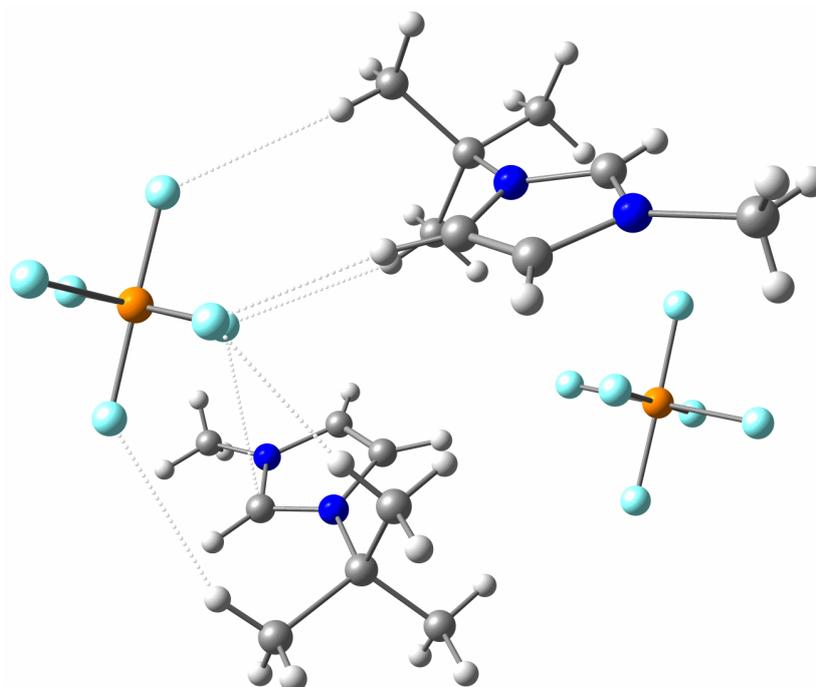


Figura 4.2.8 – Respectivas interações estabilizadoras determinadas por análise NBO do [tert-bmim]PF<sub>6</sub> (Cela).

Tabela 4.2.4 – Energias de Deslocalização Eletrônica das formas monoméricas (Opt) e aglomeradas (Cela) dos LIs: [tert-bmim]PF<sub>6</sub>.

Energias de Deslocalização Eletrônica (kcal.mol <sup>-1</sup> )					
	Opt	Cela		Opt	Cela
$n_{F5} \rightarrow \sigma^*_{C10-H11}$	6,830	-	$n_{F7} \rightarrow \pi^*_{N9-C10}$	1,450	0,070
			$n_{F7} \rightarrow \pi^*_{N16-C17}$		
$n_{F6} \rightarrow \sigma^*_{C10-H11}$	1,390	-	$n_{F3} \rightarrow \sigma^*_{C36-H38}$	-	0,560
$n_{F5} \rightarrow \sigma^*_{C16-H17}$	2,410	-	$n_{F3} \rightarrow \sigma^*_{C46-H47}$	-	1,310
$n_{F6} \rightarrow \sigma^*_{C20-H28}$	1,410	-	$n_{F4} \rightarrow \sigma^*_{C61-H64}$	-	0,240
$n_{F6} \rightarrow \sigma^*_{C29-H31}$	1,380	0,090	$n_{F7} \rightarrow \sigma^*_{C55-H58}$	-	0,220
$n_{F6} \rightarrow \sigma^*_{C27-H35}$					

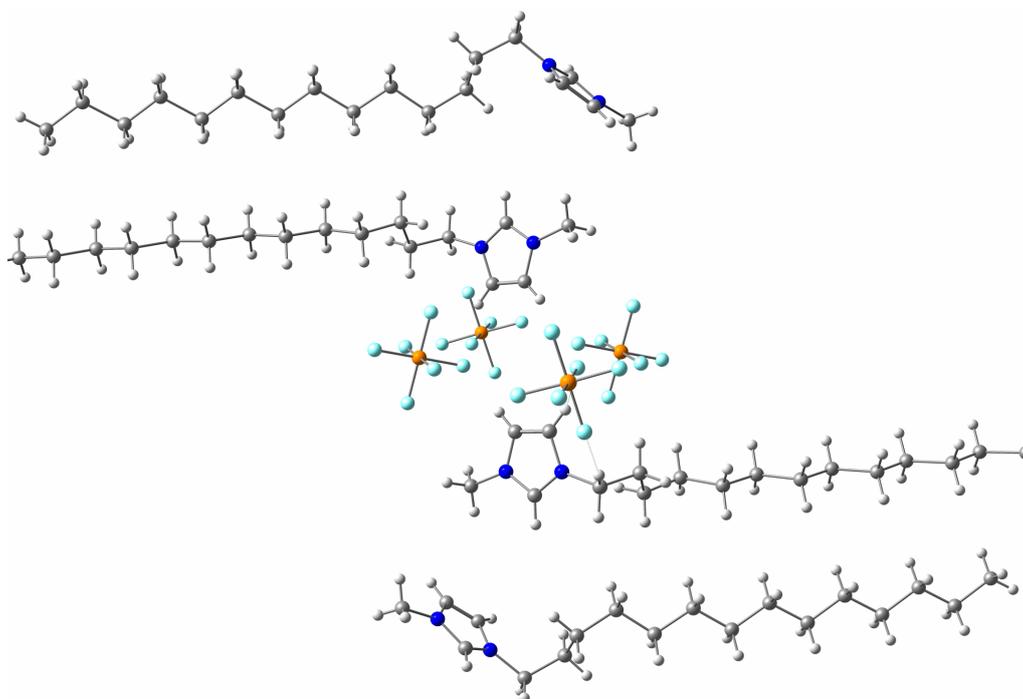


Figura 4.2.9 – Respectivas interações estabilizadoras determinadas por análise NBO do [tetra-dmim]PF<sub>6</sub> (Cela).

Tabela 4.2.5 – Energias de Deslocalização Eletrônica das formas monoméricas (Opt) e aglomeradas (Cela) dos LIs: [tetra-dmim]PF<sub>6</sub>.

Energias de Deslocalização Eletrônica (kcal.mol <sup>-1</sup> )					
	Opt	Cela		Opt	Cela
$n_{F6} \rightarrow \sigma^*_{C16-H17}$	1,360	-	$n_{F3} \rightarrow \sigma^*_{C26-H27}$	0,810	-
$n_{F5} \rightarrow \sigma^*_{C10-H11}$	3,310	-	$n_{F6} \rightarrow \pi^*_{N9-C10}$	1,660	-
$n_{F3} \rightarrow \sigma^*_{C10-H11}$	7,540	-	$n_{F4} \rightarrow \sigma^*_{C206-H207}$	-	0,360
$n_{F3} \rightarrow \sigma^*_{C20-H22}$	0,950	-	$n_{F6} \rightarrow \sigma^*_{C198-H199}$	-	0,180

Ao contrário do efeito do ânion, percebe-se que ao fixar o ânion (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>) e ao variar o tamanho da cadeia alquila, que estes apresentam mais pontos de interações com magnitudes menores. E ao comparar os monômeros e as celas unitárias, percebe-se que o surgimento de novas interações na cela diminui as magnitudes das interações, além de favorecer as interações no próprio ânion. Como pode ser notado no [tetra-dmim]PF<sub>6</sub>, a cela unitária apresenta uma tendência dos ânions interagirem mais entre si, por conta dos cátions provenientes das interações entre as cadeias alquilas formarem aglomerados. Isto pode ser confirmado pela polarizabilidade elevada deste sistema (Tabela 4.2.1).

Apesar da grande dependência da natureza do ânion, a viscosidade também é influenciada pelo tamanho da cadeia alquila na estrutura do cátion.<sup>56</sup> Portanto, ao correlacionar as estruturas dos LIs aqui estudados, observa-se que o aumento das cadeias alquilas proporciona menor mobilidade iônica e por decorrência uma maior viscosidade do sistema, como também pelo ponto de fusão experimental deste sistema ser bastante elevado (Lista de Líquidos Iônicos, página viii). Assim, o [tetra-dmim]PF<sub>6</sub> pode ser estabelecido como o LI que apresentaria um comportamento mais viscoso e uma menor condutância (em termos estruturais),

A fim de contribuir com os resultados obtidos pelo método NBO, as formas monoméricas e aglomeradas foram investigadas via QTAIM, aferindo-se parâmetros topológicos como  $\rho$ ,  $\nabla^2\rho$  e  $\epsilon$  para os principais BCP's. Os parâmetros QTAIM são mostrados nas Figuras 4.2.10, 4.2.11 e 4.2.12 e tabelas subsequentes (4.2.5, 4.2.6 e 4.2.7):

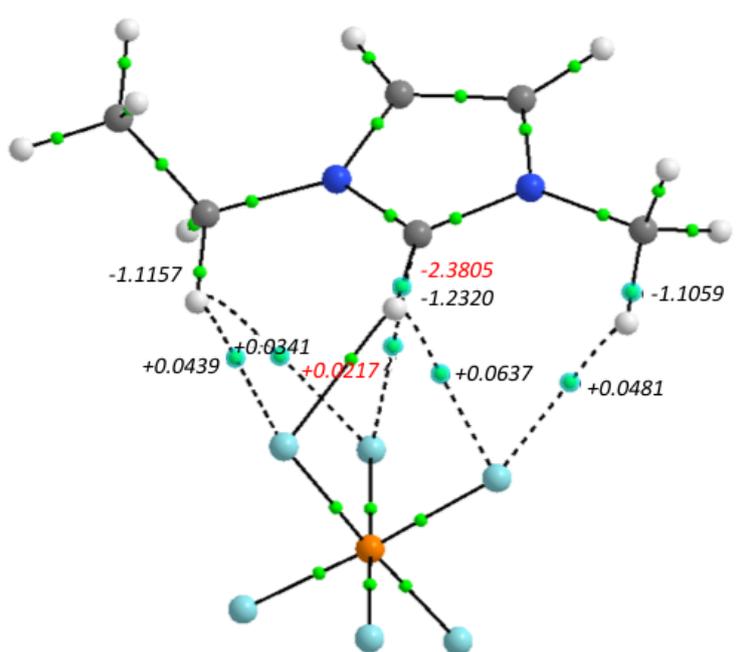


Figura 4.2.10 – Principais  $\nabla^2\rho$  (em a.u.) para pontos críticos de ligação no [emim]PF6 monomérico (preto) e tetramérico (vermelho).

Tabela 4.2.6 – Propriedades topológicas dos principais BCP's via QTAIM da Figura 4.2.10, monomérico (preto) e tetramérico (vermelho): densidade eletrônica ( $\rho$ ), laplaciana de densidade ( $\nabla^2\rho$ ) e elipticidade ( $\epsilon$ ).

BCP's	$\rho$ (a.u)	$\nabla^2\rho$ (a.u)	Elipticidade
H11-C10 / C33-H34	0,2843 / 0,4330	-1,2361 / -2,3804	0,0287 / 0,0352
F2-H11 / F2-H34	0,0254 / 0,0048	+0,0833 / +0,0217	0,0365 / 0,1060
F6-H11	0,0173	+0,0637	0,2139
F5-H34	0,0046	+0,0250	0,2863
H17-C16	0,2791	-1,1033	0,0287
H17-F6	0,0137	+0,0481	0,0388
H21-C20	0,2817	-1,1088	0,0259
H21-F2	0,0132	+0,0439	0,0735
F4- H21	0,0069	+0,0341	0,5170
C37-H40	0,3514	-1,6328	0,0439
H40- F5	0,0045	+0,0216	0,0896
F7-H40	0,0032	+0,0165	0,5925
C60-H62	0,3833	-1,9000	0,0362
H62-F6	0,0054	+0,0323	0,0555
F7-H62	0,0039	+0,0197	0,4537

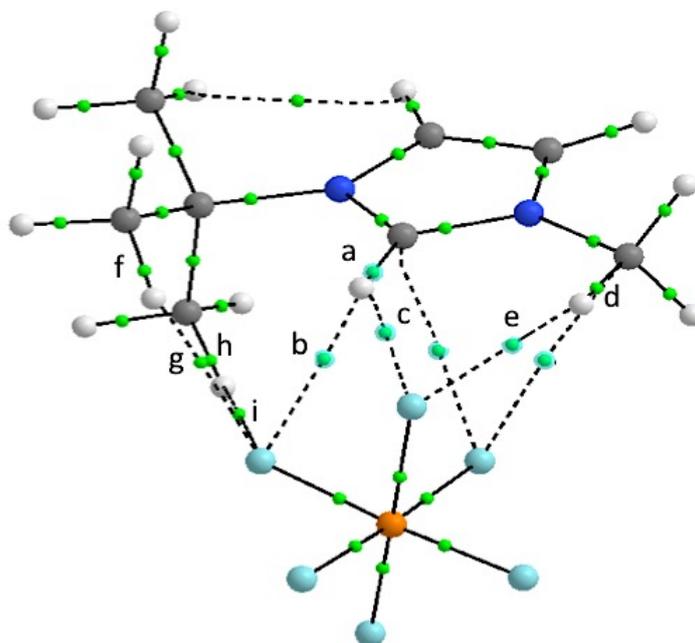


Figura 4.2.11 – Principais  $\nabla^2\rho$  (em a.u.) para pontos críticos de ligação no  $[tert\text{-}bmim]PF_6$ .

Tabela 4.2.7 – Propriedades topológicas dos principais BCP's via QTAIM da Figura 4.2.11, monomérico (preto) e tetramérico (vermelho): densidade eletrônica ( $\rho$ ), laplaciana de densidade ( $\nabla^2\rho$ ) e elipticidade ( $\epsilon$ ).

BCP's	$\rho$ (a.u)	$\nabla^2\rho$ (a.u)	Elipticidade
H11-C10 (a)	0,2850	-1,2309	0,0317
H11-F6 (b)	0,0121	+0,0485	0,4752
F5-H11 (c)	0,0240	+0,0804	0,0441
H17-C16 (d)	0,2803	-1,1175	0,0271
H17-F5 (e)	0,0155	+0,0509	0,0633
H28-C20 / C27-H35 (f)	0,2737 / 0,3342	-1,0177 / -1,4531	0,0133 / 0,0380
F6-H28 / F6-H35 (g)	0,0134 / 0,0029	+0,0477/ +0,0151	0,0430 / 0,0911
H31-C29 (h)	0,2731	-1.0202	0,0089
F6-H31(i)	0,0109	+0,0391	0,0560
C36-H38	0,3718	-1.7870	0,0245
F3-H38	0,0071	+0,0277	0,0377
C46-H47	0,3324	-1.5215	0,0031
F3-H47	0,0090	+0,0325	0,0428
C61-H64	0,3544	-1.6614	0,0220
F4-H64	0,0041	+0,0183	0,0127
C55-H58	0,353	-1.6149	0,0270
F7-H58	0,0041	+0,0186	0,0066

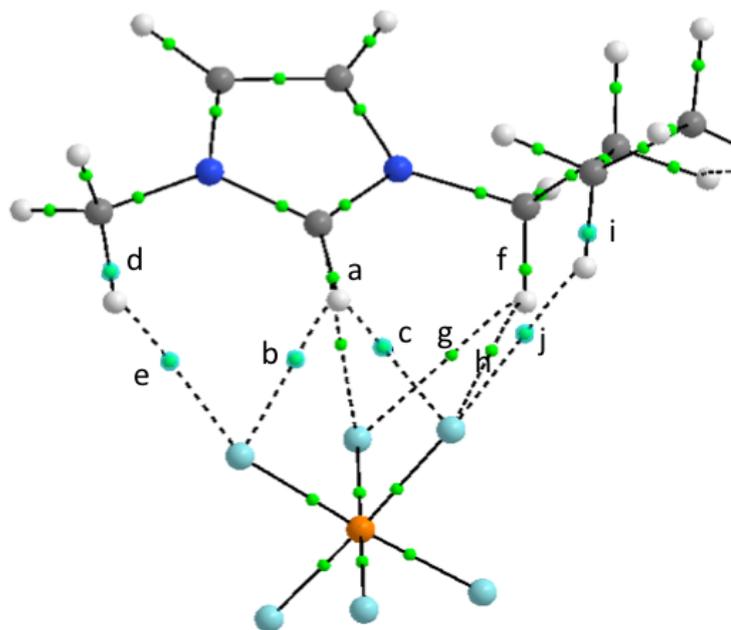


Figura 4.2.12 – Principais  $\nabla^2\rho$  (em a.u.) para pontos críticos de ligação no  $[\text{tetra-dmim}]\text{PF}_6$  monomérico (preto) e tetramérico (vermelho).

Tabela 4.2.8 – Propriedades topológicas dos principais BCP's via QTAIM da Figura 4.2.12, monomérico (preto) e tetramérico (vermelho): densidade eletrônica ( $\rho$ ), laplaciana de densidade ( $\nabla^2\rho$ ) e elipticidade ( $\epsilon$ ).

BCP's	$\rho$ (a.u.)	$\nabla^2\rho$ (a.u.)	Elipticidade
H11-C10 (a)	0,2847	-1,2361	0,0285
H11-F5 (b)	0,0192	+0,0674	0,1554
F3-H11 (c)	0,0245	+0,0833	0,0327
H17-C16 (d)	0,2790	-1,1033	0,0285
H17-F5 (e)	0,0126	+0,0446	0,0493
H22-C20 (f)	0,2811	-1,1088	0,0278
F6-H22 (g)	0,0091	+0,0367	0,0692
H22-F3 (h)	0,0093	+0,0366	0,0286
C26-H27 (i)	0,2709	-0,9674	0,0055
F3-H27 (j)	0,0080	+0,0322	0,0533
C206-H207	0,3946	-2,0007	0,0386
F4-H207	0,0076	+0,0295	0,0145
C198-H199	0,3912	-1,9725	0,0269
F6-H199	0,0050	+0,0241	0,0673

Com base nas topologias descritas acima, Figuras 4.2.10, 4.2.11 e 4.2.12 e nas Tabelas correspondentes, pode-se observar que na forma monomérica a quantidade de interações entre o próprio par iônico é bem maior do que na forma empacotada. Isso é decorrente das novas interações que surgem na cela (dímeros/tetrâmeros), pois o par iônico interage com ele próprio e com os outros pares ao redor, o que enfraquece as interações existentes no próprio par iônico. Isso diminui a quantidade de  $\nabla^2\rho$  no sistema e resulta em novas com os outros pares envolvidos na cela unitária. Tal fato pode explicar a característica de rede que os LIs adquirem, quando

estão em aglomerados. Percebe-se também que as  $\nabla^2\rho$  para as formas monoméricas são menores nos pontos críticos da ligação C–H e na forma empacotada esses valores aumentam consideravelmente.

Podendo ser confirmado pelas densidades que no ponto crítico  $X\cdots H-C$ , possuem maiores densidades nas formas monoméricas e menores nas aglomeradas (comparando-se posições relativas) e o inverso ocorre sobre o ponto crítico da ligação C–H. Compreende-se que no  $[tetra-dmim]PF_6$ , por conta do volume da cadeia, não há como fazer uma correlação entre as posições relativas do monômero com a cela, mas que isso propicia o surgimento de novas interações, o que favorece a maior polarizabilidade deste sistema.

Como no efeito do ânion, as elipticidades das ligações indicam a variação do caráter  $\pi$  ou podem evidenciar a estabilidade estrutural. Podendo ser observado, a partir dos valores obtidos nas tabelas (4.2.5, 4.2.6 e 4.2.7), uma diminuição dos valores nos pontos críticos de ligação dos fragmentos C-H e uma elevação nos pontos críticos  $X\cdots H-C$ . Isso pode ser previsível já que nas interações compartilhadas ( $\nabla^2\rho(r_c) < 0$ ), a ligação tende a diminuir o caráter  $\pi$  e a obter um aspecto mais simétrico, por se tornar mais covalente.

#### 4.2.3 Análise vibracional dos pares iônicos e cela unitária

Da mesma forma que na análise do efeito do ânion, foram realizados cálculos de frequência para as três espécies químicas aqui investigadas, nas formas monoméricas e aglomeradas. As tabelas com os dados obtidos estão dispostas no Apêndice B. Frente a isso, dispõem-se abaixo, nas Figuras 4.2.13, 4.2.14 e 4.2.15, os espectros de infravermelho (IV):

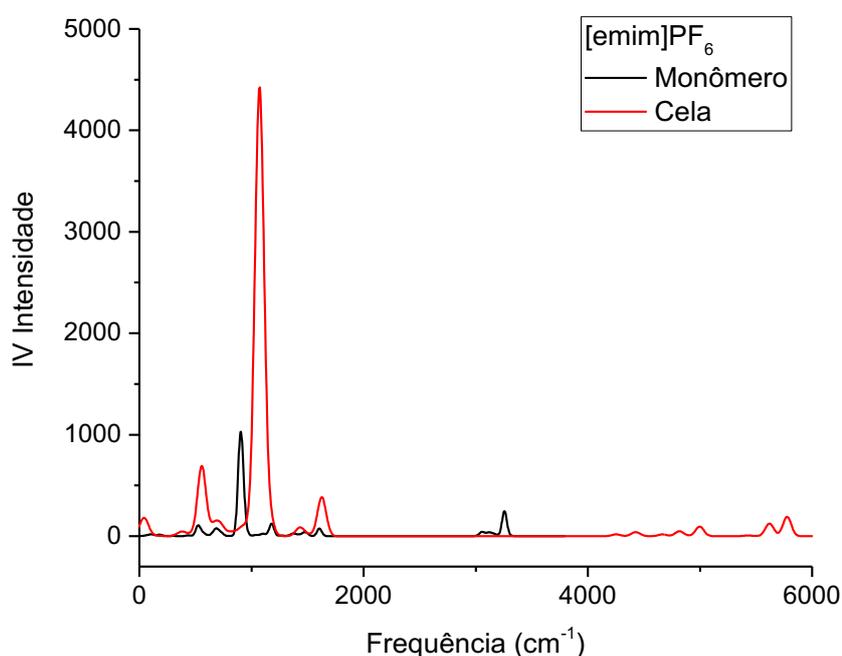


Figura 4.2.13 – Espectros teóricos de Infravermelho (IV) do líquido iônico  $[emim]PF_6$ : monômero (preto) e cela (vermelho).

O espectro do [emim]PF<sub>6</sub> apresenta para o monômero uma deformação angular C-H intramolecular em 895,248 cm<sup>-1</sup>, o qual sofre um deslocamento para 1078,26 cm<sup>-1</sup> no tetrâmero; e um estiramento C-H em 3255,52 cm<sup>-1</sup>, que se desloca para 5776,59 cm<sup>-1</sup> no tetrâmero, o que ratifica que para manifestação do modo vibracional é preciso de uma energia bem maior que a do monômero. Da mesma forma que no [bmim]PF<sub>6</sub>, nota-se que essas interações para o monômero apresentam menores intensidades, por apresentar interações com menores magnitudes. No tetrâmero, apesar da vizinhança molecular propiciar a diminuição dessas magnitudes, a quantidade de interações será bem maior, o que pode explicar a elevada intensidade desta banda para a forma tetramérica. Em relação a vibração  $\nu_{\beta}$  (deformação angular C – H ... A<sup>-</sup>) de menor frequência, o deslocamento para o vermelho também é observado de 60,85 cm<sup>-1</sup> do monômero para 45,02 cm<sup>-1</sup> do tetrâmero.

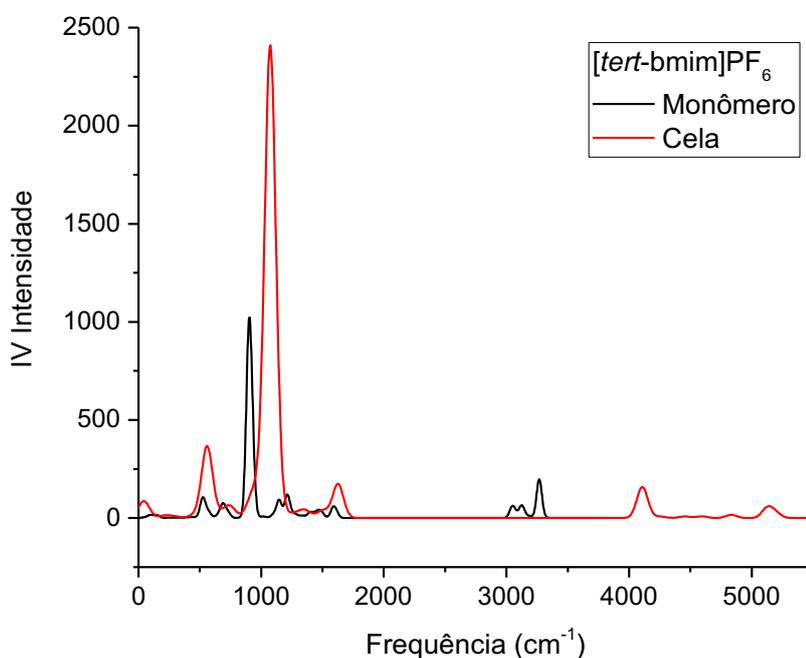


Figura 4.2.14 – Espectros teóricos de Infravermelho (IV) do líquido iônico [tert-bmim]PF<sub>6</sub>: monômero (preto) e cela (vermelho).

Para o líquido iônico [tert-bmim]PF<sub>6</sub>, observa-se uma deformação angular C-H intramolecular em 893,943 cm<sup>-1</sup>, ocorrendo um deslocamento para 1085,07 cm<sup>-1</sup> no dímero; no monômero nota-se um estiramento C-H intramolecular em 3266,73 cm<sup>-1</sup>, o qual sofre um deslocamento para 4098 cm<sup>-1</sup> para o dímero. Em relação a vibração  $\nu_{\beta}$  (deformação angular C – H ... A<sup>-</sup>) de menor frequência, o deslocamento para o vermelho também é observado de 83,08 cm<sup>-1</sup> do monômero para 49,48 cm<sup>-1</sup> do dímero. De modo geral, é possível observar que o espectro IV do dímero em relação ao monômero não sofreu grandes variações, percebe-se visivelmente que houve pequenos deslocamentos e que as bandas de intensidade se elevaram, comportamento previsível, ao se analisar que na dimerização a vizinhança molecular é maior e

apresenta mais pontos de interações que na forma monomérica, podendo ser constatado nas investigações anteriores.

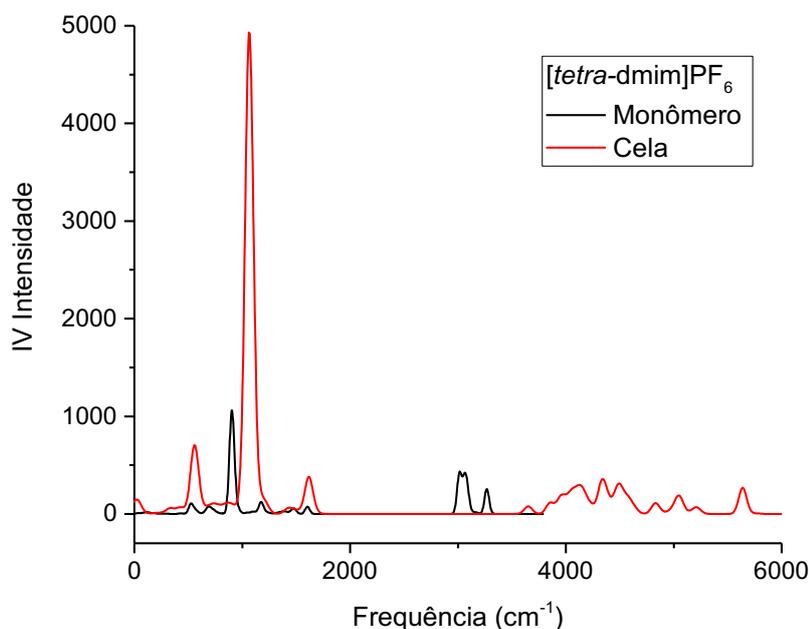


Figura 4.2.15 – Espectros teóricos de Infravermelho (IV) do líquido iônico [tetra-dmim]PF<sub>6</sub>: monômero (preto) e cela (vermelho).

Diferente dos outros LIs, o [tetra-dmim]PF<sub>6</sub> apresenta um empacotamento distinto dos outros dois sistemas explorados, como pode ser visualizado na Figura 4.2.9, a qual mostra que os ânions se concentram no interior da cela unitária com os cátions imidazólio funcionalizados ao redor. Em vista disso, no espectro de IV deste composto, pode ser observado, para o monômero, deformação angular C-H intramoleculares em 918,36 cm<sup>-1</sup> e 1174,55 cm<sup>-1</sup>, e estiramento C-H em 3266,62 cm<sup>-1</sup>, que sofre um deslocamento para 5638 cm<sup>-1</sup> na forma tetramérica. Na cela unitária, as bandas referentes aos estiramentos C-H das cadeias alquílicas, se apresentam na faixa de 3650-4600 cm<sup>-1</sup>.

Para comparar a formação dos aglomerados (dímeros/tetrâmeros) em relação às mesmas quantidades de pares iônicos em separado, foram realizados os cálculos de frequência, obtendo-se os valores da entropia vibracional e energia interna vibracional, a 300K, dispostos na Tabela 4.2.8:

Tabela 4.2.9 – Valores da diferença da entropia vibracional e energia interna vibracional (300 K) entre o monômero (4x ou 2x) e tetrâmero/dímero dos LIs: [emim]PF<sub>6</sub>, [tert-bmim]PF<sub>6</sub> e [tetra-dmim]PF<sub>6</sub>.

	<b>-TS<sub>vib</sub></b> <b>(kJ.mol<sup>-1</sup>)</b>	<b>-TΔS<sub>vib</sub></b> <b>(kJ.mol<sup>-1</sup>)</b>	<b>U<sub>vib</sub></b> <b>(kJ.mol<sup>-1</sup>)</b>	<b>ΔU<sub>vib</sub></b> <b>(kJ.mol<sup>-1</sup>)</b>
<b>[emim]PF<sub>6</sub> (Monômero x4)</b>	-290,14		2121,44	
<b>[emim]PF<sub>6</sub> (Cela)</b>	-235,45	+54,69	2131,37	-9,93
<b>[tert-bmim]PF<sub>6</sub> (Monômero x2)</b>	-164,07	+38,93	1364,93	-36,11

<b>[<i>tert</i>-bmim]PF<sub>6</sub> (Cela)</b>	-125,14		1401,04	
<b>[<i>tetra</i>-dmim]PF<sub>6</sub> (Monômero x4)</b>	-690,52		5857,64	
		+348,67		+172,25
<b>[<i>tetra</i>-dmim]PF<sub>6</sub> (Cela)</b>	-341,85		5695,39	

Da mesma forma que na análise vibracional do efeito do ânion, a espontaneidade é dominada pela contribuição vibracional da energia interna para os líquidos iônicos, [emim]PF<sub>6</sub> e [*tert*-bmim] PF<sub>6</sub>. Todavia, no caso do [*tetra*-dmim]PF<sub>6</sub>, a contribuição vibracional para energia livre foi não espontânea, isto é decorrente da presença de interações de baixa frequência (especialmente entre as cadeias alquílicas) que contribuem muito pouco para a energia vibracional. No monômero, essas interações ocorrem em quantidade muito menor, logo por possuir apenas interações mais fortes quando multiplicadas pelo fator estequiométrico 4, a energia interna será maior do que o necessário para compensar a diminuição entrópica na formação do tetrâmero.

## Capítulo 5

### 5 Conclusões e Perspectivas

Tendo em vista os resultados obtidos via métodos descritos no capítulo 3 (Detalhes Computacionais) e os aspectos observados inerentes ao que foi proposto inicialmente. Para as análises do efeito do ânion e do cátion (tópicos 4.1 e 4.2), percebe-se que os sistemas com maiores polarizabilidades apresentaram mais pontos de interação entre os ânions e grupos alquila dos seus respectivos cátions, sendo confirmado pela diminuição da deslocalização eletrônica das interações presentes nos sistemas maiores, consequência, da variação dos ânions e aumento do tamanho cadeia alquila.

Pode-se constatar que as somas das polarizabilidades dos pares iônicos, efeito do ânion ([bmim]Cl, [bmim]Br e [bmim]PF6) e para o efeito do cátion ([emim]PF6, [tert-bmim]PF6, [tetra-dmim]PF6), indicam um caráter não-aditivo, sendo também observado para os sistemas agregados. Este caráter não-aditivo é produto das interações intermoleculares e apresenta característica de rede. E esta pode ser comprovada pelo aumento da polarizabilidade dos pares iônicos do monômero para o dímero/tetrâmero, os quais indicam também a formação de aglomerados (aumento da rede) favorecendo o caráter condutor do sistema, como pode ser verificado nas Tabelas 4.1.1 e 4.2.1.

Vale ressaltar que esta relação pode ser evidenciada por meio de dados experimentais de viscosidade dinâmica (Tabela 4.1.2), sendo possível estabelecer uma relação entre a viscosidade dinâmica experimental e a condutividade elétrica do material, e confirmada pelas polarizabilidades dos sistemas, em que a ordem de condutividade seria [bmim]Cl < [bmim]Br < [bmim]PF6. Com isso, é possível dizer que a condutividade possui uma relação direta com a polarizabilidade do sistema, o que pode ser verificado nas Tabelas 4.1.1 e 4.1.2.

A partir da análise NBO, constatou-se que os sistemas que apresentavam grande quantidades de interações, como [bmim]PF6 (efeito do ânion) e, o [tetra-dmim]PF6 (efeito do cátion), apresentam interações com menores magnitudes. Essas variações foram confirmadas pela QTAIM, em que quanto maior a deslocalização  $n_X \rightarrow \sigma_{C-H}^*$ , maior será a densidade eletrônica no ponto crítico X...H-C e menor a densidade eletrônica sobre o ponto crítico da própria ligação C-H dos sistemas analisados.

Ademais, observa-se que o aumento considerável na polarizabilidade do dímero/tetrâmero pode ser correlacionado diretamente com a condutividade elétrica nesses LIs, uma vez que a periodicidade na distribuição dos pares iônicos no LI proporciona o surgimento de bandas de condução destes compostos. Sendo proveniente do surgimento de novas interações na forma empacotada, o que favorece o efeito deslocalizador da vizinhança molecular e propicia o caráter condutor do sistema. Podendo-se supor que este favorecimento em redes maiores que das celas unitárias teria um caráter deslocalizador ainda maior, proveniente dos canais iônicos da rede tridimensional.

Essas investigações foram corroboradas pelos métodos NBO e QTAIM das formas aglomeradas, que evidenciaram que o aumento da rede diminuiu as magnitudes das

deslocalizações eletrônicas envolvidas no par iônico, devido ao surgimento de novas interações, o que mostra o papel fundamental que a vizinhança molecular desempenha. Com base nas topologias foi notado que o aumento da quantidade de moléculas (formas monoméricas para aglomeradas) diminui a magnitude da interação entre o par iônico, sendo evidenciado pelo aumento da  $\nabla^2\rho$  no ponto crítico da própria ligação C–H e resultando na diminuição  $\nabla^2\rho$  no ponto crítico X...H–C.

No efeito do cátion, foi observado que o aumento do tamanho da cadeia alquila propicia uma menor mobilidade iônica ao sistema e, por consequência, o sistema apresenta um comportamento mais viscoso e menor condutância. Com isso, pode se prever, em termos estruturais, que o [tetra-dmim]PF6 pode ser considerado o sistema que apresenta maior viscosidade e menor condutividade elétrica. Podendo ser reafirmado pelas análises NBO e QTAIM.

As análises vibracionais mostraram que os modos vibracionais característicos das ligações de hidrogênio intermoleculares apresentam bandas com menores intensidades e energias. Isso pode ser comprovado pela vibração  $\nu_\beta$  de menor frequência, evidenciada em todos os LIs. Estas bandas referentes aos deformação angulares C–H...A<sup>-</sup> intramoleculares mostraram um deslocamento para o vermelho nas formas aglomeradas em relação aos monômeros. Estes modos vibracionais fortificam os resultados obtidos via NBO, os quais são consequência do surgimento de novas interações com menores magnitudes na cela unitária.

Foi observado que a formação de aglomerados é desfavorecida pela contribuição entrópica vibracional, sendo compensada pela contribuição da energia interna vibracional dos sistemas. Entretanto, para o [bmim]PF6 (efeito do ânion) as contribuições translacional e rotacional são responsáveis pela formação do dímero (Tabela 4.1.9). No caso do [tetra-dmim]PF6, notou-se uma não espontaneidade da contribuição vibracional, por conta das interações de baixa frequência presentes na cela unitária.

Foi constatado que para os líquidos iônicos [bmim]Br e [bmim]Cl (efeito do ânion) e para os [emim]PF6 e [tert-bmim] PF6 (efeito do cátion) que a espontaneidade para formação dímero/tetrâmero é dominada pela contribuição vibracional da energia interna, como pode ser observado nas Tabelas 4.1.9 e 4.2.8. Entretanto, para o [bmim]PF6 (efeito do ânion) observou-se que a contribuição vibracional para energia livre foi não espontânea, sendo decorrente das interações com menores magnitudes, e, concluindo-se que para este caso, a contribuição translacional e a rotacional são responsáveis pela espontaneidade da formação do dímero. No efeito do cátion, o [tetra-dmim]PF6, apresentou energia livre não-espontânea, resultante das interações de baixa frequência presentes na estrutura eletrônica.

Dado o exposto, percebe-se que as interações intermoleculares (ligações de hidrogênio, outras forças dispersivas), estão profundamente colacionadas com a estabilização e as propriedades da estrutura eletrônica dos LIs investigados. Como relatado em alguns artigos (Capítulo 2, sub tópicos: 2.2.1 e 2.3.1), neste trabalho mais uma vez pode ser observado que a variação do tamanho da cadeia alquila e do ânion, influenciam as propriedades macroscópicas

transmitidas (viscosidade e condutividade), por conta da redistribuição eletrônica na estrutura molecular, as quais influenciam nas interações presentes na molécula.

Todavia, não foi possível a realização de uma análise mais profunda das contribuições entrópicas para correlação com as propriedades macroscópicas estudadas neste trabalho. Portanto, estes estudos ficam como perspectivas para trabalhos futuros, tendo também como perspectivas a realização de dinâmicas clássicas (MD), para correlacionar o efeito da temperatura na estrutura e propriedades (condutividade elétrica e viscosidade) dos LIs, para corroborar com os resultados já obtidos e obter uma melhor compreensão a nível molecular destas propriedades.

## Referências Bibliográficas

1. Weingaertner, H., Understanding ionic liquids at the molecular level: Facts, problems, and controversies. *Angewandte Chemie-International Edition* **2008**, *47* (4), 654-670.
2. Olivier-Bourbigou, H.; Magna, L.; Morvan, D., Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications. *Applied Catalysis a-General* **2010**, *373* (1-2), 1-56.
3. Skarmoutsos, I.; Welton, T.; Hunt, P. A., The importance of timescale for hydrogen bonding in imidazolium chloride ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16* (8), 3675-3685.
4. Morgon, N. H.; (Eds), K. C., *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. São Paulo, 2007.
5. Augusto F. Oliveira, a,b Gotthard Seifert,b; Heinec, T.; and Hélio A. Duarte\*, a., Density-Functional Based Tight-Binding: an Approximate DFT Method. *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 20, No. 7, 1193-1205, 2009., 2009; pp 1193-1205.
6. Density-Functional Theory and Quantum Chemistry Studies on “dry” and “wet” NaCl(001) vorgelegt von M. Sc. Bo Li der Fakultät II of Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Berlin zur Erlangung des akademischen Grades DOCTOR RERUM NATURALIUM genehmigte Dissertation.
7. Sholl, D. S., Density functional theory: a practical introduction. Steckel, J., Ed. John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, New Jersey, 2009.
8. Sun, H.; Cao, B.; Tian, Q.; Liu, S.; Du, D.; Xue, Z.; Fu, H. A DFT Study on the Absorption Mechanism of Vinyl Chloride by Ionic Liquids. *Journal of Molecular Liquids* **2016**, *215*, 496–502.
9. Tian, T.; Qin, J.; Gao, Y.; Yu, L. Experimental and DFT Studies on Aggregation Behavior of Dodecylsulfonate-Based Surface Active Ionic Liquids in Water and Ethylammonium Nitrate. *Journal of Molecular Liquids* **2016**, *218*, 457–464.
10. Fumino, K.; Wulf, A.; Ludwig, R. Hydrogen Bonding in Protic Ionic Liquids: Reminiscent of Water. *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48* (17), 3184–3186.
11. Dong, K.; Zhang, S. J.; Wang, D. X.; Yao, X. Q. Hydrogen Bonds in Imidazolium Ionic Liquids. *Journal of Physical Chemistry A* **2006**, *110* (31), 9775–9782.
12. Matthews, R. P.; Ashworth, C.; Welton, T.; Hunt, P. a. The Impact of Anion Electronic Structure: Similarities and Differences in Imidazolium Based Ionic Liquids. *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal* **2014**, *26* (28), 284112.
13. Tidor, B.; Karplus, M. The Contribution of Vibrational Entropy to Molecular Association. The Dimerization of Insulin. *Journal of molecular biology*. **1994**, pp 405–414.
14. Xin Gong; Jinmei Huang; Yan Chen; Musheng Wu; Gang Liu; Xueling Lei; Jianxiong Liang; Hanbiao Cao; Fenjin Tang; Bo Xu.; Chuying Ouyang. Vibrational Contribution to the

Thermodynamic Properties of Lithium Ion Batteries System: A First Principles Calculations. *International Journal of Electrochemical Science* **2013**, 8, 10549–10556.

15. Knorr, A.; Stange, P.; Fumino, K.; Weinhold, F.; Ludwig, R. Spectroscopic Evidence for Clusters of Like-Charged Ions in Ionic Liquids Stabilized by Cooperative Hydrogen Bonding.

16. Dupont, J., From Molten Salts to Ionic Liquids: A "Nano" Journey. *Accounts of Chemical Research* **2011**, 44 (11), 1223-1231.

17. Croitoru, C.; Patachia, S.; Cretu, N.; Boer, A.; Friedrich, C., Influence of ionic liquids on the surface properties of poplar veneers. *Applied Surface Science* **2011**, 257 (14), 6220-6225.

18. Kärkkäinen, J. Preparation and characterization of some ionic liquids and their use in the dimerization reaction of 2-methylpropene. Faculty of Science, Department of Chemistry, University of Oulu, P.O.Box 3000, FI-90014 University of Oulu, Finland Acta Univ. Oul. A 480, 2007 Oulu, Finland 2007.

19. Dzyuba, S. V.; Kollar, K. D.; Sabnis, S. S. Synthesis of Imidazolium Room-Temperature Ionic Liquids Exploring Green Chemistry and Click Chemistry Paradigms in Undergraduate Organic Chemistry Laboratory. *Journal of Chemical Education* **2009**, 86 (7), 856–858.

20. Ratti, R. Ionic Liquids: Synthesis and Applications in Catalysis. *Advances in Chemistry* **2014**, 2014 (3), 1–16.

21. Zhang, S. Structures and Interactions of Ionic Liquids. *Structure and Bonding*, Springer, Heidelberg 2014, p 1 online resource (vii, 197 pages).

22. Fumino, K.; Reimann, S.; Ludwig, R., Probing molecular interaction in ionic liquids by low frequency spectroscopy: Coulomb energy, hydrogen bonding and dispersion forces. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**.

23. Gontrani, P. B., F Leonelli, *The Structure of Ionic Liquids*. Springer: Springer Cham Heidelberg New York Dordrecht London, 2014.

24. Fedorov, M. V.; Kornyshev, A. A., Ionic Liquids at Electrified Interfaces. *Chemical Reviews* **2014**, 114 (5), 2978-3036.

25. Kirchner, B.; SpringerLink (Online service). Ionic Liquids. *Topics in current chemistry* 290. Springer, Berlin ; Heidelberg 2009, p xv, 345 p.

26. Hayes, R.; Warr, G. G.; Atkin, R., Structure and Nanostructure in Ionic Liquids. *Chemical Reviews* **2015**, 115 (13), 6357-6426.

27. Ionic Liquids Database- (ILThermo). © 2006 copyright by the US Secretary of Commerce on behalf of the United States of America. Disponível em: <<http://ilthermo.boulder.nist.gov/ILThermo/mainmenu.uix>>.)

28. Rocha, M. A. A.; Coutinho, J. A. P.; Santos, L., Cation Symmetry effect on the Volatility of Ionic Liquids. *Journal of Physical Chemistry B* **2012**, 116 (35), 10922-10927.

29. Skarmoutsos, I.; Welton, T.; Hunt, P. A., The importance of timescale for hydrogen bonding in imidazolium chloride ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16* (8), 3675-3685.
30. Kittel, C., *Introduction to solid state physics*. 8th ed.; Wiley: Hoboken, NJ, 2005; p xix, 680 p.
31. Serway, R. A.; Moses, C. J.; Moyer, C. A., *Modern physics*. 3rd ed.; Thomson Brooks/Cole: Belmont, CA, 2005.
32. Leys, J.; Wubbenhorst, M.; Menon, C. P.; Rajesh, R.; Thoen, J.; Glorieux, C.; Nockemann, P.; Thijs, B.; Binnemans, K.; Longuemart, S., Temperature dependence of the electrical conductivity of imidazolium ionic liquids. *Journal of Chemical Physics* **2008**, *128* (6), 7.
33. Mott, N. F., The Electrical Conductivity of Transition Metals. Wills, H. H., Ed. Proc. Phys. Soc., 1935; Vol. 47, p 571.
34. Matula, R. A., Electrical Resistivity of Cooper, Gold, Palladium and Silver. J. Phys. Chem., 1979; Vol. 8.
35. dos Santos, C. A. M.; de Campos, A.; da Luz, M. S.; White, B. D.; Neumeier, J. J.; de Lima, B. S.; Shigue, C. Y., Procedure for measuring electrical resistivity of anisotropic materials: A revision of the Montgomery method. *Journal of Applied Physics* **2011**, *110* (8), 7.
36. Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L., *Inorganic chemistry : principles of structure and reactivity*. 4th ed.; HarperCollins College Publishers: New York, NY, 1993; p xvii, 964, A-88 p.
37. Mattson, R. H., Semiconductors. *Education, IRE Transactions on* **1960**, *3* (4), 111-116.
38. Worsley, M. A.; Pauzauskie, P. J.; Olson, T. Y.; Biener, J.; Satcher, J. H.; Baumann, T. F., Synthesis of Graphene Aerogel with High Electrical Conductivity. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132* (40), 14067-14069.
39. Sheberla, D.; Sun, L.; Blood-Forsythe, M. A.; Er, S.; Wade, C. R.; Brozek, C. K.; Aspuru-Guzik, A.; Dinca, M., High Electrical Conductivity in Ni-3(2,3,6,7,10,11-hexaiminotriphenylene)(2), a Semiconducting Metal-Organic Graphene Analogue. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136* (25), 8859-8862.
40. Pal, S. K.; Bag, P.; Itkis, M. E.; Tham, F. S.; Haddon, R. C., Enhanced Electrical Conductivity in a Substitutionally Doped Spiro-bis(phenalenyl)boron Radical Molecular Solid. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136* (42), 14738-14741.
41. Pal, S. K.; Bag, P.; Itkis, M. E.; Tham, F. S.; Haddon, R. C., Enhanced Electrical Conductivity in a Substitutionally Doped Spiro-bis(phenalenyl)boron Radical Molecular Solid. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136* (42), 14738-14741.
42. Leys, J.; Rajesh, R. N.; Menon, P. C.; Glorieux, C.; Longuemart, S.; Nockemann, P.; Pellens, M.; Binnemans, K., Influence of the anion on the electrical conductivity and glass formation of 1-butyl-3-methylimidazolium ionic liquids. *Journal of Chemical Physics* **2010**, *133* (3), 10.

43. Tu, K. M.; Ishizuka, R.; Matubayasi, N., Spatial-decomposition analysis of electrical conductivity in ionic liquid. *Journal of Chemical Physics* **2014**, *141* (24), 11.
44. Smedley, S. I., *The interpretation of ionic conductivity in liquids*. Plenum Press: New York, 1980; p xvi, 195 p.
45. Hemmateenejad, B.; Safavi, A.; Dorostkar, S., Aggregation of imidazolium based ionic liquids in binary methanol-water solvents: A linear solvation free energy relationship study. *Journal of Molecular Liquids* **2011**, *160* (1), 35-39.
46. Spohr, H. V.; Patey, G. N., The influence of water on the structural and transport properties of model ionic liquids. *Journal of Chemical Physics* **2010**, *132* (23), 13.
47. Bandres, I.; Montano, D. F.; Gascon, I.; Cea, P.; Lafuente, C., Study of the conductivity behavior of pyridinium-based ionic liquids. *Electrochimica Acta* **2010**, *55* (7), 2252-2257.
48. Cho, C. W.; Preiss, U.; Jungnickel, C.; Stolte, S.; Arning, J.; Ranke, J.; Klamt, A.; Krossing, I.; Thoming, J., Ionic Liquids: Predictions of Physicochemical Properties with Experimental and/or DFT-Calculated LFER Parameters To Understand Molecular Interactions in Solution. *Journal of Physical Chemistry B* **2011**, *115* (19), 6040-6050.
49. White, F. Fluid Mechanics. *McGraw-Hill, New York* **2010**, 862.
50. Fox, Robert W; Pritchard, Philip J.; Mc Donald, T. Alan. Introdução à mecânica dos fluidos. *LTC*, **2010**.
51. Bird, R. Byron; Stewart, Warren E.; Lightfoot, Edwin N. Fenómenos de Transporte. [tradução]. *REPLA*, **1992**.
52. Geankoplis, C. J. Transport Processes and Unit Operations. *Prentice-Hall International*. **1993**, pp 1–937.
53. He, X.; Xiao, H.; Kyle, J. P.; Terrell, E. J.; Liang, H. Two-Dimensional Nanostructured Y2O3 Particles for Viscosity Modification. *Applied Physics Letters* **2014**, *104* (16), 3–7.
54. Gonçalves, A. D.; Alexander, C.; Roberts, C. J.; Spain, S. G.; Uddin, S.; Allen, S. The Effect of Protein Concentration on the Viscosity of a Recombinant Albumin Solution Formulation. *RSC Adv.* **2016**, *6* (18), 15143–15154.
55. Zéberg-Mikkelsen, C. K.; Baylaucq, A.; Barrouhou, M.; Boned, C. The Effect of Stereoisomerism on Dynamic Viscosity: A Study of Cis-Decalin and Trans-Decalin versus Pressure and Temperature. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2003**, *5* (8), 1547–1551.
56. Tariq, M.; Shimizu, K.; Esperanca, J. M. S. S.; Canongia Lopes, J. N.; Rebelo, L. P. N. Viscosity Minima in Binary Mixtures of Ionic Liquids plus Molecular Solvents. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17* (20), 13480–13494.
57. Alcalde, R.; García, G.; Atilhan, M.; Aparicio, S. Systematic Study on the Viscosity of Ionic Liquids: Measurement and Prediction. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2015**, *54* (43), 10918–10924.

58. Okoturo, O. O.; VanderNoot, T. J. Temperature Dependence of Viscosity for Room Temperature Ionic Liquids. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2004**, 568 (1-2), 167–181.
59. Fletcher, S. I.; Sillars, F. B.; Hudson, N. E.; Hall, P. J. Physical Properties of Selected Ionic Liquids for Use as Electrolytes and Other Industrial Applications. **2009**.
60. Neves, C. M. S. S.; Kurnia, K. A.; Coutinho, A. P.; Marrucho, I. M.; Lopes, J. N. C.; Freire, M. G. Systematic Study of the Thermophysical Properties of Imidazolium- Based Ionic Liquids with Cyano-Functionalized Anions. **2013**.
61. Zhang, Y.; Xue, L.; Khabaz, F.; Doer, R.; Quitevis, E. L.; Khare, R.; Maginn, E. J. Molecular Topology and Local Dynamics Govern the Viscosity of Imidazolium-Based Ionic Liquids. **2015**.
62. Tiwari, S.; Kumar, A. Viscosity Dependence of Intra- and Intermolecular Diels–Alder Reactions. **2012**.
63. Israelachvili, J. N., *Intermolecular and surface forces*. 3rd ed.; Academic Press: Burlington, Mass., 2011; p xxx, 674 p.
64. Taylor, D. E.; Strawhecker, K. E.; Shanholtz, E. R.; Sorescu, D. C.; Sausa, R. C., Investigations of the Intermolecular Forces between RDX and Polyethylene by Force-Distance Spectroscopy and Molecular Dynamics Simulations. *Journal of Physical Chemistry A* **2014**, 118 (27), 5083-5097.
65. Buckingham, A. D., Intermolecular Forces. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological Sciences (1934-1990)* **1975**, 272 (915), 5-12.
66. Schneider, H. J., Binding Mechanisms in Supramolecular Complexes. *Angewandte Chemie-International Edition* **2009**, 48 (22), 3924-3977.
67. Shimizu, K. D., Intermolecular Forces: A solution to dispersion interactions. *Nature Chemistry* **2013**, 5 (12), 989-990.
68. Gibb, B. C., Supramolecular Stereochemistry. *Journal of Supramolecular Chemistry* **2002**, 2 (1), 123-131.
69. Lehn, J.-M. Supramolecular Chemistry - Scope and Perspectives Molecules, Supermolecules, and Molecular Devices (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition in English* Volume 27, Issue 1. *Angewandte Chemie International Edition in English*. 1988, pp 89–112.
70. Mattia, E.; Otto, S., Supramolecular systems chemistry. *Nature Nanotechnology* **2015**, 10 (2), 111-119.
71. Findings from Adam Mickiewicz University Broaden Understanding of Computational and Theoretical Chemistry [ Quantum- chemical study on stacking interactions between bioactive polyphenols (trans-resveratrol, trans-piceatannol) and ribonucleosides. ...].(Report). *Biotech Week* **2014**, 190.

72. McGaughey, G. B.; Gagne, M.; Rappe, A. K., pi-stacking interactions - Alive and well in proteins. *Journal of Biological Chemistry* **1998**, *273* (25), 15458-15463.
73. Hunter, C. A.; Sanders, J. K. M., THE NATURE OF PI-PI INTERACTIONS. *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112* (14), 5525-5534.
74. Akher, F. B.; Ebrahimi, A., pi-Stacking effects on the hydrogen bonding capacity of methyl 2-naphthoate. *Journal of Molecular Graphics & Modelling* **2015**, *61*, 115-122.
75. Steiner, T., *The Hydrogen Bond in the Solid State*. Weinheim, 2002; Vol. 41, pp 48-76.
76. Pickett, P. D.; Tillman, E. S.; Voter, A. F., Effect of pi-pi stacking on the atom transfer radical polymerization of styrene. *Polymer* **2011**, *52* (1), 55-62.
77. Li, H.; Boatz, J. A.; Gordon, M. S., Cation-cation, pi-pi stacking in small ionic clusters of 1,2,4-triazolium. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130* (2), 392-+.
78. Parrish, R. M.; Sherrill, C. D., Quantum-Mechanical Evaluation of pi-pi versus Substituent-pi Interactions in pi Stacking: Direct Evidence for the Wheeler-Houk Picture. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136* (50), 17386-17389.
79. Matthews, R. P.; Welton, T.; Hunt, P. A. Competitive Pi Interactions and Hydrogen Bonding within Imidazolium Ionic Liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16* (7), 3238.
80. Tian, G.; Li, H. F.; Ma, W. Y.; Wang, Y. X., Substituent effects in pi-stacking of histidine on functionalized-SWNT and graphene. *Computational and Theoretical Chemistry* **2015**, *1062*, 44-49.
81. Mo, Y. R., Can QTAIM Topological Parameters Be a Measure of Hydrogen Bonding Strength? *Journal of Physical Chemistry A* **2012**, *116* (21), 5240-5246.
82. Nyman, J.; Day, G. M. Static and Lattice Vibrational Energy Differences between Polymorphs. *CrystEngComm* **2015**, *17* (28), 5154-5165.
83. Luo, X. Y.; Ding, F.; Lin, W. J.; Qi, Y. Q.; Li, H. R.; Wang, C. M. Efficient and Energy-Saving CO<sub>2</sub> Capture through the Entropic Effect Induced by the Intermolecular Hydrogen Bonding in Anion-Functionalized Ionic Liquids. **2014**.
84. Fuster, F.; Grabowski, S. J., Intramolecular Hydrogen Bonds: the QTAIM and ELF Characteristics. *Journal of Physical Chemistry A* **2011**, *115* (35), 10078-10086.
85. Szabó, A.; Ostlund, N. S., *Modern quantum chemistry : introduction to advanced electronic structure theory*. Dover Publications: Mineola, N.Y., 1996; p xiv, 466 p.
86. Levine, I. N., *Quantum chemistry*. 5th ed.; Prentice Hall: Upper Saddle River, N.J., 2000; p x, 739 p.
87. Pisana, S.; Lazzeri, M.; Casiraghi, C.; Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Ferrari, A. C.; Mauri, F., Breakdown of the adiabatic Born-Oppenheimer approximation in graphene. *Nature Materials* **2007**, *6* (3), 198-201.

88. Sholl, D. S.; Steckel, J. A., *Density functional theory : a practical introduction*. Wiley: Hoboken, N.J., 2009; p xii, 238 p.
89. Peter Atkins, J. d. P., Ronald Friedman, *Quanta, Matéria e Mudança - Uma Abordagem Molecular para a Físico-Química*. LTC: 2011.
90. Annalen der Physik Volume 389, Issue 20 *Annalen der Physik* [Online], 1927, p. 457-484. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/andp.19273892002/abstract> (accessed 01).
91. Boyd, C. F. M. a. R. J., An Introduction to The Quantum Theory of Atoms in Molecules. In *The Quantum Theory of Atoms in Molecules*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, W., Ed. 2007.
92. Bader, R., A Quantum- Theory Of Molecular- Structure And Its Applications. In *Chem. Rev.*, 1991; Vol. 91, pp 893-928.
93. Bader, R. F. W., *Atoms in molecules: a quantum theory*. Clarendon Press; Oxford University Press: Oxford New York, 1990; p xviii, 438 p.
94. Baryshnikov, G. V; Minaev, B. F.; Minaeva, V. A.; Podgornaya, A. T.; Ågren, H. Application of Bader's Atoms in Molecules Theory to the Description of Coordination Bonds in the Complex Compounds of Ca 2+ and Mg 2+ with Methylidene Rhodanine and Its Anion. *ISSN Russian Journal of General Chemistry Original Russian Text* © **2012**, 82 (7), 1070–3632.
95. Firme, C. L.; Antunes, O. A. C.; Esteves, P. M. Identification of Carbonium and Carbenium Ions by QTAIM. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2009**, 20 (3), 543–548.
96. Popelier, P. L. A., Characterization of a dihydrogen bond on the basis of the electron density. *Journal of Physical Chemistry A* **1998**, 102 (10), 1873.
97. Foster, J. P.; Weinhold, F., Natural Hybrid Orbitals. *Journal of the American Chemical Society* **1980**, 102 (24), 7211-7218.
98. Weinhold, F. Natural Bond Orbital Analysis: A Critical Overview of Relationships to Alternative Bonding Perspectives. *Journal of Computational Chemistry* **2012**, 33 (30), 2363–2379.
99. Glendening, E. D.; Landis, C. R.; Weinhold, F. Natural Bond Orbital Methods ' N. **2012**, 2 (February), 1–42.
100. Weinhold, F.; Glendening, E. D. Analysis Programs. **2013**, No. 812.
101. May, R. V. Natural J -Coupling Analysis: Interpretation of Scalar J -Couplings in Terms of Natural Bond Orbitals. **2001**, No. 20, 12026–12036.
102. Dong, K.; Song, Y.; Liu, X.; Cheng, W.; Yao, X.; Zhang, S. Understanding Structures and Hydrogen Bonds of Ionic Liquids at the Electronic Level. *Journal of Physical Chemistry B* **2012**.
103. "COD – Crystallography Open Database. Open-access collection of crystal structures of organic, inorganic, metal-organic compounds and minerals, excluding biopolymers." Including data and software from Crystal Eye, developed by Nick Day at the department of Chemistry, the

University of Cambridge under supervision of Peter Murray-Rust. Disponível em:  
<<http://www.crystallography.net/>>.

104. Mercury 3.8 (Build RC2). Copyright CCDC 2001-2016  
All rights reserved. For more information about this application, please contact User Support at:  
[support@ccdc.cam.ac.uk](mailto:support@ccdc.cam.ac.uk). Disponível em: <http://www.ccdc.cam.ac.uk/mercury/>.

105. Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M., Generalized gradient approximation made simple  
(vol 77, pg 3865, 1996). *Physical Review Letters* **1997**, 78 (7), 1396-1396.

106. Adamo, C.; Barone, V., Toward reliable density functional methods without adjustable  
parameters: The PBE0 model. *Journal of Chemical Physics* **1999**, 110 (13), 6158-6170.

107. Dunning, T. H., Gaussian-Basis Sets For Use In Correlated Molecular Calculations .1. The  
Atoms Boron Through Neon And Hydrogen. *Journal of Chemical Physics* **1989**, 90 (2), 1007-  
1023.

108. "cc-pVDZ" Basis Set Information. Contributor: Dr. David Feller. Basis Set Exchange: A  
Community Database for Computational Sciences Schuchardt, K.L., Didier, B.T., Elsethagen, T.,  
Sun, L., Gurumoorthi, V., Chase, J., Li, J., and Windus, <https://bse.pnl.gov/bse/portal>.

109. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J.  
R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.;  
Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.;  
Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.;  
Vreven, T.; Montgomery Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J.; Brothers,  
E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.  
P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; Klene, M.; Knox,  
J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev,  
O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.;  
Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.;  
Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09*, Gaussian, Inc.:  
Wallingford, CT, USA, 2009.

110. Reed, A. E.; Weinhold, F., Natural Bond Orbital Analysis Of Near-Hartree-Fock Water Dimer.  
*Journal of Chemical Physics* **1983**, 78 (6), 4066-4073.

111. Reed, A. E.; Weinstock, R. B.; Weinhold, F., Natural-Population Analysis. *Journal of  
Chemical Physics* **1985**, 83 (2), 735-746.

112. Reed, A. E.; Weinhold, F., Natural Localized Molecular-Orbitals. *Journal of Chemical Physics*  
**1985**, 83 (4), 1736-1740.

113. Carpenter, J. E.; Weinhold, F., Analysis Of The Geometry Of The Hydroxymethyl Radical By  
The Different Hybrids For Different Spins Natural Bond Orbital Procedure. *Journal of Molecular  
Structure-Theochem* **1988**, 46, 41-62.

114. Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F., Intermolecular Interactions From A Natural Bond Orbital, Donor-Acceptor Viewpoint. *Chemical Reviews* **1988**, *88* (6), 899-926.
106. F. Weinhold; J. E. Carpenter. In *The Structure of Small Molecules and Ions*, Ed. R. Naaman and Z. Vager (Plenum, 1988) 227-36.
107. AIMAll (Version 15.09.27), Todd A. Keith, TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, 2015 (aim.tkgristmill.com).
118. National Institute of Standards and Technology. Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase. *Precomputed vibrational scaling factors*. © 2013 Copyright by the U.S. Secretary of Commerce on behalf of the United States of America. All rights reserved. Disponível em: <http://cccbdb.nist.gov/vibscalejust.asp>.
119. Adrienko, G. A. *ChemCraft*, 1.8 (build 445); [www.chemcraftprog.org](http://www.chemcraftprog.org); 2015.
120. Zhang, S., *Ionic liquids : physicochemical properties*. 1st ed.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands ; Boston ; London, 2009; p xli, 478 p.
121. Zhong, C.; Sasaki, T.; Jimbo-Kobayashi, A.; Fujiwara, E.; Kobayashi, A.; Tada, M.; Iwasawa, Y. Syntheses, Structures, and Properties of a Series of Metal Ion-Containing Dialkylimidazolium Ionic Liquids. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2007**, *80* (12), 2365–2374.
123. Lopes, J. N. a C.; Pdua, A. a H. Nanostructural Organization in Ionic Liquids Nanostructural Organization in Ionic Liquids. **2006**, *110* (7), 3330–3335.
124. Mota, A. A. R.; Gatto, C. C.; Machado, G.; De Oliveira, H. C. B.; Fasciotti, M.; Bianchi, O.; Eberlin, M. N.; Neto, B. A. D. Structural Organization and Supramolecular Interactions of the Task-Specific Ionic Liquid 1-Methyl-3-Carboxymethylimidazolium Chloride: Solid, Solution, and Gas Phase Structures. *Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118* (31), 17878–17889.
125. Bader, R. F. W. Atoms in Molecules. Disponível em: <http://www.wiley.com/legacy/wileychi/ecc/samples/sample02.pdf>.
126. McQuarrie, D. A.; Simon, J. D. *Physical Chemistry: A Molecular Approach*; 1997; Vol. 1.
127. Pavia, D.; Lampman, G.; Kriz, G.; Vyvyan, J. *Introdução À Espectroscopia*; 2012.
128. Lima, C. F. R. A. C.; Costa, J. C. S.; Galvão, T. L. P.; Tavares, H. R.; Silva, A. M. S.; Santos, L. M. N. B. F. Self-Association of Oligothiophenes in Isotropic Systems. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16* (28), 14761.

## Apêndice A – Efeito do Ânion: Análise Vibracional

Tabela A1 – Dados da análise vibracional do par iônico otimizado [bmim]Br.

<b>[bmim]Br</b>							
<b>Correção de Ponto Zero</b>				0,224 Hartree / 140,641 kcal mol <sup>-1</sup>			
<b>Correção Térmica em Energia</b>				0,237 Hartree / 148,852 kcal mol <sup>-1</sup>			
<b>Correção Térmica em Entalpia</b>				0,238 Hartree / 149,444 kcal mol <sup>-1</sup>			
<b>Correção Térmica em Energia Livre de Gibbs</b>				0,181 Hartree / 114,010 kcal mol <sup>-1</sup>			
<b>E(Térmica) kcal mol<sup>-1</sup></b>							
Total				148,852			
Vibracional				147,075			
<b>Vibrações</b>							
<b>1</b>	0,593	<b>5</b>	0,601	<b>9</b>	0,640	<b>13</b>	0,709
<b>2</b>	0,594	<b>6</b>	0,613	<b>10</b>	0,663	<b>14</b>	0,774
<b>3</b>	0,596	<b>7</b>	0,621	<b>11</b>	0,673	<b>15</b>	0,870
<b>4</b>	0,599	<b>8</b>	0,637	<b>12</b>	0,689	<b>16</b>	0,961

Tabela A2 – Dados da análise vibracional da cela unitária [bmim]Br.

<b>[bmim]Br</b>					
<b>Correção de Ponto Zero</b>			0,915 Hartree / 574,079 kcal mol <sup>-1</sup>		
<b>Correção Térmica em Energia</b>			0,953 Hartree / 598,266 kcal mol <sup>-1</sup>		
<b>Correção Térmica em Entalpia</b>			0,954 Hartree / 598,859 kcal mol <sup>-1</sup>		
<b>Correção Térmica em Energia Livre de Gibbs</b>			0,833 Hartree / 522,545 kcal mol <sup>-1</sup>		
<b>E(Térmica) kcal mol<sup>-1</sup></b>					
Total			598,266		
Vibracional			596,489		
<b>Vibrações</b>					
<b>1</b>	0,593	<b>19</b>	0,600	<b>37</b>	0,721
<b>2</b>	0,593	<b>20</b>	0,600	<b>38</b>	0,724
<b>3</b>	0,593	<b>21</b>	0,601	<b>39</b>	0,725
<b>4</b>	0,593	<b>22</b>	0,601	<b>40</b>	0,729
<b>5</b>	0,593	<b>23</b>	0,612	<b>41</b>	0,731
<b>6</b>	0,593	<b>24</b>	0,615	<b>42</b>	0,733
<b>7</b>	0,594	<b>25</b>	0,619	<b>43</b>	0,763
<b>8</b>	0,594	<b>26</b>	0,620	<b>44</b>	0,768
<b>9</b>	0,594	<b>27</b>	0,646	<b>45</b>	0,769
<b>10</b>	0,595	<b>28</b>	0,647	<b>46</b>	0,777
<b>11</b>	0,595	<b>29</b>	0,649	<b>47</b>	0,867
<b>12</b>	0,595	<b>30</b>	0,650	<b>48</b>	0,868
<b>13</b>	0,595	<b>31</b>	0,677	<b>49</b>	0,871
<b>14</b>	0,596	<b>32</b>	0,679	<b>50</b>	0,876
<b>15</b>	0,596	<b>33</b>	0,680	<b>51</b>	0,905
<b>16</b>	0,597	<b>34</b>	0,682	<b>52</b>	0,906
<b>17</b>	0,599	<b>35</b>	0,717	<b>53</b>	0,907
<b>18</b>	0,599	<b>36</b>	0,718	<b>54</b>	0,908

Tabela A3 – Dados da análise vibracional do par iônico otimizado [bmim]Cl.

<b>[bmim]Cl</b>							
<b>Correção de Ponto Zero</b>				0,224 Hartree / 140,628 kcal mol <sup>-1</sup>			
<b>Correção Térmica em Energia</b>				0,237 Hartree / 148,702 kcal mol <sup>-1</sup>			
<b>Correção Térmica em Entalpia</b>				0,238 Hartree / 149,294 kcal mol <sup>-1</sup>			
<b>Correção Térmica em Energia Livre de Gibbs</b>				0,183 Hartree / 114,875 kcal mol <sup>-1</sup>			
<b>E(Térmica) kcal mol<sup>-1</sup></b>							
Total				148,702			
Vibracional				146,925			
<b>Vibrações</b>							
<b>1</b>	0,594	<b>5</b>	0,602	<b>9</b>	0,651	<b>13</b>	0,712
<b>2</b>	0,595	<b>6</b>	0,623	<b>10</b>	0,665	<b>14</b>	0,770
<b>3</b>	0,598	<b>7</b>	0,630	<b>11</b>	0,678	<b>15</b>	0,878
<b>4</b>	0,599	<b>8</b>	0,638	<b>12</b>	0,683	<b>16</b>	0,963

Tabela A4 – Dados da análise vibracional da cela unitária [bmim]Cl.

<b>[bmim]Cl</b>							
<b>Correção de Ponto Zero</b>				0,929 Hartree / 583,335 kcal mol <sup>-1</sup>			
<b>Correção Térmica em Energia</b>				0,969 Hartree / 608,464 kcal mol <sup>-1</sup>			
<b>Correção Térmica em Entalpia</b>				0,970 Hartree / 609,056 kcal mol <sup>-1</sup>			
<b>Correção Térmica em Energia Livre de Gibbs</b>				0,848 Hartree / 532,317 kcal mol <sup>-1</sup>			
<b>E(Térmica) kcal mol<sup>-1</sup></b>							
Total				608,464			
Vibracional				606,687			
<b>Vibrações</b>							
<b>1</b>	0,593	<b>16</b>	0,597	<b>31</b>	0,640	<b>46</b>	0,828
<b>2</b>	0,593	<b>17</b>	0,598	<b>32</b>	0,641	<b>47</b>	0,829
<b>3</b>	0,593	<b>18</b>	0,598	<b>33</b>	0,650	<b>48</b>	0,830
<b>4</b>	0,593	<b>19</b>	0,598	<b>34</b>	0,673	<b>49</b>	0,832
<b>5</b>	0,594	<b>20</b>	0,599	<b>35</b>	0,678	<b>50</b>	0,838
<b>6</b>	0,594	<b>21</b>	0,600	<b>36</b>	0,679	<b>51</b>	0,840
<b>7</b>	0,594	<b>22</b>	0,601	<b>37</b>	0,682	<b>52</b>	0,841
<b>8</b>	0,594	<b>23</b>	0,602	<b>38</b>	0,693	<b>53</b>	0,848
<b>9</b>	0,595	<b>24</b>	0,603	<b>39</b>	0,714	<b>54</b>	0,879
<b>10</b>	0,595	<b>25</b>	0,603	<b>40</b>	0,718	<b>55</b>	0,881
<b>11</b>	0,596	<b>26</b>	0,627	<b>41</b>	0,725	<b>56</b>	0,883
<b>12</b>	0,596	<b>27</b>	0,627	<b>42</b>	0,738	<b>57</b>	0,886
<b>13</b>	0,597	<b>28</b>	0,630	<b>43</b>	0,744	<b>58</b>	0,962
<b>14</b>	0,597	<b>29</b>	0,630	<b>44</b>	0,746	<b>59</b>	0,965
<b>15</b>	0,597	<b>30</b>	0,633	<b>45</b>	0,758	<b>60</b>	0,967
						<b>61</b>	0,975

Tabela A5 – Dados da análise vibracional do par iônico otimizado [bmim][PF<sub>6</sub>].

<b>[bmim][PF<sub>6</sub>]</b>					
<b>Correção de Ponto Zero</b>			0,245677 Hartree / 154,164 kcal mol <sup>-1</sup>		
<b>Correção Térmica em Energia</b>			0,264423 Hartree / 165,928 kcal mol <sup>-1</sup>		
<b>Correção Térmica em Entalpia</b>			0,265367 Hartree / 166,520 kcal mol <sup>-1</sup>		
<b>Correção Térmica em Energia Livre de Gibbs</b>			0,197658 Hartree / 124,032 kcal mol <sup>-1</sup>		
<b>E(Térmica) kcal mol<sup>-1</sup></b>					
Total			165,928		
Vibracional			164,150		
<b>Vibrações</b>					
<b>1</b>	0,594	<b>11</b>	0,634	<b>21</b>	0,789
<b>2</b>	0,594	<b>12</b>	0,650	<b>22</b>	0,793
<b>3</b>	0,596	<b>13</b>	0,663	<b>23</b>	0,796
<b>4</b>	0,597	<b>14</b>	0,667	<b>24</b>	0,858
<b>5</b>	0,598	<b>15</b>	0,684	<b>25</b>	0,876
<b>6</b>	0,601	<b>16</b>	0,689	<b>26</b>	0,879
<b>7</b>	0,602	<b>17</b>	0,691	<b>27</b>	0,879
<b>8</b>	0,605	<b>18</b>	0,696	<b>28</b>	0,919
<b>9</b>	0,608	<b>19</b>	0,705	<b>29</b>	0,929
<b>10</b>	0,619	<b>20</b>	0,781	<b>30</b>	0,965

Tabela A6 – Dados da análise vibracional da cela unitária [bmim][PF<sub>6</sub>].

<b>[bmim][PF<sub>6</sub>]</b>					
<b>Correção de Ponto Zero</b>			0,486578 Hartree / 305,332 kcal mol <sup>-1</sup>		
<b>Correção Térmica em Energia</b>			0,510302 Hartree / 320,219 kcal mol <sup>-1</sup>		
<b>Correção Térmica em Entalpia</b>			0,511 Hartree / 320,812 kcal mol <sup>-1</sup>		
<b>Correção Térmica em Energia Livre de Gibbs</b>			0,431 Hartree / 270,557 kcal mol <sup>-1</sup>		
<b>E(Térmica) kcal mol<sup>-1</sup></b>					
Total			320,219		
Vibracional			318,442		
<b>Vibrações</b>					
<b>1</b>	0,593	<b>15</b>	0,681	<b>29</b>	0,820
<b>2</b>	0,593	<b>16</b>	0,681	<b>30</b>	0,821
<b>3</b>	0,594	<b>17</b>	0,683	<b>31</b>	0,891
<b>4</b>	0,595	<b>18</b>	0,683	<b>32</b>	0,891
<b>5</b>	0,595	<b>19</b>	0,684	<b>33</b>	0,893
<b>6</b>	0,595	<b>20</b>	0,685	<b>34</b>	0,893
<b>7</b>	0,597	<b>21</b>	0,796	<b>35</b>	0,895
<b>8</b>	0,597	<b>22</b>	0,802	<b>36</b>	0,896
<b>9</b>	0,618	<b>23</b>	0,805	<b>37</b>	0,898
<b>10</b>	0,619	<b>24</b>	0,805	<b>38</b>	0,898
<b>11</b>	0,635	<b>25</b>	0,807	<b>39</b>	0,932
<b>12</b>	0,635	<b>26</b>	0,807	<b>40</b>	0,932
<b>13</b>	0,677	<b>27</b>	0,811	<b>41</b>	0,972
<b>14</b>	0,677	<b>28</b>	0,811	<b>42</b>	0,972

## Apêndice B – Efeito do Cátion: Análise Vibracional

Tabela B1 – Dados da análise vibracional do par iônico otimizado [emim][PF<sub>6</sub>].

<b>[emim][PF<sub>6</sub>]</b>					
<b>Correção de Ponto Zero</b>			0,188581 Hartree / 118,336 kcal mol <sup>-1</sup>		
<b>Correção Térmica em Energia</b>			0,205 Hartree / 128,596 kcal mol <sup>-1</sup>		
<b>Correção Térmica em Entalpia</b>			0,206 Hartree / 129,190 kcal mol <sup>-1</sup>		
<b>Correção Térmica em Energia Livre de Gibbs</b>			0,143 Hartree / 89,548 kcal mol <sup>-1</sup>		
<b>E(Térmica) kcal mol<sup>-1</sup></b>					
Total			128,597		
Vibracional			126,820		
<b>Vibrações</b>					
<b>1</b>	0,593	<b>10</b>	0,646	<b>19</b>	0,796
<b>2</b>	0,594	<b>11</b>	0,655	<b>20</b>	0,797
<b>3</b>	0,595	<b>12</b>	0,682	<b>21</b>	0,877
<b>4</b>	0,597	<b>13</b>	0,689	<b>22</b>	0,879
<b>5</b>	0,600	<b>14</b>	0,692	<b>23</b>	0,880
<b>6</b>	0,602	<b>15</b>	0,696	<b>24</b>	0,917
<b>7</b>	0,607	<b>16</b>	0,748	<b>25</b>	0,935
<b>8</b>	0,613	<b>17</b>	0,787	<b>26</b>	0,958
<b>9</b>	0,630	<b>18</b>	0,790		

Tabela B2 – Dados da análise vibracional da cela unitária [emim][PF<sub>6</sub>].

<b>[emim][PF<sub>6</sub>]</b>							
<b>Correção de Ponto Zero</b>				0,770 Hartree / 483,353 kcal mol <sup>-1</sup>			
<b>Correção Térmica em Energia</b>				0,815 Hartree / 511,431 kcal mol <sup>-1</sup>			
<b>Correção Térmica em Entalpia</b>				0,816 Hartree / 512,023 kcal mol <sup>-1</sup>			
<b>Correção Térmica em Energia Livre de Gibbs</b>				0,685 Hartree / 429,976 kcal mol <sup>-1</sup>			
<b>E(Térmica) kcal mol<sup>-1</sup></b>							
Total				511,431			
Vibracional				509,653			
<b>Vibrações</b>							
<b>1</b>	0,593	<b>21</b>	0,617	<b>41</b>	0,725	<b>61</b>	0,866
<b>2</b>	0,593	<b>22</b>	0,619	<b>42</b>	0,730	<b>62</b>	0,867
<b>3</b>	0,593	<b>23</b>	0,621	<b>43</b>	0,746	<b>63</b>	0,875
<b>4</b>	0,593	<b>24</b>	0,621	<b>44</b>	0,748	<b>64</b>	0,875
<b>5</b>	0,593	<b>25</b>	0,675	<b>45</b>	0,793	<b>65</b>	0,887
<b>6</b>	0,593	<b>26</b>	0,675	<b>46</b>	0,794	<b>66</b>	0,888
<b>7</b>	0,593	<b>27</b>	0,676	<b>47</b>	0,795	<b>67</b>	0,889
<b>8</b>	0,593	<b>28</b>	0,676	<b>48</b>	0,795	<b>68</b>	0,890
<b>9</b>	0,594	<b>29</b>	0,681	<b>49</b>	0,808	<b>69</b>	0,891
<b>10</b>	0,594	<b>30</b>	0,681	<b>50</b>	0,808	<b>70</b>	0,891
<b>11</b>	0,594	<b>31</b>	0,681	<b>51</b>	0,809	<b>71</b>	0,893
<b>12</b>	0,595	<b>32</b>	0,681	<b>52</b>	0,809	<b>72</b>	0,894
<b>13</b>	0,595	<b>33</b>	0,685	<b>53</b>	0,809	<b>73</b>	0,895
<b>14</b>	0,595	<b>34</b>	0,685	<b>54</b>	0,810	<b>74</b>	0,895
<b>15</b>	0,596	<b>35</b>	0,685	<b>55</b>	0,810	<b>75</b>	0,897
<b>16</b>	0,596	<b>36</b>	0,685	<b>56</b>	0,810	<b>76</b>	0,897

17	0,599	37	0,700	57	0,813	77	0,901
18	0,599	38	0,702	58	0,813	78	0,901
19	0,602	39	0,703	59	0,813	79	0,902
20	0,602	40	0,704	60	0,814	80	0,902

Tabela B3 – Dados da análise vibracional do par iônico otimizado [tert-bmim][PF<sub>6</sub>].

<b>[tert-bmim][PF<sub>6</sub>]</b>							
<b>Correção de Ponto Zero</b>				0,244 Hartree / 153,200 kcal mol <sup>-1</sup>			
<b>Correção Térmica em Energia</b>				0,263 Hartree / 164.970 kcal mol <sup>-1</sup>			
<b>Correção Térmica em Entalpia</b>				0,264 Hartree / 165.562 kcal mol <sup>-1</sup>			
<b>Correção Térmica em Energia Livre de Gibbs</b>				0,196 Hartree / 123,386 kcal mol <sup>-1</sup>			
<b>E(Térmica) kcal mol<sup>-1</sup></b>							
Total				164,969			
Vibracional				163,192			
<b>Vibrações</b>							
1	0,593	9	0,619	17	0,698	25	0,810
2	0,594	10	0,639	18	0,707	26	0,846
3	0,595	11	0,663	19	0,723	27	0,877
4	0,599	12	0,666	20	0,739	28	0,879
5	0,600	13	0,684	21	0,763	29	0,881
6	0,603	14	0,687	22	0,788	30	0,915
7	0,605	15	0,688	23	0,792	31	0,919
8	0,617	16	0,691	24	0,795	32	0,936

Tabela B4 – Dados da análise vibracional da cela unitária [tert-bmim][PF<sub>6</sub>].

<b>[tert-bmim][PF<sub>6</sub>] cela</b>					
<b>Correção de Ponto Zero</b>			0,509 Hartree / 319,519 kcal mol <sup>-1</sup>		
<b>Correção Térmica em Energia</b>			0,537 Hartree / 336,796 kcal mol <sup>-1</sup>		
<b>Correção Térmica em Entalpia</b>			0,538 Hartree / 337,388 kcal mol <sup>-1</sup>		
<b>Correção Térmica em Energia Livre de Gibbs</b>			0,451 Hartree / 283,101 kcal mol <sup>-1</sup>		
<b>E(Térmica) kcal mol<sup>-1</sup></b>					
Total			336,796		
Vibracional			335,018		
<b>Vibrações</b>					
1	0,593	19	0,680	37	0,837
2	0,593	20	0,680	38	0,838
3	0,594	21	0,682	39	0,841
4	0,594	22	0,682	40	0,843
5	0,595	23	0,683	41	0,884
6	0,595	24	0,683	42	0,887
7	0,598	25	0,741	43	0,891
8	0,601	26	0,741	44	0,893
9	0,607	27	0,793	45	0,895
10	0,610	28	0,794	46	0,895
11	0,637	29	0,805	47	0,897
12	0,639	30	0,806	48	0,898
13	0,642	31	0,810	49	0,899

14	0,643	32	0,810	50	0,902
15	0,655	33	0,810	51	0,961
16	0,656	34	0,810	52	0,962
17	0,679	35	0,811	53	0,978
18	0,679	36	0,811	54	0,980

Tabela B5 – Dados da análise vibracional do par iônico otimizado [tetra-dmim][PF<sub>6</sub>].

<b>[tetra-dmim][PF<sub>6</sub>]</b>					
<b>Correção de Ponto Zero</b>			0,528 Hartree / 331,561 kcal mol <sup>-1</sup>		
<b>Correção Térmica em Energia</b>			0,561 Hartree / 351,947 kcal mol <sup>-1</sup>		
<b>Correção Térmica em Entalpia</b>			0,562 Hartree / 352,540 kcal mol <sup>-1</sup>		
<b>Correção Térmica em Energia Livre de Gibbs</b>			0,457 Hartree / 286,998 kcal mol <sup>-1</sup>		
<b>E(Térmica) kcal mol<sup>-1</sup></b>					
Total			351,947		
Vibracional			350,170		
<b>Vibrações</b>					
1	0,593	18	0,611	35	0,740
2	0,593	19	0,616	36	0,754
3	0,593	20	0,618	37	0,785
4	0,593	21	0,624	38	0,787
5	0,594	22	0,627	39	0,792
6	0,594	23	0,627	40	0,796
7	0,594	24	0,630	41	0,801
8	0,595	25	0,637	42	0,842
9	0,596	26	0,648	43	0,857
10	0,597	27	0,650	44	0,877
11	0,598	28	0,666	45	0,878
12	0,599	29	0,675	46	0,881
13	0,600	30	0,682	47	0,900
14	0,601	31	0,683	48	0,917
15	0,604	32	0,689	49	0,934
16	0,607	33	0,691	50	0,960
17	0,609	34	0,700		

Tabela B6 – Dados da análise vibracional da cela unitária [tetra-dmim][PF<sub>6</sub>].

<b>[tetra-dmim][PF<sub>6</sub>]</b>					
<b>Correção de Ponto Zero</b>			2,104 Hartree / 1320,706 kcal mol <sup>-1</sup>		
<b>Correção Térmica em Energia</b>			2,173 Hartree / 1363,661 kcal mol <sup>-1</sup>		
<b>Correção Térmica em Entalpia</b>			2,174 Hartree / 1364,253 kcal mol <sup>-1</sup>		
<b>Correção Térmica em Energia Livre de Gibbs</b>			2,000 Hartree / 1255,067 kcal mol <sup>-1</sup>		
<b>E(Térmica) kcal mol<sup>-1</sup></b>					
Total			1363,661		
Vibracional			1361,884		
<b>Vibrações</b>					
1	0,593	43	0,680	85	0,811
2	0,593	44	0,680	86	0,811
3	0,593	45	0,682	87	0,811

<b>4</b>	0,593	<b>46</b>	0,682	<b>88</b>	0,812
<b>5</b>	0,593	<b>47</b>	0,685	<b>89</b>	0,812
<b>6</b>	0,593	<b>48</b>	0,685	<b>90</b>	0,812
<b>7</b>	0,593	<b>49</b>	0,685	<b>91</b>	0,831
<b>8</b>	0,593	<b>50</b>	0,685	<b>92</b>	0,831
<b>9</b>	0,593	<b>51</b>	0,685	<b>93</b>	0,836
<b>10</b>	0,593	<b>52</b>	0,686	<b>94</b>	0,839
<b>11</b>	0,593	<b>53</b>	0,686	<b>95</b>	0,840
<b>12</b>	0,594	<b>54</b>	0,687	<b>96</b>	0,840
<b>13</b>	0,594	<b>55</b>	0,699	<b>97</b>	0,846
<b>14</b>	0,594	<b>56</b>	0,699	<b>98</b>	0,846
<b>15</b>	0,595	<b>57</b>	0,699	<b>99</b>	0,889
<b>16</b>	0,596	<b>58</b>	0,701	<b>100</b>	0,890
<b>17</b>	0,596	<b>59</b>	0,702	<b>101</b>	0,892
<b>18</b>	0,596	<b>60</b>	0,703	<b>102</b>	0,893
<b>19</b>	0,613	<b>61</b>	0,708	<b>103</b>	0,893
<b>20</b>	0,614	<b>62</b>	0,711	<b>104</b>	0,895
<b>21</b>	0,618	<b>63</b>	0,718	<b>105</b>	0,895
<b>22</b>	0,618	<b>64</b>	0,720	<b>106</b>	0,896
<b>23</b>	0,622	<b>65</b>	0,721	<b>107</b>	0,900
<b>24</b>	0,622	<b>66</b>	0,722	<b>108</b>	0,901
<b>25</b>	0,623	<b>67</b>	0,722	<b>109</b>	0,902
<b>26</b>	0,623	<b>68</b>	0,723	<b>110</b>	0,902
<b>27</b>	0,623	<b>69</b>	0,723	<b>111</b>	0,913
<b>28</b>	0,624	<b>70</b>	0,724	<b>112</b>	0,913
<b>29</b>	0,626	<b>71</b>	0,773	<b>113</b>	0,915
<b>30</b>	0,627	<b>72</b>	0,774	<b>114</b>	0,916
<b>31</b>	0,644	<b>73</b>	0,778	<b>115</b>	0,921
<b>32</b>	0,645	<b>74</b>	0,779	<b>116</b>	0,922
<b>33</b>	0,646	<b>75</b>	0,806	<b>117</b>	0,922
<b>34</b>	0,646	<b>76</b>	0,806	<b>118</b>	0,924
<b>35</b>	0,666	<b>77</b>	0,806	<b>119</b>	0,926
<b>36</b>	0,666	<b>78</b>	0,807	<b>120</b>	0,927
<b>37</b>	0,670	<b>79</b>	0,807	<b>121</b>	0,928
<b>38</b>	0,671	<b>80</b>	0,807	<b>122</b>	0,928
<b>39</b>	0,675	<b>81</b>	0,808	<b>123</b>	0,965
<b>40</b>	0,675	<b>82</b>	0,808	<b>124</b>	0,966
<b>41</b>	0,677	<b>83</b>	0,808	<b>125</b>	0,966
<b>42</b>	0,677	<b>84</b>	0,808	<b>126</b>	0,967