

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

ELVIS SIDNEI BÖES

**Estudo Computacional de Líquidos Iônicos
do Tipo Imidazólio com Substituintes
Insaturados**

Tese apresentada como requisito
parcial para a obtenção do grau de
Doutor em Química

Prof. Dr. Hubert Stassen
Orientador

Porto Alegre, junho de 2012

DECLARAÇÃO DE AUTORIA E ORIENTAÇÃO

O trabalho relatado na presente Tese de Doutorado foi realizado inteiramente pelo autor, sob a orientação do professor Dr. Hubert Karl Stassen, durante o período de tempo entre janeiro de 2007 e março de 2012, no laboratório de pesquisas do Grupo de Química Teórica do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Elvis Sidnei Böes

Dr. Hubert Stassen

AGRADECIMENTOS

Agradeço às agências governamentais de fomento à pesquisa, CAPES e CNPq (Bolsa de Doutorado com processo número 141424/2008-7) pelo apoio financeiro durante a realização do trabalho aqui relatado. Agradeço, também de modo especial e pessoal, o apoio intelectual e a amizade do meu orientador Hubert Stassen e dos professores e colegas de laboratório, Jones de Andrade, Paulo Gonçalves, Paolo Livotto e Paulo Netz.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE TABELAS	vii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	x
RESUMO	xi
ABSTRACT	xii
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	5
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	8
4 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	20
4.1 A EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER	20
4.2 A APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER	25
4.3 O MÉTODO DE HARTREE-FOCK	27
4.4 TEORIA DE PERTURBAÇÃO MØLLER-PLESSET	30
5 PROCEDIMENTOS COMPUTACIONAIS	33
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
6.1 A ESTRUTURA DOS PARES IÔNICOS	39
6.2 AS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DOS ÍONS E PARES IÔNICOS	76
6.3 AS ENERGIAS DE INTERAÇÃO DOS PARES IÔNICOS	134
6.4 A DECOMPOSIÇÃO DAS ENERGIAS DE INTERAÇÃO	151
7 CONCLUSÃO	159
REFERÊNCIAS	161

LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	Alguns cátions utilizados na composição dos líquidos iônicos: Derivados do (a) imidazólio, (b) piridínio, (c) pirrolidínio, (d) pirazólio e triazólio, (e) amônio, (f) fosfônio, (g) sulfônio e (h) guanidínio.	1
Figura 2:	Estrutura de equilíbrio do par iônico [MMIm][BF ₄], obtida no nível MP2/6-311G(d,p).	40
Figura 3:	Estrutura do complexo [EMIm][BF ₄] em fase gasosa, obtida no nível MP2/6-311G(d,p).	42
Figura 4:	Estrutura em fase gasosa do par iônico [PMIm][BF ₄], obtida no nível MP2/6-311G(d,p).	43
Figura 5:	Estrutura de equilíbrio em fase gasosa do complexo [BMIm][BF ₄] obtida no nível MP2/6-311G(d,p).	45
Figura 6:	Estrutura de equilíbrio do complexo [iBMIm][BF ₄] obtida no nível MP2/6-311G(d,p).	47
Figura 7:	Estrutura de equilíbrio do complexo [VEIm][BF ₄] obtida no nível MP2/6-311G(d,p).	49
Figura 8:	Estrutura de equilíbrio otimizada do par iônico [PaMIm][BF ₄] obtida no nível MP2/6-311G(d,p).	51
Figura 9:	Estrutura de equilíbrio do complexo [AMIm][BF ₄] obtida em fase gasosa no nível MP2/6-311G(d,p).	53
Figura 10:	Estrutura de equilíbrio do complexo [CMIm][BF ₄], em fase gasosa, obtida no nível MP2/6-311G(d,p).	55
Figura 11:	Estrutura do complexo [MaMIm][BF ₄] obtida em fase gasosa no nível MP2/6-311G(d,p).	57
Figura 12:	Estrutura de equilíbrio do complexo [VAIm][BF ₄], em fase gasosa, obtida no nível MP2/6-311G(d,p).	59
Figura 13:	Estrutura em fase gasosa do complexo [PaAlm][BF ₄], obtida no nível MP2/6-311G(d,p).	61
Figura 14:	Estrutura do complexo [AAIm][BF ₄] obtida no nível MP2/6-311G(d,p).	64
Figura 15:	Estrutura do complexo [CAIm][BF ₄], obtida no nível MP2/6-311G(d,p).	66
Figura 16:	Estrutura do complexo [MaAlm][BF ₄] obtida no nível MP2/6-311G(d,p).	68
Figura 17:	Relação entre o volume do cátion V_{cation} e o logaritmo natural da viscosidade do líquido iônico, $\ln \eta$. A reta mostrada tem como equação $\ln \eta = 0,0216 V_{cation} + 0,9764$, com uma correlação expressa por $R^2 = 0,8801$	72

Figura 18:	Relação entre o volume do par iônico, V_{par} , e o logaritmo natural da viscosidade do líquido iônico, $\ln \eta$. A reta mostrada tem como equação $\ln \eta = 0,0217 V_{par} - 0,0195$, com uma correlação expressa por $R^2 = 0,8768$	73
Figura 19:	Relação entre o volume do cátion V_{cation} e o logaritmo natural da condutividade elétrica do líquido iônico, $\ln \sigma$. A reta mostrada tem a equação $\ln \sigma = -0,0522 V_{cation} + 8,9192$, com uma correlação expressa por $R^2 = 0,7685$	74
Figura 20:	Relação entre o volume do par iônico, V_{par} , e o logaritmo natural da condutividade elétrica do líquido iônico, $\ln \sigma$. A reta mostrada tem a equação $\ln \sigma = -0,0526 V_{par} + 11,3720$, com uma correlação expressa por $R^2 = 0,7767$	75
Figura 21:	Relação entre as energias de dissociação dos pares iônicos $-E_{int,ZPE}$ e o logaritmo natural da viscosidade dos respectivos líquidos iônicos $\ln \eta$. A reta mostrada tem equação $\ln \eta = 0,1610(-E_{int,ZPE}) - 51,229$ com uma correlação dada por $R^2 = 0,9172$	143
Figura 22:	Relação entre as energias de dissociação dos pares iônicos $-E_{int,ZPE}$ e o logaritmo natural da condutividade elétrica dos respectivos líquidos iônicos $\ln \sigma$. A reta mostrada tem equação $\ln \sigma = 0,2495(-E_{int,ZPE}) - 84,7860$ com uma correlação dada por $R^2 = 0,7263$	144
Figura 23:	Relação entre o quociente das energias de dissociação dos pares iônicos e os volumes dos pares iônicos, $-E_{int,ZPE}/V_{par}$, e o logaritmo natural da viscosidade dos respectivos líquidos iônicos, $\ln \eta$. A reta mostrada tem equação $\ln \eta = -2,1937 (-E_{int,ZPE}/V_{par}) + 8,1444$ com uma correlação dada por $R^2 = 0,9340$	147
Figura 24:	Relação entre o quociente das energias de dissociação dos pares iônicos e os volumes dos pares iônicos, $-E_{int,ZPE}/V_{par}$, e o logaritmo natural da condutividade elétrica dos respectivos líquidos iônicos, $\ln \sigma$. A reta mostrada tem equação $\ln \sigma = 4,6261 (-E_{int,ZPE}/V_{par}) - 7,0988$ com uma correlação dada por $R^2 = 0,7510$	148
Figura 25:	Relação entre o produto das energias de dissociação dos pares iônicos e os volumes dos pares iônicos, $-E_{int,ZPE} V_{par}$, e o logaritmo natural da viscosidade dos respectivos líquidos iônicos, $\ln \eta$. A reta mostrada tem equação $\ln \eta = 1,3362 \times 10^{-4} (-E_{int,ZPE} V_{par}) - 4,3610$, com uma correlação dada por $R^2 = 0,7394$	149
Figura 26:	Relação entre o produto das energias de dissociação dos pares iônicos e os volumes dos pares iônicos, $-E_{int,ZPE} V_{par}$, e o logaritmo natural da condutividade elétrica dos respectivos líquidos iônicos, $\ln \sigma$. A reta mostrada tem equação $\ln \sigma = -1,5731 \times 10^{-4} (-E_{int,ZPE} V_{par}) + 11,7550$, com uma correlação dada por $R^2 = 0,7776$	150

LISTA DE TABELAS

Tabela 1:	Líquidos iônicos do tipo imidazólio com substituintes insaturados e as suas propriedades físico-químicas, temperatura de fusão T_m , densidade d , viscosidade η e condutividade elétrica σ	7
Tabela 2:	Parâmetros geométricos que caracterizam a estrutura de equilíbrio do par iônico [MMIm][BF ₄].	41
Tabela 3:	Parâmetros geométricos que caracterizam a estrutura de equilíbrio do par iônico [EMIm][BF ₄].	43
Tabela 4:	Parâmetros geométricos que caracterizam a estrutura de equilíbrio do par iônico [PMIm][BF ₄].	44
Tabela 5:	Parâmetros geométricos que caracterizam a estrutura de equilíbrio do complexo [BMIm][BF ₄].	46
Tabela 6:	Parâmetros geométricos que caracterizam a estrutura de equilíbrio do [iBMIm][BF ₄].	48
Tabela 7:	Parâmetros geométricos que caracterizam a estrutura de equilíbrio do [VEIm][BF ₄].	50
Tabela 8:	Parâmetros geométricos que caracterizam a estrutura de equilíbrio do [PaMIm][BF ₄].	52
Tabela 9:	Parâmetros geométricos que caracterizam a estrutura de equilíbrio do [AMIm][BF ₄].	54
Tabela 10:	Parâmetros geométricos que caracterizam a estrutura de equilíbrio do [CMIm][BF ₄].	56
Tabela 11:	Parâmetros geométricos que caracterizam a estrutura de equilíbrio do [MaMIm][BF ₄].	58
Tabela 12:	Parâmetros geométricos que caracterizam a estrutura de equilíbrio do [VAIm][BF ₄].	61
Tabela 13:	Parâmetros geométricos que caracterizam a estrutura de equilíbrio do [PaAlm][BF ₄].	63
Tabela 14:	Parâmetros geométricos que caracterizam a estrutura de equilíbrio do [AAIm][BF ₄].	65
Tabela 15:	Parâmetros geométricos que caracterizam a estrutura de equilíbrio do [CAIm][BF ₄].	67
Tabela 16:	Parâmetros geométricos que caracterizam a estrutura de equilíbrio do [MaAlm][BF ₄].	70
Tabela 17:	Volumes e raios dos íons isolados e dos pares iônicos calculados para as estruturas de equilíbrio em fase gasosa obtidas no nível MP2/6-311G(d,p).	71

Tabela 18:	Cargas parciais localizadas sobre as posições de equilíbrio dos núcleos dos átomos no cátion $[MMIm]^+$, no ânion $[BF_4]^-$ e no par iônico $[MMIm][BF_4]$	77
Tabela 19:	Cargas parciais localizadas sobre as posições de equilíbrio dos núcleos dos átomos no cátion $[EMIm]^+$, no ânion $[BF_4]^-$ e no par iônico $[EMIm][BF_4]$	82
Tabela 20:	Cargas parciais localizadas sobre as posições de equilíbrio dos núcleos dos átomos no cátion $[PMIm]^+$, no ânion $[BF_4]^-$ e no par iônico $[PMIm][BF_4]$	85
Tabela 21:	Cargas parciais localizadas sobre as posições de equilíbrio dos núcleos dos átomos no cátion $[BMIm]^+$, no ânion $[BF_4]^-$ e no par iônico $[BMIm][BF_4]$	87
Tabela 22:	Cargas parciais localizadas sobre as posições de equilíbrio dos núcleos dos átomos no cátion $[iBMIm]^+$, no ânion $[BF_4]^-$ e no par iônico $[iBMIm][BF_4]$	89
Tabela 23:	Cargas parciais localizadas sobre as posições de equilíbrio dos núcleos dos átomos no cátion $[VEIm]^+$, no ânion $[BF_4]^-$ e no par iônico $[VEIm][BF_4]$	93
Tabela 24:	Cargas parciais localizadas sobre as posições de equilíbrio dos núcleos dos átomos no cátion $[PaMIm]^+$, no ânion $[BF_4]^-$ e no par iônico $[PaMIm][BF_4]$	96
Tabela 25:	Cargas parciais localizadas sobre as posições de equilíbrio dos núcleos dos átomos no cátion $[AMIm]^+$, no ânion $[BF_4]^-$ e no par iônico $[AMIm][BF_4]$	99
Tabela 26:	Cargas parciais localizadas sobre as posições de equilíbrio dos núcleos dos átomos no cátion $[CMIm]^+$, no ânion $[BF_4]^-$ e no par iônico $[CMIm][BF_4]$	103
Tabela 27:	Cargas parciais localizadas sobre as posições de equilíbrio dos núcleos dos átomos no cátion $[MaMIm]^+$, no ânion $[BF_4]^-$ e no par iônico $[MaMIm][BF_4]$	106
Tabela 28:	Cargas parciais localizadas sobre as posições de equilíbrio dos núcleos dos átomos no cátion $[VAlm]^+$, no ânion $[BF_4]^-$ e no par iônico $[VAlm][BF_4]$	109
Tabela 29:	Cargas parciais localizadas sobre as posições de equilíbrio dos núcleos dos átomos no cátion $[PaAlm]^+$, no ânion $[BF_4]^-$ e no par iônico $[PaAlm][BF_4]$	113
Tabela 30:	Cargas parciais localizadas sobre as posições de equilíbrio dos núcleos dos átomos no cátion $[AAIm]^+$, no ânion $[BF_4]^-$ e no par iônico $[AAIm][BF_4]$	117
Tabela 31:	Cargas parciais localizadas sobre as posições de equilíbrio dos núcleos dos átomos no cátion $[CAIm]^+$, no ânion $[BF_4]^-$ e no par iônico $[CAIm][BF_4]$	119
Tabela 32:	Cargas parciais localizadas sobre as posições de equilíbrio dos núcleos dos átomos no cátion $[MaAlm]^+$, no ânion $[BF_4]^-$ e no par iônico $[MaAlm][BF_4]$	122

Tabela 33:	Componentes do momento de dipolo e seu módulo, expressos em debyes (D), para os cátions isolados em fase gasosa, calculados em referência aos respectivos centros de massa dos íons, no nível MP2/6-311G(d,p).	126
Tabela 34:	Componentes do momento de dipolo e seu módulo, expressos em debyes (D), para os pares iônicos em fase gasosa, calculados no nível MP2/6-311G(d,p).	127
Tabela 35:	Componentes do tensor de polarizabilidade estática, polarizabilidade escalar α e anisotropia da polarizabilidade γ (expressas em Å^3), para os íons isolados em fase gasosa, obtidas no nível PBEPBE/6-311+G(3df,2p).	130
Tabela 36:	Componentes do tensor de polarizabilidade estática, polarizabilidade escalar média α e anisotropia da polarizabilidade γ (expressas em Å^3), para algumas moléculas em fase gasosa, obtidas no nível PBEPBE/6-311+G(3df,2p), comparados com os valores experimentais entre parênteses.	132
Tabela 37:	Contribuição dos grupos presentes nos substituintes dos cátions imidazólio dissubstituídos, para polarizabilidade média dos cátions, tomando como base o cátion $[\text{MMIm}]^+$ e o átomo de hidrogênio como início da escala. Valores expressos em Å^3	135
Tabela 38:	Energias de interação dos pares iônicos em fase gasosa (em kJ mol^{-1}) calculadas no nível MP2/6-311G(d,p) com correção BSSE.	135
Tabela 39:	Decomposição de Morokuma-Kitaura das energias de interação dos pares iônicos em fase gasosa (em kJ mol^{-1}) calculadas no nível RHF/6-311G(d,p)//MP2/6-311G(d,p).	153

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

[MMIm][BF ₄]	tetrafluorborato de 1,3-dimetilimidazólio
[EMIm][BF ₄]	tetrafluorborato de 1-etil-3-metilimidazólio
[PMIm][BF ₄]	tetrafluorborato de 1-metil-3-propilimidazólio
[BMIm][BF ₄]	tetrafluorborato de 1-butil-3-metilimidazólio
[iBMIm][BF ₄]	tetrafluorborato de 1-isobutil-3-metilimidazólio
[VEIm][BF ₄]	tetrafluorborato de 1-etil-3-vinilimidazólio
[PaMIm][BF ₄]	tetrafluorborato de 1-metil-3-propargilimidazólio
[AMIm][BF ₄]	tetrafluorborato de 1-alil-3-metilimidazólio
[CMIm][BF ₄]	tetrafluorborato de 1-crotil-3-metilimidazólio
[MaMIm][BF ₄]	tetrafluorborato de 1-metalil-3-metilimidazólio
[VAIm][BF ₄]	tetrafluorborato de 1-alil-3-vinilimidazólio
[PaAlm][BF ₄]	tetrafluorborato de 1-alil-3-propargilimidazólio
[AAIm][BF ₄]	tetrafluorborato de 1,3-dialilimidazólio
[CAIm][BF ₄]	tetrafluorborato de 1-alil-3-crotilimidazólio
[MaAlm][BF ₄]	tetrafluorborato de 1-alil-3-metalilimidazólio
GEPOL	Generation of Polyhedra
CP	Counterpoise Correction
BSSE	Basis Set Superposition Error

RESUMO

Os métodos computacionais da química quântica foram empregados para estudar as estruturas moleculares e as energias de interação de cátions e ânions que são componentes de alguns líquidos iônicos funcionalizados, derivados do imidazólio. O estudo teve como objetivo comparar e relacionar os efeitos da presença de funcionalização nos substituintes das posições 1 e 3 do cátion imidazólio, nas propriedades desses líquidos iônicos. Essa funcionalização pode ocorrer pela presença de insaturações, grupos aromáticos, éteres, álcoois, tióis, aminas, nitrilas entre outros grupos nas cadeias dos substituintes. Nesta tese são reportados os estudos dos complexos formados por ânions tetrafluorborato e cátions imidazólio substituídos por grupos metila, etila, propila, butila, isobutila, vinila, propargila, alila, crotila e metalila, observando assim o efeito da presença de substituintes contendo cadeias insaturadas em comparação com os de cadeias saturadas nas estruturas, distribuições de carga, energias de interação e propriedades físico-químicas desses sistemas. Nesses sistemas foram observados intensos efeitos de polarização e transferência de carga ânion-cátion. Foram encontradas diversas relações entre volumes iônicos, energias de interação dos íons e as propriedades de transporte dos respectivos líquidos iônicos.

Palavras-chave: Líquidos iônicos, tetrafluorboratos de imidazólio, substituintes insaturados, pares iônicos, estrutura, distribuição de carga, interações intermoleculares, propriedades físico-químicas.

Computational Study of Imidazolium Tetrafluorborates Ionic Liquids with Unsaturated Side Chains

ABSTRACT

The methods of computational quantum chemistry have been used to study the molecular structures and the interaction energies of cations and anions which are components of some functionalized ionic liquids derived from imidazolium. The objective of this study is comparing and relating the effects of the presence of functionalization of the side chains of the imidazolium with the properties of these ionic liquids. This functionalization can occur by the presence of unsaturated side chains, aromatic groups, ether, alcohols, thiols, amines, nitriles among other groups in the side chains. In this thesis are reported the studies of the complexes formed of tetrafluoroborate anions and imidazolium cations with side chains methyl, ethyl, propyl, butyl, isobutyl, vinyl, propargyl, allyl, crotyl and methallyl, thus observing the effects of the presence of unsaturated side chains compared to saturated ones on the structures, charge distributions, interaction energies and physicochemical properties of these systems. It was observed in these systems strong effects of polarization and anion-cation charge transfer. It was found several relations between ionic volumes, interaction energies of the ions and the transport properties of the respective ionic liquids.

Keywords: Ionic liquids, Imidazolium tetrafluorborates, Unsaturated side chains, Structure, Charge distributions, Ion pairs, Intermolecular interactions, Physicochemical properties.

1 INTRODUÇÃO

Os líquidos iônicos são líquidos compostos de íons onde as forças de coesão são predominantemente do tipo coulômbicas. Atualmente o termo líquido iônico é utilizado para denominar uma classe de materiais que são compostos por sais de baixo ponto de fusão, geralmente abaixo de 100°C, os quais são obtidos pela combinação de cátions orgânicos com uma grande variedade de ânions inorgânicos e orgânicos¹⁻⁵. O cátion é geralmente formado por uma estrutura assimétrica ou volumosa. Os principais cátions utilizados são baseados nas estruturas dos íons amônio⁶, sulfônio⁷, imidazólio⁸⁻¹⁰, triazólio¹¹, piridínio¹², pirrolidínio¹³, fosfônio¹⁴, pirazólio^{15,16}, guanidínio^{17,18}, entre outros, com diferentes substituintes¹⁻⁵. A Figura 1 mostra alguns desses cátions usados na composição de líquidos iônicos.

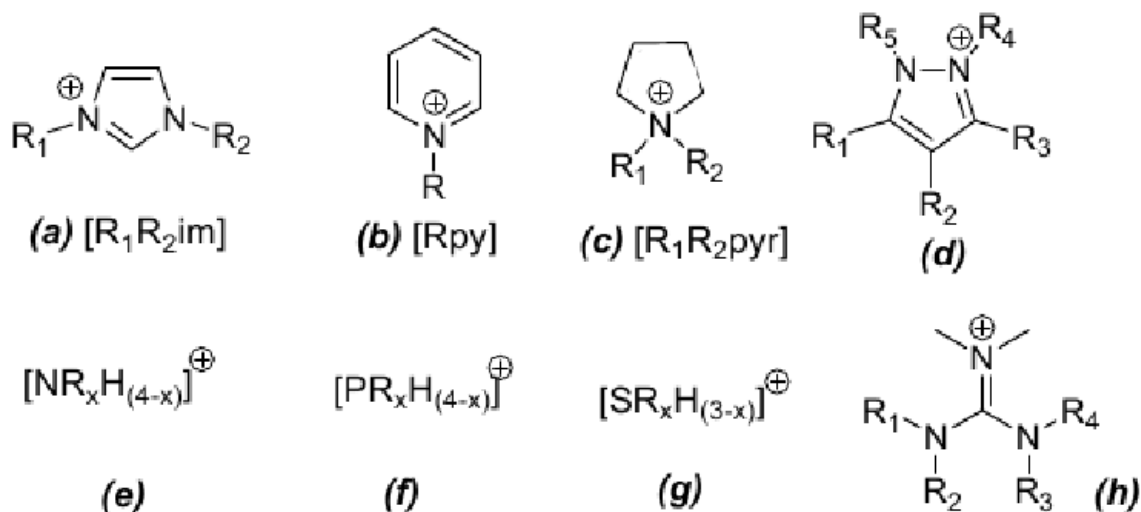


Figura 1: Alguns cátions utilizados na composição dos líquidos iônicos: Derivados do (a) imidazólio, (b) piridínio, (c) pirrolidínio, (d) pirazólio e triazólio, (e) amônio, (f) fosfônio, (g) sulfônio e (h) guanidínio. .

Uma das classes de líquidos iônicos mais pesquisados são aqueles derivados dos cátions *N,N*-dialquilimidazólio em combinação com uma grande quantidade de ânions^{1-5,19}. Os ânions utilizados em combinação com estes cátions podem ser Cl^- ,

Br^- ²⁰, AlCl_4^- , Al_2Cl_7^- ²¹, ZnCl_4^- , BF_4^- , PF_6^- ²², SbF_6^- , CF_3CO_2^- , CF_3SO_3^- , $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ ²³, $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{CO})\text{N}]^-$, $\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$ ²⁴ e muitos outros¹⁻⁵.

A utilização de sais fundidos a temperatura ambiente como solventes para reações químicas remonta os anos 1960 e 1970, quando líquidos do tipo tetralquilboratos de tetralquilamônio foram propostos como meios reacionais^{25,26}. Mas a química dos sais fundidos a temperatura ambiente somente despontou com grande força nos anos 1990, quando apareceram na literatura científica, artigos relatando a síntese e caracterização dos líquidos iônicos do tipo 1-alkil-3-metilimidazólio em combinação com os ânions BF_4^- e PF_6^- ⁸⁻¹⁰. Desde então estes líquidos iônicos tem despertado um grande interesse de pesquisadores das mais variadas áreas como é mostrado pela grande quantidade de trabalhos científicos e técnicos publicados acerca deste assunto nos últimos anos^{1-5,27}. Os líquidos iônicos derivados do imidazólio tem recebido tamanha atenção devido as propriedades físico-químicas muito interessantes que estes materiais apresentam^{3,19}. Esses líquidos possuem uma volatilidade muito baixa, com uma pressão de vapor desprezível na temperatura ambiente, além disso eles se mantêm líquidos numa ampla faixa de temperatura, são estáveis ao ar e na presença de umidade, possuem uma boa estabilidade térmica e eletroquímica, com uma janela de até 7 V^{3,19}. Também possuem alta densidade, boa condutividade elétrica e térmica e são bons solventes tanto para espécies iônicas quanto para as moleculares, podendo assim ser utilizados na catálise multifásica¹⁹. As propriedades de baixa volatilidade e baixa toxicidade destes solventes vem ao encontro das necessidades atuais da indústria química o qual está em busca de solventes que possam substituir os tradicionais solventes orgânicos voláteis e tóxicos por alternativas que resultem em processos mais eficientes e mais limpos e corretos do ponto de vista ambiental¹⁻⁵.

As propriedades físico-químicas únicas dos líquidos iônicos tem encontrado diversas aplicações científicas e tecnológicas¹⁻⁵. Além das suas vastas aplicações na síntese e na catálise^{2,3,19}, estes líquidos iônicos vem encontrando também aplicações nos processos de separação^{4,5,28,29}, na eletroquímica^{30,31}, como eletrólitos em células solares^{16,32,33} e de combustível³⁴, como lubrificantes^{5,35,36}, como fases estacionárias na cromatografia^{5,37-39}, como suportes para a imobilização de enzimas^{4,5,40}, também na conservação de tecidos animais e vegetais⁴¹ e na síntese de nanomateriais^{4,5,42,43}. E desde 2002, um líquido iônico, o cloreto de 1-metilimidazólio, já vem sendo utilizado em escala industrial pela BASF, num processo chamado de BASILTM (BASIL = *Biphasic Acid Scavenging utilizing Ionic Liquids*), na síntese de alcóxifenilfosfinas⁴⁴⁻⁴⁶.

Dado a grande possibilidade de combinações de diferentes cátions e ânions, os líquidos iônicos podem ser sintetizados conforme as propriedades que se deseja que eles apresentem, através das muitas combinações possíveis de cátions e ânions disponíveis. Assim, eles podem ser sintetizados para serem miscíveis ou imiscíveis com a água ou determinados tipos de solventes orgânicos em diversas faixas de composi-

ção das misturas⁴⁷. Com isso, os pesquisadores Davis e Rogers²⁸ cunharam o termo em inglês “*task-specific ionic liquids*” (TSILs), ou seja, líquidos iônicos desenvolvidos para tarefas específicas, para designar os líquidos iônicos de baixo ponto de fusão que possuem grupos funcionais orgânicos ligados nas cadeias dos substituintes dos cátions imidazólio ou piridínio. Os grupos funcionais encontrados podem ser do tipo amina⁴⁸, amida⁴⁹, sulfonato⁵⁰, éter⁵¹, álcool⁵², tiol⁵³, uréia²⁸, fosfina⁵⁴, tiouréia⁵⁵, grupos aromáticos³⁸, cadeias fluoradas⁵⁶, cadeias insaturadas⁵⁷, nitrilas e outros⁵⁸.

Dentre as várias aplicações dos líquidos iônicos baseados nos derivados do cátion 1,3-dialquilimidazólio está a de solvente para o suporte de catalisadores em reações multifásicas, tais como as reações de hidrogenação^{9,59}, de hidroformilação^{60–62}, e reações de acoplamento C–C^{63,64}. Foi descoberto que os líquidos iônicos que possuem um sítio capaz de se coordenar aos catalisadores, poderiam ser úteis pois desse modo o líquido iônico poderia servir como solvente de imobilização do catalisador e também como ligante para o catalisador⁶⁵. Por esse motivo os sistemas contendo o cátion 1,3-dialquilimidazólio tem sido funcionalizados com grupos tais como –NH₂, –OH e –SH. Por exemplo, a adição de grupos funcionais do tipo tiouréia confere propriedades especiais à estes líquidos no processo de extração de íons de metais tóxicos das suas soluções aquosas⁵⁵. Como exemplos de líquidos iônicos que podem ser usados como bons suportes catalíticos temos os compostos de cátions 1,3-dialquilimidazólio com os substituintes funcionalizados com o grupo nitrila⁵⁸. O grupo –CN é um bom ligante doador para os metais do grupo principal como lítio e potássio e também para metais de transição como paládio e platina⁵⁸. Estes novos líquidos iônicos funcionalizados com o grupo nitrila tem se mostrado promissores como meios imobilizadores na catálise de hidrogenação, pois se mostram solventes bastante eficientes em termos da retenção dos catalisadores de paládio e também no processo de separação dos produtos⁵⁸.

O recurso da funcionalização dos cátions imidazólio também é empregado na construção de líquidos iônicos com aplicações específicas na cromatografia gasosa^{37–39}. Os líquidos iônicos podem ser planejados de tal forma que possuam as características necessárias para serem utilizados como boas fases estacionárias líquidas utilizadas na cromatografia. Estas características incluem uma alta viscosidade, grande estabilidade térmica, baixa pressão de vapor e uma alta molhabilidade dos tubos capilares de sílica, produzindo assim separações eficientes^{37–39}.

Os líquidos iônicos baseados em cátions imidazólio possuem um comportamento dual, dependendo da combinação de cátions e ânions escolhida para compor um determinado líquido^{3,5,37–39}. Por comportamento dual se quer dizer que estes líquidos iônicos são capazes de solvatar uma grande variedade de moléculas, tanto as polares quanto as apolares^{3,5,37–39}. Estes líquidos iônicos são capazes de separar compostos polares como se eles fossem fases estacionárias polares e também podem separar compostos apolares como se fossem fases estacionárias apolares^{3,5,37–39}. Esta na-

tureza dual dos líquidos iônicos, quando utilizados como fase estacionária na cromatografia gasosa, confere a estes solventes uma boa capacidade de discriminar moléculas semelhantes^{3,5,37-39}. Para uma melhor utilização destas propriedades dos líquidos iônicos na cromatografia gasosa, foram sintetizados líquidos iônicos baseados no cátion imidazólio e funcionalizados com substituintes contendo anéis aromáticos e a função éter, os quais conferem a alta estabilidade térmica necessária para esta aplicação aliada com as propriedades de alta seletividade nos processos de separação cromatográficos^{3,5,37-39}.

Os líquidos iônicos funcionalizados tem sido sintetizados, caracterizados e utilizados nos diversos processos para os quais eles foram projetados. Mas até agora surgiram uns poucos estudos teóricos das propriedades e das relações existentes entre as suas estruturas em escala microscópica e as diferentes propriedades físico-químicas que esses materiais apresentam, e que se limitam principalmente aos líquidos iônicos constituídos por cátions imidazólio substituídos por derivados de cadeias do tipo alquila, como veremos na revisão bibliográfica apresentada a seguir. É neste sentido que propomos os estudos relatados nesta tese, para que estes líquidos iônicos funcionalizados possam ser estudados do ponto de vista microscópico através dos métodos da química computacional, e assim o efeito da funcionalização das cadeias dos substituintes possa ser entendido em termos da estrutura e dinâmica microscópica destes materiais, ou seja, um estudo da correlação entre a estrutura molecular e as propriedades físico-químicas destes materiais. Com isso temos o objetivo de que com estes estudos seja possível um futuro planejamento racional^{66,67}, em nível molecular, dos líquidos iônicos para a execução cada vez mais eficiente das tarefas específicas para os quais estes materiais são desenvolvidos.

2 OBJETIVOS

Neste trabalho, o nosso foco principal é o estudo teórico e computacional dos líquidos iônicos funcionalizados, onde com o adjetivo “funcionalizados”, queremos dizer líquidos iônicos baseados no cátion imidazólio, onde os substituintes não se resumem simplesmente às cadeias do tipo alquila mas incluem também cadeias laterais insaturadas (derivados de alcenos, alcinos e aromáticos), éteres e nitrilas, que alteram de maneira significativa as propriedades físico-químicas desses materiais em comparação com os líquidos baseados nos cátions 1,3-dialquilimidazólios.

Este trabalho de pesquisa sobre os líquidos iônicos funcionalizados tem como objetivo geral desenvolver um estudo teórico das propriedades físicas e químicas destes materiais e investigar as possíveis relações existentes entre estas propriedades e a estrutura microscópica desta classe de materiais. Realizamos este estudo utilizando os métodos da química teórica e computacional cujos fundamentos básicos são apresentados num dos próximos capítulos.

Os métodos *ab initio* de simulações computacionais no nível mecânico-quântico que veremos podem fornecer informações acerca da estrutura molecular, estrutura eletrônica, propriedades elétricas como a distribuição de carga e a polarizabilidade das moléculas bem como propriedades espectroscópicas^{68,69}. Estes métodos tem sido aplicados com sucesso também no estudo dos líquidos iônicos, fornecendo as geometrias de equilíbrio dos cátions e ânions constituintes de alguns líquidos iônicos do tipo alquilimidazólio^{70,71}. Dentro destes métodos também podem ser calculadas as energias de interação dos cátions e ânions que constituem os líquidos iônicos.

Além do estudo dessas propriedades, um dos nossos objetivos é também investigar, através desses métodos, a formação de ligações de hidrogênio que são responsáveis por algumas das propriedades microscópicas observadas nos líquidos iônicos tais como a formação de nanoestruturas^{19,72}. Tem sido afirmado que as ligações de hidrogênio nestes materiais é responsável pelas variações observadas nas temperaturas de fusão, nas densidades e nas viscosidades dos diversos líquidos iônicos formados pelas diversas combinações entre cátions e ânions³. Portanto é interessante investigarmos, através das simulações computacionais, qual a geometria e a intensidade das ligações de hidrogênio formadas, dependendo das diferentes combinações de cátions

e ânions utilizados numa variedade de líquidos iônicos.

Iniciamos o nosso trabalho com um estudo teórico dos efeitos da funcionalização das cadeias laterais dos substituintes dos cátions do tipo imidazólio na estrutura microscópica desses materiais. No primeiro caso que estudamos, que é apresentado na presente tese, os substituintes alquila (derivados de alcanos) do cátion imidazólio, dão lugar à substituintes insaturados do tipo alquenila (derivados de alcenos) e alquínica (derivados de alcinos), e assim podemos estudar, no nível molecular, os efeitos das cadeias insaturadas na estrutura e propriedades desses líquidos iônicos. O estudo teórico aqui apresentado é baseado em estudos experimentais desse grupo de líquidos previamente publicados na literatura, onde foram sintetizados, caracterizados e estudados catorze líquidos iônicos baseados no cátion imidazólio, comparando-se os efeitos dos diferentes substituintes com cadeias saturadas e insaturadas sobre as propriedades físico-químicas desses líquidos iônicos⁵⁷. No trabalho experimental citado⁵⁷, foram sintetizados e caracterizados os seguintes líquidos iônicos baseados no ânion tetrafluorborato e nos cátions imidazólio com substituintes saturados e insaturados:

- Tetrafluorborato de 1-etil-3-metilimidazólio ([EMIm][BF₄]);
- Tetrafluorborato de 1-metil-3-propilimidazólio ([PMIm][BF₄]);
- Tetrafluorborato de 1-butil-3-metilimidazólio ([BMIm][BF₄]);
- Tetrafluorborato de 1-isobutil-3-metilimidazólio ([iBMIm][BF₄]);
- Tetrafluorborato de 1-etil-3-vinilimidazólio ([VEIm][BF₄]);
- Tetrafluorborato de 1-metil-3-propargilimidazólio ([PaMIm][BF₄]);
- Tetrafluorborato de 1-alil-3-metilimidazólio ([AMIm][BF₄]);
- Tetrafluorborato de 1-crotil-3-metilimidazólio ([CMIm][BF₄]);
- Tetrafluorborato de 1-metalil-3-metilimidazólio ([MaMIm][BF₄]);
- Tetrafluorborato de 1-alil-3-vinilimidazólio ([VAIm][BF₄]);
- Tetrafluorborato de 1-alil-3-propargilimidazólio ([PaAlIm][BF₄]);
- Tetrafluorborato de 1,3-dialilimidazólio ([AAIm][BF₄]);
- Tetrafluorborato de 1-alil-3-crotilimidazólio ([CAIm][BF₄]);
- Tetrafluorborato de 1-alil-3-metalilimidazólio ([MaAlIm][BF₄]).

Na Tabela 1, podemos ver as propriedades físico-químicas medidas experimentalmente para esses líquidos iônicos⁵⁷. Nessa tabela, T_m é a temperatura de fusão do sal. A densidade d , a viscosidade η e a condutividade iônica σ , foram determinadas na temperatura de 25°C, exceto no caso dos líquidos [VEIm][BF₄], [PaMIm][BF₄] e [VAIm][BF₄] onde os dados referem-se à temperatura de 50°C.

O interesse científico e tecnológico de estudar esses líquidos iônicos baseia-se na aplicação desses materiais na construção de dispositivos de acumulação de energia elétrica e térmica, tais como células de combustível, baterias e capacitores^{31,53,57}. Os líquidos iônicos baseados no cátion [AMIm]⁺ também tem encontrado aplicações nos

Tabela 1: Líquidos iônicos do tipo imidazólio com substituintes insaturados e as suas propriedades físico-químicas, temperatura de fusão T_m , densidade d , viscosidade η e condutividade elétrica σ .

Líquidos Iônicos	T_m (°C)	d (g/mL)	η (cP)	σ (mS/cm)
[EMIm][BF ₄]	12	1,28 ^a	27 ^a	14,4 ^a
[PMIm][BF ₄]	-9	1,24 ^a	58 ^a	7,2 ^a
[BMIm][BF ₄]	-	1,17 ^a	76 ^a	4,3 ^a
[iBMIm][BF ₄]	-	1,15 ^a	76 ^a	1,8 ^a
[VEIm][BF ₄]	-4	1,25 ^b	41 ^b	10,5 ^b
[PaMIm][BF ₄]	46	1,29 ^b	47 ^b	7,0 ^b
[AMIm][BF ₄]	-	1,33 ^a	45 ^a	10,0 ^a
[CMIm][BF ₄]	-	1,22 ^a	63 ^a	6,2 ^a
[MaMIm][BF ₄]	-	1,29 ^a	136 ^a	2,4 ^a
[VAIm][BF ₄]	53	1,22 ^b	29 ^b	15,0 ^c
[PaAIm][BF ₄]	-18	1,24 ^a	222 ^a	2,5 ^a
[AAIm][BF ₄]	4	1,22 ^a	48 ^a	8,6 ^a
[CAIm][BF ₄]	-15	1,16 ^a	57 ^a	5,3 ^a
[MaAIm][BF ₄]	-	1,14 ^a	96 ^a	4,0 ^a

Medido: (a) 25°C, (b) 50°C e (c) 60°C⁵⁷.

processos de dissolução da celulose^{73,74}, e processos de separação, como na extração líquido-líquido com alta seletividade⁷⁵.

Por isso existe o interesse no ajuste apropriado das propriedades físico-químicas desses líquidos e o conhecimento das relações dessas propriedades com a estrutura no nível molecular desses materiais. Aqui é onde inserimos o papel dos estudos teóricos e computacionais na elucidação dessas relações entre as estruturas microscópicas e as propriedades físico-químicas desses materiais.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é feito uma breve revisão de alguns dos principais trabalhos de pesquisa, no campo da modelagem computacional dos líquidos iônicos, reportados na literatura nos últimos anos. A exposição aqui apresentada é breve, pois dentre vários trabalhos teóricos e teórico-experimentais relevantes ao tema já publicados, a intenção é de citar e comentar apenas os artigos que mais influenciaram na construção do presente trabalho que é conteúdo desta tese. O intervalo de tempo coberto nessa revisão vai desde o ano de 1988 até o começo de 2012, enfocando principalmente os trabalhos publicados após o ano de 2002, quando começam a surgir trabalhos com ênfase puramente computacional e onde são empregados os métodos de cálculo mais refinados, tais como a Teoria do Funcional de Densidade (DFT)^{76,77} e a Teoria de Perturbação de segunda ordem Møller-Plesset (MP2)^{68,78,79}, que recuperam parte da energia de correlação eletrônica, o que é importante no tratamento apropriado das interações intermoleculares de qualquer sistema^{80,81}.

Os líquidos iônicos são materiais que oferecem alguns desafios e dificuldades especiais para a modelagem teórica e computacional. A fase líquida é inerentemente difícil de se modelar, pois diferente da fase gasosa, onde os átomos, moléculas ou íons, encontram-se distantes uns dos outros, podendo ser considerados isoladamente, na fase líquida, a proximidade das partículas faz com que as interações sejam intensas e as perturbações mútuas entre essas partículas não podem ser desprezadas^{82,83}. Na fase sólida, as espécies constituintes do material também estão próximas umas das outras mas podem ser utilizados métodos de modelagem que tiram proveito da ordem, da simetria e da periodicidade das estruturas que os materiais apresentam quando nessa fase^{84,85}, o que não pode ser feito no tratamento da fase líquida, onde as espécies constituintes possuem um movimento aleatório e dinâmico, que mantém certo grau de ordem em curtas distâncias mas que destrói a ordem microscópica em distâncias mais longas, em curtos espaços de tempo⁸³. Além dessas complicações inerentes da fase líquida, os líquidos iônicos são formados por íons que por sua vez possuem vários átomos e muitos elétrons nas suas respectivas estruturas, o que cria dificuldades para o tratamento desses sistemas através dos métodos da mecânica quântica, especialmente aqueles que levam em consideração a correlação eletrônica,

para os quais o tempo computacional, despendido para a obtenção da estrutura eletrônica, cresce proporcionalmente à quarta potência do número de elétrons do sistema^{68,69}. As propriedades físico-químicas de qualquer material que encontra-se em fase condensada, líquida ou sólida, depende do comportamento coletivo de um grande número de moléculas ou íons que constituem o material. Portanto um grande número de átomos, moléculas ou íons, podem ser necessários para se realizar uma modelagem teórica apropriada dos materiais que se apresentem em uma dessas fases⁸²⁻⁸⁵.

Os principais métodos utilizados na modelagem teórico-computacional de materiais são os métodos da química quântica, sejam eles *ab initio* ou semiempíricos^{69,86}, os métodos da mecânica clássica e mecânica estatística, tais como dinâmica molecular clássica e métodos de Monte Carlo^{87,88}, e o método semi-clássico de dinâmica molecular ou dinâmica molecular *ab initio*⁸⁹.

Os métodos da química quântica são baseados na resolução da Equação de Schrödinger para o conjunto de núcleos e elétrons que formam o sistema, que tem como solução a função de onda para o sistema, fornecendo assim uma descrição detalhada da estrutura eletrônica do sistema⁶⁸. Mas por este detalhamento paga-se um alto preço em termos computacionais e portanto esses métodos somente podem ser empregados para tratar apenas um número limitado de partículas, cujo número exato é regulado pela capacidade computacional instalada e disponível, o que varia ao longo do tempo por conta dos avanços na área computacional.

Os métodos de dinâmica molecular clássica são baseados na resolução das equações de movimento da mecânica clássica, onde as trajetórias das partículas do sistema são determinadas pelas forças que atuam sobre essas partículas, sendo que essas forças são determinadas pelo gradiente de uma função que descreve a energia potencial de interação entre as partículas que constituem o sistema, em função das suas posições relativas^{87,88}. Nesse caso, as moléculas ou íons que formam o material são descritas pelas posições e velocidades dos átomos ou grupos de átomos ligados uns aos outros por ligações que podem ser rígidas ou flexíveis, dependendo do nível de refinamento do modelo, nos chamados modelos simulações atomísticas^{87,88}. As interações entre os átomos são descritas através de uma função que descreve a energia de interação em função das posições relativas desses átomos, os quais podem possuir cargas parciais, interagindo através de potenciais do tipo Coulomb, além das interações repulsivas e dispersivas de van der Waals. Desse modo, a estrutura eletrônica dos átomos, moléculas e íons, não é tratada explicitamente mas sim de maneira implícita e média, através da expressão contendo os parâmetros descritivos das interações, dada pela função de energia potencial que descreve essas interações^{87,88}. Esse conjunto de parâmetros, juntamente com a forma da função, é chamado de campo de força do sistema. Assim, diminui-se o número de partículas à serem tratadas explicitamente na modelagem do material, e assim um maior número de moléculas ou íons

podem ser simuladas em conjunto, possibilitando assim a simulação computacional da fase condensada à um custo computacional, por íon ou molécula, que é menor do que no caso dos métodos da química quântica. E com isso pode-se estudar a evolução temporal de um grande número de partículas em longos intervalos de tempo, grandes o suficiente para que possam ser empregados os métodos da mecânica estatística na obtenção de propriedades termodinâmicas e de transporte dos materiais em fase condensada, principalmente na fase líquida^{87,88}.

A principal desvantagem da utilização dos métodos de mecânica clássica das simulações de dinâmica molecular é a de que não se pode acessar as informações acerca das flutuações na distribuição eletrônica de uma molécula ou íon, que são causadas pela presença das demais moléculas ou íons que estão interagindo com a primeira, e que portanto afetam as suas propriedades, tais como a distribuição de carga. Um dos métodos desenvolvidos para contornar as limitações das simulações clássicas de dinâmica molecular é a dinâmica molecular *ab initio*⁸⁹. Nos métodos de dinâmica molecular *ab initio*, a função de onda do sistema é calculada pelos métodos da química quântica e as posições dos núcleos são deslocadas utilizando as equações de movimento clássicas⁸⁹. O método de dinâmica molecular Car-Parrinello é um exemplo desse tipo de método semi-clássico de dinâmica molecular⁹⁰⁻⁹². Esses métodos já vem sendo empregados na simulação de líquidos moleculares e iônicos mas o elevado custo computacional de tais métodos ainda limita o número de partículas e os tempos de evolução temporal das trajetórias que podem ser realizados são muito curtos, limitando consequentemente a capacidade desse tipo de simulação de reproduzir as propriedades termodinâmicas dos líquidos iônicos e menos ainda as propriedades de transporte de líquidos viscosos, de evolução lenta, como são os líquidos iônicos^{93,94}. Mas com o passar dos anos, na medida em que avançam os recursos computacionais, esses métodos tendem a se tornar cada vez mais importantes e populares, na modelagem de sistemas em fases condensadas⁸⁹.

Uma das primeiras tentativas de se empregar os métodos da química quântica para estudar as interações dos íons em líquidos iônicos, ocorreu em 1988, quando K. M. Dieter e colaboradores⁹⁵, do grupo de J. Wilkes, reportaram o uso do método semiempírico AM1⁹⁶, no estudo das ligações de hidrogênio do sistema cátion-ânion, cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio, [BMIm]Cl, com nenhum sucesso, pois o método AM1 prevê que o hidrogênio na posição 2 do anel imidazólio seria tão ácido a ponto do íon cloreto ser capaz de abstrair-lo, fazendo com que no complexo previsto a distância H...Cl seja muito mais curta do que a distância C2-H, o que não corresponde à realidade física, pelo menos não em termos de média temporal observável. Este é o problema de se utilizar métodos semiempíricos em sistemas muito diferentes daqueles para os quais o método foi originalmente parametrizado, mostrando que não se faz modelagem molecular sem um conhecimento mínimo dos domínios de aplicação de

cada uma das aproximações da química quântica, pois a capacidade de se realizar um cálculo não garante que os resultados sejam úteis ou confiáveis para a obtenção de informações acerca de um sistema⁶⁹.

Nos anos de 1995 e 1999, S. Takahashi e colaboradores^{97,98} reportaram estudos teóricos e experimentais dos sistemas constituídos pelos ânions cloroalumina- tos, da forma $[\text{AlCl}_4]^-$ e $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$, combinados com os cátions 1-etil-3-metilimidazólio, $[\text{EMIm}]^+$, e 1-butil-3-metilimidazólio, $[\text{BMIm}]^+$. Os estudos das estruturas dos pares iônicos que foram relatados, indicam o posicionamento do ânion $[\text{AlCl}_4]^-$ próximo da ligação C2–H no cátion $[\text{EMIm}]^+$, com uma distância de 2,67 Å, além de outras interações H...Cl com os átomos de hidrogênio dos substituintes, com distâncias na faixa de 2,94 a 3,22 Å, de forma bastante semelhante ao que pode ser visualizado na Figura 3, que mostra um sistema análogo, constituído por $[\text{EMIm}][\text{BF}_4]$. Os cálculos *ab initio* foram realizados no nível Hartree-Fock, HF/6-31G(d), obtendo-se uma energia de interação cátion-ânion igual a 284,1 kJ mol⁻¹ para o par iônico $[\text{EMIm}][\text{AlCl}_4]$, enquanto que para o par $[\text{BMIm}][\text{Al}_2\text{Cl}_7]$ a energia de interação, nesse nível de teoria, é igual a 264,5 kJ mol⁻¹.

Os líquidos iônicos contendo $[\text{BMIm}]\text{Cl}-\text{FeCl}_3$, foram sintetizados e as estruturas, energias e frequências vibracionais foram estudadas através de cálculos de mecânica quântica dos íons em fase gasosa, conforme relatados por M. S. Sitze e colaboradores em 2001⁹⁹. Os cálculos *ab initio* foram efetuados nos níveis Hartree-Fock, HF/6-31G(d), DFT, com B3LYP/6-31G(d) e CEP-31G^{100,101}, sendo usados na interpretação dos espectros de Raman obtidos para esses sistemas, constatando-se uma boa concordância entre os dados experimentais e os resultados dos cálculos teóricos⁹⁹.

Em 2002, J. de Andrade e colaboradores^{70,71} reportaram os resultados das simulações computacionais de líquidos iônicos, constituídos pelas combinações dos cátions 1-etil-3-metilimidazólio, $[\text{EMIm}]^+$, 1-metil-3-propilimidazólio, $[\text{PMIm}]^+$ e 1-butil-3-metilimidazólio, $[\text{BMIm}]^+$, com os ânions $[\text{AlCl}_4]^-$ e $[\text{BF}_4]^-$. Nessas publicações foram apresentados os resultados de cálculos *ab initio* dos íons em fase gasosa e simulações clássicas de dinâmica molecular dos sistemas em fase líquida. Os cálculos *ab initio*, realizados no nível HF/6-31G(d), foram utilizados para obter as estruturas, as frequências vibracionais, as distribuições de carga e os momentos de dipolo dos íons. As cargas parciais atômicas foram calculadas pelo método RESP^{102,103}, incluído no pacote AMBER¹⁰⁴ de dinâmica molecular, e nesse método as cargas são derivadas do mapa de potencial eletrostático gerado em torno dos átomos nas três dimensões do espaço^{102,103}, que por sua vez é obtido como valor esperado do operador (r^{-1}) atuando na função de onda do sistema numa rede de pontos no espaço. As cargas parciais atômicas assim obtidas, foram empregadas na construção da proposta de parâmetros utilizados no campo de força das simulações de dinâmica molecular clássica. As frequências vibracionais calculadas no nível *ab initio* também foram utilizadas

no desenvolvimento dos parâmetros do campo de força clássico, servindo de comparação para as frequências obtidas utilizando-se os parâmetros do campo de força clássico, auxiliando na sua validação^{70,71}.

Z. Meng e colaboradores reportaram, no ano de 2002, um estudo computacional dos íons isolados e do par iônico [BMIm][PF₆], em fase gasosa¹⁰⁵. Os cálculos mecânico-quânticos foram realizados nos níveis semiempírico PM3, e *ab initio* HF/3-21G(d), HF/6-31G(d), HF/6-31G(d,p), B3LYP/6-31G(d), B3LYP/6-31G(d,p) e MP2/6-31G(d). Nesse trabalho foram determinadas as estruturas de equilíbrio e as energias de interação do par iônico nas diversas conformações de equilíbrio possíveis. Também foi estudado o perfil da curva de energia potencial que descreve a ligação de hidrogênio cátion-ânion e se constatou um perfil anarmônico, com energias cada vez mais negativas na medida em que se aumentou o nível de refinamento do cálculo, do Hartree-Fock ao MP2 e com o aumento da base.

No ano de 2003, E. A. Turner e colaboradores⁶⁷ reportaram o estudo de sistemas contendo os cátions 1,3-dimetilimidazólio, [MMIm]⁺, [EMIm]⁺, [PMIm]⁺ e [BMIm]⁺ em combinação com os ânions F⁻, Cl⁻, Br⁻ e I⁻. Os estudos relatados envolveram o cálculo das energias de interação dos pares iônicos para diversas posições dos ânions em torno dos cátions, calculadas no nível de Teoria de Perturbação MP2/6-31+G(d). Nesses estudos, foi constatado que os ânions flúor são capazes de formar ligações covalentes com o anel imidazólio ou então abstrair os átomos de hidrogênio, formando H-F. O ânion Cl⁻ forma pares iônicos próximo dos átomos de hidrogênio ao longo do plano do anel, ou nas posições em cima, ou de modo equivalente, em baixo do anel imidazólio do cátion. Esse estudo demonstra que a posição do ânion ligando-se ao grupo C2-H do anel imidazólio é a mais estável energeticamente, do mesmo modo como também foi constatado para os íons [AlCl₄]⁻. No caso dos complexos [PMIm]Br, [BMIm]Br, [PMIm]I e [BMIm]I, foi observado que as formas de menor energia são aquelas onde o ânion fica sobre o anel imidazólio, interagindo com seu sistema de orbitais π . Uma outra constatação importante, relatada nesse trabalho é a de que diferentes níveis de cálculo podem gerar estruturas de pares bastante distintas, e que cálculos feitos num nível de teoria mais baixo podem gerar pontos de mínimo de energia que não existem em níveis mais sofisticados além de deixar de detectar estruturas correspondentes à mínimos de energia que somente são detectados em níveis mais refinados de cálculo, com bases maiores e inclusão de parte da energia de correlação eletrônica. O que acontece é que algumas interações dispersivas, como é o caso da interação entre o ânion e o sistema π do anel imidazólio, somente podem ser descritas em níveis de cálculo que recuperem a energia de correlação eletrônica, pelo menos em parte, como é o caso da Teoria de Perturbação Møller-Plesser de segunda ordem MP2^{68,79,81}.

Em 2004 foi publicado um estudo realizado por Z. Liu e colaboradores¹⁰⁶, onde

foram relatados os resultados dos cálculos *ab initio* no nível MP2/6-31+G(d)//HF/6-31+G(d). Essa notação, MP2/6-31+G(d)//HF/6-31+G(d), significa que a geometria do sistema foi otimizada no nível Hartree-Fock HF/6-31+G(d), e as coordenadas atômicas obtidas foram inseridas como entrada para um cálculo mais refinado da energia dessa configuração, usando um tratamento de Teoria de Perturbação, o nível MP2/6-31+G(d), mantendo-se fixas as posições atômicas obtidas no nível anterior. Assim foram realizadas análises conformacionais dos cátions 1,3-dimetilimidazólio, [MMIm]⁺, e 1-etil-3-metilimidazólio, [EMIm]⁺. J. Lopes e colaboradores também realizaram estudos conformacionais das cadeias dos substituintes dos cátions derivados do imidazólio, [EMIm]⁺, [PMIm]⁺, [BMIm]⁺, no nível MP2/cc-pVTZ//HF/6-31G(d). Um dos objetivos desse estudo foi a obtenção de parâmetros do campo de força para efetuar simulações clássicas de dinâmica molecular de líquidos iônicos, contendo os cátions [EMIm]⁺, [PMIm]⁺, [BMIm]⁺ e os ânions [NO₃]⁻, [BF₄]⁻, [PF₆]⁻ e [(Tf)₂N]⁻, os quais foram publicados em 2004¹⁰⁷.

Ainda em 2004, F. C. Gozzo e colaboradores divulgaram seu estudo das estruturas supramoleculares em fase gasosa de líquidos iônicos do tipo imidazólio¹⁰⁸. Este foi um trabalho muito bem elaborado, combinando experimentos de espectrometria de massas e cálculos teóricos, no estudo comparativo das ligações de hidrogênio de estruturas contendo o cátion [BMIm]⁺ e os ânions [BPh₄]⁻, [CF₃CO₂]⁻, [BF₄]⁻ e [PF₆]⁻, formando os respectivos líquidos iônicos. O estudo experimental e teórico desses líquidos teve como objetivo determinar as forças relativas das ligações de hidrogênio do cátion com os ânions, relacionando as estruturas dos complexos em fase gasosa e as energias de interação. Os cálculos teóricos foram realizados no nível DFT, B3LYP/6-311+G(d,p), com todos os ânions coordenando-se ao cátion através das ligações C–H···X. Esses estudos mostraram que os pares iônicos formados entre o cátion [BMIm]⁺ e os ânions [BPh₄]⁻, [CF₃CO₂]⁻, [BF₄]⁻ e [PF₆]⁻, possuem as ligações de hidrogênio com forças relativas na ordem [CF₃CO₂]⁻ > [BF₄]⁻ > [PF₆]⁻ > [BPh₄]⁻.

É importante citar um outro trabalho de natureza teórico-experimental, que foi divulgado na literatura também em 2004, realizado por E. R. Talaty e colaboradores¹⁰⁹, reportando estudos dos líquidos iônicos [EMIm][PF₆], [PMIm][PF₆] e [BMIm][PF₆]. Nessa publicação é reportado que na estrutura do par iônico [EMIm][PF₆] são encontradas seis interações do tipo C–H···F que são mais curtas do que 2,67 Å, que é a soma dos raios de van der Waals dos átomos de hidrogênio e flúor. Nas estruturas dos pares iônicos [PMIm][PF₆] e [BMIm][PF₆] são encontrados sete pontos de interação do tipo C–H···F, sendo que três dessas ligações de hidrogênio envolvem três diferentes átomos de flúor com o mesmo grupo C2–H nos respectivos cátions.

Os pesquisadores A. Chaumont e G. Wipff reportaram^{110–113}, nos anos de 2004 e 2005, alguns estudos da solvatação de íons actínídeos e lantanídeos em sais fundidos envolvendo [EMIm]Cl–AlCl₃ e [BMIm][PF₆]. Nessas publicações, os cálculos

de química quântica em nível *ab initio* aparecem como métodos auxiliares de estudo para as simulações clássicas apresentadas^{110–113}. Os cálculos *ab initio* foram realizados no nível Hartree-Fock, HF/6-31+G(d), ou DFT, com B3LYP/6-31+G(d), para os íons componentes dos líquidos iônicos, enquanto que os íons envolvendo átomos de lantânio, urânio e európio foram descritos através de bases do tipo Los Alamos ou Stuttgart^{114–117}. Nesses trabalhos, a maior parte das discussões referem-se às estabilidades relativas dos complexos de íons lantanídeos e actinídeos na presença dos ânions Cl^- e $[\text{AlCl}_4]^-$ dos líquidos iônicos^{110–113}.

Y. Wang e colaboradores¹¹⁸, reportaram na literatura em 2005, um estudo *ab initio* em fase gasosa dos cátions $[\text{EMIm}]^+$ e $[\text{BMIm}]^+$, constituindo complexos com os ânions Cl^- e Br^- . Os cálculos estruturais foram realizados no nível DFT, B3LYP/6-31G(d) e uma vez obtidas as geometrias de equilíbrio nesse nível, foram então calculadas as energias de interação cátion-ânion nos níveis B3LYP/6-31++G(d,p), B3LYP/6-311+G(d,p) e B3LYP/6-311++G(d,p).

No ano de 2006, P. A. Hunt e I. R. Gould reportaram um estudo teórico bastante extenso do sistema constituído pelo cátion 1-butil-3-metilimidazólio e o ânion cloreto⁷². Nesse estudo foram utilizados métodos de química quântica *ab initio*, para investigar os diversos confôrmeros estáveis possíveis do par iônico $[\text{BMIm}]\text{Cl}$. Os cálculos foram realizados nos níveis Hartree-Fock, Teoria do Funcional de Densidade e Teoria de Perturbação Møller-Plesset de segunda ordem, usando as bases 3-21G, 3-21G(d), 3-21+G(d) e 6-31++G(d,p). Foram localizadas nove estruturas estáveis para o par iônico $[\text{BMIm}]\text{Cl}$, com seis posições preferenciais do ânion cloreto em relação ao cátion, em frente ao cátion, que quer dizer próximo de C2–H, atrás do cátion, entre os dois grupos C–H, próximo do substituinte metila, próximo do substituinte butila, em cima do anel e em baixo do anel, sendo que os confôrmeros na frente e em cima do anel são os de mais baixa energia⁷². Observa-se que íon cloreto sempre forma uma ligação de hidrogênio relativamente forte com um dos três grupos C–H do anel do cátion e ainda uma ligação secundária com os átomos de hidrogênio dos grupos CH_2 dos substituintes metila ou butila, dependendo de que lado do cátion que está posicionado o íon cloreto⁷². A presença do íon cloreto próximo do cátion $[\text{BMIm}]^+$ ainda é capaz de influenciar na conformação da cadeia do substituinte butila, facilitando as mudanças conformacionais por diminuição da energia de repulsão 1–4. As energias de estabilização dos pares iônicos $[\text{BMIm}]\text{Cl}$ ficam em torno de 450 kJ mol^{-1} . A superfície de energia potencial para o ânion cloreto em volta do cátion é plana o suficiente para permitir o movimento local do ânion de um ponto para outro ponto de mínimo local. O estudo também apontou que métodos de cálculo utilizando bases pequenas, como HF/3-21+G(d) ou B3LYP/3-21G(d), são inadequados para tratar esse tipo de sistema, pois o ordenamento energético das conformações de mínimo se altera dependendo da sofisticação do nível empregado. Os autores concluem o estudo afirmando que o

método MP2/6-31++G(d,p) seria a alternativa mais adequada para tratar esse tipo de sistema, e que independente dos métodos, o ânion cloreto adota uma posição preferencial ao longo da região C2–H do anel, seja ao longo da ligação C2–H...Cl⁻, ou na parte superior do anel, tendo certa mobilidade em torno dessa região devido à pequena diferença de energia entre os pontos de mínimo locais⁷².

Em uma outra publicação, que apareceu na literatura no ano de 2007¹¹⁹, P. A. Hunt e colaboradores reportaram uma extensão do trabalho publicado em 2006⁷². Nesse trabalho foram estudados, através de métodos computacionais de química quântica, os pares iônicos formados com o cátion [BMIm]⁺ e os ânions Cl⁻, [BF₄]⁻ e bis(trifluorometilsulfonil)imida, [(Tf)₂N]⁻. Com esse estudo, os autores realizaram uma tentativa de racionalização dos valores relativos das viscosidades e dos pontos de fusão dos respectivos líquidos iônicos, baseando-se nos resultados de cálculos *ab initio* dos respectivos pares iônicos em fase gasosa¹¹⁹. Os cálculos foram efetuados no nível DFT, B3LYP/6-31++G(d,p). As estruturas dos pares iônicos [BMIm]Cl, [BMIm][BF₄] e [BMIm][(Tf)₂N], foram examinadas quanto às possibilidades de formação de ligações de hidrogênio, número de confôrmeros possíveis, energias de interação relativas e a transferência de carga, que foi determinada através da análise de população eletrônica pelo método do orbital de ligação natural, *Natural bond orbital*, NBO¹²⁰. Os autores concluem afirmando que a viscosidade dos líquidos iônicos pode ser racionalizada pelo valor relativo das energias de interação cátion-ânion e pelo número de ligações de hidrogênio secundárias que um ânion é capaz de formar com outros cátions, quando já encontra-se interagindo com um cátion na forma de um par iônico¹¹⁹. A maior disponibilidade do ânion em formar um número maior de ligações secundárias com outros cátions vizinhos, tornaria possível a formação de macroestruturas reticuladas e ordenadas que aumentaria a estabilidade do cristal, aumentando assim o seu ponto de fusão, e na fase líquida, isso resultaria numa maior viscosidade para o líquido iônico, justificando assim a ordem observada nos valores dessas propriedades físicas para os líquidos iônicos, [BMIm]Cl > [BMIm][BF₄] > [BMIm][(Tf)₂N], pois nessa mesma ordem estaria também essa capacidade de conectividade de um ânion que esteja interagindo com um cátion na forma de um par iônico¹¹⁹.

Em 2009, N. R. Dhumal e colaboradores reportaram um estudo teórico e experimental das interações no par iônico correspondente ao líquido iônico acetato de 1-etil-3-metilimidazólio, [EMIm][CH₃CO₂], e compararam os resultados da análise vibracional com os espectros experimentais de infravermelho e Raman¹²¹. Os autores realizaram cálculos de otimização geométrica dos íons isolados e do par iônico, nos níveis B3LYP/6-31G(d,p), B3LYP/6-31++G(d,p) e MP2/6-31G(d,p). Foram obtidas as estruturas correspondentes aos pontos de mínimo de energia, realizadas análises dos modos normais vibracionais das respectivas estruturas e ainda foram realizados estudos da distribuição de densidade eletrônica através do método NBO¹²⁰. Os autores

encontraram quatro confôrmeros estáveis para o par iônico [EMIm][CH₃CO₂], sendo que três desses confôrmeros envolvem a interação frontal, entre o grupo C2–H do cátion e os átomos de oxigênio do ânion acetato, e um outro confôrmero envolve a interação dos átomos de oxigênio do ânion com os dois átomos de hidrogênio do anel na posição distal do cátion imidazólio¹²¹. Observou-se que a diferença de energia entre o confôrmero de menor e o de maior energia é de 48,99 kJ mol⁻¹, no nível MP2/6-31G(d,p). Os autores compararam as frequências vibracionais teóricas e experimentais, observando desvios para o azul e para o vermelho, dependendo das variações de densidade eletrônica que ocorrem nas ligações dos átomos do cátion e do ânion como consequência da formação dos pares iônicos nas diversas conformações, obtendo-se uma boa concordância entre os valores das frequências teóricas e experimentais. Os autores sugerem que tanto as informações teóricas quanto os dados experimentais concordam que as interações C2–H...O desempenham um papel determinante no comportamento espectroscópico do líquido iônico [EMIm][CH₃CO₂]¹²¹.

Ainda no ano de 2009, E. E. Zvereva e S. A. Katsyuba reportaram na literatura, sua investigação das estruturas envolvendo o cátion 1-etil-3-metilimidazólio e ânions haleto, utilizando métodos computacionais de química quântica¹²². As estruturas dos pares iônicos [EMIm]Cl, [EMIm]Br e [EMIm]I, foram estudadas através de cálculos de estrutura e frequências vibracionais nos níveis Hartree-Fock, B3LYP e MP2, utilizando bases 6-31G(d), 6-31+G(d), 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p) para o cátion e íons Cl⁻ e Br⁻, e uma base LANL2DZ¹¹⁴⁻¹¹⁶ para o caso do íon I⁻. Esses estudos revelaram a existência de sete confôrmeros principais dos pares iônicos, sendo que a interação mais forte se dá entre o ânion haleto e o grupo C2–H do cátion, quando o ânion é o cloreto. No caso dos ânions Br⁻ e I⁻, o confôrmero mais estável é aquele onde esses ânions ocupam a posição localizada sobre o plano do anel. Como os estudos cristalográficos não indicam a existência desses confôrmeros, os autores atribuíram essa discordância aos efeitos coletivos na fase condensada. Para suportar essa idéia, os autores simularam o efeito da fase condensada realizando a otimização da geometria dos pares iônicos, usando o modelo de contínuo polarizável¹²³, e com isso obtiveram que, num meio material contínuo caracterizado por uma constante dielétrica igual a do CH₂Cl₂, as conformações contendo o íon Br⁻ em cima e em baixo do plano do anel, não correspondem à pontos de mínimo na superfície de energia potencial de interação cátion-ânion¹²². Além disso, a diferença de energia entre as conformações possíveis fica em torno de 1 kcal mol⁻¹ apenas, e somente três confôrmeros existem em solução caracterizada por essa constante dielétrica. Nesse artigo, os autores relatam que os desvios observados nas frequências vibracionais dos grupos C–H envolvidos na formação de ligações de hidrogênio com os ânions são superestimados. Os autores também realizaram cálculos com aglomerados de íons, contendo um cátion e três ânions, ou contendo um ânion e três cátions, e com isso obtiveram frequências vibraci-

onais que quase coincidem com os valores experimentais obtidos para os respectivos líquidos iônicos. Com isso, os autores concluem o artigo afirmando que na modelagem computacional desses líquidos iônicos, os pares iônicos não fornecem um boa descrição das frequências vibracionais mas que pequenos aglomerados, contendo quatro íons, são suficientes para descrever adequadamente as ligações de hidrogênio com a intensidade que ocorrem em fase condensada, e assim é possível obter uma concordância boa entre os valores teóricos e experimentais das frequências vibracionais desses sistemas¹²².

No ano de 2010, T. Cremer e colaboradores reportaram um extenso trabalho, de excelente qualidade, reunindo espectroscopia de RMN, espectroscopia fotoeletrônica XPS e cálculos teóricos, no estudo de doze líquidos iônicos¹²⁴. Foram objetos desse estudo dez líquidos iônicos constituídos pelo cátion 1-metil-3-octilimidazólio, $[C_8C_1Im]^+$, e cada um dos dez ânions, Cl^- , Br^- , I^- , $[NO_3]^-$, $[BF_4]^-$, $[TfO]^-$, $[PF_6]^-$, $[(Tf)_2N]^-$, $[(Pf)_2N]^-$ e $[FAP]^-$, e mais dois líquidos iônicos baseados no cátion 1,2-dimetil-3-octilimidazólio, $[C_8C_1C_1Im]^+$, em combinação com os ânions Br^- e $[(Tf)_2N]^-$. O objetivo do trabalho foi o de aprofundar o entendimento das interações cátion-ânion que ocorrem nesses sistemas¹²⁴. Os cálculos teóricos envolveram as estruturas dos pares iônicos, em fase gasosa, correspondentes aos respectivos líquidos iônicos, e foram efetuados utilizando a teoria do funcional de densidade no nível B3LYP-D/TZVPP. Foram calculadas as estruturas de equilíbrio dos pares iônicos, as cargas parciais atômicas e os orbitais moleculares foram analisados usando o método NBO¹²⁰. Os autores relataram e discutiram, baseados nas evidências espectroscópicas, que as ligações de hidrogênio cátion-ânion são fortemente alteradas pela natureza do ânion. Eles constataram que os ânions menores e mais básicos exibem fortes ligações de hidrogênio com os átomos de hidrogênio do anel, particularmente com C2-H. Observou-se que a estrutura eletrônica do anel imidazólio é modificada pela presença do ânion. Ânions coordenados fracamente levam à um caráter mais aromático do sistema π do anel, enquanto que ânions mais básicos e coordenados mais fortemente ao cátion, resultam numa distribuição de carga no anel que assemelha-se mais à um carbeno. Foi também constatado que ocorre uma transferência de carga líquida entre o ânion e o cátion, e que a presença ou não de um substituinte na posição C2, não afeta consideravelmente essa transferência de carga, conforme foi inferido dos resultados espectroscópicos de RMN, XPS e dos cálculos teóricos das espécies contendo o cátion não-metilado $[C_8C_1Im]^+$ e metilado, $[C_8C_1C_1Im]^+$, na posição 2 do anel imidazólio¹²⁴.

Os pesquisadores E. Bodo e R. Caminiti realizaram um estudo teórico, de complexos iônicos, em fase gasosa, tendo como objeto cátions do tipo di-imidazólio geminais e o ânion $[(Tf)_2N]^-$, conforme foi reportado na literatura em 2010¹²⁵. Nesse trabalho, foram empregados os métodos de cálculo de mecânica molecular clássica e mecânica quântica *ab initio* no nível B3LYP/6-31G(d). Os autores realizaram cálcu-

los de dinâmica molecular clássica, em fase gasosa, de pequenos aglomerados de íons, contendo um di-cátion e dois ânions, evoluindo o sistema durante 100 ns, coletando estruturas a cada 1000 passos, minimizando a energia de cada configuração coletada, de modo a obter estruturas que sejam correspondentes aos respectivos mínimos globais no dado campo de força. As estruturas assim otimizadas foram então tomadas como estruturas de partida para a otimização geométrica *ab initio* no nível B3LYP/6-31G(d). Após efetuada a otimização das geometrias dos complexos em cálculo *ab initio*, foram realizadas as análises das propriedades, tais como a densidade eletrônica sobre determinadas regiões, a distribuição de carga e a energia relativa dos confôrmeros. As cargas parciais atômicas foram obtidas por ajuste ao potencial eletrostático molecular, através do método CHelpG¹²⁶. Os autores observaram energias de dissociação dos complexos estudados como situando-se na faixa de 800 kJ mol⁻¹, e com o aumento da cadeia que liga os anéis imidazólio diminui essa energia de dissociação dos aglomerados iônicos. Os autores concluíram ainda, através da análise das cargas parciais atômicas, que um certo grau de polarização cátion-ânion ocorre e que os campos de força propostos para as simulações clássicas de dinâmica molecular deveriam incluir de alguma maneira esses efeitos, para que se obtenha uma boa descrição desses materiais em fase condensada¹²⁵.

No início do ano de 2011, foi publicado na literatura, um trabalho de pesquisa realizado por T. Enomoto e colaboradores¹²⁷. O trabalho reportado envolveu a realização da síntese, caracterização, análises cristalográficas por difração de raios-X e cálculos de mecânica quântica *ab initio*, de sistemas baseados no cátion 1,3-dimetilimidazólio, [MMIm]⁺, e os ânions do tipo flúorohidrogenatos, [(FH)₂F]⁻ e [(FH)₃F]⁻. Os pesquisadores obtiveram as configurações dos íons num monocristal e utilizaram essas posições dos átomos nos cálculos *ab initio*, que foram realizados nos níveis B3LYP, PBE1PBE, MPW1PW91 e MP2, utilizando as bases 6-311G(d,p), cc-pVTZ e aug-cc-pVTZ. Foram estudados pares iônicos [MMIm][FHF] em diversas orientações ânion-cátion possíveis e diferentes distâncias, obtendo-se assim as funções descrevendo as energias de interação em relação às distâncias cátion-ânion. Os autores observaram energias de interação cátion-ânion entre -359 e -399 kJ mol⁻¹, dependendo da orientação relativa ânion-cátion no par iônico. Na conclusão, os autores atribuem a baixa viscosidade e a elevada condutividade desses líquidos iônicos à um aspecto dinâmico das ligações F-H...F⁻ dos ânions, que se desfazem gerando espécies H-F neutras, que permutam entre diversas formas de ânions e ainda funcionam como espaçadores dielétricos que enfraquecem as interações cátion-ânion¹²⁷.

No início do ano de 2012, apareceu na literatura uma comunicação, relatando um trabalho teórico realizado por E. I. Izgorodina e colaboradores¹²⁸. Nessa publicação, os autores reportaram a realização de cálculos *ab initio* de grande escala de alguns líquidos iônicos representativos. Os líquidos iônicos escolhidos como objeto desse es-

tudo foram [NMe₄][BF₄], [MMIm][BF₄], [PMIm][BF₄] e [BMIm][BF₄]. Foram estudados aglomerados iônicos contendo um, dois, quatro e oito pares de íons. Para conseguir tratar sistemas dessas dimensões por métodos *ab initio*, os pesquisadores utilizaram um método chamado de *Fragment Molecular Orbital*, FMO¹²⁹. No método FMO, o sistema é dividido em pequenos fragmentos que são tratados individualmente em um cálculo de mecânica quântica de alto nível, enquanto que o restante do sistema, além de uma certa distância de corte, é tratado como cargas pontuais numa espécie de “banho de Coulomb”. Os autores também realizaram cálculos MP2 convencionais, dos sistemas completos, para verificar o nível de exatidão produzido pela aproximação FMO em comparação com o método convencional. Nos cálculos em nível MP2 foram utilizadas bases do tipo Ahlrichs TZVPP. Os autores obtiveram uma concordância de 0,2 kJ mol⁻¹ entre os valores das energias obtidas com os cálculos MP2 convencionais e a aproximação FMO-MP2, destacando-se uma redução de três vezes no tempo de processamento e cerca de quinze vezes na utilização dos recursos de memória RAM, quando se emprega o método FMO em comparação com MP2 convencional. Os pesquisadores observaram um crescimento não-linear das energias de dispersão em função do número de pares iônicos presentes nos aglomerados de íons que foram estudados, demonstrando a não-aditividade de tais interações nesses sistemas. Os autores concluíram destacando que métodos como o FMO e os resultados apresentados abrem o caminho para simulações de dinâmica molecular completamente *ab initio*, os quais permitirão uma previsão exata das propriedades de transporte dos líquidos iônicos¹²⁸.

4 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

4.1 A EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER

Quando desejamos caracterizar, do ponto de vista mecânico, o estado de uma partícula clássica de massa m , devemos ser capazes de atribuir, a cada instante de tempo t , a posição da partícula dentro de um referencial constituído por um conjunto de eixos nos quais é possível definir unidades de medida para as distâncias entre pontos assinalados dentro deste referencial. Neste referencial, a posição de uma partícula em questão é dada por um vetor com a origem coincidindo com a origem dos eixos que formam o referencial e cuja extremidade localiza-se no ponto onde está localizada a partícula num dado instante de tempo t . Este vetor indicamos pelo símbolo $\mathbf{r}(t)$ e chamamos de vetor posição da partícula. Também devemos ser capazes de definir o *momentum*, $\mathbf{p}(t)$, desta partícula em cada instante de tempo t , ao longo da sua trajetória em qualquer intervalo de tempo. Nos sistemas mecânicos onde as leis de conservação se aplicam, os sistemas chamados de conservativos, a força \mathbf{F} que atua sobre uma partícula de massa m pode ser expressa pelo valor negativo do resultado do operador gradiente, operando sobre uma função que descreve a energia potencial do sistema $V(\mathbf{r})$, o qual depende somente da posição da partícula, ou seja,

$$\mathbf{F} = -\nabla V(\mathbf{r}) = -\nabla V(x, y, z), \quad (4.1)$$

onde,

$$\nabla \equiv \frac{\partial}{\partial x} \mathbf{i} + \frac{\partial}{\partial y} \mathbf{j} + \frac{\partial}{\partial z} \mathbf{k} \quad (4.2)$$

é o operador gradiente, que envolve as derivadas parciais em relação as coordenadas, no caso, somente para ilustrar, mostramos a definição expressa em coordenadas cartesianas.

Esta expressão da força \mathbf{F} atuando sobre a partícula de massa m pode ser combinada com a expressão da segunda Lei de Newton,

$$\mathbf{F} = m\mathbf{a}, \quad (4.3)$$

ou

$$\mathbf{F} = m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2}. \quad (4.4)$$

Se combinarmos as expressões 4.1 e 4.4, podemos então escrever

$$-\nabla V(\mathbf{r}) = m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2}, \quad (4.5)$$

ou simplesmente, em coordenadas cartesianas,

$$\begin{aligned} -\frac{\partial V(x, y, z)}{\partial x} &= m \frac{d^2 x}{dt^2}, \\ -\frac{\partial V(x, y, z)}{\partial y} &= m \frac{d^2 y}{dt^2}, \\ -\frac{\partial V(x, y, z)}{\partial z} &= m \frac{d^2 z}{dt^2}. \end{aligned} \quad (4.6)$$

Então, se conhecemos a expressão analítica da função que descreve a energia potencial $V(x, y, z)$, além dos valores da posição inicial \mathbf{r}_0 ou (x_0, y_0, z_0) e velocidade inicial \mathbf{v}_0 num dado instante particular, que decidimos chamar de instante inicial t_0 , então podemos resolver as equações diferenciais 4.6 e com isso podemos obter as funções que descrevem a posição da partícula de massa m , ou seja, as suas coordenadas $x(t)$, $y(t)$ e $z(t)$ para cada instante de tempo t e assim podemos teoricamente obter os valores de quaisquer variáveis dinâmicas que seja de nosso interesse, tais como a velocidade

$$\mathbf{v}(t) = \frac{d\mathbf{r}}{dt}, \quad (4.7)$$

o *momentum*

$$\mathbf{p}(t) = m\mathbf{v} = m \frac{d\mathbf{r}}{dt}, \quad (4.8)$$

ou a energia cinética T dessa partícula, dada pela expressão

$$T = \frac{1}{2} m v^2. \quad (4.9)$$

No estudo e caracterização dos sistemas de interesse da química, microscopicamente constituídos por átomos, moléculas e íons, os quais por sua vez são internamente formados de núcleos (prótons e nêutrons) e elétrons de massa diminuta, a mecânica clássica tem aplicações de escala limitadas e no lugar desta, devemos empregar os formalismos da mecânica quântica, o qual foi desenvolvida ao longo do século XX para modelar os sistemas de partículas na escala atômica.

O princípio da incerteza de Heisenberg, que é um dos princípios fundamentais da

natureza, afirma que se quisermos estabelecer a posição de uma partícula dentro de um intervalo Δx , então conseqüentemente teremos a introdução de uma incerteza Δp na determinação do *momentum* da partícula conforme a relação

$$\Delta x \Delta p \geq h, \quad (4.10)$$

onde h é a constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34}$ J·s). Em sistemas de dimensões atômicas, esse princípio tem conseqüências que não podem ser desprezadas e portanto, a descrição do sistema através do valor exato das variáveis dinâmicas da posição e *momentum* das partículas, tal qual fazemos na mecânica clássica, não pode ser feita na escala dos átomos e moléculas. Nos sistemas desta natureza, devemos aplicar um dos postulados da mecânica quântica que afirma que o estado de um sistema é completamente especificado por uma função $\Psi(\mathbf{r}, t)$ que depende das coordenadas da partícula \mathbf{r} e do tempo t . Esta função, $\Psi(\mathbf{r}, t)$, que é chamada de função de onda, função de estado ou ainda vetor de estado do sistema, possui a propriedade que $\Psi^*(\mathbf{r}, t) \Psi(\mathbf{r}, t) dx dy dz$ representa a probabilidade de encontrarmos a partícula num elemento de volume infinitesimal $dx dy dz$ localizado em \mathbf{r} , num instante de tempo t .

Assim como as leis de Newton aplicadas geram equações diferenciais que resolvidas em conjunto com as condições iniciais nos fornecem a evolução temporal do sistema mecânico clássico, nos sistemas descritos pela mecânica quântica existe uma forma equivalente de se descrever a evolução temporal de um sistema através de uma equação diferencial, a chamada equação de Schrödinger, o qual é introduzida através de um postulado da mecânica quântica que afirma que a função de onda $\Psi(x, y, z, t)$, ou função de estado do sistema, evolui temporalmente de acordo com a equação de Schrödinger dependente do tempo

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(x, y, z, t) + V \Psi(x, y, z, t) = i \hbar \frac{\partial \Psi(x, y, z, t)}{\partial t}, \quad (4.11)$$

onde \hbar é a constante de Planck h dividida por 2π , $i = \sqrt{-1}$, V é o operador referente à energia potencial do sistema e ∇^2 é o operador Laplaciano, que em coordenadas cartesianas é dado por

$$\nabla^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}. \quad (4.12)$$

A equação de Schrödinger 4.11 também pode ser escrita na forma equivalente

$$\mathbf{H} \Psi(x, y, z, t) = i \hbar \frac{\partial \Psi(x, y, z, t)}{\partial t}, \quad (4.13)$$

onde o operador Hamiltoniano \mathbf{H} é dado por

$$\mathbf{H}(x, y, z, t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \mathbf{V} \right). \quad (4.14)$$

Nos casos de maior interesse para a química quântica, como nos sistemas que estudamos neste trabalho, o operador Hamiltoniano \mathbf{H} não envolve explicitamente a variável temporal t , ou seja,

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}(x, y, z). \quad (4.15)$$

Nesses casos, podemos escrever $\Psi(x, y, z, t) = \Psi(\mathbf{r}, t)$ simplesmente como um produto de funções na forma

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) f(t), \quad (4.16)$$

e podemos utilizar o método da separação de variáveis para resolver a equação 4.13. Substituindo a expressão 4.16 em 4.13, temos

$$\mathbf{H}\Psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t}$$

$$\mathbf{H}[\psi(\mathbf{r}) f(t)] = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} [\psi(\mathbf{r}) f(t)]$$

$$f(t)\mathbf{H}\psi(\mathbf{r}) = i\hbar \psi(\mathbf{r}) \frac{\partial f(t)}{\partial t} \quad (4.17)$$

e dividindo 4.17 por $\psi(\mathbf{r}) f(t)$, obtemos

$$\frac{1}{\psi(\mathbf{r})} \mathbf{H}\psi(\mathbf{r}) = i\hbar \frac{1}{f(t)} \frac{df(t)}{dt}. \quad (4.18)$$

Observando-se a equação 4.18, verificamos que o lado esquerdo é uma função somente de \mathbf{r} , enquanto que o lado direito é função somente do tempo t e portanto esse igualdade somente é possível no caso em que as expressões de ambos os lados da igualdade são iguais a uma mesma constante que vamos chamar de E . Assim, podemos escrever a equação 4.18 nas seguintes formas

$$\mathbf{H}\psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}) \quad (4.19)$$

e

$$\frac{df(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} E f(t). \quad (4.20)$$

A equação 4.19 é a que chamamos de equação de Schrödinger independente do

tempo e suas soluções fornecem as funções de onda $\psi(\mathbf{r})$ que descrevem os estados estacionários dos sistemas. Estes estados estacionários para sistemas de átomos e moléculas são de grande interesse para a química quântica. A equação 4.20 pode ser integrada facilmente, o que nos fornece

$$f(t) = \exp\left(-\frac{iE}{\hbar} t\right). \quad (4.21)$$

Portanto, neste caso, a solução da equação de Schrödinger tem a forma geral

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) \exp\left(-\frac{iE}{\hbar} t\right), \quad (4.22)$$

ou seja, a função de estado dependente do tempo $\Psi(\mathbf{r}, t)$ é simplesmente a função de onda para o estado estacionário $\psi(\mathbf{r})$, o qual é solução da equação de Schrödinger independente do tempo 4.19, multiplicada por uma função exponencial que fornece a propagação temporal dos estados do sistema, sendo a energia E , o agente promotor das translações temporais do sistema.

A equação de Schrödinger desempenha, na mecânica quântica, um papel análogo àquele que a segunda lei de Newton, equação 4.4, desempenha na mecânica clássica, ou seja, se conhecemos as condições iniciais do sistema, $\Psi(\mathbf{r}, 0)$, a equação de Schrödinger determina $\Psi(\mathbf{r}, t)$ para todo o tempo t no futuro, assim como as equações de Newton juntamente com dados valores iniciais para as variáveis dinâmicas, também determinam $\mathbf{r}(t)$ para todo o tempo t no futuro⁷⁸.

Um dos objetivos principais da química quântica é utilizar os métodos da mecânica quântica para resolver, de maneira exata ou aproximada, a equação de Schrödinger independente do tempo,

$$\mathbf{H}\psi_i(\mathbf{r}) = E_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (4.23)$$

para obter as funções de estado do sistema ψ_i e assim poder calcular qualquer propriedade de nosso interesse utilizando-se os teoremas da mecânica quântica.

Na química quântica, os sistemas de interesse geralmente consistem de átomos ou moléculas, os quais são constituídos por um número M de núcleos carregados positivamente e N elétrons carregados negativamente. Para tais sistemas, na ausência de campos elétricos ou magnéticos externos, o operador Hamiltoniano \mathbf{H} na equação de Schrödinger pode ser escrito na forma

$$\mathbf{H} = \mathbf{T} + \mathbf{V}, \quad (4.24)$$

ou seja, a soma do operador correspondente à energia cinética das partículas \mathbf{T} e do operador correspondente à energia potencial \mathbf{V} do sistema de partículas, que por sua vez também podem ser representados aditivamente,

$$\mathbf{T} = \sum_i \mathbf{T}_i = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2, \quad (4.25)$$

com

$$\nabla_i^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \quad (4.26)$$

e

$$\mathbf{V} = \sum_{i < j} V_{ij}, \quad (4.27)$$

onde V_{ij} são os operadores correspondentes à energia potencial de interação entre os pares de partículas e os índices i e j enumeram as partículas do sistema.

Fazendo uso do sistema de unidades atômicas, onde a massa do elétron m_e , o módulo do valor da sua carga $|e|$, \hbar e $4\pi\epsilon_0$, onde ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo, são todas constantes unitárias, podemos expressar o operador Hamiltoniano para um sistema molecular qualquer contendo M núcleos e N elétrons como

$$\begin{aligned} \mathbf{H} = & - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \\ & + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \end{aligned} \quad (4.28)$$

onde M_A é a massa do núcleo A expressa em unidades atômicas, Z_A é o número atômico do núcleo A , r_{iA} é a distância entre os elétrons e os núcleos, r_{ij} é a distância de separação intereletrônica e R_{AB} é a distância de separação internuclear. Teóricamente, este operador Hamiltoniano deve ser introduzido na equação de Schrödinger, para então resolvê-la à fim de se obter as funções de onda que descrevem tal sistema de núcleos e elétrons.

4.2 A APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER

As funções de onda e as energias de uma molécula são encontradas através da resolução da equação de Schrödinger para o sistema, expressa de forma geral como

$$\mathbf{H} \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (4.29)$$

onde o operador Hamiltoniano tem a forma mostrada na expressão 4.28 e as funções de onda $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ dependem das coordenadas eletrônicas \mathbf{r} e também das coordenadas nucleares \mathbf{R} , em relação à um dado sistema de coordenadas escolhido.

O Hamiltoniano \mathbf{H} para um sistema molecular, dado pela expressão 4.28, pode

ser convenientemente separado nas seguintes contribuições referentes às energias cinética e potencial do sistema de partículas,

$$\mathbf{H} = \mathbf{T}_n + \mathbf{V}_{nn} + \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{ne} + \mathbf{V}_{ee}, \quad (4.30)$$

onde

$$\mathbf{T}_n = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 \quad (4.31)$$

é o operador correspondente à energia cinética dos M núcleos da molécula,

$$\mathbf{V}_{nn} = \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{A<B}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} \quad (4.32)$$

representa o operador referente à energia potencial de repulsão entre quaisquer pares de núcleos A e B da molécula,

$$\mathbf{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \quad (4.33)$$

é o operador correspondente à energia cinética dos N elétrons do sistema,

$$\mathbf{V}_{ne} = \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} \quad (4.34)$$

é o operador correspondente à energia potencial de atração entre os N elétrons e os M núcleos que compoem a molécula e

$$\mathbf{V}_{ee} = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{i<j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (4.35)$$

é o operador correspondente à energia potencial de repulsão entre os elétrons do sistema molecular.

Como um próton possui uma massa de repouso que é aproximadamente 1836 vezes a massa de repouso de um elétron, e com a exceção do núcleo do átomo de hidrogênio, todos os demais núcleos atômicos possuem mais do que um próton, além de alguns nêutrons, em geral os núcleos dos átomos são bem mais massivos do que o elétron. Sabendo disto, para uma dada quantidade de energia cinética distribuída sobre um sistema molecular composto de núcleos e elétrons, esperamos que os elétrons se movam de modo muito mais rápido do que os núcleos do sistema em função desta diferença de massas. Numa visão clássica, durante o tempo em que os elétrons completam um ciclo no seu movimento, o deslocamento que ocorre nas posições nucleares pode ser considerado desprezível. Assim, podemos considerar que os elétrons do sistema movem-se no campo elétrico gerado pelos núcleos que

ocupam posições fixas do ponto de vista do movimento dos elétrons. Esta idéia é o que chamamos em química quântica de aproximação de Born-Oppenheimer. Nesta aproximação, como os núcleos são considerados estáticos em relação ao movimento eletrônico, o operador \mathbf{T}_n referente à energia cinética dos núcleos pode ser desprezado e com isso o operador Hamiltoniano contém somente os termos referentes aos elétrons além do operador referente à repulsão entre os núcleos \mathbf{V}_{nn} , o qual assume um valor constante se considerarmos que as posições nucleares \mathbf{R}_A são fixas. Com esta aproximação para um sistema molecular, podemos resolver a equação de Schrödinger na forma

$$\mathbf{H}_{ele} \psi_{ele}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_{ele} \psi_{ele}(\mathbf{r}; \mathbf{R}), \quad (4.36)$$

onde

$$\mathbf{H}_{ele} = \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{ne} + \mathbf{V}_{ee} \quad (4.37)$$

e com isso obtemos as funções de onda $\psi_{ele}(\mathbf{r})$ que descrevem o comportamento dos elétrons com as energias correspondentes E_{ele} , os quais por sua vez dependem de uma dada configuração nuclear escolhida em particular. As funções de onda $\psi_{ele}(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ obtidas como soluções da equação de Schrödinger, dependem diretamente das coordenadas eletrônicas \mathbf{r} e também dependem parametricamente das coordenadas nucleares \mathbf{R} que são fixas em uma dada configuração molecular definida dentro da aproximação de Born-Oppenheimer. Uma vez obtido também o valor para a energia eletrônica do sistema E_{ele} , podemos calcular também a energia total da molécula E para a dada configuração de núcleos e elétrons que define uma molécula na aproximação de Born-Oppenheimer. Para isto basta adicionarmos à energia E_{ele} o valor do termo referente à energia de repulsão entre os núcleos na dada configuração molecular para a qual resolvemos a equação de Schrödinger, ou seja,

$$E = E_{ele} + E_{nuc}, \quad (4.38)$$

onde

$$E_{nuc} = \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{A < B}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|}. \quad (4.39)$$

4.3 O MÉTODO DE HARTREE-FOCK

Vamos definir um orbital como sendo uma função de onda para uma única partícula, no caso um elétron. Como o nosso estudo é referente a estrutura eletrônica dos átomos e das moléculas, vamos usar respectivamente, orbitais atômicos e moleculares para representar as funções de onda dos elétrons num átomo ou molécula.

Sabemos que a função de onda para descrever os elétrons deve ter a propriedade de antissimetria para que obedeça ao Princípio de Pauli. Uma função de onda antissimétrica pode ser construída através de um determinante formado com um conjunto de spin orbitais, conhecido como determinante de Slater. As colunas de um determinante de Slater são formadas pelos orbitais, enquanto que as linhas são dadas pelo número dos elétrons. Para o caso geral de N elétrons e N spin orbitais, o determinante de Slater é dado por

$$\Phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \dots & \phi_N(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \dots & \phi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \phi_1(N) & \phi_2(N) & \dots & \phi_N(N) \end{vmatrix}. \quad (4.40)$$

Essa função satisfaz as propriedades de antissimetria sendo usada como uma função de onda inicial e com a aplicação do princípio variacional podemos desenvolver as equações de Hartree Fock que então possibilitam resolver a equação de Schrödinger para o problema multieletrônico de moléculas poliatômicas.

Se nós adotarmos uma função de onda para os elétrons Φ na forma de um determinante de Slater, em notação condensada,

$$\Phi = |\phi_1(1)\phi_2(2)\phi_3(3) \dots \phi_N(N)|, \quad (4.41)$$

e aplicarmos o princípio variacional com o método dos multiplicadores de Lagrange, podemos obter após as devidas manipulações, as seguintes equações

$$\mathbf{F}_i \phi_i = \varepsilon_i \phi_i, \quad (4.42)$$

onde \mathbf{F}_i é o operador de Fock, o qual tem a forma:

$$\mathbf{F}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\mu=1}^N \frac{Z_{\mu}}{r_{\mu i}} + \sum_{j=1}^N (\mathbf{J}_j - \mathbf{K}_j) \quad (4.43)$$

ou

$$\mathbf{F}_i = \mathbf{h}_i + \sum_{j=1}^N (\mathbf{J}_j - \mathbf{K}_j). \quad (4.44)$$

O operador \mathbf{J}_j é dado por

$$\mathbf{J}_j = \int \phi_j^*(2) (1/r_{ij}) \phi_j(2) d\mathbf{r}_2, \quad (4.45)$$

e o operador \mathbf{K}_j é expresso por

$$\mathbf{K}_j \phi_i(1) = \int \phi_j^*(2) (1/r_{ij}) \phi_i(2) d\mathbf{r}_2 \phi_j(1). \quad (4.46)$$

Num dos procedimentos de resolução das equações de Fock, os orbitais ϕ_i são expandidos através de um conjunto de funções de base χ_j , no procedimento que é chamado de combinação linear de orbitais atômicos, e dessa forma temos então

$$\phi_i = \sum_j c_{ji} \chi_j. \quad (4.47)$$

Introduzindo-se 4.47 na equação de Fock 4.42 e integrando, obtemos

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\varepsilon, \quad (4.48)$$

onde os elementos das matrizes \mathbf{F} e \mathbf{S} são definidos por

$$F_{ij} = \langle \chi_i | \mathbf{F} | \chi_j \rangle \quad (4.49)$$

que é a matriz correspondente ao operador de Fock, e

$$S_{ij} = \langle \chi_i | \chi_j \rangle \quad (4.50)$$

é a matriz de *overlap*, que contém os elementos resultantes das integrais de *overlap* entre os orbitais atômicos. A matriz \mathbf{C} é a matriz dos coeficientes c_{ji} . Essas são as chamadas equações de Roothaan para um sistema molecular, que são resolvidas de maneira iterativa até atingir-se a auto-consistência, ou seja, até que algum critério de convergência definido seja satisfeito. Como resultado da resolução das equações de Roothaan obtemos as energias dos orbitais moleculares, ε_i , e assim é possível calcularmos a energia total do sistema de núcleos e elétrons E_{tot} , o qual na aproximação de Born Oppenheimer é dada por

$$E_{tot} = E_{ele} + E_{nuc}, \quad (4.51)$$

onde,

$$E_{ele} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{ij}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (4.52)$$

é a energia eletrônica.

Como resultado da resolução das equações de Roothaan também obtemos a função de onda do sistema o qual pode ser utilizada no cálculo das diversas propriedades moleculares do sistema tais como a distribuição de carga, os momentos eletrostáticos e muitas outras⁶⁸.

4.4 TEORIA DE PERTURBAÇÃO MØLLER-PLESSET

Uma das limitações do método de Hartree-Fock é que nesse tratamento, com uma função de onda expressa na forma de um determinante de Slater, somente os elétrons com o mesmo spin é que tem seus movimentos correlacionados.

A energia de correlação eletrônica pode ser definida como a diferença entre a energia exata não-relativística do sistema e a energia no limite de Hartree-Fock, com um conjunto infinito de funções de base. A inclusão da energia de correlação eletrônica é importante na modelagem das interações intermoleculares, pois a energia de dispersão é resultado da polarização mútua das distribuições de elétrons, e esse efeito só pode ser modelado corretamente com a inclusão dos efeitos de correlação eletrônica.

Uma das maneiras de se incluir a energia de correlação num cálculo que faz uso do método de Hartree-Fock é através da Teoria de Perturbação Møller-Plesset. Na formulação geral da Teoria de Perturbação de Multicorpos, uma vez que conhecemos as soluções Φ_i para a equação de Schrödinger com um operador Hamiltoniano de referência não perturbado H_0 ,

$$H_0\Phi_i = E_i\Phi_i, \quad (4.53)$$

podemos construir as soluções para uma equação de Schrödinger perturbada

$$H\Psi = W\Psi, \quad (4.54)$$

na qual o operador Hamiltoniano H_0 sofre uma pequena perturbação H' ,

$$H = H_0 + \lambda H', \quad (4.55)$$

onde λ é um parâmetro que define a intensidade da perturbação atuando sobre o sistema. As soluções para a equação de Schrödinger perturbada são expressas através de uma expansão de Taylor em potências do parâmetro de perturbação λ , na forma

$$\Psi = \lambda^0\Psi_0 + \lambda^1\Psi_1 + \lambda^2\Psi_2 + \lambda^3\Psi_3 + \lambda^4\Psi_4 + \dots \quad (4.56)$$

e

$$W = \lambda^0W_0 + \lambda^1W_1 + \lambda^2W_2 + \lambda^3W_3 + \lambda^4W_4 + \dots \quad (4.57)$$

Quando a perturbação é nula, $\lambda = 0$, a solução da equação de Schrödinger perturbada se reduz à da de Schrödinger não-perturbada, $\Psi_0 = \Phi_0$ e $W_0 = E_0$. Inserindo as expressões 4.56 e 4.57 na equação de Schrödinger perturbada 4.54, coletando os termos de mesma potência e integrando, obtemos a expressão para a energia no nível de correção de perturbação de primeira ordem

$$W_1 = \langle \Phi_0 | \mathbf{H}' | \Phi_0 \rangle \quad (4.58)$$

e de maneira análoga podemos obter a expressão para a correção da energia da equação de Schrödinger perturbada, no nível de segunda ordem

$$W_2 = \sum_{i \neq 0} \frac{\langle \Phi_0 | \mathbf{H}' | \Phi_i \rangle \langle \Phi_i | \mathbf{H}' | \Phi_0 \rangle}{E_0 - E_i}. \quad (4.59)$$

Considerando agora o método de Hartree-Fock, o operador de Fock pode ser considerado como o operador não-perturbado do sistema dentro da Teoria de Perturbação, enquanto que a perturbação seria representada pela diferença entre operador Hamiltoniano multieletrônico do sistema e o operador de Fock, ou seja, o operador não-perturbado é

$$\mathbf{H}_0 = \sum_{i=1}^N \mathbf{F}_i = \sum_{i=1}^N \left(\mathbf{h}_i + \sum_{j=1}^N (\mathbf{J}_{ij} - \mathbf{K}_{ij}) \right) = \sum_{i=1}^N \mathbf{h}_i + 2\langle \mathbf{V}_{ee} \rangle \quad (4.60)$$

e o operador de perturbação é

$$\mathbf{H}' = \mathbf{H} - \mathbf{H}_0 = \sum_{i=1}^N \mathbf{h}_i + \mathbf{V}_{ee} - \left(\sum_{i=1}^N \mathbf{h}_i + 2\langle \mathbf{V}_{ee} \rangle \right) = \mathbf{V}_{ee} - 2\langle \mathbf{V}_{ee} \rangle. \quad (4.61)$$

Com essas definições, a correção perturbativa da energia em primeira ordem seria dado pela expressão 4.58, ou seja,

$$W_1 = \langle \Phi_0 | \mathbf{H}' | \Phi_0 \rangle = \langle \mathbf{V}_{ee} \rangle - 2\langle \mathbf{V}_{ee} \rangle = -\langle \mathbf{V}_{ee} \rangle. \quad (4.62)$$

Assim, a energia eletrônica do sistema perturbado, com correção no nível de primeira ordem, MP1, é dada por

$$\text{MP1} = E(\text{MP0}) + E(\text{MP1}) = E_0 + W_1 \quad (4.63)$$

ou

$$\text{MP1} = \langle \Phi_0 | \mathbf{H}_0 | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | \mathbf{H}' | \Phi_0 \rangle = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \langle \mathbf{V}_{ee} \rangle = E(\text{HF}). \quad (4.64)$$

Assim, a Teoria de Perturbação Møller-Plesset em nível de primeira ordem simplesmente recupera a energia de Hartree-Fock. No nível de correção de segunda ordem é que obtemos a primeira aproximação para a energia de correlação eletrônica, dada pela expressão

$$W_2 = E(\text{MP2}) = \sum_{i < j}^{ocup.} \sum_{a < b}^{virt.} \frac{[\langle \phi_i \phi_j | \phi_a \phi_b \rangle - \langle \phi_i \phi_j | \phi_b \phi_a \rangle]^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b}, \quad (4.65)$$

onde a soma é realizada sobre as integrais de dois elétrons envolvendo tanto os or-

bitais ocupados quanto os virtuais que são obtidos como solução das equações de Hartree-Fock⁶⁸.

5 PROCEDIMENTOS COMPUTACIONAIS

Nesta seção, vamos descrever os procedimentos computacionais que realizamos durante os estudos dos sistemas de líquidos iônicos, constituídos por quinze diferentes cátions do tipo imidazólio em combinação com o ânion tetrafluorborato. As estruturas iniciais dos quinze cátions, do ânion e dos quinze pares iônicos formados pela combinação dos quinze cátions e do ânion tetrafluorborato, foram montadas utilizando o programa de interface gráfica Gaussview¹³⁰. As estruturas de partida dos cátions imidazólio 1,3-substituídos, foram montadas de tal forma que as cadeias dos substituintes do tipo alquila (derivados de alcanos), alquenila (derivados de alcenos) e alquinila (derivados de alcinos), foram dispostos de maneira estendida, ou seja, numa conformação anti para os grupos metileno que formam as cadeias, levando-se em consideração os resultados conhecidos dos estudos de análise conformacional de hidrocarbonetos¹³¹⁻¹³³. No caso dos pares iônicos, as estruturas que propomos inicialmente, foram construídas de forma que o ânion BF_4^- localiza-se nas proximidades do carbono, na posição número 2 do cátion imidazólio e do respectivo átomo de hidrogênio ligado a este carbono. Essa configuração preferencial do ânion em relação ao cátion foi determinada em estudos prévios, envolvendo os cátions 1-etil-3-metilimidazólio e 1-butil-3-metilimidazólio, em combinação com os ânions tetracloroaluminato e tetrafluorborato^{70,71,119}.

Uma vez construídas as configurações iniciais para os cátions, ânions e pares iônicos, procedemos com a otimização geométrica dos quinze cátions, do ânion e dos quinze pares iônicos. Neste procedimento, todos os graus de liberdade das posições atômicas foram ajustados sem quaisquer restrições, inicialmente no nível de teoria RHF/6-31G(d). Nesta etapa, utilizamos o pacote computacional Gaussian 98, Revisão A.9¹³⁴, executado em sistema operacional Linux. O processo de otimização selecionado nesse pacote segue o cálculo analítico do gradiente da energia total da configuração em função das posições dos átomos, o qual direciona a busca de uma configuração que corresponda a um ponto de mínimo de energia sobre a hipersuperfície de Born-Oppenheimer do sistema, de forma que sejam satisfeitos alguns critérios de convergência estabelecidos na comparação dos valores obtidos para o gradiente da energia, ou da força exercida sobre cada um dos átomos numa sequência de pon-

tos obtidos sobre essa superfície. Numa segunda etapa de otimização, utilizamos as coordenadas finais obtidas no processo de otimização, como coordenadas iniciais para um novo processo de otimização geométrica mais restritivo, baseado no cálculo da matriz hessiana para o sistema, o qual é baseada no cálculo das derivadas parciais analíticas, de segunda ordem, da energia em função das posições nucleares. Esse procedimento nos forneceu as geometrias moleculares correspondentes aos pontos de mínimo na superfície de energia bem como as frequências vibracionais dos sistemas pela análise de modos normais vibracionais. A ausência de modos vibracionais de frequência imaginária confirmou as estruturas otimizadas como sendo correspondentes à pontos de mínimo de energia sobre as respectivas superfícies de Born-Oppenheimer. Com isso completamos a etapa de obtenção das estruturas otimizadas dos 15 cátions derivados do imidazólio, do ânion BF_4^- e dos 15 pares iônicos formados por esse ânion e os 15 cátions, no nível RHF/6-31G(d).

As coordenadas atômicas das estruturas otimizadas na etapa descrita foram então utilizadas como coordenadas iniciais para a próxima etapa deste estudo, onde realizamos a otimização da geometria dos sistemas sob estudo em outros níveis mais refinados, onde empregamos bases maiores e métodos de tratamento da correlação eletrônica para a obtenção de algumas das propriedades moleculares desses sistemas. Numa terceira etapa, realizamos a otimização geométrica das estruturas dos sistemas no nível MP2/6-311G(d,p), onde a correlação eletrônica recebe um tratamento pós Hartree-Fock, através da Teoria de Perturbações de segunda ordem, no formalismo de Møller-Plesset (MP2). A base de tipo zeta triplo de valência 6-311G foi escolhida de forma a manter um compromisso entre a qualidade dos resultados e a disponibilidade dos recursos computacionais em termos de demanda por memória, capacidade de armazenamento e tempo de processamento. Também levamos em consideração a disponibilidade na literatura, dos fatores de escalonamento para as frequências vibracionais calculadas nesse nível de teoria, uma vez que a utilização desses fatores de escalonamento é essencial para a obtenção de uma concordância entre as frequências vibracionais calculadas e os valores experimentais, e consequentemente tem influência sobre os valores calculados para as propriedades termodinâmicas dos sistemas, os quais são obtidos a partir das frequências vibracionais calculadas¹³⁵.

Então procedemos com a otimização geométrica das estruturas no nível MP2/6-311G(d,p), utilizando um procedimento computacional de minimização da energia que segue o gradiente analítico da energia em função das coordenadas nucleares e do cálculo semi-analítico da derivada de segunda ordem da energia em relação as coordenadas, o qual é calculada através das diferenças finitas entre os valores obtidos no cálculo analítico das derivadas primeiras. Realizamos esses procedimentos com o emprego do pacote GAMESS¹³⁶ na versão de 24 de março de 2007 (R6), operando

em processamento paralelo, numa máquina com processador de quatro núcleos e 8 GB de memória RAM com sistema operacional Linux. Assim obtivemos as coordenadas nucleares correspondentes aos pontos de mínimo de energia das respectivas estruturas dos sistemas estudados, bem como as frequências vibracionais dos sistemas sob estudo e várias propriedades moleculares, tais como os momentos elétricos. As frequências vibracionais foram escalonadas de maneira uniforme aplicando-se um fator de escalonamento igual a 0,9502¹³⁵. Também calculamos a polarizabilidade dos cátions e do ânion sob estudo. O pacote GAMESS, utilizado para a obtenção das estruturas de equilíbrio no nível MP2, não possui a capacidade implementada de calcular analiticamente a polarizabilidade, pois não possui nesse nível de teoria, a funcionalidade de cálculo das derivadas analíticas da energia do sistema em relação ao campo elétrico, sendo que o método implementado nesse pacote faz uso de derivadas numéricas em relação às diferenças finitas de um campo elétrico aplicado. Uma vez que o pacote Gaussian 03¹³⁷ tornou-se disponível recentemente em nosso laboratório, quando a etapa de obtenção das estruturas de equilíbrio dos sistemas no nível MP2 já estava em finalização, optamos utilizar esse pacote somente para o cálculo da polarizabilidade dos íons, alimentando o processo de cálculo no pacote Gaussian com as coordenadas nucleares dos íons, obtidas nos procedimentos de otimização geométrica das estruturas realizados com o pacote GAMESS conforme descrevemos. O pacote Gaussian 03, por sua vez, possui implementado um algoritmo de cálculo analítico das derivadas de segunda ordem da energia em relação às coordenadas nucleares bem como da derivada da energia em relação a um campo elétrico de grandeza arbitrária aplicado ao sistema, o que possibilita o cálculo analítico das frequências vibracionais no nível MP2 bem como da polarizabilidade estática dos sistemas. Então alimentamos o arquivo de entrada do pacote Gaussian 03 com as coordenadas cartesianas dos núcleos dos íons que tiveram sua geometria otimizada com o pacote GAMESS e realizamos o cálculo analítico da polarizabilidade dos cátions e ânions sob estudo, utilizando para isso o pacote Gaussian 03 Revisão E.01, executado em processamento paralelo de quatro núcleos, o que demanda nesse nível de teoria, MP2/6-311G(d,p), uma capacidade de memória RAM de 10 GB, cerca de 50 GB de capacidade de armazenamento em disco e tempo médio de processamento de 72 horas para o cálculo da polarizabilidade de cada um dos cátions sob estudo.

Para obtermos uma estimativa das áreas superficiais e volumes dos íons e pares iônicos que compoem os sistemas sob estudo, utilizamos o algoritmo GEVOL^{138,139} implementado no pacote Gamess, que entre outras capacidades, fornece a área e o volume molecular. O algoritmo GEVOL constrói uma superfície que envolve as moléculas, através da sobreposição de esferas centradas nos núcleos com determinados raios conforme o tipo de átomo que a esfera representa, neste caso, utilizamos os raios atômicos conforme definidos por Pauling¹⁴⁰. A superfície assim construída é

discretizada na forma de pequenos elementos de superfície, cujas áreas integradas fornecem uma estimativa para a área superficial da molécula bem como o volume molecular. Assim calculamos os volumes e as áreas dos quinze cátions, do ânion e dos quinze pares iônicos que constituem os sistemas sob estudo.

Obtivemos as estruturas de equilíbrio com as geometrias moleculares otimizadas para os sistemas sob estudo e as respectivas energias totais dos sistemas, sejam eles constituídos pelos íons isolados ou pelos pares cátion-ânion formados pela combinação destes íons. Com estes resultados, calculamos então a respectiva energia de interação cátion-ânion para cada um desses sistemas. Para calcularmos as respectivas energias de interação, devemos calcular a diferença entre a energia total de um par cátion-ânion na sua geometria de equilíbrio e a soma das energias totais do cátion e do ânion que formam o par, também nas suas respectivas geometrias de equilíbrio quando isolados. De modo geral, a energia de interação E_{int} entre dois átomos, moléculas ou íons, que vamos chamar de A e B , pode ser calculada pela diferença entre a energia do complexo AB formado e as energias das espécies A e B isoladas, na forma

$$E_{int} = E(AB, \mathbf{r}_{ce}) - E(A, \mathbf{r}_{ie}) - E(B, \mathbf{r}_{ie}), \quad (5.1)$$

onde $E(AB, \mathbf{r}_{ce})$ é a energia total do complexo AB na sua geometria de equilíbrio, $E(A, \mathbf{r}_{ie})$ é a energia total da espécie A isolada na sua geometria de equilíbrio e $E(B, \mathbf{r}_{ie})$ é a energia total da espécie B isolada na sua geometria de equilíbrio. Um dos problemas dessa expressão é o fato de que o valor da energia do complexo AB incorpora um efeito de estabilização adicional quando comparado aos monômeros A e B isolados, pois no complexo AB o conjunto de base que é utilizado para representar a função de onda do sistema é maior do que o conjunto que representa as funções de onda dos respectivos monômeros isolados. Esse problema é chamado de Erro da Sobreposição do Conjunto de Bases, traduzido do inglês *Basis Set Superposition Error*, representado pela sigla BSSE. Para evitarmos esse pequeno efeito espúrio no cálculo da energia de interação, uma das soluções utilizadas é representar as funções de onda de cada um dos monômeros isolados pelo mesmo conjunto de funções de base que é utilizado na representação da função de onda do complexo AB , numa aproximação conhecida como Método da Correção por Contrapeso, do inglês *Counterpoise Method*, método esse proposto inicialmente por Boys e Bernardi¹⁴¹. Nessa aproximação, a energia de interação é calculada da seguinte maneira, pela expressão

$$E_{int} = E(AB, \mathbf{r}_{ce}) - E(A, \mathbf{r}_{ie})^{AB} - E(B, \mathbf{r}_{ie})^{AB}, \quad (5.2)$$

onde nesse caso $E(A, \mathbf{r}_{ie})^{AB}$ é a energia total do monômero A isolado na sua geometria de equilíbrio porém com a sua função de onda representada pelo mesmo conjunto de bases empregado na representação da função de onda do complexo AB e de

modo análogo para a energia do monômero B . Para sistemas moleculares contendo vários átomos, dividimos o cálculo da energia de interação em várias etapas de forma a resolver de maneira prática a questão da localização dos orbitais "fantasma" que são incluídos no cálculo da energia dos monômeros isolados, uma vez que a geometria de equilíbrio dos monômeros isolados difere da geometria de equilíbrio deles na forma complexada e portanto as funções de base estarão centradas em diferentes posições nucleares quando compararmos o caso do complexo com o dos monômeros isolados. Para resolver essa questão, consideramos que a formação do complexo AB a partir dos monômeros A e B isolados se dá em duas etapas. Na primeira etapa ocorre a deformação dos monômeros em relação as suas respectivas geometrias de equilíbrio isolados para assumirem a geometria de equilíbrio que possuem quando no arranjo do complexo AB . Na segunda etapa é que se dá a formação do complexo a partir das estruturas deformadas dos monômeros A e B . Desse modo, a energia de interação incluindo a correção para o BSSE, é calculada pela expressão

$$E_{int} = E(AB, \mathbf{r}_{ce}) - E(A, \mathbf{r}_{ce})^{AB} - E(B, \mathbf{r}_{ce})^{AB} + E_{def}, \quad (5.3)$$

onde $E(A, \mathbf{r}_{ce})^{AB}$ e $E(B, \mathbf{r}_{ce})^{AB}$ são as respectivas energias dos monômeros A e B , calculadas com o mesmo conjunto de base do complexo AB e com as geometrias de equilíbrio que possuem quando na forma complexada e E_{def} é a energia consumida no processo de deformação dos monômeros para que assumam a geometria do complexo, dada por

$$E_{def} = [E(A, \mathbf{r}_{ce}) - E(A, \mathbf{r}_{ie})] + [E(B, \mathbf{r}_{ce}) - E(B, \mathbf{r}_{ie})]. \quad (5.4)$$

Uma outra questão que devemos levar em consideração quando calculamos a energia de interação intermolecular é que as moléculas possuem seu movimento vibracional natural, a chamada energia de ponto zero, *Zero Point Vibrational Energy* (ZPVE) correspondente ao primeiro nível vibracional. Portanto devemos levar em consideração que os átomos oscilam em torno das suas posições de equilíbrio e que além da energia eletrônica, o complexo e os monômeros possuem energia vibracional e que quando os monômeros interagem formando o complexo, este é formado num estado fundamental que também possui energia vibracional. Essa energia vibracional de ponto zero é obtida quando calculamos as frequências vibracionais das moléculas na análise de modos normais que realizamos sobre a geometria molecular de equilíbrio obtida após o processo de otimização das geometrias. Assim, a energia de interação entre A e B , levando-se em consideração a energia vibracional de ponto zero é dado pela soma da energia de interação E_{int} e da variação de energia de ponto zero ΔE_{ZPV} que é a diferença entre a energia de ponto zero do complexo e as energias de ponto

zero dos monômeros, ou seja,

$$E_{int,ZPE} = E_{int} + \Delta E_{ZPV}. \quad (5.5)$$

Os resultados obtidos com os procedimentos aqui descritos são apresentados e discutidos no próximo capítulo.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 A ESTRUTURA DOS PARES IÔNICOS

Conforme os procedimentos descritos no capítulo anterior, realizamos os cálculos *ab initio* para estudar a estrutura e as propriedades das estruturas formadas por cátions e ânions que constituem alguns dos líquidos iônicos derivados do cátion imidazólio. O primeiro grupo de líquidos iônicos que focamos neste estudo é constituído por cátions derivados do imidazólio, substituídos nas posições 1 e 3 com substituintes de cadeias derivadas de alcanos, alcenos e alcinos. Então vamos analisar e discutir inicialmente os parâmetros geométricos das estruturas de equilíbrio em fase gasosa dos pares iônicos de contato formados entre esses cátions e o ânion tetrafluorborato. São estudados principalmente os aspectos estruturais das ligações de hidrogênio, seguindo o critério proposto na literatura recente, onde as ligações com distâncias H...X na faixa de 1,2 a 1,5 Å e ângulos A–H...X de 170 a 180° são consideradas fortes, ligações com distâncias H...X na faixa de 1,5 a 2,2 Å e ângulos A–H...X menores do que 130° são consideradas moderadas e ligações com distâncias H...X maiores do que 2,2 Å e ângulos A–H...X menores do que 90° são consideradas fracas¹⁴².

O ânion tetrafluorborato [BF₄]⁻, isolado no vácuo, conforme a estrutura obtida após a otimização geométrica no nível MP2/6-311G(d,p), possui a forma tetraédrica com distâncias interatômicas de ligação B–F de 1,4110 Å e ângulos F–B–F de 109,47°. A área superficial desse ânion é de 68,53 Å² e o volume é de 48,42 Å³.

Os aspectos estruturais mais interessantes desses sistemas são vistos quando analisamos as estruturas dos complexos cátion-ânion que constituem esses sistemas. A estrutura de equilíbrio do par iônico formado entre o cátion 1,3-dimetilimidazólio e o ânion tetrafluorborato, doravante referida como [MMIm][BF₄] da mesma maneira como o líquido iônico assim constituído, conforme obtida no cálculo *ab initio* no nível MP2/6-311G(d,p), pode ser vista na Figura 2, onde os átomos estão numerados para que possamos fazer as devidas referências na discussão, sendo essa mesma prática adotada de maneira uniforme ao longo de todo esse texto.

O primeiro aspecto que observamos na estrutura obtida para o par iônico [MMIm][BF₄] é o posicionamento do ânion [BF₄]⁻ frente ao cátion [MMIm]⁺. Podemos observar que

ocorre uma interação preferencial de três dos quatro átomos de flúor do ânion em relação aos átomos C2–H3 do cátion. A distância mais curta que observamos entre um átomo de flúor e o átomo de hidrogênio H3 do cátion é H3–F19, que mede 2,017 Å. Esse mesmo átomo de flúor interage também com um hidrogênio do grupo metila, onde podemos verificar uma distância H15–F19 de 2,319 Å, com um ângulo C13–H15–F19 de 132,50°, caracterizando uma ligação de hidrogênio do tipo C–H···X, que também observamos no caso do átomo de flúor F18, o qual interage com o átomo de hidrogênio H11, apresentando uma distância H11–F18 de 2,228 Å, que destacamos como a segunda distância H–F mais curta que observamos nesse sistema, com um ângulo C9–H11–F18 de 108,47°, o que caracteriza essa ligação como uma ligação de hidrogênio C–H···X de intensidade também relativamente forte.

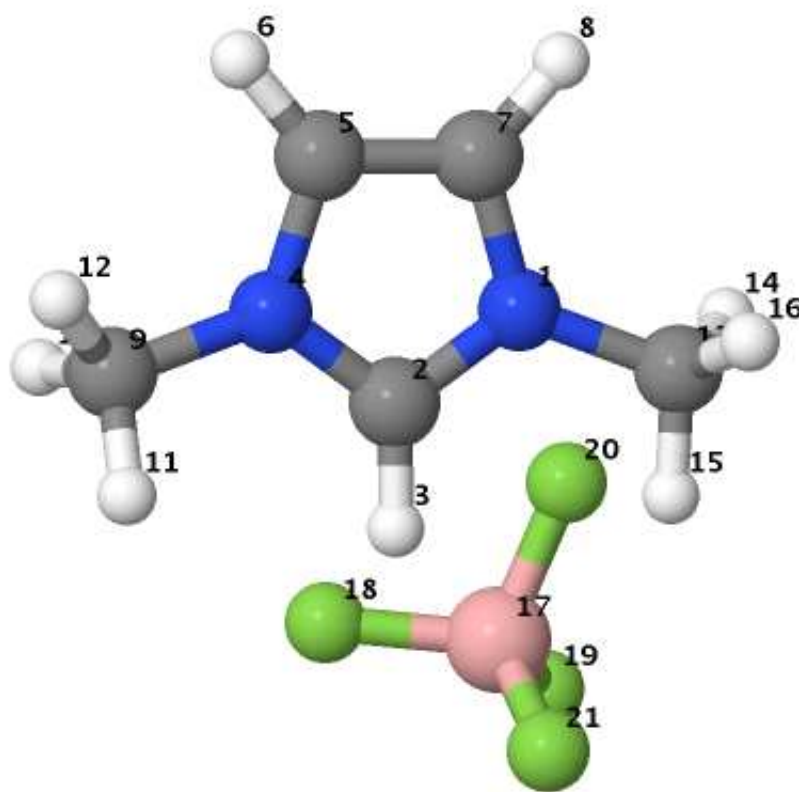


Figura 2: Estrutura de equilíbrio do par iônico [MMIm][BF₄], obtida no nível MP2/6-311G(d,p).

Se considerarmos a medida aproximada do raio de um átomo de hidrogênio ligado covalentemente como sendo 1,20 Å¹⁴⁰ e o raio do átomo de flúor como sendo 1,35 Å¹⁴⁰, podemos considerar como interações importantes entre esses átomos, qualquer uma que tenha uma distância interatômica menor do 2,55 Å, ou seja, menor do que a soma dos seus respectivos raios atômicos. Da mesma maneira, usando esse cri-

tério de distâncias, podemos verificar as interações entre os átomos de carbono e os de flúor. A interação mais importante dessa natureza ocorre entre o átomo de carbono C2 do anel imidazólio e o átomo de flúor F20, pois a distância C2–F20 é de 2,773 Å, ou seja, menor do que a soma dos raios atômicos do carbono (1,70 Å) e do flúor (1,35 Å). O ângulo C2–H3–B17, por sua vez, pode nos fornecer uma idéia do posicionamento do centro do ânion em relação ao plano do anel imidazólio, que nesse caso mede 131,39°. Podemos também observar que o átomo F20 fica numa posição aproximadamente equidistante aos átomos C2 e H3. Em média, a distância H–F18 fica em 2,294 Å e a distância H–F19 é de 2,168 Å, ou seja, a interação parece se dar preferencialmente com o átomo de flúor rotulado como F19, no caso do complexo [MMIm][BF₄]. Os principais parâmetros geométricos para esse complexo estão resumidos na Tabela 2 abaixo.

Tabela 2: Parâmetros geométricos que caracterizam a estrutura de equilíbrio do par iônico [MMIm][BF₄].

Distâncias	Å	Ângulos	graus
H3–F18	2,360	C2–H3–F18	105,89
H3–F19	2,017	C2–H3–F19	130,14
H3–F20	2,760	C2–H3–F20	79,39
H11–F18	2,228	C9–H11–F18	108,47
H15–F19	2,319	C13–H15–F19	132,50
H3–B17	2,472	C2–H3–B17	131,39
C2–F20	2,773		

Vamos fazer algumas observações acerca da estrutura obtida para o par iônico que está relacionado com o líquido iônico tetrafluorborato de 1-etil-3-metilimidazólio, referido como [EMIm][BF₄]. A estrutura de equilíbrio para esse complexo, obtida no nível MP2/6-311G(d,p), está representada na Figura 3 abaixo.

Nessa estrutura, observamos as interações preferenciais entre os átomos de hidrogênio H3, H11, H15 e os átomos de flúor rotulados como F21, F22 e F23. A interação de distância mais curta que verificamos se dá entre o hidrogênio H3 e o flúor F21, medindo 2,109 Å. Mas esse átomo de flúor também interage com o hidrogênio H11 do substituinte metila com a distância H11–F21 de 2,178 Å, de maneira que a média das distâncias entre esse átomo de flúor e os átomos de hidrogênio com os quais ele interage preferencialmente é de 2,143 Å, ou seja, uma distância média um pouco menor do que aquela observada no caso do complexo [MMIm][BF₄]. A terceira interação do tipo H–F com distância mais curta ocorre entre o átomo de flúor F22 e o hidrogênio H3, distância essa que mede 2,221 Å. A ligação de hidrogênio com o átomo F22 é compartilhada entre o fragmento C2–H3···F22 e o fragmento C13–H15···F22. A

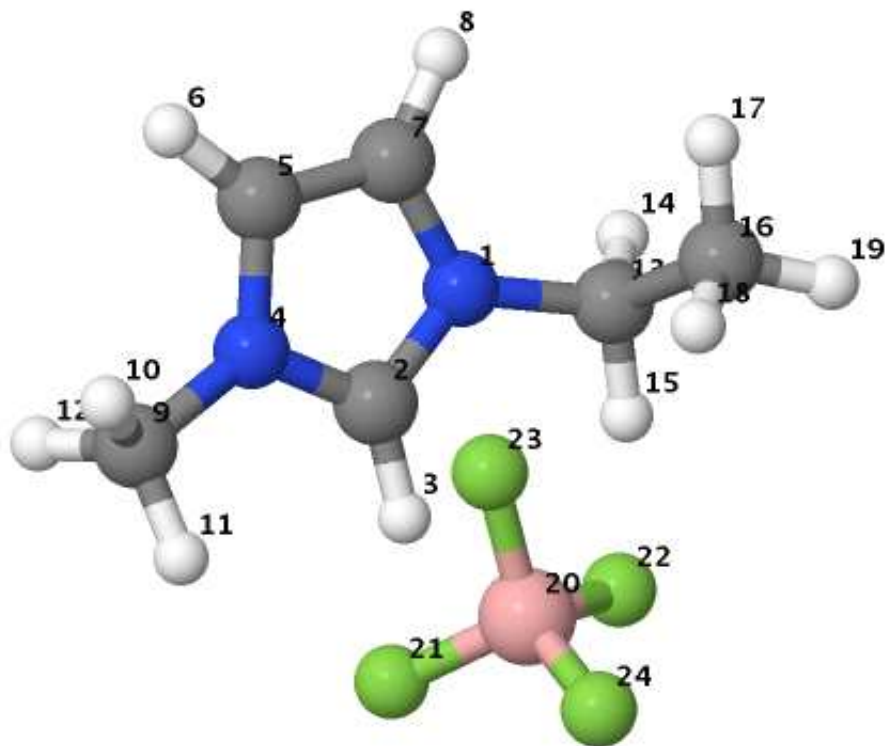


Figura 3: Estrutura do complexo $[\text{EMIm}][\text{BF}_4]$ em fase gasosa, obtida no nível MP2/6-311G(d,p).

distância $\text{H15}-\text{F22}$ é de 2,400 Å e a medida dos ângulos dessas ligações de hidrogênio $\text{C}-\text{H}\cdots\text{X}$ situam-se em torno de 115° . Os maiores ângulos de ligação $\text{C}-\text{H}\cdots\text{X}$ são observados em $\text{C9}-\text{H11}-\text{F21}$, o qual mede $143,00^\circ$ e $\text{C2}-\text{H3}-\text{F21}$ que mede $125,02^\circ$, os quais correspondem justamente às ligações de hidrogênio mais curtas observadas no complexo $[\text{EMIm}][\text{BF}_4]$. A interação entre o carbono C2 e o átomo de flúor mais próximo, neste caso o F23, se dá com uma distância de 2,696 Å, ou seja, um pouco mais curta em comparação com a interação equivalente que observamos no caso do par iônico $[\text{MMIm}][\text{BF}_4]$, o mesmo ocorrendo com a interação entre H3 e F23, para o qual verificamos uma distância de 2,679 Å, também um pouco mais curta que a interação equivalente $\text{H3}-\text{F20}$ que observamos para o complexo $[\text{MMIm}][\text{BF}_4]$. O ângulo $\text{C2}-\text{H3}-\text{B20}$ que dá uma idéia do posicionamento do ânion em relação ao plano do anel imidazólico do cátion, mede $110,97^\circ$, cerca de 20° menor que no caso do sistema $[\text{MMIm}][\text{BF}_4]$. As principais distâncias e ângulos das ligações entre cátion e ânion no complexo $[\text{EMIm}][\text{BF}_4]$ são mostrados na Tabela 3 a seguir.

De modo geral, o aspecto da estrutura do par iônico que constitui o líquido iônico tetrafluorborato de 1-metil-3-propilimidazólio, $[\text{PMIm}][\text{BF}_4]$, se assemelha bastante ao que observamos no caso do par iônico $[\text{EMIm}][\text{BF}_4]$, com o ânion $[\text{BF}_4]^-$ deslocado um pouco na direção do substituinte com a cadeia mais longa, nesse caso, o grupo propila. A estrutura de equilíbrio do par iônico $[\text{PMIm}][\text{BF}_4]$ pode ser visualizada na

Tabela 3: Parâmetros geométricos que caracterizam a estrutura de equilíbrio do par iônico [EMIm][BF₄].

Distâncias	Å	Ângulos	graus
H3–F21	2,109	C2–H3–F21	125,02
H3–F22	2,221	C2–H3–F22	116,59
H3–F23	2,679	C2–H3–F23	79,36
H11–F21	2,178	C9–H11–F21	143,00
H15–F22	2.400	C13–H15–F22	115,12
H3–B20	2,445	C2–H3–B20	110,97
C2–F23	2,696		

Figura 4.

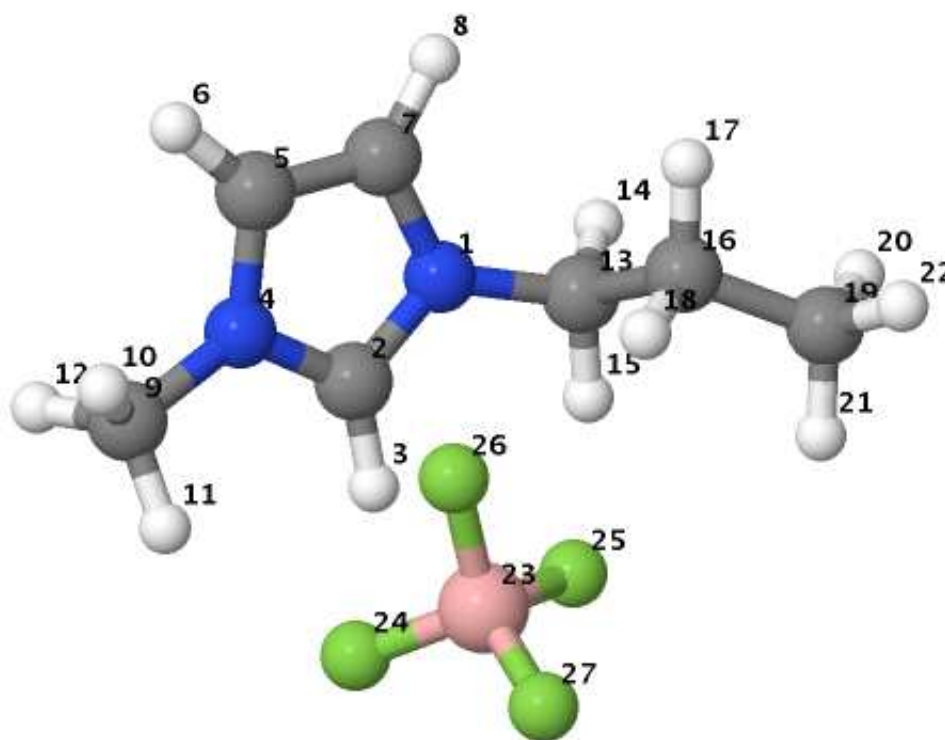


Figura 4: Estrutura em fase gasosa do par iônico [PMIm][BF₄], obtida no nível MP2/6-311G(d,p).

No par iônico [PMIm][BF₄], a menor distância entre os átomos do cátion e do ânion que observamos é a distância entre o hidrogênio H3 e o flúor F24, distância essa que mede 2,095 Å, caracterizando uma ligação de hidrogênio C–H···F com um ângulo C2–H3–F24 de 126,19°, o que leva a considerarmos essa ligação como um pouco mais forte do que aquela que observamos no caso análogo na estrutura do par iônico [EMIm][BF₄]. O átomo de flúor F24 interage também com relativa intensidade com o

átomo de hidrogênio H11 do grupo metila, sendo que a distância H11–F24 que mede 2,202 Å é a que apresenta a segunda distância mais curta entre as ligações C–H...F observadas nesse complexo e com um ângulo C9–H11–F24 que mede 143,02° apresenta assim o maior dos ângulos de ligação C–H...F observados na sequência de estruturas de pares iônicos contendo os cátions [MIm]⁺, [EMIm]⁺ e [PMIm]⁺. A média das distâncias H3–F24 e H11–F24 é de 2,148 Å, um pouco maior do que a distância média observada para as interações equivalentes no par iônico [EMIm][BF₄] que é de 2,143 Å. A terceira distância mais curta que observamos entre H e F nesse par iônico é a distância H3–F25 que mede 2,252 Å. Da mesma forma que o flúor F24 é compartilhado entre H3 e H11, o átomo de flúor F25 é compartilhado entre os hidrogênios H3 e H15, com a distância H15–F25 medindo 2,380 Å, que é bem próximo dos 2,400 Å observados na ligação C13–H15–F22 do par iônico [EMIm][BF₄]. A distância C2–F26 é de 2,702 Å, no caso da estrutura do par iônico [PMIm][BF₄]. Já o ângulo C2–H3–B23 nesse caso mede 111,16°. A distância H3–F26 é de 2,679 Å, idêntica à observada entre os átomos H3 e F23 no caso do par iônico [EMIm][BF₄]. Os principais parâmetros geométricos que caracterizam as ligações entre o cátion e o ânion no par iônico [PMIm][BF₄] estão resumidos na tabela 4.

Tabela 4: Parâmetros geométricos que caracterizam a estrutura de equilíbrio do par iônico [PMIm][BF₄].

Distâncias	Å	Ângulos	graus
H3–F24	2,095	C2–H3–F24	126,19
H3–F25	2,252	C2–H3–F25	115,87
H3–F26	2,679	C2–H3–F26	79,66
H11–F24	2,202	C9–H11–F24	143,02
H15–F25	2,380	C13–H15–F25	114,55
H3–B23	2,452	C2–H3–B23	111,16
C2–F26	2,702		

Agora vamos passar à análise da estrutura do par iônico [BMIm][BF₄], obtida no nível MP2/6-311G(d,p). O par iônico [BMIm][BF₄] é constituinte do líquido iônico tetrafluorborato de 1-butil-3-metilimidazólio. Como observamos nos três outros pares iônicos discutidos até agora, na estrutura desse par também observamos um deslocamento do ânion [BF₄]⁻ na direção do substituinte contendo o maior número de átomos de carbono, neste caso, o grupo *n*-butila, conforme é possível visualizarmos na Figura 5.

Nesse par iônico, observamos que o átomo de flúor F27 é o que interage com mais força com os átomos de hidrogênio do cátion [BMIm]⁺, formando ligações de hidrogênio com o H3 numa distância H3–F27 de 2,100 Å e ângulo C2–H3–F27 de 126,00°,

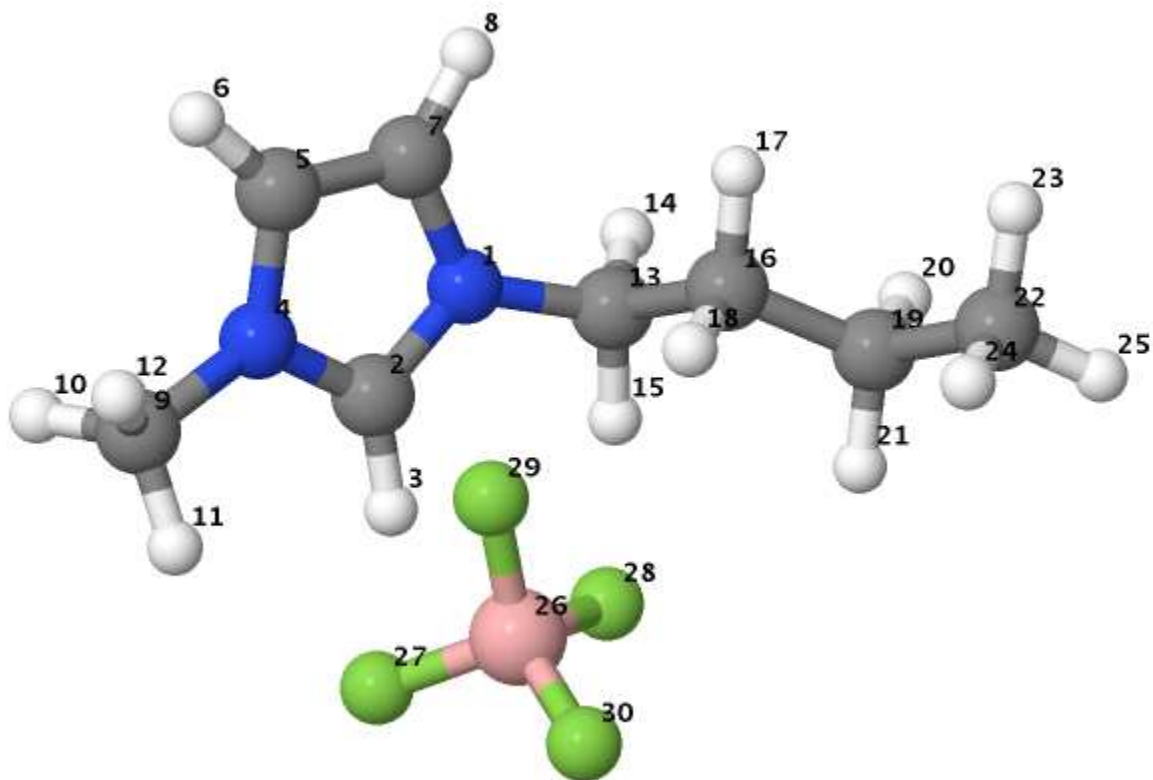


Figura 5: Estrutura de equilíbrio em fase gasosa do complexo $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ obtida no nível MP2/6-311G(d,p).

valores esses muito próximos daqueles que observamos nas ligações análogas nos casos dos sistemas formados com os cátions $[\text{EMIm}]^+$ e $[\text{PMIm}]^+$. A segunda ligação de hidrogênio mais forte se dá entre o F27 e o H11 com distância H11–F27 igual a 2,203 Å e ângulo C9–H11–F27 de 142,87°, valor também muito próximo daqueles observados no caso dos pares $[\text{EMIm}][\text{BF}_4]$ e $[\text{PMIm}][\text{BF}_4]$. O terceiro comprimento de ligação de hidrogênio C–H···F mais curto que verificamos ocorre entre o flúor F28 e o hidrogênio H3, sendo essa distância H3–F28 de 2,259 Å e o ângulo C2–H3–F28 com medida de 115,47°, também muito semelhante aos parâmetros geométricos para as ligações análogas que observamos no caso do complexo $[\text{PMIm}][\text{BF}_4]$. O átomo de flúor F28 também interage com relativa força com o hidrogênio H15 sendo essa a quarta ligação mais curta, com uma distância H15–F28 igual a 2,398 Å, e um ângulo C13–H15–F28 medindo 113,34°. Um outro ponto de interação do tipo C–H···X ocorre com o hidrogênio H18 e o flúor F29 com distância de 2,488 Å (menor do que a soma dos raios atômicos $R_{\text{H}} + R_{\text{F}} = 2,550$ Å) e um ângulo de ligação de 150,50°, o maior ângulo de ligação C–H···F observado dentre as estruturas dos quatro pares iônicos que analisamos até aqui. Também podemos verificar nesse par iônico que o átomo de flúor F29 fica a uma distância de aproximadamente 2,70 Å tanto do átomo de carbono C2 quanto do átomo de hidrogênio H3 ligado ao carbono C2. No par

iônico [BMIm][BF₄], a distância entre o átomo de hidrogênio H3 e o átomo de boro B26, que localiza-se aproximadamente no centro do ânion [BF₄]⁻, mede 2,459 Å e o ângulo C2–H3–B26 mede 110,83°, ou seja, um ângulo próximo de 111° como verificamos nas estruturas dos pares iônicos [EMIm][BF₄] e [PMIm][BF₄], o que reforça a idéia de semelhança estrutural entre esses três sistemas discutidos. Os parâmetros geométricos principais do par iônico [BMIm][BF₄] estão mostrados na Tabela 5 abaixo.

Tabela 5: Parâmetros geométricos que caracterizam a estrutura de equilíbrio do complexo [BMIm][BF₄].

Distâncias	Å	Ângulos	graus
H3–F27	2,100	C2–H3–F27	126,00
H3–F28	2,259	C2–H3–F28	115,47
H3–F29	2,687	C2–H3–F29	79,43
H11–F27	2,203	C9–H11–F27	142,87
H15–F28	2,398	C13–H15–F28	113,34
H18–F28	2,499	C16–H18–F28	110,73
H18–F29	2,488	C16–H18–F29	150,50
H3–B26	2,459	C2–H3–B26	110,83
C2–F29	2,705		

O cátion 1-isobutil-3-metilimidazólio [iBMIm]⁺ e o ânion tetrafluorborato [BF₄]⁻ formam o líquido iônico tetrafluorborato de 1-isobutil-3-metilimidazólio, cujo par iônico [iBMIm][BF₄] passamos a analisar agora. Na estrutura de equilíbrio desse par iônico, o qual pode ser vista na Figura 6, podemos observar cinco ligações de hidrogênio C–H···F com distâncias menores do que 2,55 Å, em comparação com a estrutura do par iônico [BMIm][BF₄] onde verificamos a existência de seis ligações de hidrogênio com distâncias seguindo esse critério.

A estrutura do complexo [iBMIm][BF₄] também difere em outros aspectos daquela que observamos no isômero [BMIm][BF₄], vamos ver alguns deles. Primeiramente a ligação H3–F27 é mais curta no par [iBMIm][BF₄], com uma distância de 2,078 Å comparada com 2,100 Å no caso do par [BMIm][BF₄] e o ângulo também é maior, medindo 131,02° em comparação com 126,00°. Na estrutura de equilíbrio do par iônico [iBMIm][BF₄], a ligação H11–F27 tem comprimento de 2,186 Å e um ângulo C9–H11–F27 que mede 146,89° comparado com os respectivos valores de 2,203 Å e 142,87° no caso do par contendo o cátion [BMIm]⁺. Então podemos verificar que no par iônico contendo o cátion [iBMIm]⁺, o flúor F27 faz ligações mais curtas e portanto mais fortes tanto com o fragmento C2–H3 quanto com o fragmento C9–H11 quando comparado ao par iônico contendo o cátion [BMIm]⁺ na sua estrutura.

A estrutura do par iônico [iBMIm][BF₄] apresenta ainda uma outra ligação de hi-

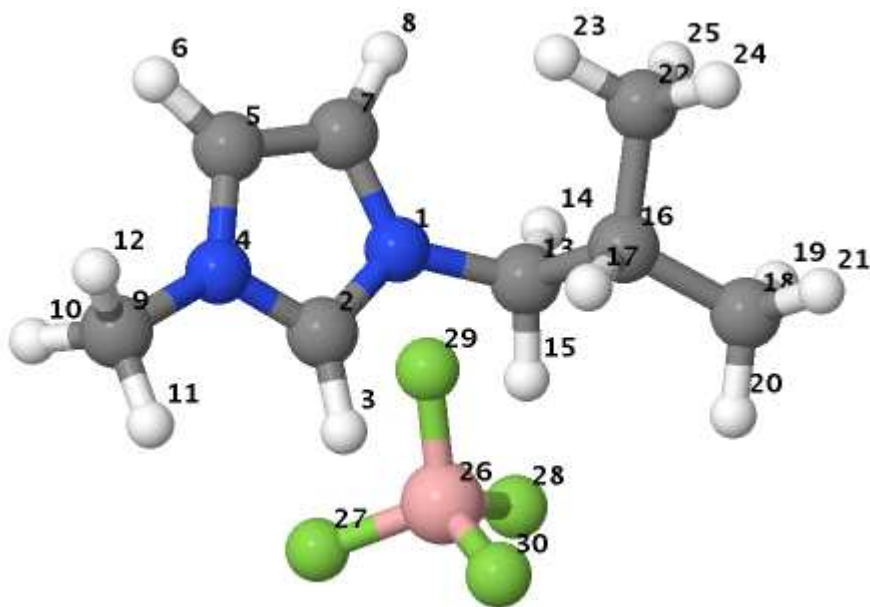


Figura 6: Estrutura de equilíbrio do complexo $[i\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ obtida no nível MP2/6-311G(d,p).

drogênio que também é mais curta do que a sua análoga na estrutura do par iônico $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$. A ligação $\text{C2}-\text{H3}\cdots\text{F28}$, no caso da estrutura $[i\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ mede 2,142 Å, sendo a segunda distância H–F mais curta observada nesse par e no par $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ mede 2,259 Å. Assim, verificamos que no caso do par iônico $[i\text{BMIm}][\text{BF}_4]$, as duas ligações de hidrogênio mais curtas são $\text{C2}-\text{H3}\cdots\text{F27}$ e $\text{C2}-\text{H3}\cdots\text{F28}$. A terceira ligação de hidrogênio mais curta é $\text{H11}-\text{F27}$ com distância igual a 2,186 Å e medida de ângulo $\text{C9}-\text{H11}-\text{F27}$ de $146,89^\circ$, sendo também comparativamente mais forte do que aquela ligação que observamos no par $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$. A ligação $\text{H17}-\text{F29}$ na estrutura do par iônico $[i\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ mede 2,401 Å de comprimento e o ângulo $\text{C16}-\text{H17}-\text{F29}$ mede $155,43^\circ$. No par iônico formado com $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$, a ligação de hidrogênio análoga à $\text{C16}-\text{H17}\cdots\text{F29}$ é $\text{C16}-\text{H18}\cdots\text{F29}$, cuja distância $\text{H17}-\text{F29}$ é 2,488 Å e o ângulo $\text{C16}-\text{H18}-\text{F29}$ é de $150,50^\circ$, ou seja, no par iônico $[i\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ essa ligação equivalente apresenta parâmetros geométricos que indicam que ela também é mais forte na estrutura desse último par. Por outro lado, também observamos que a distância $\text{H15}-\text{F28}$ no par $[i\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ é de 2,558 Å, bem maior do que os 2,398 Å observados na estrutura do par iônico $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$. Desse modo, a estrutura do par iônico $[i\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ apresenta ao todo cinco ligações de hidrogênio do tipo $\text{C}-\text{H}\cdots\text{F}$ com distâncias H–F menores do que as respectivas distâncias observadas na estrutura do par iônico $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$. A distância H–F média para as cinco principais ligações de hidrogênio $\text{C}-\text{H}\cdots\text{F}$ observadas na estrutura do complexo $[i\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ é igual a 2,247 Å, em comparação com a respectiva distância média na estrutura de equilíbrio do complexo $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ que é igual a 2,310 Å, ou seja, em média um pouco

maior. Também podemos observar a maior aproximação do ânion em relação ao cátion na estrutura do complexo [iBmIm][BF₄], pois a distância H3–B26 é igual a 2,362 Å, cerca de 0,1 Å menor do que no caso do complexo [BmIm][BF₄]. No par iônico [iBmIm][BF₄], também podemos verificar uma maior proximidade do átomo de flúor F29 com o hidrogênio H3 e um distanciamento maior C2–F29 em comparação com os parâmetros geométricos análogos observados na estrutura do par [BmIm][BF₄]. O posicionamento do ânion [BF₄]⁻ perante o cátion [iBmIm]⁺ também se altera significativamente em relação ao que observamos perante os cátions [EmIm]⁺, [PmIm]⁺, e [BmIm]⁺, pois o ângulo C2–H3–B26 observado no par iônico [iBmIm][BF₄] mede 120,11°, ou seja, cerca de 9° maior do que nas outras estruturas. As principais medidas das distâncias e ângulos na estrutura do par iônico [iBmIm][BF₄] são mostradas na Tabela 6.

Tabela 6: Parâmetros geométricos que caracterizam a estrutura de equilíbrio do [iBmIm][BF₄].

Distâncias	Å	Ângulos	graus
H3–F27	2,078	C2–H3–F27	131,02
H3–F28	2,142	C2–H3–F28	125,48
H3–F29	2,573	C2–H3–F29	87,09
H11–F27	2,186	C9–H11–F27	146,89
H15–F28	2,558	C13–H15–F28	110,38
H17–F28	2,426	C16–H17–F28	117,91
H17–F29	2,401	C16–H17–F29	155,43
H3–B26	2,362	C2–H3–B26	120,11
C2–F29	2,739		

Até aqui analisamos as estruturas dos pares iônicos constituídos por cátions imidazólio substituídos com cadeias do tipo alquila. Agora vamos começar a discutir os resultados obtidos no estudo estrutural dos pares iônicos contendo cátions imidazólio com substituintes de cadeias insaturadas do tipo alquenilas e alquinilas, derivadas de alcenos e alcinos. Na Figura 7, podemos visualizar a estrutura de equilíbrio do par iônico formado pelo ânion tetrafluorborato e pelo cátion 1-etil-3-vinylimidazólio que formam o líquido iônico [VEIm][BF₄].

Podemos verificar que nessa estrutura de equilíbrio do par [VEIm][BF₄], o ânion [BF₄]⁻ está levemente deslocado na direção do substituinte etila. Observamos também nesse complexo, seis pontos principais de ligações de hidrogênio do tipo C–H···F. O primeiro ponto de ligação de hidrogênio que destacamos é a ligação C2–H3···F23 com uma distância H3–F23 de 2,018 Å e um ângulo C2–H3–F23 que mede 146,17°, o que caracteriza uma das ligações de hidrogênio C–H···F mais fortes que obser-

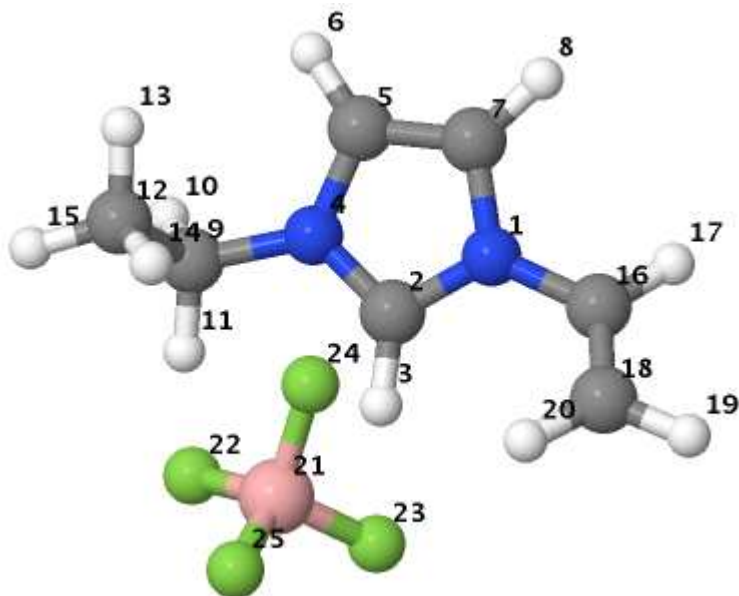


Figura 7: Estrutura de equilíbrio do complexo $[\text{VEIm}][\text{BF}_4]$ obtida no nível MP2/6-311G(d,p).

vamos dentre as seis estruturas dos pares iônicos que analisamos até aqui, pois somente o par iônico $[\text{MMIm}][\text{BF}_4]$ apresenta uma distância H–F de 2,017 Å que é menor porém com um ângulo menor, o que sugere que a ligação C2–H3...F23 do complexo $[\text{VEIm}][\text{BF}_4]$ é a ligação mais forte que observamos até aqui.

A segunda ligação de hidrogênio mais forte que encontramos na estrutura do par $[\text{VEIm}][\text{BF}_4]$ é a ligação C18–H20...F23, com a distância H20–F23 igual a 2,150 Å e um ângulo C18–H20–F23 que mede 145,26°, caracterizando essa ligação C–H...F como relativamente forte. Então verificamos também que nessa estrutura, o átomo de flúor F23 liga-se com dois átomos de hidrogênio, fazendo duas ligações de hidrogênio relativamente fortes, C2–H3...F23 e C18–H20...F23, onde em ambos os casos temos átomos de hidrogênio ligados em carbonos que são ligados duplamente com os átomos vizinhos e possuem geometria planar.

O átomo de flúor F22 interage com o átomo de hidrogênio H11 do grupo metileno do substituinte etila com uma distância H11–F22 de 2,172 Å e um ângulo C9–H11–F22 de 123,54°. Esse átomo de flúor também participa de outra ligação de hidrogênio de menor intensidade, C2–H3...F22, com uma distância H3–F22 de 2,492 Å e ângulo C2–H3–F22 medindo 117,64°, medidas que colocam essa ligação como a quinta em termos de comprimento. A quarta ligação de hidrogênio C–H...F, em termos de distâncias mais curtas, ocorre entre o átomo de flúor F24 e o hidrogênio H14 do grupo metila do substituinte etila do cátion $[\text{VEIm}]^+$, com uma distância de equilíbrio H14–F24 de 2,456 Å e ângulo C12–H14–F24 de 144,90°. O átomo de flúor F24 também participa da ligação de hidrogênio C2–H3...F24 com uma distância

H3–F24 de 2,521 Å e ângulo C2–H3–F24 de 90,81°, parâmetros geométricos que classificam essa ligação de hidrogênio como a sexta, em termos da distância H–F mais curta que ocorre entre os átomos de flúor do ânion [BF₄]⁻ e os átomos de hidrogênio do cátion [VEIm]⁺. A distância H3–B21, que mede 2,459 Å, é comparável a que observamos nas estruturas dos outros complexos que analisamos, bem como o ângulo C2–H3–B21 que mede 122,27°. Esse ângulo também é o segundo maior ângulo C2–H3–B que observamos até aqui, indicando uma posição relativa do ânion [BF₄]⁻ um pouco mais afastada da parte superior do plano do anel do cátion imidazólio. Um resumo dos parâmetros geométricos que caracterizam a estrutura de equilíbrio do complexo [VEIm][BF₄] é mostrado na Tabela 7.

Tabela 7: Parâmetros geométricos que caracterizam a estrutura de equilíbrio do [VEIm][BF₄].

Distâncias	Å	Ângulos	graus
H3–F22	2,492	C2–H3–F22	117,64
H3–F23	2,018	C2–H3–F23	146,17
H3–F24	2,521	C2–H3–F24	90,81
H11–F22	2,172	C9–H11–F22	123,54
H11–F24	3,482	C9–H11–F24	87,49
H14–F24	2,456	C12–H14–F24	144,90
H20–F23	2,150	C18–H20–F23	145,26
H20–F24	2,615	C18–H20–F24	139,43
H3–B21	2,459	C2–H3–B21	122,27
C2–F24	2,757		

Na Figura 8 podemos ver a estrutura de equilíbrio do par iônico formada pelo ânion tetrafluorborato e pelo cátion 1-metil-3-propargilimidazólio, os quais formam o líquido iônico tetrafluorborato de 1-metil-3-propargilimidazólio [PaMIm][BF₄].

A estrutura de equilíbrio em fase gasosa do par iônico [PaMIm][BF₄], obtida no nível MP2/6-311G(d,p) nos mostra a existência de cinco ligações de hidrogênio C–H...F principais, entre os átomos de flúor do ânion [BF₄]⁻ e os átomos de hidrogênio do cátion [PaMIm]⁺. A posição do ânion [BF₄]⁻ fica levemente deslocada na direção do substituinte propargila, com três dos quatro átomos de flúor do ânion [BF₄]⁻ voltados naquela direção.

A primeira ligação de hidrogênio, a mais curta delas, que observamos ocorre entre o hidrogênio H3 e o flúor F21 com uma distância H3–F21 de 2,117 Å e um ângulo C2–H3–F21 medindo 118,33°. Dentre todos os sete pares iônicos que analisamos até aqui, o [PaMIm][BF₄] é o que apresenta uma estrutura na qual a ligação de hidrogênio mais curta é a de maior distância H–F comparada com as ligações análogas den-

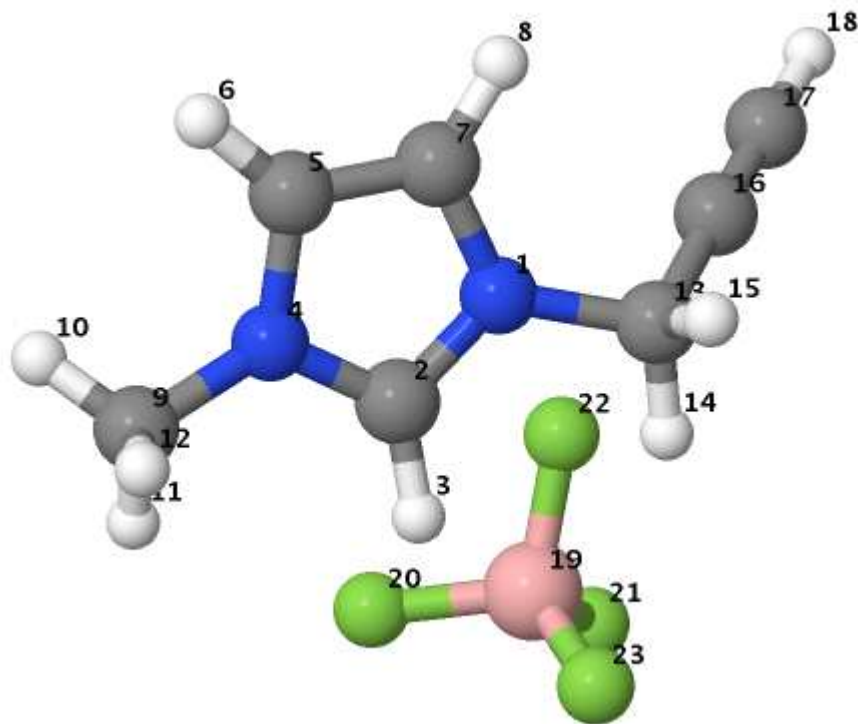


Figura 8: Estrutura de equilíbrio otimizada do par iônico $[\text{PaMIm}][\text{BF}_4]$ obtida no nível MP2/6-311G(d,p).

tre todas as estruturas que discutimos até aqui. No caso do par iônico $[\text{PaMIm}][\text{BF}_4]$, a ligação de hidrogênio mais forte que ocorre entre cátion e ânion é a mais fraca comparativamente entre todas as estruturas analisadas até agora.

A segunda ligação de hidrogênio $\text{C}-\text{H} \cdots \text{F}$ mais curta observada na estrutura do par $[\text{PaMIm}][\text{BF}_4]$ ocorre entre o átomo de flúor F22 e o átomo de hidrogênio H15, pertencente ao grupo metileno do substituinte propargila, que apresenta uma distância $\text{H15}-\text{F22}$ de 2,366 Å e um ângulo $\text{C13}-\text{H15}-\text{F22}$ de 112,80°. Além de interagir com o átomo de hidrogênio H3, o átomo de flúor F21 também interage com o hidrogênio H14 do grupo metileno do substituinte propargila, numa distância $\text{H14}-\text{F21}$ de 2,377 Å e um ângulo de ligação $\text{C13}-\text{H14}-\text{F21}$ medindo 114,26°. Portanto, o que observamos é uma coordenação do ânion $[\text{BF}_4]^-$ com o cátion $[\text{PaMIm}]^+$, através de dois de seus átomos de flúor, o F21 e o F22, que interagem respectivamente com os átomos de hidrogênio H14 e H15 do grupo metileno do substituinte propargila do cátion, resultando na segunda e terceira ligações de hidrogênio mais importantes dessa estrutura e explicando a posição do ânion relativamente ao substituinte propargila do cátion $[\text{PaMIm}]^+$.

A quarta ligação de hidrogênio $\text{C}-\text{H} \cdots \text{F}$ mais importante ocorre entre o hidrogênio H12 do substituinte metila e o flúor F20, com uma distância $\text{H12}-\text{F20}$ de 2,384 Å e ângulo de ligação $\text{C9}-\text{H12}-\text{F20}$ de 110,27°. Esse átomo de flúor F20 também

interage com o hidrogênio H3, resultando numa ligação C2–H3··F20 com ângulo medindo 97,46° e uma distância H3–F20 de 2,403 Å, o que coloca essa ligação como a quinta em termos de ordem de comprimento H–F do menor para o maior. De modo geral, podemos observar na estrutura em fase gasosa do par iônico [PaMIm][BF₄], ligações de hidrogênio do tipo C–H··F com distância média H–F de 2,329 Å, ou seja, uma distância média bem mais longa do que observamos nas demais estruturas analisadas até aqui.

Na estrutura do par iônico [PaMIm][BF₄], também observamos uma certa proximidade maior do flúor F22 com o átomo de nitrogênio N1, numa distância N1–F22 de 2,792 Å. Observamos além disso, uma distância cátion-ânion relativamente maior nessa estrutura com a maior distância H3–B verificada dentre todas as estruturas analisadas, com a distância H3–B19 medindo 2,626 Å, e o ângulo C2–H3–B19 que mede 98,28°, o que representa o menor ângulo entre o plano do anel imidazólio e o centro do ânion [BF₄][–] que verificamos entre as sete estruturas de pares iônicos que discutimos até aqui. As principais medidas de distâncias interatômicas e ângulos obtidos para a estrutura do par iônico [PaMIm][BF₄] são mostradas na Tabela 8.

Tabela 8: Parâmetros geométricos que caracterizam a estrutura de equilíbrio do [PaMIm][BF₄].

Distâncias	Å	Ângulos	graus
H3–F20	2,403	C2–H3–F20	97,46
H3–F21	2,117	C2–H3–F21	118,33
H3–F22	2,974	C2–H3–F22	71,31
H11–F20	3,017	C9–H11–F20	75,69
H12–F20	2,384	C9–H12–F20	110,27
H14–F21	2,377	C13–H14–F21	114,26
H14–F22	3,187	C13–H14–F22	68,45
H15–F21	2,924	C13–H15–F21	83,04
H15–F22	2,366	C13–H15–F22	112,80
H3–B19	2,626	C2–H3–B19	98,28
N1–F22	2,792		
C2–F22	2,820		

Os íons tetrafluorborato [BF₄][–] e 1-alil-3-metilimidazólio [AMIm]⁺ são componentes do líquido iônico tetrafluorborato de 1-alil-3-metilimidazólio [AMIm][BF₄], cuja estrutura de equilíbrio do par iônico [AMIm][BF₄] em fase gasosa, obtida no nível MP2/6-311G(d,p), é mostrada na Figura 9.

Podemos observar na estrutura do par iônico [AMIm][BF₄], que três dos quatro átomos de flúor do ânion [BF₄][–] estão também voltados para o lado do maior substituinte do imidazólio, neste caso, o substituinte alila. Nessa estrutura, podemos verificar a

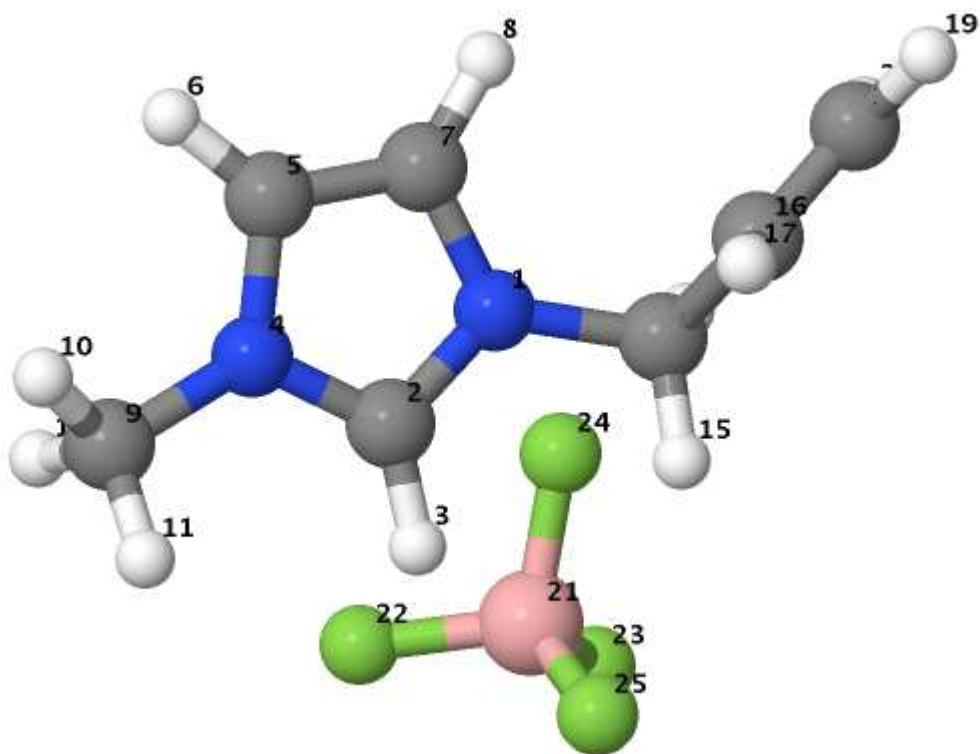


Figura 9: Estrutura de equilíbrio do complexo $[AMIm][BF_4]$ obtida em fase gasosa no nível MP2/6-311G(d,p).

ocorrência de cinco ligações de hidrogênio principais do tipo C–H...F, caracterizadas por distâncias H–F menores do que 2,55 Å.

Colocando em ordem das distâncias H–F mais curtas para as mais longas que aparecem nessa estrutura, temos em primeiro lugar, a ligação entre o hidrogênio H3 e o flúor F23, com uma distância H3–F23 de 2,039 Å e o ângulo C2–H3–F23 medindo 129,98°, o que em comparação com as outras sete estruturas que analisamos até agora, se mostra como a terceira menor distância H–F que observamos nessas estruturas de pares iônicos. O átomo de flúor rotulado como F22, interage preferencialmente com o átomo de hidrogênio H11 do grupo metila, com uma distância H11–F22 de 2,219 Å e um ângulo de ligação C9–H11–F22 de 134,23°. Esse átomo de flúor também interage com o átomo de hidrogênio H3, ocorrendo uma ligação de hidrogênio caracterizada por uma distância H3–F22 de 2,295 Å e um ângulo C2–H3–F22 que mede 108,23°, sendo essa ligação a quarta em ordem de distância H–F.

A terceira ligação de hidrogênio mais curta acontece pela interação do átomo de flúor F23 com o átomo de hidrogênio H15 do substituinte alila do cátion $[AMIm]^+$, sendo caracterizada pela distância H15–F23 de 2,241 Å e um ângulo C13–H15–F23 medindo 142,46°, ou seja, essa é a ligação de hidrogênio com o maior ângulo que observamos no caso do complexo $[AMIm][BF_4]$. A ligação de hidrogênio com a maior

distância H–F, dentre as cinco que identificamos nessa estrutura, ocorre pela interação entre o átomo de flúor F24 e o átomo de hidrogênio H17 do substituinte alila, com uma distância H17–F24 de 2,356 Å e um ângulo de ligação C16–H17–F24 medindo 124,13°.

A distância H3–B21, que mede 2,473 Å, e o ângulo C2–H3–B21, que mede 109,72° e caracteriza a posição do centro do ânion em relação ao plano do anel do cátion [AMIm]⁺, possuem valores bem semelhantes aos que observamos nas estruturas contendo os cátions [MMIm]⁺, [EMIm]⁺, [PMIm]⁺, [BMIm]⁺ e [VEIm]⁺. Os principais parâmetros geométricos que caracterizam a estrutura de equilíbrio em fase gasosa do par iônico [AMIm][BF₄] podem ser verificados na Tabela 9.

Tabela 9: Parâmetros geométricos que caracterizam a estrutura de equilíbrio do [AMIm][BF₄].

Distâncias	Å	Ângulos	graus
H3–F22	2,295	C2–H3–F22	108,23
H3–F23	2,039	C2–H3–F23	129,98
H3–F24	2,752	C2–H3–F24	80,13
H11–F22	2,219	C9–H11–F22	134,23
H15–F23	2,241	C13–H15–F23	142,46
H15–F24	2,829	C13–H15–F24	94,50
H17–F24	2,356	C16–H17–F24	124,13
H3–B21	2,473	C2–H3–B21	109,72
N1–F24	2,923		
C2–F24	2,778		

Estudamos também a estrutura do par iônico que é componente do líquido iônico tetrafluorborato de 1-crotil-3-metilimidazólio, que simbolizamos por [CMIm][BF₄]. A estrutura otimizada desse par iônico, obtida nos cálculos *ab initio* no nível MP2/6-311G(d,p), é mostrada na Figura 10. Nesse estrutura, verificamos que três dos quatro átomos de flúor do ânion [BF₄][–] adotam uma posição direcionada preferencialmente para o lado do cátion que contém o maior substituinte, nesta estrutura, o grupo crotila. Vamos então analisar quais são as principais interações entre cátion e ânion que ocorrem na estrutura do par iônico [CMIm][BF₄] de forma que assumam essas relativas posições de equilíbrio um frente ao outro.

Na estrutura do complexo [CMIm][BF₄], verificamos a existência de cinco pontos principais de interação entre os átomos de flúor do ânion e os átomos de hidrogênio do cátion, que são responsáveis pela formação de ligações de hidrogênio do tipo C–H···F. Classificando essas ligações de hidrogênio, colocando a ligação mais curta em primeiro lugar e seguindo a análise conforme o aumento da distância H–F, verifica-

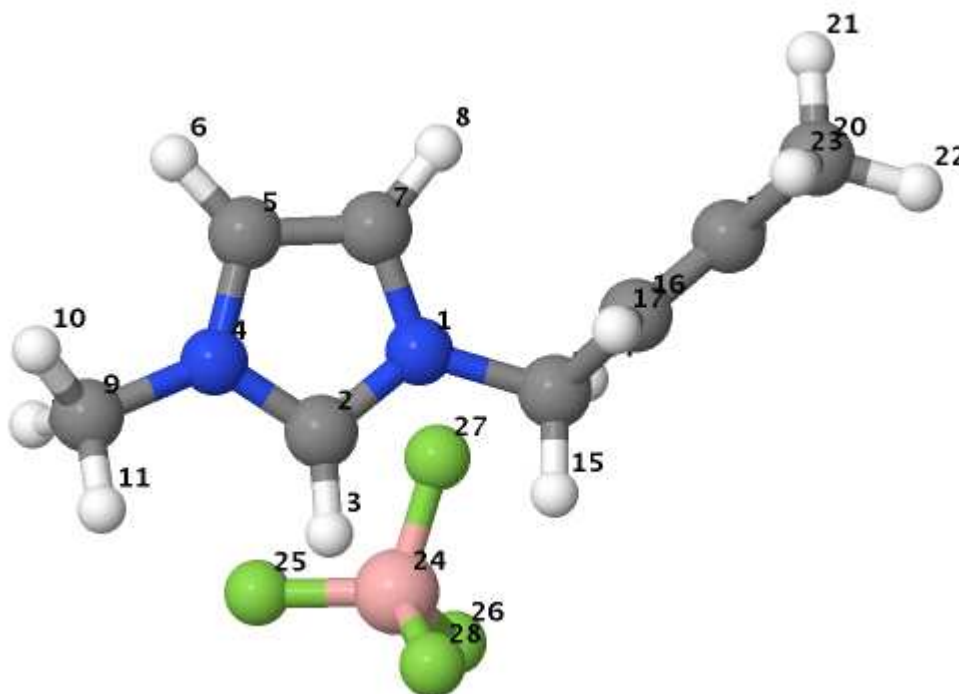


Figura 10: Estrutura de equilíbrio do complexo $[\text{CMIIm}][\text{BF}_4]$, em fase gasosa, obtida no nível MP2/6-311G(d,p).

mos que a ligação de menor comprimento ocorre entre o átomo de hidrogênio H3 e o átomo de flúor que rotulamos nessa estrutura como F26, com uma distância H3–F26 de 2,041 Å e ângulo de ligação C2–H3–F26 medindo 129,97°. Nesse aspecto, a estrutura do complexo $[\text{CMIIm}][\text{BF}_4]$ é bastante similar à estrutura do $[\text{AMIm}][\text{BF}_4]$, onde temos o par de átomos equivalentes H3 e F23, que interagem com uma distância de 2,039 Å, bem próxima da que observamos na estrutura do $[\text{CMIIm}][\text{BF}_4]$. Da mesma forma, a segunda ligação de hidrogênio C–H···F mais curta ocorre entre o hidrogênio H11 do substituinte metila e o átomo de flúor F25, com uma distância H11–F25 de 2,216 Å, é um pouco mais curta do que a ligação análoga que observamos na estrutura do par $[\text{AMIm}][\text{BF}_4]$, ou seja, o maior afastamento entre H3 e F26 na estrutura do complexo $[\text{CMIIm}][\text{BF}_4]$ permite uma aproximação maior entre H11 e F25 na comparação de ligações de hidrogênio análogas desses dois complexos.

No par iônico $[\text{CMIIm}][\text{BF}_4]$ também ocorrem ligações de hidrogênio entre os átomos de flúor do ânion e os átomos de hidrogênio do substituinte crotila, sendo a ligação H15–F26, de 2,251 Å de comprimento, a terceira mais importante nesse complexo, com um ângulo de ligação C13–H15–F26 que mede 142,23°. Já o átomo de flúor F27 interage com o átomo de hidrogênio H17 numa distância de 2,364 Å, formando um ângulo C16–H17–F27 que mede 124,15°, sendo essa a quinta ligação de hidrogênio mais curta que ocorre na estrutura do complexo $[\text{CMIIm}][\text{BF}_4]$, sendo responsável, juntamente com a ligação C13–H15···F26, pela posição adotada pelo ânion $[\text{BF}_4]^-$ frente

ao cátion $[\text{CMIIm}]^+$ de forma idêntica ao que observamos anteriormente na análise da estrutura do par iônico $[\text{AMIIm}][\text{BF}_4]$.

A quarta ligação de hidrogênio mais relevante em termos de comprimento que verificamos na estrutura do par iônico $[\text{CMIIm}][\text{BF}_4]$ é a ligação $\text{C2}-\text{H3}\cdots\text{F25}$, com uma distância $\text{H3}-\text{F25}$ de 2,300 Å e ângulo $\text{C2}-\text{H3}-\text{F25}$ medindo $108,21^\circ$, com valores de parâmetros geométricos que são também próximos daqueles observados para a ligação de hidrogênio $\text{H3}-\text{F22}$ no par iônico $[\text{AMIIm}][\text{BF}_4]$. De modo geral, podemos notar que as interações entre ânion e cátion que ocorrem na estrutura do par iônico $[\text{CMIIm}][\text{BF}_4]$ são bem semelhantes àquelas que observamos no par iônico $[\text{AMIIm}][\text{BF}_4]$, sendo que em média as ligações possuem comprimentos um pouco maiores na estrutura do par iônico $[\text{CMIIm}][\text{BF}_4]$, onde podemos também observar que a distância $\text{H3}-\text{B}$ é 2,477 Å, um pouco mais longa do que a distância $\text{H3}-\text{B}$ de 2,473 Å que medimos na estrutura do par iônico $[\text{AMIIm}][\text{BF}_4]$. Os parâmetros estruturais que caracterizam o par iônico $[\text{CMIIm}][\text{BF}_4]$ podem ser vistos na Tabela 10.

Tabela 10: Parâmetros geométricos que caracterizam a estrutura de equilíbrio do $[\text{CMIIm}][\text{BF}_4]$.

Distâncias	Å	Ângulos	graus
H3–F25	2,300	C2–H3–F25	108,21
H3–F26	2,041	C2–H3–F26	129,97
H3–F27	2,755	C2–H3–F27	80,16
H11–F25	2,216	C9–H11–F25	134,26
H15–F26	2,251	C13–H15–F26	142,23
H15–F27	2,845	C13–H15–F27	94,34
H17–F26	3,638	C16–H17–F26	95,76
H17–F27	2,364	C16–H17–F27	124,15
H3–B24	2,477	C2–H3–B24	109,70
N1–F27	2,930		
C2–F27	2,782		

Na Figura 11 podemos visualizar a estrutura de equilíbrio do par iônico $[\text{MaMIIm}][\text{BF}_4]$, formado pelo ânion tetrafluorborato $[\text{BF}_4]^-$ e pelo cátion 1-metalil-3-metilimidazólio $[\text{MaMIIm}]^+$. Na estrutura desse par iônico, podemos constatar a existência de seis sítios principais de interação $\text{C}-\text{H}\cdots\text{F}$ com distâncias menores do que 2,55 Å.

Por ordem de distâncias mais curtas, temos em primeiro lugar a ligação de hidrogênio $\text{C2}-\text{H3}\cdots\text{F25}$, com uma distância $\text{H3}-\text{F25}$ de 2,091 Å e ângulo de ligação $\text{C2}-\text{H3}-\text{F25}$ que mede $126,61^\circ$. Essa ligação já nos mostra o primeiro ponto de diferença estrutural que podemos notar quando comparamos os dois pares iônicos que são formados respectivamente com os cátions isômeros $[\text{CMIIm}]^+$ e $[\text{MaMIIm}]^+$. Rea-

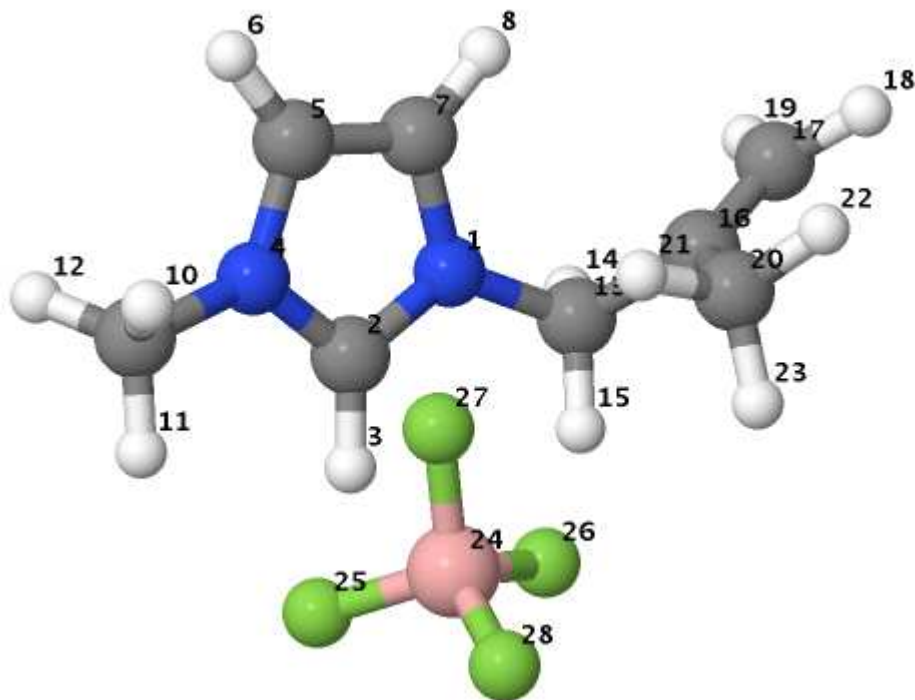


Figura 11: Estrutura do complexo $[\text{MaMIm}][\text{BF}_4]$ obtida em fase gasosa no nível MP2/6-311G(d,p).

pitulando, no par iônico $[\text{CMIm}][\text{BF}_4]$ a ligação de hidrogênio de menor comprimento ocorre entre o átomo de hidrogênio H3 e o flúor F26, e no caso da estrutura do par $[\text{MaMIm}][\text{BF}_4]$, a ligação de hidrogênio mais curta ocorre entre H3 e F25.

Na estrutura de equilíbrio do complexo $[\text{MaMIm}][\text{BF}_4]$, a segunda ligação de hidrogênio mais curta também ocorre entre o hidrogênio H11 do grupo metila e o átomo de flúor F25, com uma distância H11–F25 de 2,244 Å e um ângulo C9–H11–F25 medindo $134,53^\circ$, ou seja, uma ligação de características semelhantes às que observamos no caso da estrutura do complexo $[\text{CMIm}][\text{BF}_4]$. Assim, no caso da estrutura do par iônico $[\text{MaMIm}][\text{BF}_4]$, as duas ligações de hidrogênio mais curtas são realizadas com o mesmo átomo de flúor F25, que interage com dois diferentes átomos de hidrogênio do cátion $[\text{MaMIm}]^+$, H3 e H11.

O átomo de flúor, rotulado como F26, também interage com dois átomos de hidrogênio do cátion $[\text{MaMIm}]^+$, os hidrogênios rotulados como H3 e H15, formando respectivamente a terceira e quarta ligações de hidrogênio em termos de distâncias H–F mais curtas dessa estrutura. A distância H3–F26 é de 2,270 Å e o ângulo C2–H3–F26 mede $111,58^\circ$, enquanto que a distância H15–F26 mede 2,299 Å e o ângulo C13–H15–F26 é de $128,86^\circ$. Considerando as distâncias das ligações H3–F25 e H3–F26, podemos verificar que a média dessas distâncias é igual a 2,180 Å na estrutura do par iônico $[\text{MaMIm}][\text{BF}_4]$, enquanto que na estrutura do par

iônico [CMIIm][BF₄], essa mesma distância média é um pouco menor, sendo igual a 2,170 Å, mostrando que a diferença estrutural entre o cátion [MaMIIm]⁺ e [CMIIm]⁺, com a alteração do grupo metila entre a posição terminal, no caso do cátion [CMIIm]⁺, para a posição 2 no caso do cátion [MaMIIm]⁺, é capaz de induzir uma alteração na estrutura do par iônico como um todo, pela modificação das ligações de hidrogênio que se formam entre cátion e ânion nesses complexos. Em comparação com o cátion [CMIIm]⁺, o [MaMIIm]⁺ possui um grupo metila ligado ao carbono C16, onde no caso do cátion [CMIIm]⁺ existe um átomo de hidrogênio, o H17, responsável pela ligação C16–H17···F27. Aqui temos outra diferença estrutural no cátion que afeta as interações cátion-ânion desses sistemas. A existência desse grupo metila ligado ao átomo de carbono C16 do cátion [MaMIIm]⁺ fornece a possibilidade de duas outras ligações de hidrogênio, que embora sejam fracas ainda podem ser classificadas como tal, que ocorrem entre os hidrogênios H21 e H23 que interagem respectivamente com os átomos de flúor F27 e F26. A ligação H21–F27 possui um comprimento de 2,547 Å e um ângulo C20–H21–F27 que mede 137,55°, parâmetros geométricos esses que indicam que a interação C20–H21···F27 é relativamente débil. No caso da ligação de hidrogênio C20–H23···F26, a distância H23–F26 é de 2,516 Å e o ângulo C20–H23–F26 mede 114,76°, também relativamente fraca. Nessa estrutura, a distância H3–B24 mede 2,472 Å e o ângulo C2–H3–B24 mede 109,13°, valores bem próximos daqueles que observamos nas estruturas dos complexos contendo os cátions [AMIIm]⁺ e [CMIIm]⁺. O resumo dos parâmetros geométricos que descrevem a estrutura do par iônico [MaMIIm][BF₄] pode ser encontrado na Tabela 11.

Tabela 11: Parâmetros geométricos que caracterizam a estrutura de equilíbrio do [MaMIIm][BF₄].

Distâncias	Å	Ângulos	graus
H3–F25	2,091	C2–H3–F25	126,61
H3–F26	2,270	C2–H3–F26	111,58
H3–F27	2,719	C2–H3–F27	78,41
H11–F25	2,244	C9–H11–F25	134,53
H12–F27	2,910	C9–H12–F27	92,59
H15–F26	2,299	C13–H15–F26	128,86
H15–F27	3,761	C13–H15–F27	94,62
H21–F27	2,547	C20–H21–F27	137,55
H23–F26	2,516	C20–H23–F26	114,76
H3–B24	2,472	C2–H3–B24	109,13
N1–F27	3,307		
C2–F27	2,716		

Até aqui analisamos as estruturas de dez complexos formados por pares iônicos

contendo o mesmo ânion $[\text{BF}_4]^-$ e cátions baseados no imidazólio substituído nas posições 1 e 3, com substituintes alquila, alcenila e alcinila. Em nove dessas dez estruturas que analisamos, um dos substituintes é simplesmente o grupo metila, enquanto que o segundo substituinte varia de grupos derivados de alcanos para alcenos e alcinos. Dessa forma podemos estudar a influência dessas alterações estruturais dos cátions nas estruturas dos complexos formados e nas propriedades dos cátions e dos pares iônicos. Agora vamos começar a análise das estruturas dos outros cinco pares iônicos relacionados com aqueles que analisamos até aqui mas com a diferença que ao invés do grupo metila ser o substituinte fixo, temos o grupo alila como substituinte permanente em um dos nitrogênios do cátion imidazólio, enquanto estudamos a influência da alteração do segundo substituinte no outro nitrogênio do anel. Os substituintes que são trocados em cada estrutura são os mesmos que vimos até agora, vinila, propargila, alila, crotila e metalila.

O primeiro líquido iônico dessa série que vamos analisar agora é o tetrafluorborato de 1-alil-3-vinylimidazólio, $[\text{VAlm}][\text{BF}_4]$. A estrutura de equilíbrio em fase gasosa, correspondente ao par iônico de contato $[\text{VAlm}][\text{BF}_4]$, otimizada no nível MP2/6-311G(d,p) pode ser vista na Figura 12.

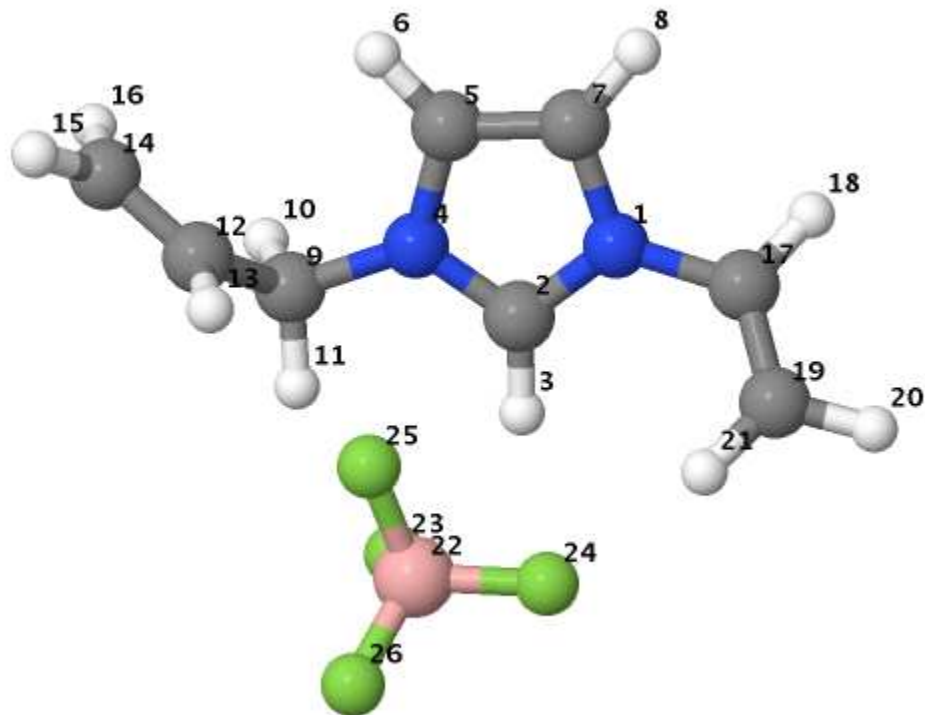


Figura 12: Estrutura de equilíbrio do complexo $[\text{VAlm}][\text{BF}_4]$, em fase gasosa, obtida no nível MP2/6-311G(d,p).

Na estrutura de equilíbrio do complexo cátion-ânion $[\text{VAlm}][\text{BF}_4]$, podemos observar cinco principais ligações de hidrogênio do tipo $\text{C}-\text{H} \cdots \text{F}$. A ligação de hidrogê-

nio mais curta desse tipo que verificamos, ocorre entre o hidrogênio H21 e o átomo de flúor F24, com uma distância H21–F24 igual a 2,035 Å e um ângulo de ligação C19–H21–F24 que mede 165,89°, parâmetros geométricos de ligação que indicam a ocorrência de uma ligação C–H···F entre as mais fortes que observamos nas estruturas de pares iônicos que analisamos até aqui. Um outro fato que chama a nossa atenção acerca da ligação C19–H21···F24, é que a ligação de hidrogênio mais forte que observamos na estrutura desse complexo não ocorre entre algum átomo de flúor e o hidrogênio H3 do cátion como nas demais estruturas que analisamos. No par iônico [VAlm][BF₄], a ligação de hidrogênio mais forte ocorre entre o C–H de um dos substituintes do cátion com um dos átomos de flúor do ânion.

Uma segunda ligação de hidrogênio C–H···F, também relativamente forte que observamos na estrutura do complexo [VAlm][BF₄], é a ligação C2–H3···F23, caracterizada por uma distância H3–F23 de 2,050 Å e um ângulo C2–H3–F23 que mede 134,15°. O átomo de flúor F23 é compartilhado em outra ligação de hidrogênio, C9–H11···F23, essa que possui uma distância H11–F23 igual a 2,099 Å e um ângulo de ligação C9–H11–F23 de 149,81°, e por isso classificamos essa como a terceira ligação de hidrogênio mais forte que ocorre na estrutura do par iônico [VAlm][BF₄].

A presença do substituinte alila no cátion [VAlm]⁺, também possibilita a formação de uma outra ligação de hidrogênio através do átomo de hidrogênio H13, ligado ao carbono C12, da dupla ligação da cadeia do substituinte alila. Esse hidrogênio interage com um átomo de flúor gerando a ligação de hidrogênio C12–H13···F25, com uma distância H13–F25 igual a 2,346 Å, a quarta menor distância H–F que observamos na estrutura do complexo [VAlm][BF₄], que possui um ângulo C12–H13–F25 de 118,95°. Essa ligação de hidrogênio, em conjunto com a ligação C9–H11···F23, faz com que o ânion [BF₄][–] seja complexado através de dois dos seus átomos de flúor, na direção do substituinte alila do cátion [VAlm]⁺.

A quinta e última ligação de hidrogênio C–H···F, mais relevante na estrutura de equilíbrio do par iônico [VAlm][BF₄], ocorre entre o átomo de hidrogênio H3 e o flúor F24, com uma distância H3–F24 de 2,403 Å e ângulo de ligação C2–H3–F24 que mede 122,54°, ligação essa que fica enfraquecida, em comparação aos demais pares iônicos que analisamos, em consequência da força da ligação desse mesmo átomo de flúor com o grupo C19–H21.

Observamos também na estrutura do complexo [VAlm][BF₄], que de maneira semelhante ao que ocorre na estrutura do complexo [VEIm][BF₄], o ângulo C2–H3–B22, que indica a posição do centro do ânion [BF₄][–] em relação ao plano do anel do cátion imidazólio, mede nesse caso 119,73°, ou seja, próximo de 120°, como observamos na estrutura do [VEIm][BF₄]. A Tabela 12 resume os parâmetros geométricos para as principais interações cátion-anion que ocorrem na estrutura do par iônico [VAlm][BF₄].

Na Figura 13, podemos visualizar a estrutura em fase gasosa do complexo que

Tabela 12: Parâmetros geométricos que caracterizam a estrutura de equilíbrio do [VAlm][BF₄].

Distâncias	Å	Ângulos	graus
H3–F23	2,050	C2–H3–F23	134,15
H3–F24	2,403	C2–H3–F24	122,54
H3–F25	2,675	C2–H3–F25	88,32
H11–F23	2,099	C9–H11–F23	149,81
H13–F25	2.346	C12–H13–F25	118,95
H21–F24	2,035	C19–H21–F24	165,89
H3–B22	2,497	C2–H3–B22	119,73
N4–F25	2,952		
C2–F25	2,856		

constitui o líquido iônico tetrafluorborato de 1-alil-3-propargilimidazólio, referidos como [PaAlm][BF₄], conforme obtivemos do cálculo no nível MP2/6-311G(d,p).

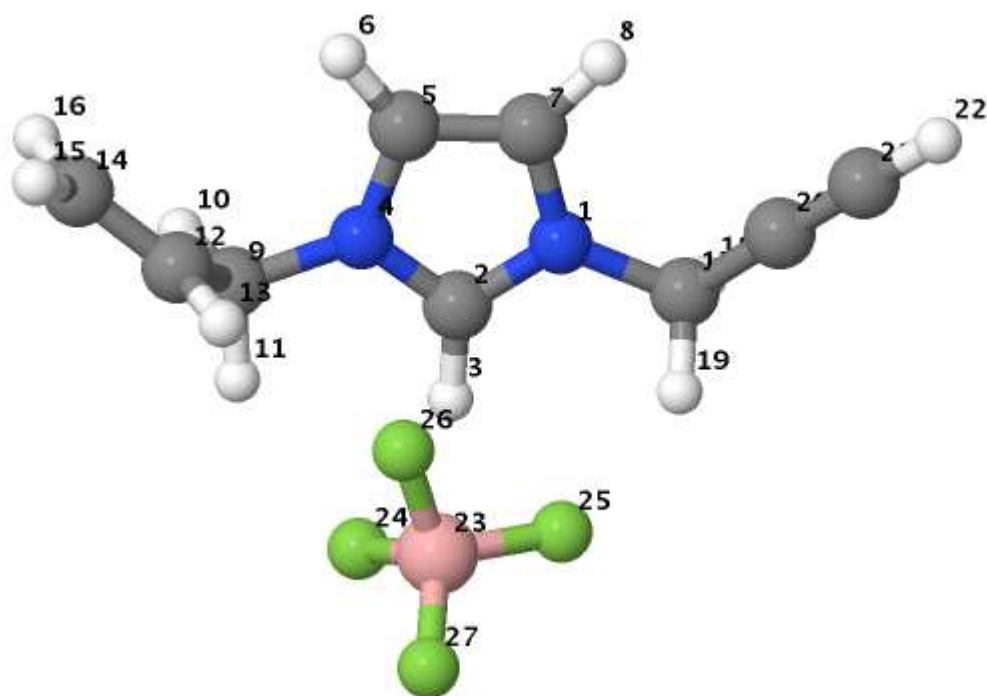


Figura 13: Estrutura em fase gasosa do complexo [PaAlm][BF₄], obtida no nível MP2/6-311G(d,p).

Na estrutura do complexo [PaAlm][BF₄], podemos observar cinco pontos principais de interação entre o cátion e o ânion que ocorrem entre os átomos de hidrogênio do cátion e os átomos de flúor do ânion. Em primeiro lugar, notamos uma interação relativamente forte entre o grupo C2–H3 e o átomo de flúor F24, com a distância H3–F24

de 2,020 Å e um ângulo de ligação C2–H3–F24 que mede 131,92°, o que caracteriza essa ligação como a mais forte ligação de hidrogênio que ocorre na estrutura do par iônico [PaAlm][BF₄]. Essa ligação de hidrogênio C2–H3···F24, também pode ser considerada como uma das mais fortes que observamos dentre todas as ligações de hidrogênio que ocorrem nas estruturas dos doze complexos que analisamos até aqui, ficando atrás somente das ligações que observamos nas estruturas dos pares [VEIm][BF₄] (2,018 Å) e [MMIm][BF₄] (2,017 Å).

Em relação à distância H–F, a segunda ligação de hidrogênio mais curta ocorre entre o grupo C17–H19 e o flúor F25, com a distância H19–F25 que mede 2,122 Å e ângulo C17–H19–F25 que mede 142,73°. Assim, podemos ver que na estrutura desse par iônico, a ligação entre um hidrogênio ligado à um carbono pertencente à um grupo metileno da cadeia de um dos substituintes, pode ser mais forte do que uma ligação do tipo C2–H3···F, como é o caso aqui na estrutura desse par.

A terceira ligação de hidrogênio C–H···F, mais forte que encontramos na estrutura do complexo [PaAlm][BF₄], também é formada com um grupo metileno, que interage com um átomo de flúor. Essa ligação se dá entre o grupo C9–H11 e o flúor F24, formando a ligação C9–H11···F24, com uma distância H11–F24 de 2,259 Å e um ângulo C9–H11–F24 igual a 142,54°. Assim podemos notar que o átomo de flúor rotulado como F24 participa de duas ligações de hidrogênio, interagindo de modo bastante intenso com o grupo C2–H3, e de modo um pouco menos intenso com o grupo C9–H11. O mesmo acontece para o caso do átomo de flúor F25, o qual também interage com o grupo C18–H19 preferencialmente, e com o grupo C2–H3 de modo secundário, sendo que a ligação C2–H3···F25 é a quarta ligação de hidrogênio em relação ao comprimento de ligação H–F, com uma distância H3–F25 de 2,268 Å e um ângulo C2–H3–F25 que mede 110,33°.

Podemos constatar ainda a existência de uma quinta ligação de hidrogênio C–H···F, que ocorre entre o flúor F26 e o grupo C12–H13 no substituinte alila, sendo caracterizada por uma distância H13–F26 de 2,366 Å e um ângulo C12–H13–F26 de 124,68°. Esse grupo C12–H13, juntamente com o grupo C9–H11, do substituinte alila, possibilita uma dupla coordenação entre o ânion [BF₄][–] e o substituinte alila do cátion [PaAlm]⁺, fazendo com que o par iônico em questão se estruture de forma que dois dos quatro átomos de flúor do ânion se voltem na direção do substituinte alila, enquanto que somente um dos átomos de flúor, o F25, está voltado na direção do substituinte propargila, o qual interage com esse átomo de flúor através do hidrogênio H19, o único desse substituinte em condições geométricas favoráveis para interagir com esse átomo de flúor do ânion.

No caso da estrutura do par iônico [PaMIm][BF₄], onde o cátion possui o substituinte metila no lugar de alila da estrutura [PaAlm][BF₄], é o substituinte propargila que fornece a maior atração dos átomos de flúor do ânion [BF₄][–]. Na estrutura do com-

plexo [PaAlm][BF₄], o ângulo entre o plano do anel imidazólio e o centro do ânion é de aproximadamente 112°, ou seja, um ângulo bem maior do que no caso da estrutura do [PaMlm][BF₄], onde medimos um ângulo C2–H3–B19 de 98,28°. A distância H3–B varia bastante quando comparamos os complexos [PaMlm][BF₄] (2,626 Å) e [PaAlm][BF₄] (2,441 Å), reforçando ainda mais a idéia de que ligações de hidrogênio mais fortes estão presentes na estrutura do complexo [PaAlm][BF₄]. Os principais parâmetros referentes à estrutura do par iônico [PaAlm][BF₄] são mostrados na Tabela 13.

Tabela 13: Parâmetros geométricos que caracterizam a estrutura de equilíbrio do [PaAlm][BF₄].

Distâncias	Å	Ângulos	graus
H3–F24	2,020	C2–H3–F24	131,92
H3–F25	2,268	C2–H3–F25	110,33
H3–F26	2,709	C2–H3–F26	81,75
H11–F24	2,259	C9–H11–F24	142,54
H13–F26	2,366	C12–H13–F26	124,68
H19–F25	2,122	C17–H19–F25	142,73
H3–B23	2,441	C2–H3–B23	111,89
N4–F26	2,954		
C2–F26	2,768		

Agora vamos passar à examinar os resultados obtidos para a estrutura do complexo, em fase gasosa, formado pelo ânion tetrafluorborato e pelo cátion 1,3-dialilimidazólio, íons esses que constituem o líquido iônico tetrafluorborato de 1,3-dialilimidazólio, que é designado por [AAIm][BF₄], da mesma forma como o par iônico. A Figura 14 mostra a estrutura do complexo [AAIm][BF₄], otimizada no nível MP2/6-311G(d,p).

A primeira observação acerca dessa estrutura é a sua simetria. Podemos notar visualmente a existência de um plano vertical de simetria que divide a estrutura do complexo [AAIm][BF₄], em duas metades que são a imagem especular uma da outra, plano esse que passa pelos átomos C2, H3, B25, F28 e F29. Devido à existência dessa simetria, várias distâncias que caracterizam a interação cátion-ânion são simétricas. Podemos constatar nessa estrutura, a existência de seis ligações de hidrogênio do tipo C–H···F, que são responsáveis pelas características estruturais do par iônico [AAIm][BF₄], e que por simetria ocorrem aos pares, com três distâncias características. As ligações de hidrogênio C–H···F com as distâncias H–F mais curtas que observamos nessa estrutura ocorrem entre C2–H3···F26 e C2–H3···F27, caracterizadas por distâncias idênticas H3–F26 e H3–F27 de 2,270 Å e ângulos de ligação C2–H3–F26 ou C2–H3–F27 que medem 109,43°. Essas que são as ligações de

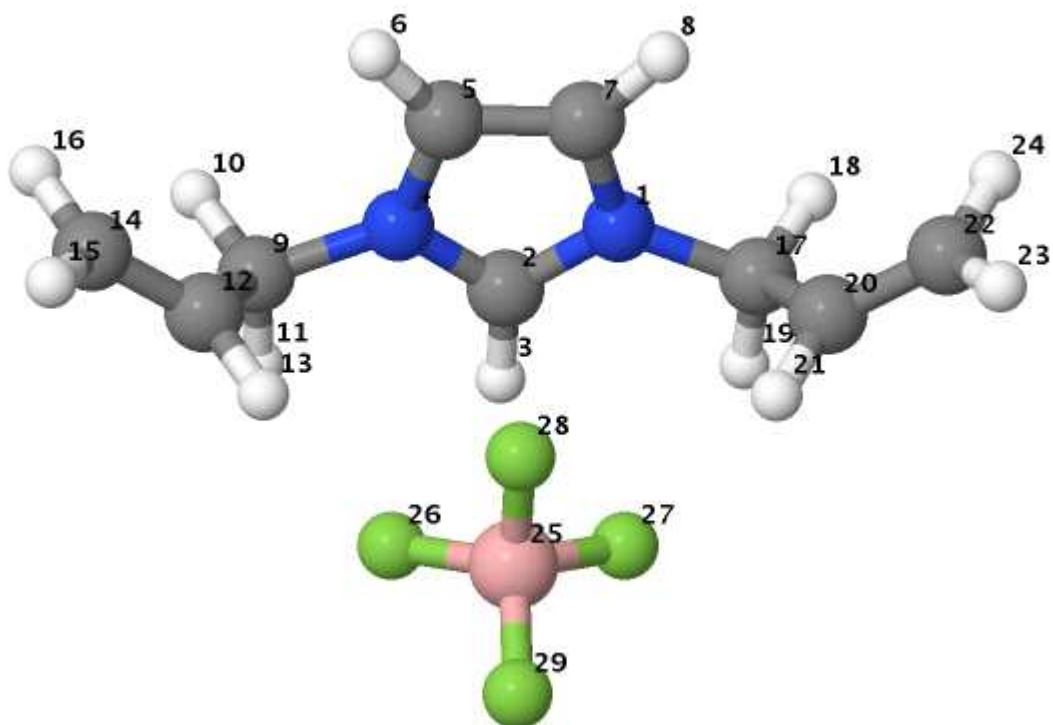


Figura 14: Estrutura do complexo $[AAIm][BF_4]$ obtida no nível MP2/6-311G(d,p).

hidrogênio C–H···F mais curtas que ocorrem na estrutura do par iônico $[AAIm][BF_4]$, estão entre as que apresentam a distância H–F mais longa dentre os contatos H–F mais próximos que observamos nas treze estruturas de pares iônicos que discutimos até aqui.

Os átomos de hidrogênio H11 e H19, que são idênticos por simetria, atraem de maneira igual os respectivos átomos de flúor F26 e F27, resultando nas ligações de hidrogênio C9–H11···F26 e C9–H11···F27, com o mesmo comprimento H–F medindo 2,326 Å e ângulos de ligação de 115,79°. Esses comprimentos e ângulos caracterizam essas ligações de hidrogênio como sendo mais fracas em comparação com as ligações que observamos nas estruturas dos outros complexos que analisamos até aqui.

Em terceiro lugar, em relação ao comprimento de ligação, temos as ligações de hidrogênio C12–H13···F28 e C20–H21···F28, que também pela simetria dos substituintes, os hidrogênios H13 e H21 atraem igualmente o átomo de flúor F28, mantendo-o numa posição central, no plano de simetria da molécula, posicionado de modo equidistante de ambos os átomos de hidrogênio com distâncias H–F que medem 2,533 Å e os respectivos ângulos de ligação C12–H13–F28 e C20–H21–F28 que medem 131,84°.

Se observarmos a distância H3–F28 de 2,935 Å, a distância C2–F28 de 2,766 Å e o ângulo C2–H3–B25, que mede 99,38°, podemos constatar que nesse complexo

o ânion $[\text{BF}_4]^-$ localiza-se numa posição mais deslocada na direção da parte superior do plano do anel do cátion imidazólio. E a distância C2–F28, que é menor do que a soma dos raios desses átomos ($R_{\text{C}} + R_{\text{F}} = 1,70 \text{ \AA} + 1,35 \text{ \AA} = 3,05 \text{ \AA}$), indica também uma forte interação do átomo de flúor F28 com essa região da estrutura do cátion $[\text{AAIm}]^+$.

A distância H3–B25, que mede 2,619 Å, uma das maiores distâncias H3–B que observamos nas estruturas dos pares iônicos que analisamos, somente é menor do que a distância H3–B de 2,626 Å que medimos na estrutura do complexo $[\text{PaIm}][\text{BF}_4]$, também demonstra o maior afastamento do ânion em relação ao cátion na estrutura do complexo $[\text{AAIm}][\text{BF}_4]$. Essas constatações sugerem que no caso de cátions simetricamente substituídos, existe uma tendência de ocorrer interações cátion-ânion, através de ligações de hidrogênio mais longas e portanto mais fracas, que são compartilhadas aos pares por mais de um grupo C–H com a mesma intensidade, o que enfraquece as interações como um todo, não havendo um único átomo de flúor do ânion onde as ligações C–H...F sejam mais favorecidas. Por exemplo, na estrutura do complexo $[\text{AMIm}][\text{BF}_4]$, onde um dos substituintes é o grupo alila e o outro o grupo metila, podemos verificar que um dos átomos de flúor, o F23, interage com muito mais força com o hidrogênio H3, resultando numa interação caracterizada pela distância H3–F23 de 2,039 Å, bem menor que as demais distâncias H–F nessa estrutura. De maneira comparativa, podemos observar claramente o efeito que a mudança de um substituinte pode causar na estrutura global do complexo formado pelo par de íons, e conseqüentemente nas propriedades do líquido iônico correspondente. Na Tabela 14 são mostrados alguns parâmetros geométricos que caracterizam as interações cátion-ânion na estrutura do par iônico $[\text{AAIm}][\text{BF}_4]$.

Tabela 14: Parâmetros geométricos que caracterizam a estrutura de equilíbrio do $[\text{AAIm}][\text{BF}_4]$.

Distâncias	Å	Ângulos	graus
H3–F26	2,270	C2–H3–F26	109,43
H3–F27	2,270	C2–H3–F27	109,43
H3–F28	2,935	C2–H3–F28	70,38
H11–F26	2,326	C9–H11–F26	115,79
H13–F26	2,635	C12–H13–F26	110,15
H13–F28	2,533	C12–H13–F28	131,84
H19–F27	2,326	C17–H19–F27	115,79
H21–F27	2,635	C20–H21–F27	110,15
H21–F28	2,533	C20–H21–F28	131,84
H3–B25	2,619	C2–H3–B25	99,38
C2–F28	2,766		

Na Figura 15 podemos ver a estrutura de equilíbrio do complexo formado pelo par iônico $[\text{CAIm}][\text{BF}_4]$, correspondente ao líquido iônico tetrafluorborato de 1-alil-3-crotilimidazólio.

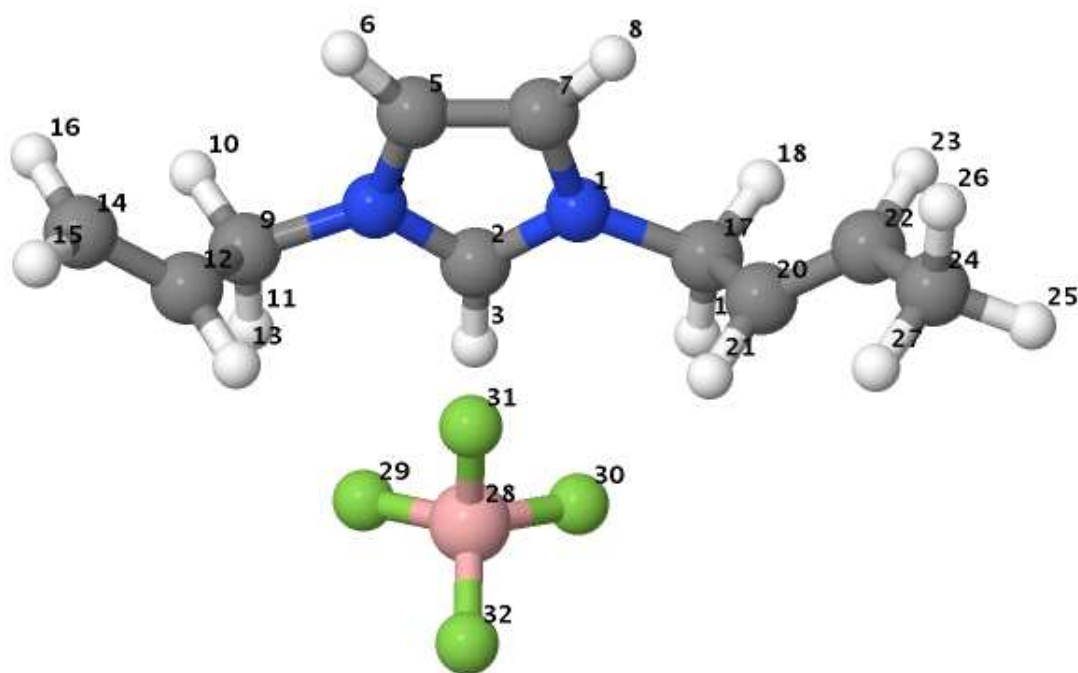


Figura 15: Estrutura do complexo $[\text{CAIm}][\text{BF}_4]$, obtida no nível MP2/6-311G(d,p).

O primeiro comentário pertinente que podemos fazer sobre a estrutura em fase gasosa obtida para esse par iônico refere-se ao fato de que essa estrutura se assemelha muito à do complexo $[\text{AAIm}][\text{BF}_4]$, vista na Figura 14, e que acabamos de discutir. Ao que parece, a substituição do átomo de hidrogênio, na posição terminal do grupo alila, por um grupo metila, exerce pouca influência sobre a estrutura global do par iônico formado em fase gasosa, quando comparamos os complexos $[\text{CAIm}][\text{BF}_4]$ e $[\text{AAIm}][\text{BF}_4]$. Os parâmetros estruturais, como as distâncias entre os átomos de flúor e hidrogênio, obtidos para o complexo $[\text{CAIm}][\text{BF}_4]$ em comparação com o $[\text{AAIm}][\text{BF}_4]$, reforçam ainda mais essa constatação visual acerca da semelhança dessas estruturas em fase gasosa.

A ligação $\text{C2}-\text{H3} \cdots \text{F29}$ é a ligação de hidrogênio com a menor distância H–F que observamos na estrutura do par iônico $[\text{CAIm}][\text{BF}_4]$, com uma distância H3–F29 de 2,271 Å e ângulo C2–H3–F29 de 109,71°, o que difere somente 0,001 Å da ligação análoga na estrutura do par $[\text{AAIm}][\text{BF}_4]$. A segunda ligação de hidrogênio mais forte que observamos nesse par iônico ocorre entre o grupo C2–H3 e o átomo de flúor F30, com uma distância H3–F30 de 2,273 Å e ângulo C2–H3–F30 que mede 109,47°, ou seja, na distância H–F, apenas 0,003 Å mais longa do que aquela observada na estrutura do par $[\text{AAIm}][\text{BF}_4]$.

A terceira ligação de hidrogênio mais curta ocorre entre o grupo C9–H11 e o átomo de flúor F29, com a distância H11–F29 de 2,320 Å e o ângulo C9–H11–F29 igual a 116,18°, sendo essa ligação de distância mais curta, quebrando a simetria em relação ao que observamos na estrutura do complexo [AAlm][BF₄]. Em consequência dessa quebra de simetria, também observamos uma quarta ligação de hidrogênio com distância H–F mais longa, a ligação C17–H19...F30, onde a distância H19–F30 mede 2,343 Å e o ângulo C17–H19–F30 mede 115,16°.

A quinta ligação de hidrogênio, em ordem de comprimento que podemos caracterizar, ocorre entre C12–H13 e F31, com a distância H13–F31 de 2,517 Å e um ângulo C12–H13–F31 de 132,11°. Em função dessa ligação, o átomo de flúor F31 fica um pouco deslocado na direção do átomo de hidrogênio H13, o que consequentemente enfraquece a interação desse átomo de flúor com o hidrogênio H21 do substituinte crotila, o que resulta numa distância H21–F31 de 2,553 Å, que é 0,020 Å maior do que a distância análoga que observamos no caso do complexo [AAlm][BF₄].

A distância H3–B28, que mede 2,620 Å, e o ângulo C2–H3–B28 de 99,56°, também demonstram a semelhança estrutural dos complexos [CAIm][BF₄] e [AAlm][BF₄], sendo ambos os pares iônicos com as maiores distâncias cátion-ânion observadas dentre todas essas catorze estruturas que discutimos até aqui. Mais uma vez, a grande influência do substituinte alila em comparação com metila, fica evidente quando comparamos as geometrias de equilíbrio dos complexos [CMIm][BF₄] e [CAIm][BF₄]. Enquanto no [CMIm][BF₄] a distância H3–F26 mede 2,041 Å, no [CAIm][BF₄] a interação correspondente, H3–F29, tem distância de 2,271 Å, ou seja, um alongamento de 0,230 Å, ou 11,3% de diferença no comprimento da ligação. Os parâmetros estruturais principais do complexo [CAIm][BF₄] estão resumidos na Tabela 15.

Tabela 15: Parâmetros geométricos que caracterizam a estrutura de equilíbrio do [CAIm][BF₄].

Distâncias	Å	Ângulos	graus
H3–F29	2,271	C2–H3–F29	109,71
H3–F30	2,273	C2–H3–F30	109,47
H3–F31	2,937	C2–H3–F31	70,58
H11–F29	2,320	C9–H11–F29	116,18
H13–F29	2,644	C12–H13–F29	109,88
H13–F31	2,517	C12–H13–F31	132,11
H19–F30	2,343	C17–H19–F30	115,16
H21–F30	2,615	C20–H21–F30	111,07
H21–F31	2,553	C20–H21–F31	131,30
H3–B28	2,620	C2–H3–B28	99,56
C2–F31	2,772		

Na Figura 16 encontramos a estrutura em fase gasosa, otimizada no nível MP2/6-311G(d,p), do complexo $[\text{MaAlm}][\text{BF}_4]$, referente ao líquido iônico tetrafluorborato de 1-alil-3-metilimidazólio.

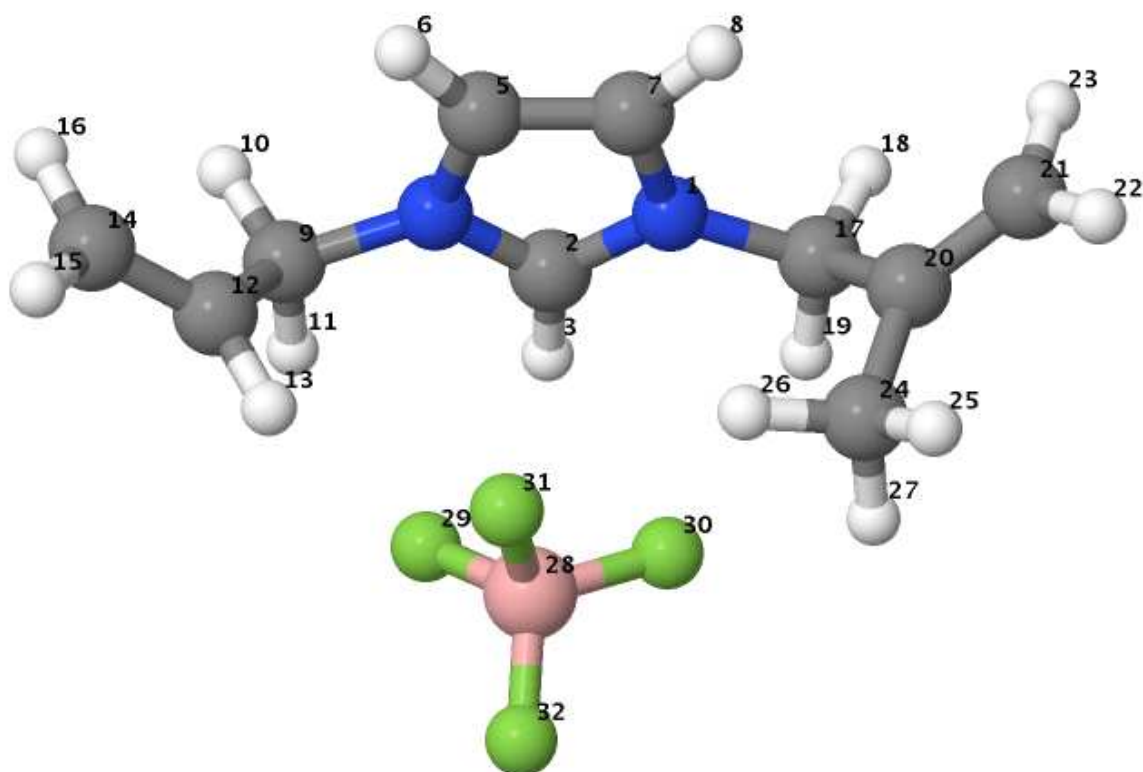


Figura 16: Estrutura do complexo $[\text{MaAlm}][\text{BF}_4]$ obtida no nível MP2/6-311G(d,p).

O cátion $[\text{MaAlm}]^+$ é relacionado ao cátion $[\text{AAlm}]^+$ pela troca do átomo de hidrogênio H21 por um grupo metila. Agora vamos analisar os efeitos dessas modificações dos substituintes na estrutura global do par iônico. O primeiro efeito estrutural que a presença desse grupo metila causa na estrutura do complexo $[\text{MaAlm}][\text{BF}_4]$, em comparação com os pares $[\text{AAlm}][\text{BF}_4]$ e $[\text{CAlm}][\text{BF}_4]$, é a assimetria estrutural desse par iônico em relação aos outros dois complexos relacionados. No complexo $[\text{MaAlm}][\text{BF}_4]$ aparecem seis principais ligações de hidrogênio C–H...F, com diferentes comprimentos, que são responsáveis pela forma do complexo e as posições relativas entre cátion e ânion.

Considerando as distâncias H–F por ordem da menor para a maior, a primeira ligação de hidrogênio ocorre pela interação C2–H3...F29, que caracterizamos pela distância H3–F29 de 2,139 Å e um ângulo C2–H3–F29 de 122,54°. Assim, na estrutura do complexo $[\text{MaAlm}][\text{BF}_4]$, voltamos a verificar a existência de uma ligação de hidrogênio H–F bem mais curta do que as demais, como observamos nas demais estruturas de pares iônicos que analisamos, diferentemente das estruturas dos pares

[AAIm][BF₄] e [CAIm][BF₄], onde prevalecem interações C–H...F simétricas aos pares, com distâncias H–F mais longas. Assim, podemos notar a quebra de simetria estrutural que pode ser induzida pela introdução de um grupo metila, no átomo de carbono da posição 2 do substituinte alílico.

A segunda ligação de hidrogênio, com a menor distância H–F, ocorre entre C9–H11 do grupo metileno do substituinte alila e o flúor F29, sendo caracterizada por uma distância H11–F29 de 2,231 Å e um ângulo C9–H11–F29 de 133,77°. Então podemos notar que na estrutura do par iônico [MaAlm][BF₄], as duas ligações de hidrogênio mais curtas ocorrem nas interações com o átomo de flúor F29, o qual fica voltado para o lado do substituinte alila e interage com os grupos C2–H3 e C9–H11.

O átomo de flúor F30 por sua vez interage com o grupo C2–H3, formando uma ligação de hidrogênio com uma distância H3–F30 de 2,270 Å e ângulo C2–H3–F30 de 111,30°, sendo essa a terceira ligação de hidrogênio da estrutura desse par iônico, considerando-se a distância H–F. Essa ligação C2–H3...F30 na estrutura do complexo [MaAlm][BF₄], possui o mesmo comprimento que a ligação análoga C2–H3...F27 na estrutura do par [AAIm][BF₄] e ainda é um pouco mais curta do que a ligação C2–H3...F30 no par [CAIm][BF₄], que mede 2,273 Å. O átomo de flúor F30 interage ainda com o grupo C17–H19, formando a quarta ligação de hidrogênio mais curta dessa estrutura, com uma distância H19–F30 de 2,293 Å, também mais curta do que as ligações correspondentes nas estruturas dos complexos [CAIm][BF₄] (2,343 Å) e [AAIm][BF₄] (2,326 Å).

O átomo de hidrogênio H13 do grupo alila interage com o átomo de flúor F31, atraindo-o na direção desse substituinte e formando uma ligação C12–H13...F31, caracterizada por uma distância H13–F31 de 2,369 Å e ângulo C12–H13–F31 de 129,72°, essa que é a quinta ligação de hidrogênio, por ordem de distância H–F, que ocorre na estrutura do complexo [MaAlm][BF₄]. Esse átomo de flúor interage ainda com mais outro grupo, o C24–H26, pertencente ao grupo metila do substituinte metilila, dando origem à sexta ligação de hidrogênio da estrutura desse complexo, com uma distância H26–F31 de 2,474 Å e um ângulo C24–H26–F31 que mede 138,09°.

Se compararmos as distâncias cátion-ânion que verificamos no par [MaMIm][BF₄] e no par [MaAlm][BF₄], podemos notar mais uma vez que de maneira geral, a troca de um substituinte metila por um alila, faz com que as principais ligações de hidrogênio C–H...F aumentem de comprimento e conseqüentemente o ânion [BF₄]⁻ se afasta um pouco mais do cátion nessas estruturas contendo o substituinte alila em lugar de metila. Ainda comparando as estruturas dos complexos [MaMIm][BF₄] e [MaAlm][BF₄], também podemos observar que as respectivas ligações C2–H3...F26 e C2–H3...F30, análogas nessas estruturas conforme as Figuras 10 e 15, são em ambos os complexos, a terceira ligação de hidrogênio em termos da distância H–F, e em ambos os pares iônicos essas ligações medem 2,270 Å.

A distância H3–B28, que no par iônico [MaAlm][BF₄] mede 2,517 Å, e no par [MaMIm][BF₄] mede 2,472 Å, também indica o maior afastamento cátion-ânion na estrutura do par iônico contando o substituinte alila em comparação com aquele contendo metila. O resumo dos parâmetros geométricos que caracterizam as interações que ocorrem na estrutura do complexo [MaAlm][BF₄] é mostrado na Tabela 16.

Tabela 16: Parâmetros geométricos que caracterizam a estrutura de equilíbrio do [MaAlm][BF₄].

Distâncias	Å	Ângulos	graus
H3–F29	2,139	C2–H3–F29	122,54
H3–F30	2,270	C2–H3–F30	111,30
H3–F31	2,796	C2–H3–F31	77,08
H11–F29	2,231	C9–H11–F29	133,77
H13–F29	3,238	C12–H13–F29	100,85
H13–F31	2,369	C12–H13–F31	129,72
H19–F30	2,293	C17–H19–F30	129,05
H26–F30	2,969	C24–H26–F30	89,90
H26–F31	2,474	C24–H26–F31	138,09
H27–F30	2,552	C24–H27–F30	114,23
H3–B28	2,517	C2–H3–B28	107,26
C2–F31	2,763		

Na Tabela 17 abaixo, estão resumidos os dados acerca dos volumes e raios, dos íons e dos pares iônicos em fase gasosa, referentes às estruturas que acabaram de ser discutidas. Os volumes foram calculados utilizando-se o algoritmo GEPOL^{138,139}, conforme relatado nos procedimentos computacionais. Os raios iônicos foram estimados utilizando-se uma aproximação esférica, na qual calcula-se o raio de uma esfera equivalente que contenha o mesmo volume englobado pelo volume iônico,

$$R_{ion} = \sqrt[3]{\frac{3V_{ion}}{4\pi}}, \quad (6.1)$$

ou então,

$$R_{par} = \sqrt[3]{\frac{3V_{par}}{4\pi}}, \quad (6.2)$$

onde R_{ion} é o raio do íon estimado pela aproximação esférica, V_{ion} é o volume do íon calculado pelo algoritmo GEPOL, R_{par} é o raio do par iônico estimado por essa aproximação, V_{par} é o volume do par iônico calculado pelo algoritmo GEPOL. Essa aproximação tem sido utilizada recentemente por alguns autores, no mesmo contexto do estabelecimento de correlações entre volumes, raios iônicos e as propriedades termodinâmicas dos líquidos iônicos¹⁴³.

Tabela 17: Volumes e raios dos íons isolados e dos pares iônicos calculados para as estruturas de equilíbrio em fase gasosa obtidas no nível MP2/6-311G(d,p).

Par Iônico	$V_{anion} (\text{Å}^3)$	$R_{anion} (\text{Å})$	$V_{cation} (\text{Å}^3)$	$R_{cation} (\text{Å})$	$V_{par} (\text{Å}^3)$	$R_{par} (\text{Å})$
[MMIm][BF ₄]	48,42	2,2611	101,06	2,8895	149,54	3,2927
[EMIm][BF ₄]	48,42	2,2611	117,74	3,0405	163,45	3,3918
[PMIm][BF ₄]	48,42	2,2611	134,26	3,1765	179,70	3,5007
[BMIm][BF ₄]	48,42	2,2611	151,11	3,3042	196,67	3,6076
[iBMIm][BF ₄]	48,42	2,2611	151,36	3,3060	196,44	3,6062
[VEIm][BF ₄]	48,42	2,2611	128,83	3,1331	173,90	3,4626
[PaMIm][BF ₄]	48,42	2,2611	123,81	3,0919	169,01	3,4298
[AMIm][BF ₄]	48,42	2,2611	128,96	3,1342	174,25	3,4649
[CMIm][BF ₄]	48,42	2,2611	145,86	3,2655	190,79	3,5713
[MaMIm][BF ₄]	48,42	2,2611	145,20	3,2606	191,01	3,5726
[VAIm][BF ₄]	48,42	2,2611	140,18	3,2225	185,84	3,5401
[PaAIm][BF ₄]	48,42	2,2611	151,32	3,3057	197,17	3,6106
[AAIm][BF ₄]	48,42	2,2611	156,62	3,3439	202,85	3,6450
[CAIm][BF ₄]	48,42	2,2611	173,36	3,4590	218,92	3,7388
[MaAIm][BF ₄]	48,42	2,2611	174,44	3,4596	218,78	3,7380

Como pode ser visto na Tabela 17, os cátions estudados possuem volumes de 101,06 Å³ a 174,44 Å³, enquanto que o ânion possui um volume de 48,42 Å³. Os volumes dos pares iônicos V_{par} , são os volumes calculados através do algoritmo GEPOL utilizando as estruturas dos pares iônicos em fase gasosa e não representam a soma dos volumes dos íons individuais, tendo em geral, um valor um pouco menor do que a soma dos volumes individuais dos íons.

Diversos autores tem reportado a existência de relações entre os volumes iônicos e as propriedades termodinâmicas e de transporte dos líquidos iônicos¹⁴³⁻¹⁴⁶, e portanto é interessante de se verificar as relações que possam existir entre os volumes aqui obtidos, para os íons e pares iônicos, e as respectivas propriedades de transporte dos líquidos iônicos do presente estudo.

Na Figura 17 encontra-se um gráfico mostrando a relação entre os volumes dos cátions V_{cation} e o logaritmo natural da viscosidade de onze líquidos iônicos dentre os quinze sistemas do conjunto estudado, para os quais são conhecidos os valores da viscosidade e da condutividade elétrica na temperatura de 25 °C⁵⁷.

Numa primeira observação, são relacionados os valores do logaritmo natural da viscosidade dos líquidos iônicos com os volumes dos respectivos cátions que constituem esses líquidos, pois o ânion [BF₄]⁻ é componente comum, presente em todos os líquidos aqui estudados e o que muda entre eles são os diferentes cátions, os quais possuem diferentes volumes.

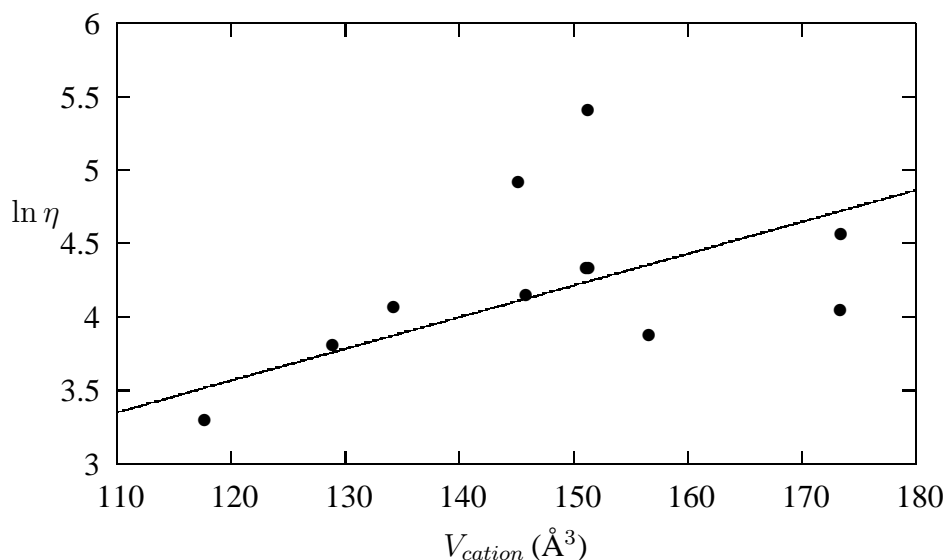


Figura 17: Relação entre o volume do cátion V_{cation} e o logaritmo natural da viscosidade do líquido iônico, $\ln \eta$. A reta mostrada tem como equação $\ln \eta = 0,0216 V_{cation} + 0,9764$, com uma correlação expressa por $R^2 = 0,8801$.

O que se pode notar na Figura 17 é que existe uma relação linear crescente entre o logaritmo da viscosidade do líquido iônico e o volume do cátion que constitui o respectivo líquido iônico. Isso significa que a viscosidade do líquido iônico aumenta exponencialmente com o aumento do volume do cátion, neste caso, conforme a função,

$$\ln \eta = 0,0216 V_{cation} + 0,9764, \quad (6.3)$$

ou então na forma explicitamente exponencial,

$$\eta = 2,65 \exp(0,0216 V_{cation}), \quad (6.4)$$

com uma correlação dada pelo coeficiente de determinação ou quadrado do coeficiente de correlação simples $R^2 = 0,8801$, para sete entre os onze líquidos para os quais a viscosidade foi determinada a 25°C. Como o coeficiente de determinação é próximo de 0,90, existe excelente correlação entre o modelo dado pelas expressões das Equações 6.3 e 6.4 e os valores experimentais da viscosidade de pelo menos sete dentre os onze líquidos estudados, que são [EMIm][BF₄], [PMIm][BF₄], [BMIm][BF₄], [iBMIm][BF₄], [AMIm][BF₄], [CMIm][BF₄] e [MaIm][BF₄]. O mesmo também pode ser dito acerca da relação entre o volume do par iônico, V_{par} , e o logaritmo da viscosidade, $\ln \eta$, conforme pode ser visualizado na Figura 18, onde a relação indicada pela reta é determinada pela equação

$$\ln \eta = 0,0217 V_{par} - 0,0195, \quad (6.5)$$

ou então na forma exponencial,

$$\eta = 0,981 \exp(0,0217 V_{par}), \quad (6.6)$$

com uma correlação dada pelo coeficiente de determinação, ou quadrado do coeficiente de correlação simples $R^2 = 0,8768$. Os coeficientes angulares das equações lineares que relacionam os volumes, V_{cation} ou V_{par} , são praticamente iguais e somente ocorre uma mudança no coeficiente linear por conta da adição do volume do ânion, aproximadamente constante, ao volume do cátion no volume total do par iônico. Portanto, os modelos que descrevem a viscosidade dos líquidos iônicos aqui estudados, funcionam com o mesmo nível de correlação tanto com a utilização do volume do cátion quanto com o volume do par iônico como parâmetro de descrição das estruturas microscópicas desses líquidos iônicos.

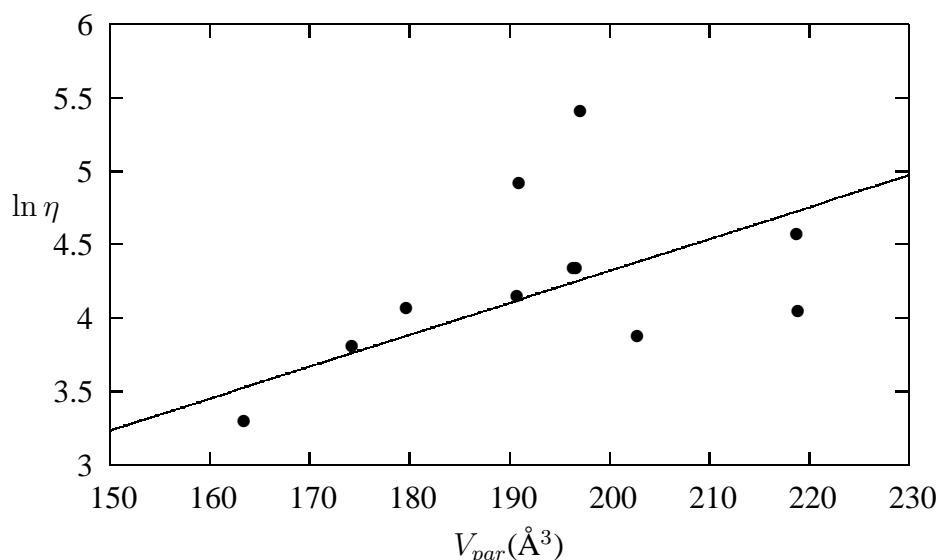


Figura 18: Relação entre o volume do par iônico, V_{par} , e o logaritmo natural da viscosidade do líquido iônico, $\ln \eta$. A reta mostrada tem como equação $\ln \eta = 0,0217 V_{par} - 0,0195$, com uma correlação expressa por $R^2 = 0,8768$.

Na Figura 19 encontra-se o gráfico da relação entre o volumes dos cátions, V_{cation} , e o logaritmo natural das condutividades elétricas, $\ln \sigma$, dos respectivos líquidos iônicos para os quais a condutividade foi medida a 25°C, conforme os valores que aparecem na Tabela 1. A reta mostrada no gráfico possui equação

$$\ln \sigma = -0,0522 V_{cation} + 8,9192, \quad (6.7)$$

ou então na forma explicitamente exponencial,

$$\sigma = 7474 \exp(-0,0522 V_{cation}), \quad (6.8)$$

com uma correlação dada pelo coeficiente de determinação, ou quadrado do coeficiente de correlação simples $R^2 = 0,7685$. Esse ajuste representa muito bem o comportamento da condutividade elétrica em função do volume do cátion para oito dentre onze líquidos, à saber, [EMIm][BF₄], [PMIm][BF₄], [BMIm][BF₄], [iBMIm][BF₄], [AMIm][BF₄], [CMIm][BF₄], [MaMIm][BF₄] e [PaAlm][BF₄].

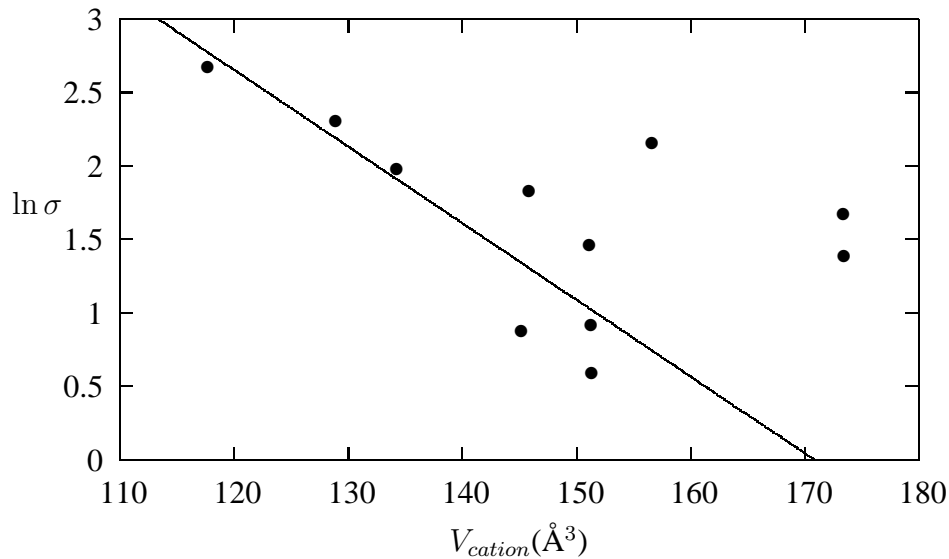


Figura 19: Relação entre o volume do cátion V_{cation} e o logaritmo natural da condutividade elétrica do líquido iônico, $\ln \sigma$. A reta mostrada tem a equação $\ln \sigma = -0,0522 V_{cation} + 8,9192$, com uma correlação expressa por $R^2 = 0,7685$.

Com um perfil bastante semelhante ao visto na Figura 19, mas com um ajuste um pouco melhor, observa-se a relação funcional entre o logaritmo natural do valor da condutividade elétrica do líquido iônico e o volume do respectivo par iônico, conforme se pode visualizar na Figura 20.

A reta mostrada na Figura 20 tem a equação

$$\ln \sigma = -0,0526 V_{par} + 11,3720, \quad (6.9)$$

ou então, na forma exponencial,

$$\sigma = 86855 \exp(-0,0526 V_{par}), \quad (6.10)$$

com um coeficiente de determinação $R^2 = 0,7767$, indicando uma boa correlação entre a condutividade elétrica do líquido e o volume do respectivo par iônico em fase gasosa

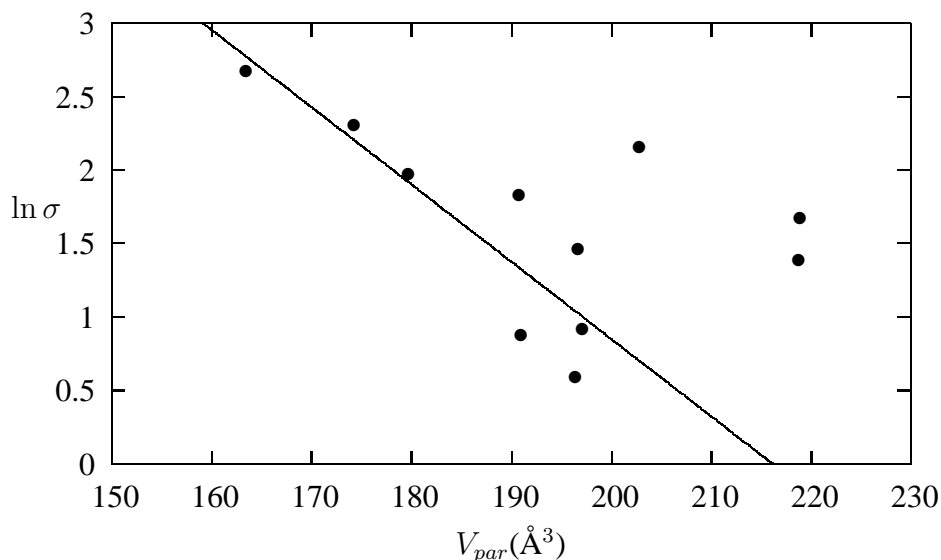


Figura 20: Relação entre o volume do par iônico, V_{par} , e o logaritmo natural da condutividade elétrica do líquido iônico, $\ln \sigma$. A reta mostrada tem a equação $\ln \sigma = -0,0526 V_{par} + 11,3720$, com uma correlação expressa por $R^2 = 0,7767$.

para os mesmos oito líquidos dentre os onze do conjunto.

Como se pode observar nos gráficos das Figuras 17 a 20, a viscosidade dos líquidos iônicos estudados aumenta exponencialmente com o aumento dos volumes catiônicos ou de par, enquanto que a condutividade elétrica diminui exponencialmente com o aumento dos volumes dos cátions e dos pares iônicos constituintes dos líquidos iônicos aqui estudados. Portanto o comportamento é do tipo Arrhenius, escrito em função dos volumes no lugar de energias^{146,147}. Essas observações estão em concordância com o que é reportado na literatura para outros líquidos iônicos, onde os autores descrevem o mesmo comportamento das propriedades de transporte e também apontam algumas dificuldades na aplicação de tais relações no caso de líquidos iônicos funcionalizados^{146,148}.

O volume iônico ou molecular é uma propriedade física observável experimentalmente, cujo valor pode ser determinado através de análises utilizando raios-X^{143,144}. Uma desvantagem da utilização dos volumes iônicos assim determinados experimentalmente é a inexatidão das medidas provocadas pelas variações de temperatura dos cristais. Os volumes iônicos determinados em diferentes temperaturas possuem valores diferentes e muitas vezes os dados relatados na literatura não levam esses efeitos em consideração^{143,144}. Por isso, os volumes obtidos através de cálculos mecânico-quânticos, tais como os apresentados no presente trabalho, são vantajosos para se estudar as correlações com as propriedades físico-químicas dos líquidos iônicos, pois os seus valores não dependem da temperatura e formam um conjunto de dados internamente consistente e completamente independente do acesso às medidas expe-

rimentais e das variáveis que afetam tais medidas^{143,144}. Esses cálculos permitem prever propriedades termodinâmicas e de transporte de famílias inteiras de líquidos iônicos relacionados entre si por um dos íons, como é o caso aqui apresentado, onde as propriedades de transporte, viscosidade e condutividade elétrica, são relacionadas com os volumes dos cátions ou dos pares iônicos que constituem os respectivos líquidos.

O que também se observa nas Figuras 17 a 20 é que a correlação obtida entre a condutividade elétrica e o volume é menor do que a que se verifica entre volume e viscosidade. Os líquidos iônicos duplamente substituídos com cadeias insaturadas, como [AAIm][BF₄], [CAIm][BF₄] e [MaAIm][BF₄], são os que mais se desviam das relações funcionais indicadas pelas retas mostradas. O único líquido com dois substituintes insaturados que segue as relações dadas pelas expressões 6.7 a 6.10 é o [VAIm][BF₄]. Em todos os demais casos, a condutividade elétrica apresentada por esses líquidos é muito maior de que se esperaria, considerando os grandes volumes de cátions ou pares iônicos. O que ocorre, como se pode ver mais adiante na discussão das distribuições de carga e energias de interação cátion-ânion, é que nesses líquidos, menores interações eletrostáticas entre cátions e ânions, devido à uma menor concentração das cargas, leva à uma menor atração cátion-ânion e à uma maior liberdade de deslocamento desses íons individualmente, ou seja, leva à uma maior mobilidade dos portadores de carga, o que se reflete numa maior condutividade elétrica desses líquidos, mesmo com o aumento do volume dos cátions causado pela presença do substituinte alila em comparação com metila. Por exemplo, o líquido iônico [MaAIm][BF₄] apresenta uma condutividade elétrica igual a 4,0 mS cm⁻¹ e um volume de par iônico, V_{par} , igual a 218,78 Å³, enquanto que o líquido iônico [MaMIm][BF₄] possui uma condutividade elétrica igual a 2,4 mS cm⁻¹ e um volume de par iônico, V_{par} , igual a 191,01 Å³, ou seja, um volume cerca de 13% menor mas uma condutividade 40% menor, contrariando a tendência expressa pela relação de que um volume maior deve se refletir numa condutividade menor.

6.2 AS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DOS ÍONS E PARES IÔNICOS

Nesta seção, são relatados e discutidos os resultados referentes às propriedades elétricas do ânion, cátions e pares iônicos obtidas nos cálculos mecânico-quânticos em fase gasosa das espécies estudadas. Foram calculadas as cargas atômicas, momentos elétricos e polarizabilidades dos íons nas suas respectivas configurações de equilíbrio em fase gasosa, tanto na forma de íons isolados quanto na forma de pares cátion-ânion.

Na Tabela 18 abaixo, são reportados os resultados obtidos para as cargas parciais atômicas, conforme o modelo RESP^{102,103}, dos átomos do cátion [MMIm]⁺, do ânion [BF₄]⁻ e do par iônico [MMIm][BF₄], derivadas do mapa de potencial eletrostático ge-

rado pela distribuição eletrônica calculada no nível MP2/6-311G(d,p). As cargas são expressas em termos de múltiplos, ou frações, da unidade de carga elementar e , que é igual a $1,602176565 \times 10^{-19}$ C.

Tabela 18: Cargas parciais localizadas sobre as posições de equilíbrio dos núcleos dos átomos no cátion $[MMIm]^+$, no ânion $[BF_4]^-$ e no par iônico $[MMIm][BF_4]$.

Átomos	Íons Isolados q(e)	Par Iônico q(e)	Diferença $\Delta q(e)$
Cátion			
N1	+0,2429	+0,2350	-0,0079
C2	-0,1804	-0,1793	+0,0011
H3	+0,2344	+0,2228	-0,0116
N4	+0,2429	+0,2350	-0,0079
C5	-0,1863	-0,2110	-0,0247
H6	+0,2387	+0,2130	-0,0257
C7	-0,1863	-0,2110	-0,0247
H8	+0,2387	+0,2130	-0,0257
C9	-0,3680	-0,3045	+0,0635
H10	+0,1819	+0,1482	-0,0337
H11	+0,1819	+0,1482	-0,0337
H12	+0,1819	+0,1482	-0,0337
C13	-0,3680	-0,3045	+0,0635
H14	+0,1819	+0,1482	-0,0337
H15	+0,1819	+0,1482	-0,0337
H16	+0,1819	+0,1482	-0,0337
Total	+1,0000	+0,7977	-0,2023
Ânion			
B17	+0,8812	+0,8139	-0,0673
F18	-0,4703	-0,4029	+0,0674
F19	-0,4703	-0,4029	+0,0674
F20	-0,4703	-0,4029	+0,0674
F21	-0,4703	-0,4029	+0,0674
Total	-1,0000	-0,7977	+0,2023

O íon tetrafluorborato $[BF_4]^-$, é o ânion presente em todos os sistemas estudados neste trabalho. Devido à simetria tetraédrica do ânion $[BF_4]^-$ na sua geometria de equilíbrio, isolado em fase gasosa, as cargas parciais sobre os quatro átomos de flúor são idênticas entre si e iguais a $-0,4703e$, enquanto que a carga sobre o átomo central de boro é igual a $+0,8812e$, perfazendo assim a carga total do ânion isolado igual a $-1,0000e$, como se pode ver na Tabela 18.

O íon 1,3-dimetilimidazólio, $[MMIm]^+$, é um cátion simétrico através do plano de simetria que passa ao longo dos átomos C2 e H3, dividindo o íon em duas metades idênticas e com isso, as cargas calculadas para os átomos N4, C5, H6, C9, H10, H11

e H12 são idênticas às respectivas cargas dos átomos N1, C7, H8, C13, H14, H15 e H16, como se pode ver também na Tabela 18.

No cátion [MMIm]⁺ isolado, a maioria das cargas parciais atômicas possuem valores absolutos em torno de 0,2 unidades de carga elementar. As maiores cargas atômicas positivas são encontradas sobre as posições dos núcleos dos átomos de nitrogênio N1 e N4 que são iguais a +0,2429 *e*. Todos os átomos de hidrogênio são centros de carga positiva nesse cátion, enquanto que todos os átomos de carbono são centros de carga negativa. Os átomos de hidrogênio H3, H6 e H8 do anel, seguindo a identificação dos átomos conforme a Figura 2, possuem cargas parciais de valores bem próximos, sendo que a carga de H3 é igual a +0,2344 *e* e as cargas de H6 e H8 são iguais a +0,2387 *e*. De modo semelhante, as cargas parciais dos três átomos de carbono do anel, C2, C5 e C7, também possuem valores próximos um do outro, com a carga de C2 igual a -0,1804 *e*, e as cargas de C5 e C7, por simetria ambas iguais a -0,1863 *e*.

As cargas parciais atômicas do cátion [MMIm]⁺ isolado, com valores mais negativos são encontradas sobre os átomos de carbono dos substituintes metila, que possuem uma carga igual a -0,3680 *e*, enquanto que os átomos de hidrogênio ligados a esses carbonos, possuem cargas iguais a +0,1819 *e*, sendo que essas últimas, em valores absolutos, são as menores cargas parciais encontradas sobre os átomos do cátion [MMIm]⁺ isolado.

A estrutura do cátion pode ser dividida em duas regiões principais para efeito de estudo da distribuição de carga, a primeira o anel, constituído pelos átomos N1, C2, H3, N4, C5, H6, C7 e H8, e a segunda os substituintes, ligados aos dois átomos de nitrogênio, que neste caso são dois grupos metila, constituídos pelos átomos C9, H10, H11, H12, C13, H14, H15 e H16. No cátion [MMIm]⁺ isolado, a soma das cargas parciais dos átomos que constituem o anel, totaliza +0,6446 *e*, enquanto que as cargas sobre os dois substituintes metila juntas somam +0,3554 *e*, ou seja, em termos de proporção em relação à carga total desse cátion isolado, os oito átomos que constituem a estrutura do anel são responsáveis pela acomodação de 64,46% da carga positiva desse cátion, enquanto que os oito átomos presentes nos dois substituintes metila são responsáveis por acomodar os 35,54% restantes dessa carga positiva do cátion.

Observa-se ainda, que dentro da estrutura do anel, a carga positiva se distribui de maneira assimétrica entre as regiões separadas pelas ligações entre os átomos de nitrogênio do anel e os dois substituintes metila, ligados respectivamente em N1 e N4, conforme se pode visualizar na Figura 2. Assim, para efeitos de análise das cargas, o anel pode ainda ser subdividido em dois conjuntos de átomos, o primeiro constituído pelos quatro átomos, N1, C2, H3, e N4, que formam a figura de um “Y”, o qual chamaremos de região Y, e uma segunda região formada pelos outros quatro átomos, C5, H6, C7 e H8. Então, o que se observa é que a região Y, formada pelos

átomos N1, C2, H3 e N4, possui uma carga total igual a $+0,5398 e$, o que significa que aproximadamente 54%, ou mais da metade de toda a carga positiva do cátion $[MMIm]^+$ isolado, fica concentrada sobre essa região da estrutura desse cátion. E ainda, considerando a relação entre a carga dessa região Y e a carga que é suportada sobre os oito átomos que constituem a estrutura do anel, constata-se que 83,74% de toda a carga positiva suportada sobre os oito átomos do anel fica concentrada na região dos átomos N1, C2, H3, e N4. Na região do anel formada pelos quatro átomos, C5, H6, C7 e H8, a carga total é igual a $+0,1048 e$, o que em relação a carga positiva total suportada sobre os oito átomos do anel, representa apenas 16,26%. Essa grande anisotropia na distribuição da carga positiva do cátion sobre os átomos que constituem a estrutura do anel, certamente ajuda a explicar a disposição espacial dos átomos do ânion em relação ao cátion nas interações cátion-ânion e na formação do par iônico $[MMIm][BF_4]$ com aquela geometria de equilíbrio que pode ser vista na Figura 2, onde se pode observar que os átomos de flúor do ânion $[BF_4]^-$, que são fortemente carregados negativamente, são atraídos pela região Y do cátion e se posicionam próximos dos átomos C2 e H3 do cátion. Para se verificar que esta não é uma afirmação arbitrária, basta tomar as duas outras regiões Y do anel do cátion, formadas pelos átomos N1, C7, H8 e C5 ou então de modo equivalente, a região dos átomos N4, C5, H6 e C7, e calcular a carga total distribuída sobre cada uma dessas regiões e comparar os resultados da três regiões Y do anel, contendo cada uma, um dos sítios preferenciais de interação com o ânion, C2–H3, C5–H6 e C7–H8. Na região Y formada pelos átomos N4, C5, H6 e C7, a carga total é igual a $+0,1090 e$, e nesse caso, pela simetria do cátion, essa é a mesma carga da região do anel formada pelos átomos N1, C7, H8 e C5. Como se pode ver, a quantidade de carga positiva sobre esses dois outros sítios principais de interação cátion-ânion é menor do que na região Y formada por N1, C2, H3 e N4. o que se observa também, ao se olhar a distribuição de carga do cátion de uma maneira mais global, é que essa assimetria na distribuição de carga positiva sobre os átomos da estrutura do anel gera o aparecimento de momentos elétricos não nulos, começando pelo vetores de momento de dipolo que apontam das regiões de carga negativa para as regiões de carga positiva. A soma de todos esses vetores de momento de dipolo das diversas regiões que formam a estrutura do cátion, gera um vetor resultante do momento de dipolo do cátion, que representa essa separação de cargas e as linhas de força do campo elétrico gerado por essa distribuição de carga. No caso do cátion $[MMIm]^+$, esse vetor de momento de dipolo aponta do centro de massa do sistema, no meio do anel, na direção dos átomos C2 e H3, ao logo da ligação C2–H3. Essa disposição espacial do vetor de momento de dipolo elétrico controla a geometria da interação cátion-ânion, produzindo a interação preferencial cátion-ânion na região da ligação C2–H3 e justificando o caminho de aproximação e a posição de equilíbrio do ânion em

relação ao cátion conforme foi visto nos estudos das estruturas dos pares iônicos que foram discutidas anteriormente. Mais adiante, são relatados e discutidos os resultados obtidos para os momentos de dipolo dos cátions e pares iônicos que são objetos do presente estudo.

Quando se calculam as cargas parciais dos átomos do cátion $[MMIm]^+$ e do ânion $[BF_4]^-$ quando esses íons encontram-se um na presença do outro, formando o par iônico $[MMIm][BF_4]$ em fase gasosa, observam-se alterações nas cargas parciais dos átomos em relação às cargas dos respectivos átomos nos íons isolados e consequentemente também se alteram as cargas totais dos íons envolvidos na formação desse par iônico de contato.

As cargas dos átomos de flúor se tornam menos negativas quando o ânion $[BF_4]^-$ está junto ao cátion $[MMIm]^+$, assumindo valores individuais iguais a $-0,4029 e$, enquanto que a carga do átomo central de boro fica menos positiva do que no caso do íon isolado, assumindo o valor de $+0,8139 e$. Assim, a soma das cargas atômicas parciais no ânion pareado fica igual a $-0,7977 e$, sendo desse modo constatada a perda de uma quantidade de carga igual a $-0,2023 e$ do ânion, no processo de formação do par iônico $[MMIm][BF_4]$. A quantidade de carga negativa que desaparece dos sítios da estrutura do ânion $[BF_4]^-$ no processo de formação do par iônico, reaparece distribuída sobre a região dos átomos do cátion $[MMIm]^+$, que assume então uma carga total igual a $+0,7977 e$.

Comparando-se as cargas parciais atômicas do cátion $[MMIm]^+$ no par iônico, com as respectivas cargas parciais no cátion isolado, se pode observar que quase todos os átomos recebem alguma quantidade de carga negativa no processo, com exceção somente dos átomos de carbono C2, C9 e C13, que se tornam centros de carga um pouco menos negativos com a presença do ânion, indicando efeitos de polarização por parte do ânion e dos átomos vizinhos dentro do próprio cátion. Os átomos do cátion que recebem individualmente as maiores quantidades de carga negativa são H3, que tem sua carga alterada em $-0,0116 e$, C5 e C7, que recebem cada um, uma carga adicional igual a $-0,0247 e$, H6 e H8, que recebem cada um $-0,0257 e$, e ainda os átomos de hidrogênio dos substituintes metila, que tem suas cargas alteradas em $-0,0337 e$ com a formação do par iônico $[MMIm][BF_4]$ em fase gasosa.

No cátion $[MMIm]^+$ pareado com o ânion $[BF_4]^-$, as cargas sobre os átomos N1, C2, H3, N4, C5, H6, C7 e H8, que formam a estrutura do anel, somam $+0,5175 e$, o que significa que no cátion pareado, 64,87% da carga positiva total do cátion fica localizada sobre esses oito átomos da estrutura do anel. Essa observação mostra que embora a carga total do cátion se altere com a formação do par iônico, a fração da carga total do cátion que fica distribuída sobre esses oito átomos quase não sofre alteração com a presença do ânion, pois, no cátion isolado, essa fração é de 64,46% da carga total do cátion. A comparação da carga sobre o anel no cátion pareado e no

cátion isolado, também permite conhecer a quantidade de carga negativa transferida do ânion para o cátion na formação do par iônico, que é redistribuída sobre essa parte do cátion. Assim, verifica-se que a carga total do anel varia em uma quantidade igual a $-0,1271 e$, o que significa que da quantidade total de carga transferida do ânion para o cátion, 62,83% é redistribuída sobre os átomos N1, C2, H3, N4, C5, H6, C7 e H8 que formam o anel. Dessa carga negativa excedente igual a $-0,1271 e$, que fica sobre a estrutura do anel, somente uma pequena parte, igual a $-0,0263 e$ fica distribuída sobre a região Y do anel, formada pelos átomos N1, C2, H3 e N4, sendo que o restante dessa carga é redistribuída sobre a região dos átomos C5, H6, C7 e H8, que recebe uma quantidade de carga negativa adicional de $-0,1008 e$, o que representa 49,83% de toda a carga negativa transferida do ânion para o cátion no processo de formação do par iônico e também significa que 79,30% de todo o excesso de carga negativa que passa para a estrutura do anel fica acondicionada sobre essa região dos átomos C5, H6, C7 e H8. É interessante notar que os átomos de carbono C5 e C7, que recebem uma carga adicional negativa igual a $-0,0494 e$, participam ativamente da redistribuição da carga negativa excedente tanto quanto os átomos de hidrogênio H6 e H8, que recebem juntos uma carga negativa adicional igual a $-0,0514 e$.

Os substituintes metila juntos possuem uma carga total igual a $+0,2802 e$, quando o cátion $[MMIm]^+$ encontra-se junto ao ânion $[BF_4]^-$. Essa carga representa 35,13% de toda a carga positiva do cátion nessa situação de pareamento iônico. E no processo de formação desse par iônico, os dois substituintes metila recebem juntos uma carga negativa igual a $-0,0752 e$, o que representa uma fatia de 37,17% da carga transferida do ânion para o cátion no par $[MMIm][BF_4]$. Em resumo, no sistema $[MMIm][BF_4]$ se observa um forte efeito de polarização mútua dos íons e a transferência de 20,23% da carga negativa do ânion para a região dos átomos do cátion, o que altera as cargas parciais dos átomos do cátion e do ânion nesse processo. E ainda se observa que acompanhando o processo de formação do par iônico, 63,83% da carga negativa proveniente do ânion se redistribui sobre a estrutura do anel, mantendo assim praticamente inalterada a relação entre a carga sobre os átomos do anel e a carga positiva total do cátion, e com isso mantendo também a mesma relação entre a quantidade de carga positiva do cátion que se distribui sobre os átomos do anel e dos substituintes, seja quando o cátion encontra-se isolado ou pareado com o ânion. Isso mostra que a perturbação elétrica, causada pela introdução do ânion, é relaxada de modo que se preserve a mesma relação de distribuição ou particionamento, entre anel e substituintes, da carga positiva total sobre o cátion antes e depois do pareamento do cátion com o ânion.

A Tabela 19 resume as cargas parciais sobre os átomos dos íons $[EMIm]^+$ e $[BF_4]^-$, isolados e pareados, calculadas pelo método RESP a partir do potencial eletrostático obtido para esses sistemas no nível MP2/6-311G(d,p).

Tabela 19: Cargas parciais localizadas sobre as posições de equilíbrio dos núcleos dos átomos no cátion $[\text{EMIm}]^+$, no ânion $[\text{BF}_4]^-$ e no par iônico $[\text{EMIm}][\text{BF}_4]$.

Átomos	Íons Isolados q(e)	Par Iônico q(e)	Diferença $\Delta q(e)$
Cátion			
N1	+0,0898	+0,0089	-0,0809
C2	-0,1720	-0,1609	+0,0111
H3	+0,2322	+0,2373	+0,0051
N4	+0,2752	+0,3017	+0,0265
C5	-0,1979	-0,2478	-0,0499
H6	+0,2378	+0,2193	-0,0185
C7	-0,1642	-0,1366	+0,0276
H8	+0,2353	+0,1958	-0,0395
C9	-0,3833	-0,3516	+0,0317
H10	+0,1830	+0,1536	-0,0294
H11	+0,1830	+0,1536	-0,0294
H12	+0,1830	+0,1536	-0,0294
C13	+0,0628	+0,1279	+0,0651
H14	+0,0837	+0,0471	-0,0366
H15	+0,0837	+0,0471	-0,0366
C16	-0,1955	-0,1886	+0,0069
H17	+0,0878	+0,0744	-0,0134
H18	+0,0878	+0,0744	-0,0134
H19	+0,0878	+0,0744	-0,0134
Total	+1,0000	+0,7838	-0,2162
Ânion			
B20	+0,8812	+0,7826	-0,0986
F21	-0,4703	-0,3916	+0,0787
F22	-0,4703	-0,3916	+0,0787
F23	-0,4703	-0,3916	+0,0787
F24	-0,4703	-0,3916	+0,0787
Total	-1,0000	-0,7838	+0,2162

Como pode ser visualizado na Tabela 19, nas posições de equilíbrio do cátion e do ânion no sistema $[\text{EMIm}][\text{BF}_4]$ em fase gasosa, a carga total distribuída sobre os átomos do ânion $[\text{BF}_4]^-$ é igual a $-0,7838 e$. Sendo assim, a carga total sobre o cátion $[\text{EMIm}]^+$ é igual a $+0,7838 e$, o que significa que uma quantidade de carga igual a $-0,2162 e$ foi transferida do ânion $[\text{BF}_4]^-$ para o cátion $[\text{EMIm}]^+$ com a formação do par iônico $[\text{EMIm}][\text{BF}_4]$ em fase gasosa. Desse modo, na configuração de equilíbrio em fase gasosa do par iônico $[\text{EMIm}][\text{BF}_4]$, 21,62% da carga do ânion $[\text{BF}_4]^-$ é transferida para a região em torno dos núcleos do cátion $[\text{EMIm}]^+$. Dando prosseguimento, será então analisado como a distribuição de carga sobre os átomos do ânion e do cátion se

modifica, verificando-se comparativamente as distribuições de carga sobre os núcleos do cátion $[\text{EMIm}]^+$ isolado e quando este encontra-se na presença do ânion $[\text{BF}_4]^-$, em sua posição de equilíbrio próximo do átomo de carbono C2 do anel imidazólio do cátion $[\text{EMIm}]^+$, conforme foi observado na Figura 3 e discutido na seção anterior.

Em primeiro lugar, pode ser notado que a carga sobre o átomo de nitrogênio N1 do cátion $[\text{EMIm}]^+$ sofreu uma variação de $0,0809 e$, diminuindo de $0,0898 e$ para $0,0089 e$, indicando que houve uma transferência de carga para a região sobre esse núcleo com o processo de pareamento iônico. A carga negativa sobre o átomo de carbono C2 também diminui de $-0,1720 e$, valor no cátion isolado, para $-0,1609 e$, quando o cátion $[\text{EMIm}]^+$ está na presença do ânion $[\text{BF}_4]^-$, tendo ocorrido assim uma variação de $0,0111 e$ na carga sobre esse centro na formação do par. Já a carga parcial obtida para a posição referente ao núcleo do átomo de hidrogênio H3, ligado ao carbono C2, no cátion $[\text{EMIm}]^+$, e um dos vizinhos mais próximos dos átomos de flúor do ânion $[\text{BF}_4]^-$, quando o cátion encontra-se pareado com esse, apresenta uma variação muito pequena quando seu valor no íon isolado é comparado com a sua carga no par iônico. Essa variação observada é de apenas $0,0051 e$ na direção de um pequeno aumento da carga positiva sobre o núcleo H3 com a formação do par iônico $[\text{EMIm}][\text{BF}_4]$. Essa observação pode ser explicada por um efeito de polarização da distribuição eletrônica em torno do átomo H3 por parte dos átomos de flúor do ânion $[\text{BF}_4]^-$. Os átomos de flúor exercem uma forte atração sobre os elétrons nessa região, o qual compete com a atração que o próton de H3 exerce sobre os mesmos. Assim a distribuição de carga em torno do núcleo H3 fica polarizada na direção dos núcleos de flúor do ânion $[\text{BF}_4]^-$, resultando portanto que seja determinado um valor mais positivo para a carga sobre o núcleo H3, pois parte dessa carga negativa teria se deslocada, ou polarizada na direção dos átomos de flúor. Uma outra explicação possível é que o campo gerado pela alta densidade de cargas negativa na região dos átomos de flúor do ânion, próximos ao átomo H3 do cátion, repele essa pequena quantidade de carga elétrica negativa na região dos átomos C2 e H3, que ficaria deslocada para a região em torno dos átomos N1 e C5 do anel imidazólio. Qualquer um desses efeitos mencionados, ocorrendo seja em separado, ou em conjunto com uma efetiva transferência de carga entre o ânion e o cátion, explica os valores observados na comparação das distribuições de carga sobre os átomos do cátion e do ânion nos íons isolados e no par iônico.

Pode ser observado que a soma das cargas sobre os núcleos N1, C2, H3 e N4 totaliza $0,4252 e$ no cátion isolado, enquanto que no par iônico $[\text{EMIm}][\text{BF}_4]$ essa carga é igual a $0,3870 e$, ou seja, uma variação de $0,0382$ unidades de carga elementar. Assim, fica constatado um aumento de população eletrônica de aproximadamente 9% nessa região, quando a carga total sobre esses centros é comparada nas duas situações. Pode ser também observado que a carga sobre o átomo C5 torna-se mais negativa enquanto que a carga sobre o núcleo H5 torna-se menos positiva, o que indica

uma maior densidade eletrônica distribuída sobre a região desses núcleos quando o cátion $[EMIm]^+$ encontra-se na presença do ânion $[BF_4]^-$. Se for considerada apenas a carga localizada sobre os núcleos que constituem o anel imidazólio, a saber, N1, C2, H3, N4, C5, H6, C7 e H8, é verificado que na situação do cátion isolado, a carga total sobre esses átomos é de $0,5362 e$, enquanto que no par iônico, a carga sobre esses mesmos núcleos totaliza $0,4177 e$ e portanto a carga positiva sobre essa região do cátion diminui em $0,1185$ unidades de carga elementar, o que por sua vez corresponde aproximadamente a metade da carga total que deixa a região sobre os núcleos dos átomos do ânion $[BF_4]^-$ e que se redistribui sobre o cátion, seja por transferência de carga, seja por efeito de polarização cátion-ânion, quando se dá a formação do par iônico $[EMIm][BF_4]$ em fase gasosa.

Para se verificar como a carga se distribui sobre as cadeias dos substituintes, foi calculada a carga total sobre os substituintes etila e metila do cátion $[EMIm]^+$ nas duas situações, íons isolados e íons pareados. Foi então verificado que a carga total sobre o grupo metila varia de $0,1657 e$, quando o cátion encontra-se isolado, para $0,1092 e$, quando o cátion $[EMIm]^+$ está acompanhado do ânion $[BF_4]^-$, ou seja, uma variação de $0,0565$ unidades de carga ou uma diferença de $34,1\%$ em relação a carga original distribuída sobre esse grupo no cátion isolado. A carga total sobre o grupo etila é igual a $0,2981 e$ no cátion isolado, já no par iônico $[EMIm][BF_4]$ passa a ser igual a $0,2567 e$, uma variação de $0,0414$ unidades, o que corresponde a cerca de 19% da carga transferida do ânion para o cátion. Assim, observa-se que no par iônico $[EMIm][BF_4]$, cerca de 81% da carga transferida do ânion para o cátion fica distribuída principalmente sobre o anel imidazólio e o grupo metila do cátion $[EMIm]^+$.

Na Tabela 20 são apresentadas as cargas sobre as posições dos núcleos dos átomos dos íons $[PMIm]^+$ e $[BF_4]^-$, isolados e formando um par iônico em fase gasosa, conforme obtidas por cálculo RESP com o mapa de potencial eletrostático obtido no nível MP2/6-311G(d,p).

Nesse sistema constituído dos íons $[PMIm]^+$ e $[BF_4]^-$, pode ser observado que no par iônico em fase gasosa, as cargas sobre os núcleos de flúor do ânion no par iônico são menos negativas em comparação com o caso do íon isolado. Nesse caso a carga parcial de cada átomo de flúor varia em $0,0698 e$, fazendo com que a carga total sobre o íon $[BF_4]^-$ se altere de $-1,0000 e$ para $-0,7764 e$. Comparando-se as cargas dos sistemas isolados e formando um par iônico fica constatado a transferência de $0,2236$ unidades de carga do ânion para o cátion na formação do par iônico $[PMIm][BF_4]$. Portanto, nesse modelo de cargas, $22,36\%$ da carga original do ânion isolado se redistribui sobre o cátion na situação em que $[PMIm]^+$ e $[BF_4]^-$ estão na presença um do outro com o ânion $[BF_4]^-$ ocupando a posição de equilíbrio próximo dos átomos C2 e H3 do cátion $[PMIm]^+$ conforme é visualizado na Figura 4. Comparando-se esse percentual de transferência de carga no sistema $[PMIm][BF_4]$ com aqueles obtidos nos sistemas

Tabela 20: Cargas parciais localizadas sobre as posições de equilíbrio dos núcleos dos átomos no cátion [PMIm]⁺, no ânion [BF₄]⁻ e no par iônico [PMIm][BF₄].

Átomos	Íons Isolados q(e)	Par Iônico q(e)	Diferença Δq(e)
Cátion			
N1	+0,1903	+0,1045	-0,0858
C2	-0,1614	-0,1279	+0,0335
H3	+0,2324	+0,2266	-0,0058
N4	+0,2353	+0,2478	+0,0125
C5	-0,1566	-0,1741	-0,0175
H6	+0,2305	+0,2073	-0,0232
C7	-0,2424	-0,2479	-0,0055
H8	+0,2658	+0,2238	-0,0420
C9	-0,3666	-0,3597	+0,0069
H10	+0,1799	+0,1575	-0,0224
H11	+0,1799	+0,1575	-0,0224
H12	+0,1799	+0,1575	-0,0224
C13	-0,2477	-0,1476	+0,1001
H14	+0,1389	+0,0976	-0,0413
H15	+0,1389	+0,0976	-0,0413
C16	+0,2353	+0,2781	+0,0428
H17	-0,0055	-0,0174	-0,0119
H18	-0,0055	-0,0174	-0,0119
C19	-0,3271	-0,3649	-0,0378
H20	+0,1019	+0,0925	-0,0094
H21	+0,1019	+0,0925	-0,0094
H22	+0,1019	+0,0925	-0,0094
Total	+1,0000	+0,7764	-0,2236
Ânion			
B23	+0,8812	+0,8256	-0,0556
F24	-0,4703	-0,4005	+0,0698
F25	-0,4703	-0,4005	+0,0698
F26	-0,4703	-0,4005	+0,0698
F27	-0,4703	-0,4005	+0,0698
Total	-1,0000	-0,7764	+0,2236

[EMIm][BF₄] e [MMIm][BF₄], se observa a tendência de um pequeno aumento na carga transferida entre ânion e o cátion com o aumento da cadeia do substituinte do cátion imidazólio.

No cátion [PMIm]⁺ isolado, a carga total sobre os núcleos C2 e H3 é +0,0710 *e*, enquanto que a carga sobre esses centros no par iônico é de +0,0987 *e*. Na situação em que o ânion [BF₄]⁻ está formando o par iônico com o cátion [PMIm]⁺, com os seus átomos de flúor posicionados próximos aos átomos C2 e H3 do cátion, as

cargas negativas sobre esses átomos de flúor tendem a repelir a carga negativa sobre o átomo de carbono C2, deslocando essa carga para mais próximo da região do átomo de nitrogênio N1 e dos átomos de carbono e hidrogênio C5, H6, C7 e H8, pois observamos também nesse caso que a carga positiva sobre o centro N1 diminui em aproximadamente 50%, ou seja, esse centro recebe uma maior densidade eletrônica quando o cátion encontra-se na presença do ânion. Isso também ocorre de modo semelhante na região em torno dos núcleos C5, H6, C7 e H8, onde a carga total é igual a $+0,0973 e$ quando o cátion $[PMIm]^+$ está isolado e passa a ser igual a $+0,0091 e$ quando esse cátion está junto ao ânion $[BF_4]^-$, o que representa cerca de um décimo do valor da carga original no cátion isolado.

Considerando a região dos átomos N1, C2, H3 e N4 do cátion $[PMIm]^+$, que ficam mais próximos dos átomos de flúor do ânion $[BF_4]^-$ nesse par cátion-ânion, pode ser notado que a densidade eletrônica é maior sobre essa região do cátion quando esse encontra-se junto do ânion, pois a carga total sobre esses centros varia de $+0,4966 e$ para $+0,4510 e$ quando compara-se essa carga total nas respectivas configurações do cátion isolado e do cátion na presença do ânion. A análise fica ainda mais interessante quando se calcula a carga total sobre os núcleos correspondentes aos átomos N1, C2, H3, N4, C5, H6, C7 e H8 que constituem a estrutura principal do anel imidazólio do cátion $[PMIm]^+$, pois se verifica que a soma das cargas sobre esses núcleos totaliza $+0,5939 e$ quando esse cátion está isolado e $+0,4601 e$ quando o cátion está na presença do ânion $[BF_4]^-$. A diferença entre as cargas nessas duas configurações é igual a $0,1338 e$, ou seja, 59,84% do valor total da carga transferida do ânion $[BF_4]^-$ para o cátion $[PMIm]^+$, que como vimos é de 0,2236 unidades de carga elementar. Assim, quase 60% de toda a população eletrônica transferida do ânion para o cátion no sistema $[PMIm][BF_4]$ se redistribui sobre anel imidazólio sendo que os 40% restantes devem estar redistribuídos sobre os substituintes, nesse caso os grupos metila e propila, os quais tem sua carga total alterada de $+0,4061 e$ para $+0,3163 e$ com a formação desse par iônico.

Na Tabela 21, podem ser encontradas as cargas parciais RESP obtidas para o os átomos do cátion $[BMIm]^+$, para os átomos do ânion $[BF_4]^-$ e para os átomos no par iônico $[BMIm][BF_4]$.

Analisando os resultados obtidos no cálculo das cargas RESP para o sistema $[BMIm][BF_4]$ e comparando-se os valores numéricos totais das cargas obtidas no caso em que os íons encontram-se juntos formando o par iônico com a carga dos íons separados, pode ser observado que as cargas do cátion e do ânion sofrem alterações de $+1,0000 e$ para $+0,7680 e$ e de $-1,0000 e$ para $-0,7680 e$ respectivamente. Desse modo, a diferença de 0,2320 unidades de carga elementar é devida aos efeitos de polarização e transferência de carga que o cátion $[BMIm]^+$ provoca sobre o ânion $[BF_4]^-$, o qual transfere parte de sua densidade eletrônica da região em torno das po-

Tabela 21: Cargas parciais localizadas sobre as posições de equilíbrio dos núcleos dos átomos no cátion [BMIm]⁺, no ânion [BF₄]⁻ e no par iônico [BMIm][BF₄].

Átomos	Íons Isolados q(e)	Par Iônico q(e)	Diferença Δq(e)
Cátion			
N1	+0,3155	+0,1963	-0,1192
C2	-0,1953	-0,1476	+0,0477
H3	+0,2432	+0,2301	-0,0131
N4	+0,2224	+0,2292	+0,0068
C5	-0,1451	-0,1572	-0,0121
H6	+0,2296	+0,2051	-0,0245
C7	-0,2889	-0,2804	+0,0085
H8	+0,2802	+0,2351	-0,0451
C9	-0,3511	-0,3500	+0,0011
H10	+0,1763	+0,1557	-0,0206
H11	+0,1763	+0,1557	-0,0206
H12	+0,1763	+0,1557	-0,0206
C13	-0,4055	-0,2772	+0,1283
H14	+0,1646	+0,1232	-0,0414
H15	+0,1646	+0,1232	-0,0414
C16	+0,1310	+0,0963	-0,0347
H17	+0,0024	+0,0160	+0,0136
H18	+0,0024	+0,0160	+0,0136
C19	+0,1490	+0,1587	+0,0097
H20	+0,0060	-0,0113	-0,0173
H21	+0,0060	-0,0113	-0,0173
C22	-0,3719	-0,3453	+0,0266
H23	+0,1040	+0,0840	-0,0200
H24	+0,1040	+0,0840	-0,0200
H25	+0,1040	+0,0840	-0,0200
Total	+1,0000	+0,7680	-0,2320
Ânion			
B26	+0,8812	+0,8136	-0,0676
F27	-0,4703	-0,3954	+0,0749
F28	-0,4703	-0,3954	+0,0749
F29	-0,4703	-0,3954	+0,0749
F30	-0,4703	-0,3954	+0,0749
Total	-1,0000	-0,7680	+0,2320

sições dos núcleos de flúor para as posições em torno dos núcleos do cátion quando estes encontram-se pareados, nas suas respectivas posições de equilíbrio conforme pode ser visto na Figura 5. A carga total sobre os átomos de flúor do ânion [BF₄]⁻, quando isolado, é -1,8812 e, e quando esse ânion está na sua posição de equilíbrio

próximo dos átomos C2 e H3 do cátion $[BMIm]^+$, no par iônico, a carga total sobre os átomos de flúor diminui para $-1,5816 e$, ou seja, uma diferença de $-0,2996$ unidades de carga elementar, o qual corresponde à uma variação relativa de 15,93%. Enquanto isso, a carga total do ânion varia relativamente em 23,20% com a mudança de ambiente químico que ocorre com a formação do par iônico $[BMIm][BF_4]$. Assim fica confirmada a observação de que na sequência de pares iônicos analisados até aqui, $[MMIm][BF_4]$, $[EMIm][BF_4]$, $[PMIm][BF_4]$ e $[BMIm][BF_4]$, que a quantidade de carga transferida do ânion $[BF_4]^-$ para o respectivo cátion aumenta com o aumento da cadeia do substituinte alquila nessa série de cátions.

Na análise das cargas do sistema $[BMIm][BF_4]$, também pode ser observado uma grande variação na carga sobre o átomo N1 do cátion, o qual diminui 37,78% em relação ao seu valor no cátion isolado, indicando uma maior densidade eletrônica nessa região do cátion $[BMIm]^+$ quando este encontra-se na presença do ânion $[BF_4]^-$. A densidade eletrônica em torno do átomo de carbono C2 também diminui com a formação do par iônico $[BMIm][BF_4]$, pelo efeito das forças de repulsão eletrostática causadas pelos átomos de flúor, os quais possuem elevada densidade eletrônica, e que ficam posicionados próximos da região C2–H3, no par iônico. A carga total sobre a região dos núcleos dos átomos N1, C2, H3 e N4, varia de $+0,5858 e$ para $+0,5080 e$, respectivamente nos casos em que o cátion encontra-se isolado e pareado com o ânion, o que representa uma variação relativa de 13,28%. Já a carga líquida sobre a região dos núcleos dos átomos C5, H6, C7 e H8 do cátion $[BMIm]^+$ se altera de $+0,0758 e$ para $+0,0022 e$, uma diminuição relativa de 97,10%, ou seja, um aumento bastante expressivo na densidade eletrônica sobre essa região do cátion, o qual corresponde à uma população eletrônica total igual a 25,9978 na região em torno desses núcleos, no par iônico $[BMIm][BF_4]$. O que se pode observar acerca das cargas nessa região do sistema $[BMIm][BF_4]$ em comparação com as cargas observadas nos íons isolados é que ocorre um aumento na carga negativa sobre o átomo de carbono C5 e uma diminuição da carga positiva sobre as posições dos núcleos de hidrogênio H5 e H8, quando o cátion $[BMIm]^+$ encontra-se pareado com o ânion $[BF_4]^-$.

Quando se calcula a carga total sobre a porção referente ao anel imidazólio do cátion $[BMIm]^+$, constituído pelos átomos N1, C2, H3, N4, C5, H6, C7 e H8, constata-se que a carga total nessa região é $+0,6616 e$ quando o cátion encontra-se isolado e passa a ser igual a $+0,5106 e$ no caso do cátion pareado com o ânion $[BF_4]^-$. Então a variação da carga total nessa região do cátion é de $0,1510$ unidades de carga elementar, o que corresponde à 65,09% de $-0,2320 e$, o qual é a carga total transferida do ânion para o cátion na formação do sistema $[BMIm][BF_4]$. No cátion isolado, a região do anel imidazólio, constituído pelos átomos N1, C2, H3, N4, C5, H6, C7 e H8, é responsável por acondicionar 66,16% da carga total do cátion $[BMIm]^+$. No par iônico, essa mesma região da estrutura acondiciona 66,48% da carga total do cátion, ficando

assim aproximadamente 33% da carga restante para ser distribuída sobre as cadeias dos substituintes metila e butila.

Na Tabela 22 podem ser conferidas as cargas parciais sobre os átomos no cátion [iBMIm]⁺ isolado, no ânion [BF₄]⁻ isolado e no par iônico [iBMIm][BF₄], com a identificação dos átomos seguindo a mesma vista na Figura 6.

Tabela 22: Cargas parciais localizadas sobre as posições de equilíbrio dos núcleos dos átomos no cátion [iBMIm]⁺, no ânion [BF₄]⁻ e no par iônico [iBMIm][BF₄].

Átomos	Íons Isolados q(e)	Par Iônico q(e)	Diferença Δq(e)
Cátion			
N1	+0,2406	+0,1587	-0,0819
C2	-0,1900	-0,1241	+0,0659
H3	+0,2317	+0,2152	-0,0165
N4	+0,2424	+0,2544	+0,0120
C5	-0,1753	-0,2236	-0,0483
H6	+0,2294	+0,2125	-0,0169
C7	-0,1935	-0,2016	-0,0081
H8	+0,2264	+0,2000	-0,0264
C9	-0,3616	-0,3366	+0,0250
H10	+0,1786	+0,1534	-0,0252
H11	+0,1786	+0,1534	-0,0252
H12	+0,1786	+0,1534	-0,0252
C13	-0,4118	-0,3367	+0,0751
H14	+0,1784	+0,1279	-0,0505
H15	+0,1784	+0,1279	-0,0505
C16	+0,4564	+0,6697	+0,2133
H17	-0,0235	-0,0314	-0,0079
C18	-0,5013	-0,5360	-0,0347
H19	+0,1398	+0,1169	-0,0229
H20	+0,1398	+0,1169	-0,0229
H21	+0,1398	+0,1169	-0,0229
C22	-0,5013	-0,5360	-0,0347
H23	+0,1398	+0,1169	-0,0229
H24	+0,1398	+0,1169	-0,0229
H25	+0,1398	+0,1169	-0,0229
Total	+1,0000	+0,8019	-0,1981
Ânion			
B26	+0,8812	+0,8357	-0,0455
F27	-0,4703	-0,4094	+0,0609
F28	-0,4703	-0,4094	+0,0609
F29	-0,4703	-0,4094	+0,0609
F30	-0,4703	-0,4094	+0,0609
Total	-1,0000	-0,8019	+0,1981

No caso do sistema [iBMIm][BF₄], foram calculadas as cargas parciais RESP sobre os núcleos e foi verificado, na comparação entre as cargas dos átomos no par iônico [iBMIm][BF₄] com as respectivas cargas nos íons isolados, que a soma das cargas dos átomos no ânion [BF₄]⁻ totalizam -0,8019 *e* quando esse encontra-se com seus núcleos nas posições de equilíbrio otimizadas juntamente com o cátion [iBMIm]⁺, o qual por conseguinte tem sua carga total alterada de +1,0000 *e*, quando isolado, para +0,8019 *e* quando encontra-se formando um par iônico com o ânion [BF₄]⁻. Foi observado assim que nesse sistema, o cátion [iBMIm]⁺ é capaz de receber e acondicionar -0,1981 unidades de carga elementar provenientes do ânion [BF₄]⁻, o que significa que ocorre uma transferência de 19,81% da carga original total desse ânion, antes do pareamento, quando esses íons formam o par iônico [iBMIm][BF₄].

O cátion [iBMIm]⁺ é um isômero do cátion [BMIm]⁺ que acabou de ser analisado, onde o substituinte butila é trocado por isobutila. Então é importante fazer primeiramente uma análise comparativa das cargas obtidas para esses dois sistemas relacionados. Observando-se as cargas parciais RESP que foram calculadas para os cátions [BMIm]⁺ e [iBMIm]⁺, ambos isolados, pode-se ver inicialmente que existe uma diferença entre as cargas obtidas para o núcleo N1 nas duas estruturas, respectivamente, +0,3155 e +0,2406 unidades de carga elementar. Essa diferença é importante, pois os substituintes estão ligados ao átomo de nitrogênio N1, e com isso já podemos ter uma idéia da influência da ramificação na cadeia do substituinte na carga desse átomo. As cargas obtidas para os átomos C7 e H8 também diferem largamente na comparação desses dois cátions, sendo obtida para o átomo C7 uma carga de -0,2889 *e* no cátion [BMIm]⁺ e -0,1935 *e* no caso do cátion [iBMIm]⁺. Para a carga sobre a posição do núcleo H8 se observa uma carga igual a +0,2802 *e*, quando o cátion é [BMIm]⁺ e a carga sobre esse mesmo núcleo é igual a +0,2264 *e* no caso do cátion [iBMIm]⁺. Dado a topologia dos cátions [BMIm]⁺ e [iBMIm]⁺, se pode ver que os átomos N1, C7, e H8, são vizinhos espaciais próximos dos substituintes butila, no caso do cátion [BMIm]⁺ e isobutila no caso do cátion [iBMIm]⁺. Desse modo, a distribuição da densidade eletrônica sobre a região dos átomos N1, C7, e H8, é a que sofre a maior influência das diferenças de ambiente químico causados pelos diferentes substituintes. O substituinte isobutila, no cátion [iBMIm]⁺, permite a existência de uma maior densidade eletrônica na região do núcleo N1, em comparação com o grupo butila do cátion [BMIm]⁺, fazendo com que a magnitude da carga positiva sobre a posição desse núcleo seja menor no caso do cátion [iBMIm]⁺ em comparação com o cátion [BMIm]⁺. A carga total distribuída sobre a região dos núcleos do substituinte butila no cátion [BMIm]⁺ é igual a +0,1606 *e*, enquanto que a carga total portada pelo grupo isobutila no cátion [iBMIm]⁺ é igual a +0,2141 *e*, o que indica uma menor população eletrônica distribuída sobre o substituinte isobutila e que permite uma maior população em torno do núcleo N1, por isso os valores das cargas observadas na com-

paração. Em outras palavras, essa maior carga positiva sobre o substituinte isobutila indica uma maior deficiência em densidade eletrônica nessa região do cátion, uma diferença de 5,35% na carga dos substituintes butila e isobutila, que acaba se refletindo na diferença de 0,0749 unidades de carga elementar sobre a posição do núcleo N1 nos cátions $[BMIm]^+$ e $[iBMIm]^+$.

De maneira análoga pode ser verificada a variação da carga localizada sobre a posição do núcleo N1 no caso dos cátions $[EMIm]^+$, $[PMIm]^+$, $[BMIm]^+$ e $[iBMIm]^+$ que foram analisados até agora. No caso do cátion $[EMIm]^+$ isolado, observa-se que a carga em N1 é igual a $+0,0898 e$, aumentando para $+0,1903 e$ no cátion $[PMIm]^+$, aumentando ainda mais com o crescimento da cadeia lateral, atingindo $+0,3155 e$ no caso do cátion $[BMIm]^+$, diminuindo um pouco com a ramificação, ficando em $+0,2406 e$ no cátion $[iBMIm]^+$, ou seja, um aumento de aproximadamente 0,1 unidades de carga elementar na carga sobre N1, para cada unidade CH_2 adicionada na cadeia do substituinte ligado à N1 em cada um desses cátions.

Agora são retomadas as discussões acerca das diferenças encontradas nos resultados obtidos nas cargas RESP sobre os átomos dos íons $[iBMIm]^+$ e $[BF_4]^-$, nas duas configurações desse sistema que foram estudadas, uma com os íons isolados e outra com esses íons constituindo um par iônico. No sistema formado pelo par $[iBMIm][BF_4]$, a carga distribuída sobre os núcleos N1, C2, H3 e N4, do cátion totaliza $+0,5042 e$. Já quando o cátion $[iBMIm]^+$ encontra-se isolado, a carga total sobre esses centros é igual a $+0,5247 e$. Na comparação das duas situações, verifica-se uma diminuição da carga positiva total sobre essa região do cátion, em função da transferência de carga ânion cátion na formação do par, o qual corresponde à uma carga de $-0,0205 e$, ou seja, aproximadamente 10% da carga negativa total recebida pelo cátion na formação desse par iônico.

Considerando o anel imidazólio, livre dos seus substituintes metila e isobutila, constituído dessa maneira somente pelos átomos N1, C2, H3, N4, C5, H6, C7 e H8, se pode notar que a carga total localizada sobre as posições desse conjunto de núcleos é igual a $+0,6117 e$ se o cátion $[iBMIm]^+$ estiver isolado e torna-se igual a $+0,4915 e$ com o esse cátion e o ânion $[BF_4]^-$ na presença um do outro. Então, no cátion $[iBMIm]^+$ isolado, a estrutura do anel imidazólio é responsável por acondicionar 61,17% da carga total do cátion, enquanto que no par iônico $[iBMIm][BF_4]$, 61,29% da carga total sobre esse cátion fica localizada sobre esses átomos do anel imidazólio. Portanto, a carga sobre o anel imidazólio e sobre o cátion como um todo difere nas duas situações, mas a proporção da carga que se distribui sobre essa parte da estrutura permanece aproximadamente a mesma. A diferença entre a carga total no anel nas situações em que o cátion encontra-se isolado do ânion e pareado com o ânion é igual a 0,1202 unidades de carga elementar. No caso, uma carga de $-0,1202 e$ corresponde à 60,68% da carga total transferida do ânion $[BF_4]^-$ para o cátion $[iBMIm]^+$ que é $-0,1981 e$.

Assim, comparando-se o sistema [iBMIm][BF₄] com o [BMIm][BF₄], se pode ver que no primeiro a participação do anel na recepção da carga proveniente do ânion é um pouco menor (60,68%) do que no segundo, onde essa região da estrutura é responsável por realocar 65,09% da carga proveniente do ânion que é transferida para o cátion na formação do par iônico. Logo, por complementariedade, segue que a participação dos substituintes isobutila e metila juntos, na distribuição da carga transferida do ânion para o cátion, é 4,41% maior quando comparado aos substituintes butila e metila no sistema [BMIm][BF₄]. Com a ramificação da cadeia do substituinte, uma quantidade maior de densidade eletrônica pode ser distribuída sobre essa região da molécula.

Comparando-se a soma das cargas sobre os átomos C5, H6, C7 e H8, no cátion [iBMIm]⁺, se observa que esses centros portam uma carga total igual a +0,0870 *e* quando o cátion encontra-se isolado e uma carga total igual a -0,0127 *e* quando esse cátion está acompanhado do ânion [BF₄]⁻, com uma diferença igual a -0,0997 *e*, o qual é maior do que a diferença que se observa nos sistemas [BMIm][BF₄] (-0,0736 *e*) e [PMIm][BF₄] (-0,0882 *e*), ou seja, essa região do cátion [iBMIm]⁺ aloca uma densidade eletrônica relativamente um pouco maior do que nos sistemas contendo [BMIm]⁺ ou [PMIm]⁺ como cátions formando pares iônicos com o mesmo ânion [BF₄]⁻.

Na Tabela 23 podem ser visualizados os resultados obtidos para as cargas parciais sobre os átomos do cátion e do ânion no sistema [VEIm][BF₄], nas duas situações, com os íons isolados e com os íons pareados.

Até aqui, foram relatados e discutidos os resultados obtidos nos cálculos das cargas RESP dos átomos nos sistemas iônicos baseados no cátion imidazólio contendo somente substituintes do tipo alquila nas posições 1 e 3 do anel. Daqui em diante, se iniciam os relatos e as discussões acerca dos resultados que foram obtidos para os sistemas contendo também substituintes constituídos por cadeias insaturadas do tipo alcenilas e alcinilas, os quais são derivadas, no seu processo de síntese, dos haletos de alila, propargila e de suas variantes. Então é discutido como se comporta a distribuição de cargas nesses sistemas, começando pelos íons [VEIm]⁺, [BF₄]⁻ e o par iônico [VEIm][BF₄].

A redistribuição da densidade eletrônica que acompanha a formação do par cátion-ânion no sistema [VEIm][BF₄] pode ser constatada pela observação da alteração na carga total do cátion ou do ânion no par iônico em comparação com os íons isolados. No caso do sistema [VEIm][BF₄], essa redistribuição faz com que a carga total sobre os núcleos dos átomos do ânion [BF₄]⁻ passe a ser igual a -0,7837 *e* e de maneira complementar a carga total do cátion fica igual a 0,7837 *e*, indicando que 21,63% da densidade eletrônica original do ânion isolado passa a ocupar a região correspondente aos núcleos do cátion, quando esses íons encontram-se um na presença do outro, com o ânion [BF₄]⁻ localizado nas vizinhanças dos átomos N1, C2, H3, N4, H11 e H20 do cátion, conforme pode ser visualizado na Figura 7.

Tabela 23: Cargas parciais localizadas sobre as posições de equilíbrio dos núcleos dos átomos no cátion $[\text{VEIm}]^+$, no ânion $[\text{BF}_4]^-$ e no par iônico $[\text{VEIm}][\text{BF}_4]$.

Átomos	Íons Isolados q(e)	Par Iônico q(e)	Diferença $\Delta q(e)$
Cátion			
N1	+0,3063	+0,3352	+0,0289
C2	-0,1552	-0,1277	+0,0275
H3	+0,2274	+0,2222	-0,0052
N4	+0,0874	+0,0277	-0,0597
C5	-0,1715	-0,1428	+0,0287
H6	+0,2387	+0,1927	-0,0460
C7	-0,1996	-0,2665	-0,0669
H8	+0,2417	+0,2353	-0,0064
C9	+0,0707	+0,1468	+0,0761
H10	+0,0806	+0,0367	-0,0439
H11	+0,0806	+0,0367	-0,0439
C12	-0,1841	-0,1367	+0,0474
H13	+0,0847	+0,0578	-0,0269
H14	+0,0847	+0,0578	-0,0269
H15	+0,0847	+0,0578	-0,0269
C16	-0,1981	-0,2234	-0,0253
H17	+0,2027	+0,1644	-0,0383
C18	-0,2859	-0,2458	+0,0401
H19	+0,2141	+0,1725	-0,0416
H20	+0,1901	+0,1830	-0,0071
Total	+1,0000	+0,7837	-0,2163
Ânion			
B21	+0,8812	+0,7775	-0,1037
F22	-0,4703	-0,3903	+0,0800
F23	-0,4703	-0,3903	+0,0800
F24	-0,4703	-0,3903	+0,0800
F25	-0,4703	-0,3903	+0,0800
Total	-1,0000	-0,7837	+0,2163

Tanto no caso do cátion $[\text{VEIm}]^+$ isolado, quanto no caso desse cátion pareado com o ânion $[\text{BF}_4]^-$, o que se observa é uma grande assimetria na magnitude do valor absoluto das cargas localizadas sobre os núcleos N1 e N4 desse cátion. A carga sobre o núcleo N1 é igual a $0,3063 e$ quando o cátion encontra-se isolado, enquanto que a carga sobre o núcleo N4 é igual a $0,0874 e$ nessa mesma situação. No par iônico $[\text{VEIm}][\text{BF}_4]$, a diferença entre as cargas desses dois átomos aumenta ainda mais com a carga de N1 adquirindo um valor maior ainda, sendo igual a $0,3352 e$, enquanto que a carga sobre N4 diminui para $0,0277 e$, indicando um deslocamento de carga equivalente a $-0,0597 e$ na direção desse átomo de nitrogênio que encontra-se

ligado ao substituinte etila.

O campo elétrico gerado pelas cargas negativas nos átomos de flúor que se encontram nas proximidades do átomo C2, desloca parte da densidade eletrônica para os átomos adjacentes e faz com que a carga sobre o átomo C2 seja menos negativa no par iônico, em comparação com a carga desse átomo no cátion isolado. Uma outra região da estrutura do cátion $[\text{VEIm}]^+$ que sofre um aumento significativo na densidade eletrônica com a formação do par iônico $[\text{VEIm}][\text{BF}_4]$ é a região dos átomos C7 e H8. A carga total sobre os núcleos C7 e H8 quando o cátion $[\text{VEIm}]^+$ está isolado é igual a $+0,0421 e$, em comparação com $-0,0312 e$, quando temos o par iônico, ou seja, uma variação de $-0,0733$ unidades de carga elementar no sentido do aumento da densidade eletrônica, o que resulta em mais carga negativa na região desses átomos.

A carga total sobre os núcleos N1, C2, H3, N4, C5, H6, C7 e H8 da estrutura do anel do cátion imidazólio, quando o cátion $[\text{VEIm}]^+$ encontra-se isolado, é igual a $+0,5752 e$. Como a carga total do cátion isolado é $+1,0000 e$, ocorre então que $57,52\%$ da carga total do cátion $[\text{VEIm}]^+$ fica suportada pela estrutura do anel. Esse percentual é menor do que aqueles encontrados para os cátions com cadeias de substituintes 1 e 3 do tipo alquila, nos exemplos que foram analisados até aqui. A carga total sobre esses mesmos átomos na condição em que o cátion $[\text{VEIm}]^+$ encontra-se formando o par iônico $[\text{VEIm}][\text{BF}_4]$, passa a ser igual a $+0,4761 e$, e assim, nessa condição, esses átomos são responsáveis por alocar $60,75\%$ da carga total do cátion, que é igual a $+0,7837 e$, quando este encontra-se em equilíbrio com o ânion, formando esse par iônico em fase gasosa. Comparando as cargas obtidas nessas duas situações, determina-se uma diferença de carga de $0,0991$ unidades de carga elementar, o que significa que essa parte do cátion constituída pelos átomos N1, C2, H3, N4, C5, H6, C7 e H8 é responsável pela redistribuição de $45,82\%$ de toda a carga transferida do ânion para o cátion, que nesse sistema é igual a $-0,2163 e$. Portanto, no sistema $[\text{VEIm}][\text{BF}_4]$, a participação dos substituintes etila e vinila na realocação da carga transferida do ânion para o cátion é um pouco maior do que nos cátions contendo cadeias alquilas, onde a participação dos substituintes fica entre 35 a 40% da carga total transferida, enquanto que nesse sistema $[\text{VEIm}][\text{BF}_4]$, os grupos etila e vinila são capazes de realocar cerca de 54% da carga negativa proveniente do ânion e que acompanha o processo de formação do par iônico. Fica constatado assim, uma ampliação da capacidade de redistribuição da carga transferida do ânion para o cátion com a presença do grupo vinila nesse sistema, em comparação com os sistemas contendo cátions com substituintes saturados. Foi verificado que a carga total recebida pelo substituinte etila no sistema $[\text{VEIm}][\text{BF}_4]$, corresponde à $-0,0450 e$, enquanto que o substituinte vinila é responsável por acomodar uma carga adicional de $-0,0722 e$. Então, da carga total transferida do ânion para o cátion, $-0,2163 e$, o substituinte vinila é responsável por receber e redistribuir $33,38\%$ dessa carga, enquanto

que o substituinte etila é responsável por alocar 20,80% da carga transferida do ânion para o cátion, quando o cátion está junto do ânion.

Já dentro da estrutura do anel do cátion imidazólio, a maior densidade de carga negativa encontra-se distribuída sobre os átomos C5, H6, C7 e H8. Essa região do cátion $[\text{VEIm}]^+$ possui uma carga total de $+0,1093e$ quando o cátion está isolado, e uma carga de $+0,0187e$ quando o cátion encontra-se na presença do ânion $[\text{BF}_4]^-$. Com essas informações foi calculado a diferença entre a carga total nessa região do cátion e foi verificado um aumento na densidade eletrônica dessa região do cátion que corresponde à uma carga de $-0,0906e$, ou seja, essa carga negativa adicional representa 41,89% de toda a carga transferida do ânion para o cátion. A região dos átomos C5, H6, C7 e H8, também concentra 91,42% da parte da carga transferida do ânion para o cátion que se distribui sobre o anel do cátion imidazólio.

Então, recapitulando as observações mais importantes feitas acerca das cargas RESP obtidas para os átomos no sistema $[\text{VEIm}][\text{BF}_4]$, uma densidade eletrônica correspondendo à uma carga de $-0,2163e$ é transferida do ânion para o cátion na formação do par iônico. Dessa quantidade de carga transferida, 41,89% é realocada na região dos átomos C5, H6, C7 e H8 do cátion, 20,80% sobre o substituinte etila, enquanto que 33,38% é realocada sobre o substituinte vinila. A maior parte dessa carga excedente transferida do ânion para o cátion se distribui sobre os centros C7, H8, C16 e H17.

A Tabela 24 reporta os valores obtidos para as cargas atômicas no modelo RESP dos átomos do cátion $[\text{PaMIm}]^+$, do ânion $[\text{BF}_4]^-$ e do par iônico $[\text{PaMIm}][\text{BF}_4]$, derivadas do mapa de potencial eletrostático gerado pela distribuição eletrônica calculada no nível MP2/6-311G(d,p).

A análise dos resultados resumidos na Tabela 24 demonstra como a carga total do cátion $[\text{PaMIm}]^+$ se distribui sobre as posições dos núcleos quando temos o cátion isolado e quando esse encontra-se pareado com o ânion $[\text{BF}_4]^-$, formando o par neutro $[\text{PaMIm}][\text{BF}_4]$. O cátion $[\text{PaMIm}]^+$ isolado possui, naturalmente, uma carga total positiva igual a uma unidade de carga elementar e , a carga de um elétron ou de um próton. Nesse cátion isolado, observa-se primeiramente que uma carga positiva de $0,5977e$ fica distribuída sobre as posições dos núcleos dos átomos N1, C2, H3, N4, C5, H6, C7 e H8, os quais formam a estrutura principal do anel do cátion $[\text{PaMIm}]^+$. Desse total de carga suportada sobre o anel, 77,97% se distribuem sobre as posições dos núcleos N1, C2, H3 e N4, ou seja, essa região do anel possui uma carga parcial total de $0,4660e$. Assim, no cátion $[\text{PaMIm}]^+$ isolado, 46,60% da carga total do cátion fica localizada sobre a região dos átomos N1, C2, H3 e N4, influenciando na atração do ânion para adotar uma posição de equilíbrio próxima dessa região, quando se forma o par iônico. Além disso, nota-se que cerca de metade da carga positiva distribuída sobre a região dos átomos N1, C2, H3 e N4, fica localizada sobre a posição do núcleo

Tabela 24: Cargas parciais localizadas sobre as posições de equilíbrio dos núcleos dos átomos no cátion $[\text{PaMIm}]^+$, no ânion $[\text{BF}_4]^-$ e no par iônico $[\text{PaMIm}][\text{BF}_4]$.

Átomos	Íons Isolados q(e)	Par Iônico q(e)	Diferença $\Delta q(e)$
Cátion			
N1	+0,1333	+0,0923	-0,0410
C2	-0,1644	-0,2284	-0,0640
H3	+0,2301	+0,2511	+0,0210
N4	+0,2670	+0,2592	-0,0078
C5	-0,2052	-0,2121	-0,0069
H6	+0,2405	+0,2104	-0,0301
C7	-0,1269	-0,1593	-0,0324
H8	+0,2233	+0,2223	-0,0010
C9	-0,3816	-0,3238	+0,0578
H10	+0,1839	+0,1575	-0,0264
H11	+0,1839	+0,1575	-0,0264
H12	+0,1839	+0,1575	-0,0264
C13	-0,1147	+0,1990	+0,3137
H14	+0,1607	+0,1015	-0,0592
H15	+0,1607	+0,1015	-0,0592
C16	+0,0787	-0,1212	-0,1999
C17	-0,3913	-0,3373	+0,0540
H18	+0,3381	+0,2905	-0,0476
Total	+1,0000	+0,8182	-0,1818
Ânion			
B19	+0,8812	+0,8178	-0,0634
F20	-0,4703	-0,4090	+0,0613
F21	-0,4703	-0,4090	+0,0613
F22	-0,4703	-0,4090	+0,0613
F23	-0,4703	-0,4090	+0,0613
Total	-1,0000	-0,8182	+0,1818

H3, o qual possui uma carga de $+0,2301 e$, o que conseqüentemente gera um campo elétrico intenso nessa região, atraindo o ânion e formando a ligação de hidrogênio que caracteriza a estrutura do líquido iônico.

No cátion $[\text{PaMIm}]^+$ isolado, os substituintes metila e propargila juntos suportam uma carga total de $+0,4023 e$, ou seja, são responsáveis pela distribuição de 40,23% da carga do cátion. O substituinte metila sozinho é responsável por transportar uma carga total de $+0,1701 e$ enquanto que o substituinte propargila suporta uma carga total de $+0,2322 e$. O substituinte propila, no cátion $[\text{PMIm}]^+$ isolado, e que também possui três átomos de carbono, suporta uma carga total de $+0,2330 e$, ou seja, independente do grau de insaturação do substituinte, a carga total sobre a cadeia de três

carbonos é aproximadamente a mesma.

Na situação em que se tem o cátion $[\text{PaMIm}]^+$ e o ânion $[\text{BF}_4]^-$ juntos formando um par iônico neutro $[\text{PaMIm}][\text{BF}_4]$, observa-se que a carga total sobre o cátion diminui 18,18% em relação à carga total do cátion isolado, passando então a ter uma carga total de $+0,8182 e$. Dessa carga total, uma carga de $+0,4355 e$ fica distribuída sobre a região dos núcleos N1, C2, H3, N4, C5, H6, C7 e H8 do anel, o que representa 53,22% do total da carga positiva do cátion sendo distribuída sobre essa porção do cátion. Essa quantidade de carga é cerca de 6% menor em comparação com a carga que fica suportada sobre as posições desses núcleos do cátion quando esse se encontra isolado. A diferença entre a carga total suportada sobre o anel no cátion $[\text{PaMIm}]^+$ isolado ($+0,5977 e$) e pela mesma região do cátion quando esse está na presença do ânion ($+0,4355 e$), representa uma carga de $-0,1622 e$, ou seja, 89,22% da carga total transferida do ânion para o cátion na formação desse par iônico ($-0,1818 e$) é suportada nessa região do cátion.

No par iônico $[\text{PaMIm}][\text{BF}_4]$, as cargas parciais dos átomos de flúor são iguais a $-0,4090 e$, enquanto que no ânion $[\text{BF}_4]^-$, essas cargas são iguais a $-0,4703 e$. Na formação do par iônico, a carga positiva sobre o átomo central de boro também diminui quando o ânion $[\text{BF}_4]^-$ encontra-se na presença do cátion e uma quantidade de carga igual a $-0,1818 e$ se transfere da região do ânion para a região do cátion. Esse comportamento da distribuição de carga é semelhante ao que já vinha sendo observado nos demais sistemas que foram analisados até aqui.

No caso do cátion $[\text{PaMIm}]^+$, somente uma pequena fração da carga transferida se redistribui sobre as posições dos núcleos dos substituintes quando ocorre a formação do par iônico. A maior parte da carga negativa transferida do ânion para o cátion e que não fica suportada sobre a estrutura principal do anel, é redistribuída sobre o substituinte metila, o qual fica com uma carga negativa adicional de $-0,0214 e$. Já a carga total sobre o substituinte propargila varia de $+0,2322 e$ para $+0,2340 e$, acompanhando a formação do par iônico $[\text{PaMIm}][\text{BF}_4]$. Portanto, aparentemente em termos da carga total do substituinte, o grupo propargila inclusive sofre um pequeno aumento na sua carga positiva, indicando que de modo global esse grupo perde um pouco da sua densidade eletrônica no processo de formação do par iônico. Mas por outro lado, é no substituinte propargila que se observam as maiores variações individuais nas cargas parciais sobre os átomos que constituem esse grupo, quando são comparadas as cargas desse substituinte no cátion isolado e no cátion pareado com o ânion. A carga localizada sobre a posição do núcleo do carbono C13, varia de $-0,1147 e$, no cátion isolado, para $+0,1990 e$, no cátion pareado, enquanto que mais carga negativa migra para o carbono vizinho C16 que adquire uma carga negativa de $-0,1212 e$ quando ocorre a formação do par iônico, indicando uma redistribuição da carga nesse substituinte, seja por efeito de polarização do ânion sobre o cátion ou da própria alteração

da carga sobre a estrutura do anel do cátion que acompanha a formação desse par iônico.

Na análise das cargas parciais dos átomos H3, H6, H8 e H18, se observa que a carga positiva sobre o átomo de hidrogênio H3 aumenta, enquanto que as cargas positivas sobre os demais átomos de hidrogênio decrescem de valor quando se compara o cátion pareado com o cátion isolado. No cátion isolado, a ordem de magnitude das cargas sobre esses átomos de hidrogênio é $H18 > H6 > H3 > H8$ e no cátion pareado a ordem fica $H18 > H3 > H8 > H6$, ou seja, ocorre uma reorganização da distribuição de cargas sobre esses núcleos com a formação desse par iônico. A carga sobre os núcleos H6, H8 e H18 diminui porque parte da carga negativa transferida do ânion para o cátion no processo de pareamento é redistribuída sobre as regiões dos núcleos C5, H6, C7 e H8, com esses núcleos de carbono recebendo um grande percentual dessa carga negativa transferida e com isso adquirindo uma carga comparativamente mais negativa, juntamente com os átomos de hidrogênio ligados à eles, os quais ficam com uma carga um pouco menos positiva em comparação com as cargas que possuem enquanto o cátion está isolado. Já no caso da região dos núcleos N1, C2 e H3, a carga total suportada sobre esses átomos, no cátion isolado, é igual a $+0,1990 e$, enquanto que no cátion pareado com o ânion em questão, a carga total distribuída sobre esses núcleos é de $+0,1150 e$, o que significa uma diferença de $-0,0840 e$ na carga total sobre esses três núcleos, e que representa 46,20% do total da carga transferida do ânion para o cátion, sendo distribuída sobre esses três átomos. A região do átomo de nitrogênio N1, por si só recebe uma carga de $-0,0410 e$, o que equivale à cerca de 25% da carga total transferida do ânion $[BF_4]^-$ para o cátion $[PaMIm]^+$, na formação do par $[PaMIm][BF_4]$.

A proximidade do átomo de hidrogênio H3 e do átomo de boro B19, ambos carregados positivamente, e do átomo de flúor F21, esse carregado negativamente, faz com que a distribuição eletrônica em torno do núcleo H3 seja polarizada, fazendo com que o átomo H3 adquira uma carga elétrica mais positiva quando encontra-se próximo do ânion, em comparação com a carga original que esse átomo suporta enquanto o cátion encontra-se isolado.

Na Tabela 25 podem ser encontrados os valores das cargas parciais, localizadas sobre as posições dos núcleos dos átomos do cátion $[AMIm]^+$, do ânion $[BF_4]^-$ e do par iônico $[AMIm][BF_4]$, calculadas a partir do mapa de potencial eletrostático obtido da função de onda no nível MP2/6-311G(d,p).

Ao se verificar a distribuição de cargas RESP obtidas para o cátion $[AMIm]^+$ isolado, observa-se em primeiro lugar a presença de cinco átomos de hidrogênio cuja carga positiva é maior do que $+0,2000 e$, e que por isso são destacados como possíveis pontos que podem fazer ligações de hidrogênio com os átomos do ânion carregados negativamente. Em ordem de magnitude, os átomos de hidrogênio com as

Tabela 25: Cargas parciais localizadas sobre as posições de equilíbrio dos núcleos dos átomos no cátion $[AMIm]^+$, no ânion $[BF_4]^-$ e no par iônico $[AMIm][BF_4]$.

Átomos	Íons Isolados q(e)	Par Iônico q(e)	Diferença $\Delta q(e)$
Cátion			
N1	+0,1153	+0,0385	-0,0768
C2	-0,1763	-0,1402	+0,0361
H3	+0,2289	+0,2149	-0,0140
N4	+0,2717	+0,3059	+0,0342
C5	-0,2047	-0,2634	-0,0587
H6	+0,2373	+0,2141	-0,0232
C7	-0,1317	-0,1191	+0,0126
H8	+0,2141	+0,1934	-0,0207
C9	-0,3808	-0,3491	+0,0317
H10	+0,1822	+0,1551	-0,0271
H11	+0,1822	+0,1551	-0,0271
H12	+0,1822	+0,1551	-0,0271
C13	-0,0182	+0,0295	+0,0477
H14	+0,1155	+0,0870	-0,0285
H15	+0,1155	+0,0870	-0,0285
C16	-0,1079	-0,0214	+0,0865
H17	+0,1411	+0,1443	+0,0032
C18	-0,3693	-0,4599	-0,0906
H19	+0,2028	+0,1907	-0,0121
H20	+0,2001	+0,1829	-0,0172
Total	+1,0000	+0,8004	-0,1996
Ânion			
B21	+0,8812	+0,8324	-0,0488
F22	-0,4703	-0,4082	+0,0621
F23	-0,4703	-0,4082	+0,0621
F24	-0,4703	-0,4082	+0,0621
F25	-0,4703	-0,4082	+0,0621
Total	-1,0000	-0,8004	+0,1996

maiores cargas parciais observadas são $H6 > H3 > H8 > H19 > H20$. As cargas localizadas sobre os núcleos de hidrogênio do grupo metila, H10, H11 e H12, também são importantes e a polarização das cargas nesse grupo, com a elevada carga negativa concentrada sobre o átomo de carbono C9, também favorece a formação de ligações de hidrogênio do tipo $C-H \cdots X$ com os átomos do ânion carregados negativamente. Pode ser dito o mesmo acerca das cargas observadas nos átomos H19 e H20, localizados na extremidade do substituinte alila, que também possui um átomo de carbono com a segunda carga parcial mais negativa observada dentro do cátion $[AMIm]^+$, além dos dois átomos de hidrogênio fortemente carregados positivamente.

Pode-se notar também que o sítio que concentra a carga positiva mais elevada dentro do cátion $[AMIm]^+$ está localizado sobre o núcleo de nitrogênio N4, com uma carga igual a $+0,2717 e$. Já o outro átomo de nitrogênio, o N1, possui uma carga bem menor, sendo igual a $+0,1153 e$. Essa distribuição relativa das cargas sobre os átomos de nitrogênio N1 e N4 é semelhante às distribuições de carga observadas no caso dos cátions $[VEIm]^+$, $[PaIm]^+$ e $[EMIm]^+$, sendo bem diferente dos casos observados nos cátions $[PMIm]^+$, $[BIMIm]^+$ e $[iBIMIm]^+$, onde as cargas dos átomos N1 e N4 possuem valores bem mais próximos um do outro, resultando numa distribuição mais simétrica de carga sobre a estrutura do anel.

Neste ponto, cabem alguns comentários acerca das cargas obtidas para os átomos do sistema $[AMIm][BF_4]$, formado quando cátion e ânion estão um na presença do outro formando esse par iônico. Quando o método de cálculo das cargas RESP é aplicado sobre o sistema $[AMIm][BF_4]$ como um todo, o qual foi otimizado conjuntamente, se obtém uma nova distribuição de cargas atômicas diferente daquela que foi obtida para os átomos quando os íons encontram-se isolados um do outro. Nesse caso, a carga total do sistema cátion-ânion obviamente se conserva, porém as cargas se redistribuem de tal forma a atingirem um novo estado de equilíbrio que é mais favorável energeticamente para o sistema do par iônico, em comparação com os íons isolados. Na nova configuração, com os íons pareados, a carga total do cátion $[AMIm]^+$ não é mais igual a $+1,0000 e$, como no estado em que íon encontra-se isolado, mas adquire uma carga total igual a $+0,8004 e$, por um efeito conjunto de polarização e transferência de carga causado pela presença do ânion $[BF_4]^-$, que perde parte de sua carga negativa que migra para o domínio do cátion, ficando assim o ânion com a carga igual a $-0,8004 e$, como resultado do processo de formação do par iônico $[AMIm][BF_4]$. Assim, quando se tem o cátion $[AMIm]^+$ e o ânion $[BF_4]^-$ juntos, formando o par iônico $[AMIm][BF_4]$, 19,96% da carga negativa presente originalmente no ânion isolado, se transfere para a região do cátion. Essa carga de $-0,1996 e$ que se redistribui sobre as posições dos núcleos do cátion $[AMIm]^+$, faz com que os átomos adquiram cargas de valores diferentes daqueles que foram observados no caso do cátion isolado.

No cátion $[AMIm]^+$ isolado, 55,46% da carga positiva total fica suportada sobre os átomos N1, C2, H3, N4, C5, H6, C7 e H8 do anel imidazólio do cátion $[AMIm]^+$, 16,58% da carga total se distribui sobre o substituinte metila e 27,96% fica distribuída sobre o substituinte alila. Já no caso do cátion $[AMIm]^+$ pareado com o ânion $[BF_4]^-$, a carga total sobre os átomos N1, C2, H3, N4, C5, H6, C7 e H8, que constituem a estrutura do anel, sofre uma alteração de $+0,5546 e$, no cátion isolado, para $+0,4441 e$, na presença do ânion, ou seja, uma diferença de $-0,1105 e$ que equivale a 55,36% do valor da carga transferida do ânion para o cátion nessa configuração de par iônico. Deste modo, na presença do ânion $[BF_4]^-$, 55,48% de toda a carga do cátion $[AMIm]^+$, se encontra distribuída sobre as posições dos núcleos N1, C2, H3, N4, C5,

H6, C7 e H8 do anel imidazólio, o que é praticamente a mesma quantidade relativa percentual de carga que foi encontrado nessa parte da estrutura do cátion isolado, 55,46%. Portanto, o pareamento do cátion $[AMIm]^+$ com o ânion $[BF_4]^-$ não altera o particionamento relativo da carga total do cátion entre as regiões dos átomos do anel e dos átomos dos substituintes na comparação entre cátion isolado e cátion pareado formando o par iônico $[AMIm][BF_4]$.

A carga transferida do ânion $[BF_4]^-$ para o cátion $[AMIm]^+$ afeta, nesse caso, principalmente a região do átomo N1, por causa do contato mais próximo com o átomo de flúor F24 que deve transferir parte da sua carga negativa para a região do átomo N1 e também parte para o átomo C2. Com isso, a carga positiva sobre o átomo N1 varia de $+0,1153 e$ para $+0,0385 e$, o que indica o recebimento de uma carga de $-0,0768 e$, ou seja, aproximadamente 38,5% do total da carga transferida do ânion para o cátion no sistema $[AMIm][BF_4]$. Um outro sítio que também sofre uma notável alteração na carga é o átomo de carbono C5. No carbono C5, a carga varia $-0,0587 e$ quando ocorre a formação do par iônico $[AMIm][BF_4]$. Considerando os átomos C5, H6, C7 e H8, observa-se que a soma das cargas localizadas sobre as posições de equilíbrio desses núcleos, no cátion isolado, perfaz o total de $+0,1150 e$, enquanto que na presença do ânion, essas cargas parciais juntas somam $+0,0250 e$, ou seja, uma diferença de carga igual a $-0,0900$ unidades de carga elementar. Dessa forma, a região dos átomos C5, H6, C7 e H8 responde pelo recebimento e redistribuição de cerca de 45% de toda a carga transferida do ânion $[BF_4]^-$ para o cátion $[AMIm]^+$ e além disso, essa quantidade de carga significa mais de 81% da carga transferida que fica distribuída pela estrutura do anel, constituída pelos átomos N1, C2, H3, N4, C5, H6, C7 e H8.

Os substituintes metila e alila em conjunto recebem uma carga negativa, proveniente do ânion, que totaliza $-0,0891 e$, ou seja, os substituintes juntos são capazes de dispersar cerca de 44,6% de toda a carga negativa excedente que é transferida do ânion para o cátion na formação do par iônico $[AMIm][BF_4]$. É interessante notar que a maior parte da redistribuição da carga negativa dispersa pelos substituintes fica por conta do substituinte metila, o qual absorve uma carga de $-0,0496 e$, que representa 55,7% da carga negativa total recebida pelos substituintes, sendo o restante, $-0,0395 e$, redistribuído sobre os átomos do grupo alila. No substituinte alila, pode-se verificar que o átomo que sofre a maior alteração na sua carga parcial por causa da presença do ânion é o carbono C18. No cátion isolado, o átomo de carbono C18 comporta uma carga parcial de $-0,3693 e$, enquanto que no par iônico, esse átomo tem sua carga parcial modificada para $-0,4599 e$. Adicionando-se as cargas dos átomos C18, H19 e H20 juntos, a carga total desses átomos no cátion isolado soma $+0,0336 e$ enquanto que na presença do ânion $[BF_4]^-$, as cargas sobre as posições desses três núcleos somam $-0,0863 e$, ou seja, $-0,1199$ unidades de carga

elementar são deslocadas para a região desses núcleos, quando o cátion $[AMIm]^+$ está posicionado em equilíbrio junto ao ânion $[BF_4]^-$. Assim, se observa que os átomos de carbono e hidrogênio, C5, H6, C18, H19 e H20 são aqueles que recebem as maiores quantidades de carga negativa quando o cátion $[AMIm]^+$ encontra-se junto ao ânion $[BF_4]^-$, formando o par iônico $[AMIm][BF_4]$.

A Tabela 26 abaixo mostra as cargas parciais dos átomos que constituem o cátion $[CMIIm]^+$ e o ânion $[BF_4]^-$ no estado isolado e formando o par iônico $[CMIIm][BF_4]$. Estas cargas foram obtidas pelo método RESP, baseado no mapa de potencial eletrostático determinado pela distribuição eletrônica fornecida no nível MP2/6-311G(d,p).

Nos resultados obtidos no cálculo das cargas atômicas parciais RESP do cátion $[CMIIm]^+$, pode-se observar que nesse cátion, os átomos de hidrogênio que possuem a carga positiva mais elevada são aqueles que pertencem à estrutura do anel, na ordem H6, H3 e H8, respectivamente, seguidos pelos átomos de hidrogênio do substituinte metila. Essas observações são relevantes do ponto de vista comparativo do efeito que as pequenas modificações estruturais na cadeia do substituinte, tal como é o caso da substituição do átomo de hidrogênio H19 do grupo alila por um grupo metila, resultando num substituinte crotila, podem afetar a distribuição de carga do cátion isolado e também do cátion na presença do ânion na comparação entre os sistemas $[AMIm][BF_4]$ e $[CMIIm][BF_4]$, como será analisado na sequência. Observa-se inicialmente, na comparação dos cátions $[AMIm]^+$ e $[CMIIm]^+$, que a introdução do grupo metila no lugar do átomo de hidrogênio H19 do grupo alila, faz com que a carga positiva sobre o átomo de hidrogênio vizinho, nesse caso o H19 do grupo crotila, seja bem menor do que no caso dos átomos de hidrogênio H19 e H20 do grupo alila. Dentro dessas observações, também é importante notar como varia a carga dos átomos de carbono que estão nas extremidades das cadeias dos substituintes propargila, alila e crotila nos respectivos cátions $[PaMIm]^+$, $[AMIm]^+$ e $[CMIIm]^+$, cujos resultados foram apresentados até aqui. No cátion $[PaMIm]^+$, o átomo de carbono C17, que se encontra na extremidade do grupo propargila, possui uma carga igual a $-0,3913 e$, enquanto que o átomo de hidrogênio ligado nesse carbono, rotulado como H18, possui uma carga parcial igual a $+0,3381 e$. No caso do cátion $[AMIm]^+$, a separação de cargas na extremidade do grupo alila também é bem intensa, com o átomo de carbono C18 portando uma carga de $-0,3693 e$ e os dois átomos de hidrogênio ligados à ele, H19 e H20, com cargas parciais respectivamente iguais a $+0,2028 e$ e $+0,2001 e$. Já no caso do cátion $[CMIIm]^+$, o átomo de carbono equivalente, C18, possui uma carga positiva pequena, igual a $+0,0328 e$ e o átomo de hidrogênio ligado à ele, o H19, tem uma carga igual a $+0,1236 e$, ou seja, uma carga parcial cerca de 40 a 60% menor em comparação com as cargas dos átomos de hidrogênio topologicamente equivalentes nos outros dois cátions analisados.

A presença desses grupos C–H nas cadeias dos substituintes, contendo átomos

Tabela 26: Cargas parciais localizadas sobre as posições de equilíbrio dos núcleos dos átomos no cátion [CMI_m]⁺, no ânion [BF₄]⁻ e no par iônico [CMI_m][BF₄].

Átomos	Íons Isolados q(e)	Par Iônico q(e)	Diferença Δq(e)
Cátion			
N1	+0,1856	+0,1197	-0,0659
C2	-0,1712	-0,1488	+0,0224
H3	+0,2263	+0,2189	-0,0074
N4	+0,2512	+0,2921	+0,0409
C5	-0,2003	-0,2637	-0,0634
H6	+0,2387	+0,2153	-0,0234
C7	-0,1470	-0,1195	+0,0275
H8	+0,2043	+0,1805	-0,0238
C9	-0,3734	-0,3426	+0,0308
H10	+0,1801	+0,1536	-0,0265
H11	+0,1801	+0,1536	-0,0265
H12	+0,1801	+0,1536	-0,0265
C13	-0,1484	-0,1772	-0,0288
H14	+0,1428	+0,1398	-0,0030
H15	+0,1428	+0,1398	-0,0030
C16	-0,2540	-0,1804	+0,0736
H17	+0,1766	+0,1982	+0,0216
C18	+0,0328	-0,0194	-0,0522
H19	+0,1236	+0,0946	-0,0290
C20	-0,3877	-0,3403	+0,0474
H21	+0,1390	+0,1116	-0,0274
H22	+0,1390	+0,1116	-0,0274
H23	+0,1390	+0,1116	-0,0274
Total	+1,0000	+0,8026	-0,1974
Ânion			
B24	+0,8812	+0,8578	-0,0234
F25	-0,4703	-0,4151	+0,0552
F26	-0,4703	-0,4151	+0,0552
F27	-0,4703	-0,4151	+0,0552
F28	-0,4703	-0,4151	+0,0552
Total	-1,0000	-0,8026	+0,1974

de carbono com carga negativa elevada e átomos de hidrogênio com cargas positivas elevadas, favorece a formação de ligações de hidrogênio do tipo C–H···X entre esses pontos da estrutura dos cátions e os átomos do ânion carregados negativamente, e quanto mais grupos com essas características de distribuição de carga um cátion possui, maior é o número de possibilidades de ocorrer esse tipo de ligação cátion-ânion, fazendo com que exista um número maior de orientações relativas possíveis

entre os cátions e os ânions que geram configurações favoráveis energeticamente por causa dessas ligações, o que pode aumentar a entropia de tais sistemas na fase líquida. Também se pode observar que no cátion $[\text{CMIIm}]^+$, o átomo de carbono C16 possui uma carga parcial de $-0,2540 e$, valor que é bem mais negativo do que no caso do carbono C16 no grupo alila, o qual possui uma carga parcial de $-0,1079 e$. No entanto, a carga encontrada no átomo de hidrogênio H17, no cátion $[\text{CMIIm}]^+$, que é igual a $+0,1766 e$, é de valor próximo daquele observado para a carga do átomo H17, igual a $+0,1411 e$, no grupo alila do cátion $[\text{AMIm}]^+$. Em suma, o efeito da presença de um grupo metila no lugar de um átomo de hidrogênio é diminuir os valores absolutos das cargas do átomo de hidrogênio e carbono na extremidade da cadeia e aumentar a carga negativa do átomo de carbono C16, em comparação com os valores das cargas dos átomos topologicamente equivalentes no substituinte alila do cátion $[\text{AMIm}]^+$. Isso faz com que as extremidades do substituinte exerça uma atração eletrostática menor sobre os ânions, diminuindo assim a quantidade de ânions que são arrastados juntamente com o cátion no seu processo de difusão, o que faz com que a viscosidade do líquido iônico $[\text{CMIIm}][\text{BF}_4]$ não seja muito maior do que no líquido $[\text{AMIm}][\text{BF}_4]$, pois embora exista o efeito do aumento do volume que o grupo metila causa, a diminuição da magnitude das cargas na extremidade da cadeias leva à uma compensação do efeito volumétrico nas propriedades de transporte verificadas na comparação desses dois sistemas. Mais adiante, na discussão das propriedades elétricas do sistema $[\text{MaMIIm}][\text{BF}_4]$, retomaremos essa discussão da relação entre a distribuição de carga do cátion e as propriedades de transporte dos respectivos líquidos iônicos.

O átomo de nitrogênio N4, com uma carga igual a $+0,2512 e$, o átomo de hidrogênio H6, com uma carga igual a $+0,22387$ unidades e o átomo de hidrogênio H3, com uma carga igual a $+0,2263 e$, são os centros de maior carga positiva no cátion $[\text{CMIIm}]^+$ isolado. Já as cargas mais negativas observadas no cátion $[\text{CMIIm}]^+$ isolado são encontradas nos átomos de carbono C9, C16 e C20, que possuem respectivamente cargas iguais a $-0,3734 e$, $-0,2540 e$, e $-0,3877 e$. A região “Y” do cátion $[\text{CMIIm}]^+$, formada pelos átomos N1, C2, H3 e N4, possui uma carga total de $+0,4919 e$, ou seja, essa região do anel concentra quase metade de toda a carga positiva desse cátion, quando isolado.

Quando as cargas parciais dos átomos do cátion são calculadas com o cátion $[\text{CMIIm}]^+$ colocado na presença do ânion $[\text{BF}_4]^-$, formando o par iônico $[\text{CMIIm}][\text{BF}_4]$ que pode ser visualizado na Figura 10, a soma das cargas sobre o cátion $[\text{CMIIm}]^+$ totaliza $+0,8026 e$, ou seja, uma carga total 19,74% menor do que no cátion $[\text{CMIIm}]^+$ isolado. Isso é resultante dos efeitos de polarização e transferência de carga do ânion para o cátion na configuração de equilíbrio do par iônico $[\text{CMIIm}][\text{BF}_4]$. Nessa configuração, a carga parcial sobre o átomo de nitrogênio N1 passa a ser $+0,1197 e$, em comparação com $+0,1856 e$ quando o cátion encontra-se isolado. Já a carga sobre

a região “Y” do cátion, formada pelos átomos N1, C2, H3 e N4, passa a ser igual a $+0,4819 e$, ou seja, uma carga $+0,0100$ unidades menor que no cátion isolado.

Calculando então a carga total sobre os sítios N1, C2, H3, N4, C5, H6, C7 e H8, no caso do cátion isolado se obtém uma carga igual a $+0,5876 e$. E quando o cátion encontra-se junto do ânion, a carga total sobre essa mesma região é igual a $+0,4945 e$, ou seja, uma diferença de $-0,0931 e$ que é proveniente da carga transferida do ânion para o cátion na formação do par iônico. Portanto, 47,16% da carga transferida do ânion para o cátion fica redistribuída sobre os átomos que compoem a estrutura do anel. E ainda analisando-se a carga da região do anel constituída pelos átomos C5, H6, C7 e H8, constata-se que a carga total sobre esses núcleos é igual a $+0,0126 e$ quando o cátion encontra-se junto ao ânion, em comparação com a carga igual a $+0,0957 e$ que esses átomos possuem quando o cátion encontra-se isolado, o que mostra que uma carga negativa de $-0,0831 e$ é redistribuída somente sobre essa região do cátion, o que significa proporcionalmente que aproximadamente 42,1% de toda a carga transferida do ânion para o cátion fica realocada sobre essa parte do cátion.

No caso do sistema [CMIIm][BF₄], tem-se o seguinte perfil da distribuição de cargas sobre os substituintes crotila e metila. No cátion isolado, o substituinte metila possui uma carga total igual a $+0,1669 e$, enquanto que o substituinte crotila possui uma carga igual a $+0,2455 e$, totalizando juntos os dois substituintes uma carga de $+0,4124 e$. Quando as cargas RESP são calculadas para o par iônico [CMIIm][BF₄], a carga sobre o substituinte metila totaliza $+0,1182 e$, ou seja, esse substituinte recebe uma carga de $-0,0487 e$. O substituinte crotila, por sua vez, recebe e redistribui uma carga negativa de $-0,0556 e$, adquirindo assim uma carga total de $+0,1899 e$, quando o cátion [CMIIm]⁺ está junto ao ânion [BF₄]⁻. Assim, os substituintes crotila e metila juntos são responsáveis pela redistribuição de uma carga negativa total de $-0,1043 e$, o que representa uma parcela de cerca de 52,8% da carga transferida do ânion [BF₄]⁻ para o cátion [CMIIm]⁺ quando esses íons encontram-se juntos, nas suas posições de equilíbrio, formando o par cátion-ânion [CMIIm][BF₄]. No grupo de átomos que forma o substituinte crotila, a maior parte da carga negativa recebida é redistribuída sobre o conjunto de átomos C13, H14, H15 e C18, H19, como se pode ver pelo aumento da carga negativa sobre os respectivos átomos de carbono e a conseqüente diminuição da carga total dos grupos CH₂ e C19–H20 como um todo.

Na Tabela 27 abaixo, podem ser encontrados os valores das cargas parciais sobre os átomos do cátion [MaMIIm]⁺ e do ânion [BF₄]⁻, isolados ou na forma de par iônico, que foram calculadas pelo método RESP a partir do potencial eletrostático obtido para esses sistemas no nível MP2/6-311G(d,p).

No caso do cátion [MaMIIm]⁺, isolado, em fase gasosa, pode-se observar inicialmente que as maiores cargas elétricas, tanto de valores positivos quanto negativos,

Tabela 27: Cargas parciais localizadas sobre as posições de equilíbrio dos núcleos dos átomos no cátion $[\text{MaMIm}]^+$, no ânion $[\text{BF}_4]^-$ e no par iônico $[\text{MaMIm}][\text{BF}_4]$.

Átomos	Íons Isolados	Par Iônico	Diferença
	q(e)	q(e)	$\Delta q(e)$
Cátion			
N1	+0,1994	+0,1918	-0,0076
C2	-0,1754	-0,1629	+0,0125
H3	+0,2247	+0,2265	+0,0018
N4	+0,2537	+0,2216	-0,0321
C5	-0,2079	-0,1769	+0,0310
H6	+0,2375	+0,2042	-0,0333
C7	-0,1294	-0,2201	-0,0907
H8	+0,2011	+0,2105	+0,0094
C9	-0,3728	-0,3388	+0,0340
H10	+0,1808	+0,1574	-0,0234
H11	+0,1808	+0,1574	-0,0234
H12	+0,1808	+0,1574	-0,0234
C13	-0,3058	-0,2677	+0,0381
H14	+0,1698	+0,1487	-0,0211
H15	+0,1698	+0,1487	-0,0211
C16	+0,3052	+0,3522	+0,0470
C17	-0,5008	-0,5686	-0,0678
H18	+0,2320	+0,2023	-0,0297
H19	+0,1973	+0,1852	-0,0121
C20	-0,4914	-0,5302	-0,0388
H21	+0,1502	+0,1634	+0,0132
H22	+0,1502	+0,1634	+0,0132
H23	+0,1502	+0,1634	+0,0132
Total	+1,0000	+0,7889	-0,2111
Ânion			
B24	+0,8812	+0,8227	-0,0585
F25	-0,4703	-0,4029	+0,0674
F26	-0,4703	-0,4029	+0,0674
F27	-0,4703	-0,4029	+0,0674
F28	-0,4703	-0,4029	+0,0674
Total	-1,0000	-0,7889	+0,2111

estão localizadas sobre os átomos de carbono. A maior carga positiva é observada sobre o átomo de carbono C16 do substituinte metalila, que possui uma carga igual a $+0,3052 e$. Esse átomo é vizinho e ligado ao átomo de carbono C17, conforme pode-se visualizar na Figura 11. Sobre esse átomo C17 encontra-se a carga parcial mais negativa de todos os átomos deste cátion, que é igual a $-0,5008 e$. O átomo C16 também está ligado ao átomo de carbono C20, o qual possui a segunda carga mais

negativa que observa-se neste cátion, igual a $-0,4914$ unidades de carga elementar.

Os átomos N1, C2, H3, N4, C5, H6, C7 e H8, que constituem a estrutura do anel imidazólio, possuem uma carga total igual a $+0,6037 e$, e portanto 60,37% da carga total do cátion $[\text{MaMIm}]^+$ isolado, encontra-se distribuída sobre esses oito átomos do anel. Assim, da carga total do cátion isolado, igual a $+1,0000 e$, restam 39,63% que ficam distribuídos sobre os dois substituintes, metalila e metila. O substituinte metila como um todo, suporta uma carga positiva igual a $0,1696 e$, respondendo assim por 16,96% da carga total do cátion. O substituinte metalila, embora contenha em sua estrutura, além de um grupo metila, mais três átomos de carbono e quatro de hidrogênio, suporta em sua estrutura uma carga igual a $+0,2267 e$, apenas um pouco maior do que a contribuição do grupo metila para a distribuição da carga positiva do cátion. A região Y, formada pelos átomos N1, C2, H3 e N4, como em geral se observa, concentra proporcionalmente a maior parte da carga positiva do cátion, sendo nesse caso uma carga igual a $+0,5024 e$, ou seja, 50,24% de toda a carga do cátion, ou ainda, esse valor representa uma fração de 83,22% da carga que é suportada sobre os oito átomos que constituem a estrutura do anel imidazólio. A carga positiva total sobre o grupo C5, H6 é de apenas $0,0296 e$, e sobre o grupo de átomos C7, H8, é igual a $0,0717 e$, e sendo assim, esses quatro átomos do anel distribuem somente 16,78% da carga positiva sobre a estrutura do anel.

No processo de formação do par iônico $[\text{MaMIm}][\text{BF}_4]$ em fase gasosa, observa-se, pela diferença nas cargas dos íons isolados e pareados, que uma quantidade de carga igual a $-0,2111 e$ passa da estrutura do ânion para a estrutura do cátion, ficando esses íons com as respectivas cargas totais iguais a $-0,7889 e$ e $+0,7989 e$. Esta é uma das diferenças entre os sistemas $[\text{CMIm}][\text{BF}_4]$ e $[\text{MaMIm}][\text{BF}_4]$, pois no sistema $[\text{CMIm}][\text{BF}_4]$ a quantidade de carga transferida do ânion para o cátion é mais de 6% menor, embora os dois cátions sejam isômeros, diferindo apenas na posição de um grupo metila em um dos substituintes. Assim pode-se ver a influência das alterações nas posições dos grupos sobre as propriedades moleculares microscópicas e que acabam por refletir-se em grandes diferenças nas propriedades físico-químicas macroscópicas desses materiais, tais como as diferenças na densidade, viscosidade e condutividade elétrica desses dois líquidos iônicos, como se pode ver na Tabela 1. Outra grande diferença nas distribuições de carga dos cátions $[\text{CMIm}]^+$ e $[\text{MaMIm}]^+$, encontra-se nos átomos de hidrogênio das extremidades dos substituintes crotila, com H19, e metalila com H18 e H19. As cargas positivas dos átomos de hidrogênio da extremidade da cadeia do substituinte metalila possuem cargas positivas muito maiores e portanto mais propensas à formarem ligações de hidrogênio $\text{C}-\text{H} \cdots \text{F}$ mais fortes com os átomos de flúor do ânion, o que leva conseqüentemente à formação de um líquido relativamente mais denso, mais viscoso e de menor condutividade elétrica em comparação com o líquido $[\text{CMIm}][\text{BF}_4]$, como se observa nos dados experimentais

mostrados na Tabela 1.

Com a formação do par iônico [Cátion][Ânion], as cargas parciais dos átomos alteram-se pelo efeito da polarização cátion ânion, pela polarização entre átomos e grupos de átomos vizinhos, e pelos efeitos da transferência de carga do ânion para o cátion, carga essa que deve ser redistribuída sobre a estrutura do cátion. No processo de formação do par iônico [MaMIm][BF₄], observa-se a transferência de uma quantidade de carga igual a $-0,2111 e$. Nesse processo, constata-se que a carga do átomo de nitrogênio N4 altera-se bastante, e os valores, antes e depois do pareamento, indicam que esse átomo recebe uma quantidade de carga negativa excedente igual a $-0,0321 e$. Um outro átomo onde nota-se uma grande variação na carga parcial é o átomo de carbono C7, cuja carga varia em $-0,0907 e$, quantidade de carga que equivale à aproximadamente 43% de toda a carga transferida do ânion para o cátion no processo de formação do par iônico [MaMIm][BF₄].

No par iônico [MaMIm][BF₄], as cargas sobre os átomos N1, C2, H3, N4, C5, H6, C7 e H8 do anel imidazólio, somam $+0,4947 e$, o que equivale à 62,71% da carga total do cátion nesse par, demonstrando mais uma vez que essa relação proporcional entre a carga positiva sobre o anel e a carga total do cátion permanece aproximadamente constante antes e depois do pareamento cátion-ânion. Sabendo-se o valor desta carga no par, calcula-se pela diferença com a carga no cátion isolado, que uma carga igual a $-0,1090 e$ é redistribuída sobre esses oito átomos do anel imidazólio, ou seja, 51,63% da carga transferida do ânion para o cátion é realocada sobre esses átomos do anel. A carga sobre a região dos átomos N1, C2, H3 e N4 em conjunto varia muito pouco no processo de formação desse par iônico. A maior variação da carga nesse sistema ocorre na região dos átomos C5, H6, C7 e H8 que ficam responsáveis pela redistribuição de 39,60% de toda a carga negativa recebida do ânion, pois constata-se que a carga desses átomos juntos varia 0,0836 unidades de carga elementar, no processo de formação do par iônico [MaMIm][BF₄].

O substituinte metila recebe uma carga negativa igual a $-0,0362 e$, respondendo pela redistribuição de 17,15% da carga negativa excedente, enquanto que o substituinte metalila recebe uma carga igual a $-0,0659 e$, o que corresponde à 31,22% da carga total transferida do ânion para o cátion no processo de formação do par iônico. Na comparação dos sistemas [CMIm][BF₄] e [MaMIm][BF₄], pode-se notar que o substituinte metalila recebe uma quantidade de carga cerca de três vezes maior do que o substituinte crotila, em termos absolutos, e também em termos relativos do percentual da carga transferida que é redistribuída sobre cada um desses substituintes, o que demonstra a relevância do efeito da posição do grupo metila na posição 2 ou 3 do grupo alila, formando metalila ou crotila, sobre as propriedades microscópicas (estrutura e distribuição da carga) e macroscópicas (densidade, viscosidade e condutividade) desses dois sistemas.

Na Tabela 28 abaixo, podem ser encontrados os valores das cargas parciais, localizadas sobre as posições dos núcleos dos átomos do cátion $[VAlm]^+$, do ânion $[BF_4]^-$ e do par iônico $[VAlm][BF_4]$, derivadas do mapa de potencial eletrostático obtido das funções de onda dos respectivos sistemas calculadas no nível MP2/6-311G(d,p).

Tabela 28: Cargas parciais localizadas sobre as posições de equilíbrio dos núcleos dos átomos no cátion $[VAlm]^+$, no ânion $[BF_4]^-$ e no par iônico $[VAlm][BF_4]$.

Átomos	Íons Isolados q(e)	Par Iônico q(e)	Diferença $\Delta q(e)$
Cátion			
N1	+0,2873	+0,2881	+0,0008
C2	-0,1472	-0,0808	+0,0664
H3	+0,2201	+0,1937	-0,0264
N4	+0,1113	+0,0728	-0,0385
C5	-0,1316	-0,1486	-0,0170
H6	+0,2151	+0,1938	-0,0213
C7	-0,2047	-0,2445	-0,0398
H8	+0,2410	+0,2252	-0,0158
C9	-0,0311	+0,0285	+0,0596
H10	+0,1190	+0,0837	-0,0353
H11	+0,1190	+0,0837	-0,0353
C12	-0,0998	+0,0010	+0,1008
H13	+0,1402	+0,1346	-0,0056
C14	-0,3720	-0,4756	-0,1036
H15	+0,2030	+0,1936	-0,0094
H16	+0,2010	+0,1861	-0,0149
C17	-0,1879	-0,2044	-0,0165
H18	+0,2006	+0,1660	-0,0346
C19	-0,2860	-0,2737	+0,0123
H20	+0,2113	+0,1775	-0,0338
H21	+0,1914	+0,2042	+0,0128
Total	+1,0000	+0,8049	-0,1951
Ânion			
B22	+0,8812	+0,8500	-0,0209
F23	-0,4703	-0,4152	+0,0540
F24	-0,4703	-0,4152	+0,0540
F25	-0,4703	-0,4152	+0,0540
F26	-0,4703	-0,4152	+0,0540
Total	-1,0000	-0,8049	+0,1951

O sistema contendo o cátion $[VAlm]^+$ em fase gasosa é um sistema que difere dos demais discutidos até aqui porque contém, na estrutura do cátion, o substituinte alila, no lugar de metila, que como pode-se notar nos resultados, exibe algumas semelhanças e diferenças na distribuição de carga em relação aos demais cátions contendo o

substituinte metila ou etila. Algumas dessas diferenças são relatadas e discutidas daqui em diante.

No cátion $[VAIm]^+$, observa-se que as maiores cargas parciais positivas aparecem sobre os átomos N1 e H8, que são átomos próximos do substituinte vinila, sendo que o nitrogênio N1 está diretamente ligado ao substituinte vinila. Verifica-se que o substituinte vinila possui elevadas cargas negativas localizadas sobre os átomos de carbono C17 e C19, o que indica que esses átomos possuem uma forte tendência de acumular grande densidade eletrônica sobre essa região, o que tende a esvaziar de elétrons o átomo N1, ao qual o substituinte vinila encontra-se ligado, conforme pode ser visualizado na Figura 12. Comparando os resultados obtidos para o cátion $[VAIm]^+$ com aqueles obtidos para o cátion relacionado $[VEIm]^+$, verifica-se que nesse último cátion o efeito sobre a carga do átomo N1 é um pouco mais intenso pois nesse cátion o átomo N1 possui uma carga positiva ainda maior, em função da carga mais negativa do átomo de carbono do substituinte vinila, que encontra-se ligado ao nitrogênio N1. Já no cátion $[VAIm]^+$, a carga parcial sobre o átomo de nitrogênio N4 é um pouco maior do que no cátion $[VEIm]^+$, e como se pode ver, o átomo de carbono C9 do grupo metileno do substituinte alila no cátion $[VAIm]^+$, possui uma carga negativa igual a $-0,0311 e$, enquanto que o respectivo átomo de carbono C9 do cátion $[VEIm]^+$, possui uma carga positiva igual a $+0,0707 e$, o que mostra que o substituinte alila tende a concentrar uma maior densidade eletrônica, o que retira densidade eletrônica da região do átomo de nitrogênio N4, em comparação com o substituinte etila no cátion $[VEIm]^+$.

As maiores cargas parciais negativas do cátion $[VAIm]^+$, encontram-se sobre os átomos de carbono das extremidades das cadeias insaturadas dos substituintes alila e vinila. Analisando-se a distribuição da carga positiva do cátion $[VAIm]^+$ isolado, verifica-se que 59,13% da carga do cátion fica distribuída sobre os átomos N1, C2, H3, N4, C5, H6, C7 e H8, que formam o anel imidazólio, sendo que 27,93% está distribuída sobre os átomos do substituinte alila e os 12,94% restantes ficam sobre os átomos do substituinte vinila. Os átomos do substituinte alila possuem juntos uma carga total igual a $+0,2793 e$ mas 74,03% dessa carga positiva fica concentrada no grupo metileno, formado pelos átomos C9, H10 e H11, que juntos possuem uma carga igual a $+0,2069 e$, ou seja, a parte vinila do substituinte alila contribui pouco para a dispersão da carga positiva do cátion $[VAIm]^+$ isolado.

A região Y do cátion $[VAIm]^+$, formada pelos átomos N1, C2, H3 e N4, possui uma carga total igual a $+0,4715 e$, ou seja, quase metade da carga total desse cátion fica concentrada sobre esses quatro átomos do anel, principalmente por causa dos átomos de nitrogênio N1 e N4 que juntos possuem uma carga igual a $+0,3986 e$. Já a região do anel formada pelos átomos C5, H6, C7 e H8, possui um comportamento frente à carga positiva que é bastante semelhante aos grupos vinila presentes no cátion, pois verifica-se que essa região do anel distribui aproximadamente 12% somente da carga

positiva do cátion. Portanto esse tipo de grupo possui pouca afinidade com carga positiva, pois possuem átomos de carbono ligados à três outros átomos, os quais como se pode ver, possuem maior afinidade por um alta densidade de elétrons, o que resulta em elevadas cargas parciais negativas, ou seja, são átomos de carbono eletronegativos, que desempenham um papel importante na dispersão da densidade eletrônica excedente que o cátion recebe no processo de formação do par iônico como é discutido a seguir. Em comparação com o cátion $[\text{VEIm}]^+$, observa-se que o cátion $[\text{VAIm}]^+$ possui uma concentração de carga positiva sobre os átomos do anel que é um pouco maior, indicando uma menor participação dos grupos alila e vinila, na dispersão da carga positiva do cátion isolado, pelas características eletronegativas dos átomos de carbono desses substituintes insaturados.

Quando o cátion $[\text{VAIm}]^+$ é colocado junto ao ânion $[\text{BF}_4]^-$ e o sistema é permitido relaxar até um estado de mínima energia, ocorre a polarização mútua entre os átomos do cátion e do ânion e com isso a distribuição eletrônica também se rearranja de forma a alcançar esse equilíbrio, o que traz consequências para a distribuição de carga do sistema como um todo, alterando-se as cargas parciais dos átomos em relação aos valores obtidos para os íons isolados.

No ânion $[\text{BF}_4]^-$, observa-se que as cargas parciais negativas dos quatro átomos de flúor variam de $-0,4703 e$ no íon isolado para $-0,4152 e$ no íon pareado, e com isso, a carga total do íon sofre uma alteração de $-1,0000 e$ para $-0,8049 e$, ou seja, 19,51% da carga negativa do ânion deixa a região em torno dos átomos do ânion, migrando na direção do cátion $[\text{VAIm}]^+$, no processo de formação do par iônico $[\text{VAIm}][\text{BF}_4]$. A primeira observação que pode ser feita acerca desse resultado é a de que em comparação com o par iônico $[\text{VEIm}][\text{BF}_4]$, relacionado à esse, a quantidade de carga que se transfere do ânion para o cátion é menor no sistema $[\text{VAIm}][\text{BF}_4]$.

Com a formação do par iônico $[\text{VAIm}][\text{BF}_4]$, as cargas parciais atômicas que sofrem as maiores alterações estão localizadas sobre o átomo C2, cuja carga varia em $+0,0664 e$, tornando-se num sítio de carga muito menos negativa em razão da proximidade dos átomos de flúor que polarizam os átomos C2 e H3, sobre o átomo N4, o qual sofre uma diminuição da carga positiva em 0,0385 unidades, o átomo C9, que inverte a polaridade passando de um centro de carga negativa para um centro positivo e o átomo de carbono C12, cuja carga varia em $+0,1008 e$, passando também de um sítio negativo para um sítio positivo. Ainda observa-se a grande variação de $-0,1036 e$ na carga sobre o átomo de carbono C14, na extremidade da cadeia do substituinte alila, que assume uma carga parcial de $-0,4756 e$ com a formação desse par iônico.

A soma das cargas parciais dos oito átomos, N1, C2, H3, N4, C5, H6, C7 e H8, que formam a estrutura do anel é igual a $+0,4997 e$, quando o cátion $[\text{VAIm}]^+$ encontra-se constituindo um par iônico com o ânion $[\text{BF}_4]^-$. Considerando que a carga total do cátion nesse par iônico é igual a $+0,8049 e$, então segue que os oito átomos que formam

o anel, alojam 62,08% da carga positiva do cátion $[\text{VAlm}]^+$. Assim, mesmo que a carga positiva diminua, os átomos do anel aumentam a participação na distribuição da carga positiva, concentrando uma parcela relativa maior dessa carga sobre esses oito átomos do cátion. Ao comparar-se a carga total do anel no cátion pareado ($+0,4997 e$) com aquela no cátion isolado ($+0,5913 e$), observa-se uma diferença de $-0,0916 e$, carga negativa essa, proveniente do ânion, e que representa 46,95% de toda a carga transferida do ânion para o cátion. Com isso, os substituintes alila e vinila juntos, devem receber 53,05% da carga negativa transferida, sendo que o grupo vinila recebe uma carga negativa igual a $-0,0598 e$, quantidade essa que é maior do que a que vai para o substituinte alila, o qual recebe uma carga negativa adicional de $-0,0437 e$, sendo que a maior parte dessa carga vai para os átomos da extremidade da cadeia. Na estrutura do anel, a maior parte da carga negativa é redistribuída sobre os átomos C5, H6, C7 e H8, que juntos recebem uma carga igual a $-0,0939 e$, o que significa que de toda a carga que é transferida do ânion para o cátion, 48,13% vai para esses átomos do cátion, especialmente para o grupo C7–H8, que recebe uma carga adicional igual a $-0,0556 e$. A carga total sobre a região Y, formada pelos átomos N1, C2, H3 e N4, fica mais positiva ainda com a formação do par iônico, indicando que a repulsão e a polarização causada pela presença dos átomos de flúor do ânion próximo, deslocam a densidade eletrônica para fora dessa região do cátion. Portanto, o que constata-se de maneira geral nesse tipo de sistema, é que no processo de formação do par iônico, a carga na região Y do anel imidazólio atrai o ânion preferencialmente para próximo dessa região, fazendo com que essa região como um todo adquira uma carga mais positiva ainda, enquanto que a região C5–H6, C7–H8 fica mais negativa devido à carga negativa que é deslocada para essa região mais distante dos átomos negativos do ânion.

A Tabela 29 abaixo, reporta os resultados obtidos para as cargas parciais atômicas, conforme o modelo RESP, dos átomos do cátion $[\text{PaAlm}]^+$, do ânion $[\text{BF}_4]^-$ e do par iônico $[\text{PaAlm}][\text{BF}_4]$, derivadas do mapa de potencial eletrostático gerado pela distribuição eletrônica calculada no nível MP2/6-311G(d,p).

No cátion $[\text{PaAlm}]^+$ isolado, as cargas parciais dos átomos de nitrogênio N1 e N4 são bem diferentes daquelas observadas no caso do cátion $[\text{PaMIm}]^+$. A carga parcial do átomo de nitrogênio N1, onde liga-se o substituinte propargila, no cátion $[\text{PaAlm}]^+$, tem um valor próximo daquele que se observa para o mesmo átomo no cátion $[\text{PaMIm}]^+$. Porém a carga parcial do átomo N4, difere muito nesses dois cátions, assumindo praticamente a metade do valor no cátion $[\text{PaAlm}]^+$ em comparação com o cátion $[\text{PaMIm}]^+$, em função da presença do substituinte alila no lugar do substituinte metila. Observa-se que o átomo de carbono C9 no cátion $[\text{PaAlm}]^+$ possui uma carga parcial negativa ($-0,0376 e$) com valor muito menor do que no caso do cátion $[\text{PaMIm}]^+$, onde o átomo de carbono correspondente possui uma carga parcial igual

Tabela 29: Cargas parciais localizadas sobre as posições de equilíbrio dos núcleos dos átomos no cátion $[\text{PaAlm}]^+$, no ânion $[\text{BF}_4]^-$ e no par iônico $[\text{PaAlm}][\text{BF}_4]$.

Átomos	Íons Isolados q(e)	Par Iônico q(e)	Diferença $\Delta q(e)$
Cátion			
N1	+0,1552	+0,2029	+0,0477
C2	-0,1569	-0,1059	+0,0510
H3	+0,2229	+0,1907	-0,0322
N4	+0,1393	+0,0526	-0,0867
C5	-0,1467	-0,1319	+0,0148
H6	+0,2145	+0,1949	-0,0196
C7	-0,1439	-0,2170	-0,0731
H8	+0,2224	+0,2070	-0,0154
C9	-0,0376	+0,0172	+0,0548
H10	+0,1208	+0,0882	-0,0326
H11	+0,1208	+0,0882	-0,0326
C12	-0,1107	-0,0122	+0,0985
H13	+0,1391	+0,1418	+0,0027
C14	-0,3598	-0,4639	-0,1041
H15	+0,2007	+0,1910	-0,0097
H16	+0,1971	+0,1845	-0,0126
C17	-0,1174	-0,0833	+0,0341
H18	+0,1603	+0,1334	-0,0269
H19	+0,1603	+0,1334	-0,0269
C20	+0,0713	+0,0831	+0,0118
C21	-0,3869	-0,4265	-0,0396
H22	+0,3352	+0,3180	-0,0172
Total	+1,0000	+0,7862	-0,2138
Ânion			
B23	+0,8812	+0,8098	-0,0714
F24	-0,4703	-0,3990	+0,0713
F25	-0,4703	-0,3990	+0,0713
F26	-0,4703	-0,3990	+0,0713
F27	-0,4703	-0,3990	+0,0713
Total	-1,0000	-0,7862	+0,2138

a $-0,3816 e$. Com isso, a distribuição da carga positiva entre os átomos de nitrogênio é bem mais uniforme no caso do cátion $[\text{PaAlm}]^+$ quando comparado ao cátion $[\text{PaMIm}]^+$.

De modo geral, observa-se que a separação de cargas nos átomos do cátion $[\text{PaAlm}]^+$ é menor do que no cátion $[\text{PaMIm}]^+$. A maior carga parcial positiva que se observa no cátion $[\text{PaAlm}]^+$ é a carga parcial do átomo de hidrogênio H22, localizado na extremidade da cadeia do substituinte propargila, enquanto que a carga com

valor mais negativo é aquela do carbono C21, ligado ao átomo de hidrogênio H22, como também se verifica no cátion $[\text{PaMIm}]^+$, porém com a diferença de que no cátion $[\text{PaAlm}]^+$, as cargas correspondentes são um pouco maiores, ou seja, as cargas parciais dos átomos de carbono assumem valores mais negativos e as cargas parciais dos átomos de hidrogênio, valores mais positivos. O segundo, terceiro e quarto átomo na ordem decrescente de magnitude das cargas parciais são H3, H8 e H6, respectivamente, no cátion $[\text{PaAlm}]^+$ isolado em fase gasosa.

Os átomos N1, C2, H3, N4, C5, H6, C7 e H8 que constituem a estrutura do anel, possuem juntos uma carga total igual a $+0,5068 e$, ou seja, 50,68% da carga total do cátion fica distribuída sobre os oito átomos do anel. Ainda na estrutura do anel, como se observa nos outros cátions, a maior parte da carga positiva encontra-se concentrada na região Y formada por N1, C2, H3 e N4, que nesse caso possui uma carga total igual a $+0,3605 e$, enquanto que a região dos átomos C5, H6, C7 e H8 fica com uma carga total igual a $+0,1463 e$, no cátion $[\text{PaAlm}]^+$ isolado. Com esta análise, torna-se evidente uma outra diferença substancial nas distribuições de carga dos cátions $[\text{PaAlm}]^+$ e $[\text{PaMIm}]^+$, quando isolados. No cátion $[\text{PaMIm}]^+$ a carga total sobre os átomos do anel é igual a $+0,5977 e$, ou seja, a carga positiva fica mais restrita ao anel, enquanto que no cátion $[\text{PaAlm}]^+$ a carga positiva distribui-se um pouco mais pelos substituintes que possuem uma maior participação na dispersão dessa carga do cátion. O mesmo pode ser dito na comparação entre os cátions $[\text{PaAlm}]^+$ e $[\text{VAlm}]^+$, pois nota-se que o substituinte propargila possui uma carga positiva total bem maior do que o substituinte vinila, sendo que a carga positiva total do substituinte alila é praticamente a mesma nesses dois cátions. Os átomos de carbono do substituinte vinila não suportam bem cargas positivas, suportando melhor as cargas negativas ou excesso de densidade eletrônica. A carga total sobre os átomos do substituinte propargila é igual a $+0,2228 e$, enquanto que a carga total do substituinte alila é igual a $+0,2704 e$. E ainda a maior parte dessa carga positiva tanto do substituinte alila quanto do propargila fica concentrada no grupo metileno, onde a respectiva cadeia do substituinte liga-se ao anel. Verifica-se também que a carga positiva suportada pelo substituinte propargila no cátion $[\text{PaAlm}]^+$ é um pouco menor do que a mesma no cátion $[\text{PaMIm}]^+$ onde essa carga é igual a $+0,2322 e$.

Na formação do par iônico $[\text{PaAlm}][\text{BF}_4]$ em fase gasosa, os efeitos de polarização e transferência de carga entre ânion e cátion causam modificações na geometria e na estrutura eletrônica dos íons, que se perturbam mutuamente pelos campos elétricos e com isso as cargas parciais atômicas também alteram-se nesse processo. No ânion $[\text{BF}_4]^-$, a carga do átomo de boro assume um valor menos positivo com a reconfiguração da distribuição eletrônica que acompanha a formação do par iônico, e a sua carga varia de $+0,8812 e$ para $+0,8098 e$ no par iônico. Essa variação ocorre porque as cargas dos átomos de flúor assumem valores menos negativos diminuindo assim

a polarização ao longo da ligação B–F. A carga parcial sobre cada um dos átomos de flúor varia de $-0,4703 e$, no ânion isolado, para $-0,3990 e$ no ânion pareado com o cátion $[\text{PaAlm}]^+$, de modo que a carga total do ânion varia de $-1,0000 e$, quando isolado, para $-0,7862 e$, quando pareado com esse cátion. A diferença de $+0,2138 e$, na carga do ânion $[\text{BF}_4]^-$, aparece como um excesso de carga negativa que é redistribuído sobre a estrutura do cátion $[\text{PaAlm}]^+$, nesse processo de formação do par iônico $[\text{PaAlm}][\text{BF}_4]$ em fase gasosa. Esta é uma outra diferença notável entre os sistemas $[\text{PaMIm}][\text{BF}_4]$ e $[\text{PaAlm}][\text{BF}_4]$, pois no primeiro sistema a carga que se transfere do ânion para o cátion é igual a $-0,1818 e$, menor do que no segundo sistema, onde é igual a $-0,2138 e$.

Com a transferência de carga do ânion $[\text{BF}_4]^-$ para o cátion $[\text{PaAlm}]^+$, a carga total sobre os oito átomos do anel torna-se igual a $+0,3933 e$, conservando mais uma vez a proporção entre a carga do anel e a carga total do cátion, que neste caso fica em 50,02%. A diferença entre a carga do anel no par iônico $[\text{PaAlm}][\text{BF}_4]$ e no íon $[\text{PaAlm}]^+$ isolado, indica que uma carga igual a $-0,1135 e$ se redistribui sobre os oito átomos que constituem o anel, o que significa que 53,09% da carga negativa transferida se redistribui sobre esses átomos. A maior parte dessa carga vai para os átomos C7 e H8, os quais em conjunto recebem uma quantidade de carga igual a $-0,0885 e$, o que corresponde à 41,39% de toda a carga transferida, ou ainda, significa que aproximadamente 78% de toda a carga negativa que é redistribuída sobre a estrutura do anel fica alojada sobre esses dois átomos do anel.

Verificando a modificação das cargas parciais dos átomos individualmente, observa-se o interessante caso do átomo de nitrogênio N4, o qual recebe uma quantidade de carga igual a $-0,0867 e$. Na Figura 13, pode-se ver que o átomo de flúor F26 e o átomo de nitrogênio N4 interagem, e conforme a Tabela 13, a distância N4–F26 é igual a 2,954 Å. Portanto, a transferência de carga entre flúor e nitrogênio que observa-se aqui, ajuda a justificar a estrutura do par iônico $[\text{PaAlm}][\text{BF}_4]$ conforme é visualizada na Figura 13. Uma outra observação importante, que relaciona a estrutura com a distribuição de cargas, é o que se verifica nos átomos C17 e H19 do $[\text{PaAlm}][\text{BF}_4]$. As cargas parciais dos átomos de hidrogênio H18 e H19 ($+0,1603 e$), tanto antes quanto após a formação do par iônico $[\text{PaAlm}][\text{BF}_4]$, são maiores nesses átomos do que nos átomos de hidrogênio H10 e H11 ($+0,1208 e$). Além disso, a carga sobre o átomo de carbono C17 é muito mais negativa ($-0,1174 e$) do que no átomo de carbono C9 ($-0,0376 e$), o que causa uma maior atração dos átomos de flúor pelos átomos de hidrogênio H18 e H19 em comparação com H10 e H11, e ainda a carga parcial do átomo de carbono C17 propicia a formação de uma ligação de hidrogênio do tipo C–H–F mais forte. Isso faz com que a ligação de hidrogênio C17–H19···F25 seja bem mais curta, com uma distância H19–F25 igual a 2,122 Å, em comparação com H11–F24 que possui uma distância igual a 2,259 Å, o que demonstra a concordância

entre as informações estruturais e a distribuição de cargas parciais atômicas no par iônico [PaAlm][BF₄], com uma análise confirmando a outra.

Os átomos do substituinte alila recebem, em conjunto, uma carga negativa igual a $-0,0356 e$, enquanto que o substituinte propargila é capaz de receber uma carga igual a $-0,0647 e$, ou seja, 30,26% da carga negativa que se transfere do ânion para o cátion é redistribuída sobre esse substituinte, no processo de formação do par iônico [PaAlm][BF₄], enquanto que comparativamente, no sistema [PaMIm][BF₄], o substituinte propargila não recebe carga negativa excedente, pois a carga negativa fica concentrada no anel e no substituinte metila. Portanto, a alteração de um dos substituintes, de metila para alila, causa uma grande alteração na distribuição da carga tanto no cátion isolado, quando no cátion pareado, e altera completamente o comportamento do substituinte propargila frente ao processo de transferência de carga que ocorre na formação do par iônico, mostrando a ocorrência de um efeito não-aditivo na influência dos substituintes sobre o compartimento elétrico desses sistemas, no que se refere à distribuição relativa da carga entre os átomos que constituem a estrutura do anel e os átomos dos substituintes do cátion nos sistemas [PaAlm][BF₄] e [PaMIm][BF₄].

Na Tabela 30 são apresentadas as cargas parciais sobre as posições dos núcleos dos átomos dos íons [AAIm]⁺ e [BF₄]⁻, isolados e formando um par iônico em fase gasosa, conforme obtidas por método RESP com o mapa de potencial eletrostático calculado no nível MP2/6-311G(d,p).

O cátion 1,3-dialilimidazólio, [AAIm]⁺, isolado em fase gasosa, também possui simetria através do plano que passa ao longo da ligação C2–H3, conforme a Figura 14, de maneira semelhante ao que foi visto no caso do cátion [MMIm]⁺. Portanto as cargas parciais de alguns átomos desse cátion também possuem valores idênticos nos respectivos átomos que são a reflexão simétrica um do outro dos dois lados do plano de simetria. Esta já é uma das primeiras características que difere o cátion [AAIm]⁺ do cátion [AMIm]⁺ e dos demais sistemas discutidos até aqui.

No cátion [AAIm]⁺, as maiores cargas parciais positivas são encontradas sobre os átomos de hidrogênio H3, H6, H8, H15 e H23, respectivamente com os valores iguais a $+0,2228 e$, $+0,2128 e$, $+0,2128 e$, $+0,2020 e$ e $+0,2020 e$. As maiores cargas parciais negativas são encontradas nos átomos de carbono C14 e C22, das extremidades das cadeias dos substituintes alila, que por simetria, possuem cargas iguais a $-0,3728 e$.

A maior parte da carga positiva do cátion [AAIm]⁺ não fica distribuída sobre os oito átomos da estrutura do anel. Nesse cátion, a carga total dos átomos do anel é igual a $+0,4702 e$, enquanto que os substituintes alila juntos possuem uma carga total igual a $+0,5298 e$. Portanto, no cátion [AAIm]⁺, mais da metade da carga positiva fica distribuída sobre as cadeias dos substituintes, diferente do que se observou nas distribuições de carga dos demais cátions discutidos até aqui. A região Y do anel, formada pelos quatro átomos N1, C2, H3 e N4, possui uma carga igual a $+0,3432 e$,

Tabela 30: Cargas parciais localizadas sobre as posições de equilíbrio dos núcleos dos átomos no cátion $[AAIm]^+$, no ânion $[BF_4]^-$ e no par iônico $[AAIm][BF_4]$.

Átomos	Íons Isolados q(e)	Par Iônico q(e)	Diferença $\Delta q(e)$
Cátion			
N1	+0,1448	+0,1275	-0,0173
C2	-0,1692	-0,1790	-0,0098
H3	+0,2228	+0,2538	+0,0310
N4	+0,1448	+0,1275	-0,0173
C5	-0,1493	-0,1689	-0,0196
H6	+0,2128	+0,2048	-0,0080
C7	-0,1493	-0,1689	-0,0196
H8	+0,2128	+0,2048	-0,0080
C9	-0,0388	-0,1041	-0,0653
H10	+0,1177	+0,1190	+0,0013
H11	+0,1177	+0,1190	+0,0013
C12	-0,1016	+0,0150	+0,1166
H13	+0,1398	+0,1444	+0,0046
C14	-0,3728	-0,4606	-0,0878
H15	+0,2020	+0,1904	-0,0116
H16	+0,2009	+0,1815	-0,0194
C17	-0,0388	-0,1041	-0,0653
H18	+0,1177	+0,1190	+0,0013
H19	+0,1177	+0,1190	+0,0013
C20	-0,1016	+0,0150	+0,1166
H21	+0,1398	+0,1444	+0,0046
C22	-0,3728	-0,4606	-0,0878
H23	+0,2020	+0,1904	-0,0116
H24	+0,2009	+0,1815	-0,0194
Total	+1,0000	+0,8108	-0,1892
Ânion			
B25	+0,8812	+0,8500	-0,0312
F26	-0,4703	-0,4152	+0,0551
F27	-0,4703	-0,4152	+0,0551
F28	-0,4703	-0,4152	+0,0551
F29	-0,4703	-0,4152	+0,0551
Total	-1,0000	-0,8108	+0,1892

ou seja, essa região ainda concentra mais de um terço de toda a carga positiva do cátion mas possui uma carga total menor do que nos cátions $[PaAlm]^+$, $[VAlm]^+$ e muito menor do que no cátion $[AMIm]^+$, onde a carga dessa região do anel soma +0,4396 e.

No processo de formação do par iônico $[AAIm][BF_4]$, ocorre a transferência de

carga dos átomos do ânion para os átomos do cátion, numa carga total de $-0,1892 e$, ou seja, a carga do ânion se altera para $-0,8108 e$ nesse processo, enquanto que o cátion $[AAIm]^+$ assume a carga de $+0,8108 e$. A maior parte da carga transferida do ânion $[BF_4]^-$ para o cátion $[AAIm]^+$, no pareamento, é redistribuída sobre os substituintes alila, que juntos recebem uma carga total igual a $-0,1206 e$, redistribuindo desse modo 63,74% de toda a carga negativa transferida do ânion para o cátion. No sistema $[AMIm][BF_4]$, os átomos da cadeia do substituinte alila recebem uma carga total igual a $-0,0395 e$, o que mostra mais uma vez a influência mútua dos substituintes na distribuição de carga dos átomos das cadeias. A mudança em um dos substituintes causa uma alteração no comportamento elétrico do outro substituinte através de efeitos de polarização mútua dos átomos das cadeias dos substituintes, e que são percebidos com grande intensidade nas distâncias intramoleculares desses sistemas, ou que também se propagam de maneira indutiva através dos átomos que constituem a estrutura do anel.

A carga total sobre os oito átomos do anel, N1, C2, H3, N4, C5, H6, C7 e H8, no cátion $[AAIm]^+$ pareado, é igual a $+0,4016 e$, o que corresponde à 49,53% da carga total do cátion, mantendo-se assim a relação proporcional entre a carga do anel e a carga total do cátion, antes e depois do processo de pareamento cátion-ânion. Comparando-se esse valor da carga do anel com a mesma no caso do cátion isolado, constata-se que ocorre a transferência de uma carga igual a $-0,0686 e$ para essa região da estrutura do cátion $[AAIm]^+$, o que equivale à 36,26% da carga total transferida do ânion $[BF_4]^-$ para o cátion $[AAIm]^+$. A maior parte dessa carga negativa excedente, especificamente $-0,0552 e$, ou 80,46%, é realocada sobre os átomos C5, H6, C7 e H8 do anel, como tem sido observado em todos os sistemas discutidos até aqui. A diferença entre os sistemas $[AMIm][BF_4]$ e $[AAIm][BF_4]$ é que a simetria das cargas no cátion $[AAIm]^+$ faz com que o ânion $[BF_4]^-$ não encontre um sítio de interação preferencial, com uma carga parcial positiva maior do que todas as demais, e com isso, o afastamento entre cátion e ânion é um pouco maior, o que conseqüentemente diminui comparativamente a quantidade de carga transferida do ânion para o cátion no sistema $[AAIm][BF_4]$.

Na Tabela 31 abaixo, podem ser encontrados os valores das cargas parciais sobre os átomos do cátion $[CAIm]^+$ e do ânion $[BF_4]^-$, isolados ou na forma de par iônico, que foram calculadas pelo método RESP a partir do potencial eletrostático obtido para esses sistemas no nível MP2/6-311G(d,p).

No cátion 1-alil-3-crotilimidazólio, $[CAIm]^+$, isolado em fase gasosa, as maiores cargas parciais atômicas positivas estão localizadas sobre os átomos de nitrogênio N1 ($+0,2208 e$) e sobre os átomos de hidrogênio do anel, H3 ($+0,2214 e$), H6 ($+0,2147 e$) e H8 ($+0,2037 e$). As maiores cargas negativas estão sobre os átomos de carbono C14 ($-0,3734 e$), da extremidade do substituinte alila, e no átomo de carbono C24 ($-0,3937 e$), da extremidade da cadeia do substituinte crotila.

Tabela 31: Cargas parciais localizadas sobre as posições de equilíbrio dos núcleos dos átomos no cátion [CAIm]⁺, no ânion [BF₄]⁻ e no par iônico [CAIm][BF₄].

Átomos	Íons Isolados q(e)	Par Iônico q(e)	Diferença Δq(e)
Cátion			
N1	+0,2208	+0,1860	-0,0348
C2	-0,1676	-0,1730	-0,0054
H3	+0,2214	+0,2540	+0,0326
N4	+0,1216	+0,1030	-0,0186
C5	-0,1427	-0,1712	-0,0285
H6	+0,2147	+0,2071	-0,0076
C7	-0,1686	-0,1573	+0,0113
H8	+0,2037	+0,1884	-0,0153
C9	-0,0279	-0,0832	-0,0553
H10	+0,1151	+0,1147	-0,0004
H11	+0,1151	+0,1147	-0,0004
C12	-0,1069	+0,0023	+0,1092
H13	+0,1422	+0,1481	+0,0059
C14	-0,3734	-0,4574	-0,0840
H15	+0,2017	+0,1899	-0,0118
H16	+0,2008	+0,1810	-0,0198
C17	-0,1676	-0,2646	-0,0970
H18	+0,1440	+0,1597	+0,0157
H19	+0,1440	+0,1597	+0,0157
C20	-0,2474	-0,1663	+0,0811
H21	+0,1747	+0,2049	+0,0302
C22	+0,0319	-0,0103	-0,0422
H23	+0,1241	+0,0919	-0,0322
C24	-0,3937	-0,3527	+0,0410
H25	+0,1400	+0,1144	-0,0256
H26	+0,1400	+0,1144	-0,0256
H27	+0,1400	+0,1144	-0,0256
Total	+1,0000	+0,8126	-0,1874
Ânion			
B28	+0,8812	+0,8345	-0,0534
F29	-0,4703	-0,4057	+0,0602
F30	-0,4703	-0,4057	+0,0602
F31	-0,4703	-0,4057	+0,0602
F32	-0,4703	-0,4057	+0,0602
Total	-1,0000	-0,8126	+0,1874

As cargas parciais positivas sobre os átomos de nitrogênio N1 (+0,2208 *e*) e N4 (+0,1216 *e*), diferem largamente, refletindo a assimetria na distribuição da densidade eletrônica sobre o anel, causada pelos diferentes substituintes que estão ligados nes-

sas posições do anel imidazólio. O átomo de nitrogênio N1 encontra-se ligado ao substituinte crotila, conforme a Figura 15 e o substituinte crotila liga-se à este átomo de nitrogênio através do átomo de carbono C17 que possui uma carga igual a $-0,1676 e$, o que indica que esse átomo de carbono possui a tendência de concentrar uma maior densidade eletrônica, retirando assim elétrons dos átomos vizinhos e portanto fazendo com que o átomo de nitrogênio N4 e os átomos de hidrogênio ligados à ele fiquem com cargas mais positivas. Esse efeito é induzido principalmente pelo átomo de carbono vizinho, o C20, que concentra mais ainda a densidade eletrônica, o que é evidente pelo valor da sua carga parcial. O átomo de carbono C9, ligado ao átomo de nitrogênio N4, possui uma carga negativa igual a $-0,0279 e$, o que indica uma tendência bem menor de atrair a carga negativa, de forma que os átomos vizinhos também ficam com cargas positivas menores, ou seja, menos deficientes em elétrons.

Os átomos N1, C2, H3, N4, C5, H6, C7 e H8, que constituem a estrutura do anel, possuem juntos uma carga total igual a $+0,5033$ unidades de carga elementar, o que significa que metade de toda a carga positiva desse cátion é distribuída sobre esses oito átomos do anel no cátion $[CAIm]^+$. Ainda na estrutura do anel, os quatro átomos N1, C2, H3 e N4, concentram uma carga total igual a $+0,3962 e$, ou seja, aproximadamente 40% da carga total do cátion $[CAIm]^+$ isolado fica distribuída sobre as posições desses quatro átomos que formam a região Y da estrutura do anel. Os outros quatro átomos do anel, C5, H6, C7 e H8, juntos possuem uma carga igual a $+0,1071 e$.

No cátion $[CAIm]^+$ isolado, a soma das cargas parciais dos átomos do substituinte alila é igual a $+0,2667 e$, que é um valor bem próximo daquele que se observa também no cátion $[AAIm]^+$, onde a soma das cargas parciais dos átomos do substituinte alila é igual a $+0,2649 e$. A carga total dos átomos no substituinte crotila do cátion $[CAIm]^+$ é igual a $+0,2300 e$, enquanto que no cátion $[CMIIm]^+$ isolado, a carga total desse mesmo substituinte é igual a $+0,2455 e$, ou seja, no cátion $[CAIm]^+$, a densidade eletrônica sobre a região do substituinte crotila é comparativamente um pouco maior do que no cátion $[CMIIm]^+$. Na comparação dos cátions $[VAIm]^+$, $[PaAlm]^+$, $[AAIm]^+$ e $[CAIm]^+$, os substituintes que possuem a maior capacidade de acondicionar parte da carga positiva do cátion são, em ordem decrescente, alila > crotila > propargila > vinila.

No par iônico $[CAIm][BF_4]$, os íons envolvidos polarizam-se mutuamente, e a polarização mútua causa a variação dos valores das cargas parciais sobre todos os átomos do sistema, levando inclusive à transferência de parte da carga do ânion para o cátion. Os átomos de flúor do ânion $[BF_4]^-$ sofrem uma alteração de $+0,0602 e$ nas suas respectivas cargas parciais, sendo que ao todo, o ânion $[BF_4]^-$ perde uma quantidade de carga igual a $-0,1804 e$ no processo de formação do par iônico $[CAIm][BF_4]$, carga esta que é transferida para os átomos do cátion $[CAIm]^+$ que assume uma carga total positiva igual a $+0,8126 e$. A carga total dos oito átomos do anel, N1, C2, H3, N4, C5, H6, C7 e H8, no par iônico $[CAIm][BF_4]$, é igual a $+0,4370 e$, o que corresponde à

53,78% da carga total desse cátion no par iônico. Essa é mais uma constatação que confirma o que é observado acerca do comportamento elétrico geral desses sistemas discutidos até aqui, nos quais a razão entre a soma das cargas parciais dos átomos do anel e a carga positiva total do cátion se mantém aproximadamente constante antes e depois da formação do par iônico.

A diferença entre a carga total do anel depois e antes do processo de pareamento é igual a $-0,0663 e$, e esse cálculo revela que 35,38% da carga transferida do ânion para o cátion é redistribuída sobre os oito átomos que constituem o anel na estrutura do cátion $[CAIm]^+$. A carga total sobre os átomos N1, C2, H3 e N4, diminui para $+0,3700 e$ após a formação do par iônico, o que mostra que no caso do cátion $[CAIm]^+$, essa região Y do anel é capaz pelo menos de alocar 13,98% da carga negativa transferida, sendo que a maior parte dessa carga é distribuída sobre os átomos de nitrogênio. Uma quantidade de carga igual a $-0,0361 e$, ou seja, aproximadamente metade da carga negativa transferida para a estrutura do anel, é redistribuída sobre a região dos átomos C5 e H6, os quais recebem 19,26% de toda a carga negativa transferida do ânion para o cátion na formação do par iônico $[CAIm][BF_4]$. Os 64,62% restantes da carga negativa transferida são redistribuídos sobre o substituinte alila, que fica com 30,20%, o que corresponde à uma carga igual a $-0,0566 e$, e o substituinte crotila, que fica com 34,42%, ou uma carga negativa excedente igual a $-0,0645 e$, que se aloja principalmente sobre os átomos C14, H15, H16, C22 e H23, nas extremidades das cadeias desses dois substituintes.

Em comparação com o sistema $[CMIm][BF_4]$, observa-se que a participação dos substituintes na redistribuição da carga negativa transferida do ânion para o cátion é relativamente maior no sistema $[CAIm][BF_4]$, pois nesse último, a presença do substituinte alila, contendo dois átomos de carbono a mais do que o substituinte metila, confere uma maior capacidade para o receber a densidade eletrônica excedente. Entretanto, a maior dispersão da carga positiva original do cátion faz com que as distâncias cátion-ânion sejam maiores no sistema $[CAIm][BF_4]$, e com isso a transferência de carga negativa no par $[CAIm][BF_4]$ é menor do que no par $[CMIm][BF_4]$ relacionado, o que acaba se refletindo nas diferenças dos valores das propriedades de transporte desses dois sistemas na fase líquida. O que se verifica é que o valor da viscosidade do líquido iônico $[CAIm][BF_4]$ é bastante próximo do valor para o líquido $[CMIm][BF_4]$, embora as dimensões do cátion sejam maiores no caso do $[CAIm]^+$. Portanto, os efeitos da distribuição de carga acabam compensando os efeitos da diferença de tamanho relativo dos cátions $[CAIm]^+$ e $[CMIm]^+$ nas propriedades de transporte dos líquidos iônicos $[CAIm][BF_4]$ e $[CMIm][BF_4]$, conforme se pode ver na Tabela 1.

A Tabela 32 abaixo, mostra os valores das cargas parciais sobre os átomos do cátion $[MaIm]^+$ e do ânion $[BF_4]^-$, isolados ou na forma de par iônico, que foram calculadas pelo método RESP a partir do potencial eletrostático obtido para esses

sistemas no nível MP2/6-311G(d,p).

Tabela 32: Cargas parciais localizadas sobre as posições de equilíbrio dos núcleos dos átomos no cátion $[\text{MaAlm}]^+$, no ânion $[\text{BF}_4]^-$ e no par iônico $[\text{MaAlm}][\text{BF}_4]$.

Átomos	Íons Isolados q(e)	Par Iônico q(e)	Diferença $\Delta q(e)$
Cátion			
N1	+0,2301	+0,2271	-0,0003
C2	-0,1708	-0,1406	+0,0302
H3	+0,2194	+0,2240	+0,0046
N4	+0,1234	+0,0724	-0,0510
C5	-0,1507	-0,1408	+0,0099
H6	+0,2135	+0,1985	-0,0150
C7	-0,1498	-0,2128	-0,0630
H8	+0,2008	+0,2009	+0,0001
C9	-0,0262	-0,0336	-0,0074
H10	+0,1171	+0,1032	-0,0139
H11	+0,1171	+0,1032	-0,0139
C12	-0,1044	-0,0134	+0,0910
H13	+0,1339	+0,1428	+0,0089
C14	-0,3715	-0,4560	-0,0845
H15	+0,2041	+0,1899	-0,0142
H16	+0,1998	+0,1822	-0,0176
C17	-0,3146	-0,3075	+0,0071
H18	+0,1681	+0,1569	-0,0112
H19	+0,1681	+0,1569	-0,0112
C20	+0,3081	+0,3540	+0,0459
C21	-0,5057	-0,5604	-0,0547
H22	+0,2310	+0,2006	-0,0304
H23	+0,1991	+0,1830	-0,0161
C24	-0,4911	-0,5258	-0,0347
H25	+0,1504	+0,1612	+0,0108
H26	+0,1504	+0,1612	+0,0108
H27	+0,1504	+0,1612	+0,0108
Total	+1,0000	+0,7883	-0,2117
Ânion			
B28	+0,8812	+0,8345	-0,0467
F29	-0,4703	-0,4057	+0,0646
F30	-0,4703	-0,4057	+0,0646
F31	-0,4703	-0,4057	+0,0646
F32	-0,4703	-0,4057	+0,0646
Total	-1,0000	-0,7883	+0,2117

A distribuição de cargas parciais sobre os átomos do cátion $[\text{MaAlm}]^+$ isolado em fase gasosa é semelhante à do cátion $[\text{CAIm}]^+$, nos sítios do anel imidazólio. Mas no

que concerne ao comportamento elétrico dos substituintes, os grupos crotila e metalila possuem distribuições de carga bem diferentes. Por exemplo, o átomo de carbono C17, que liga o substituinte metalila ao anel imidazólio, possui uma carga parcial igual a $-0,3146 e$ no cátion $[\text{MaAlm}]^+$, enquanto que no cátion $[\text{CAIm}]^+$, a carga parcial desse átomo é igual a $-0,1676 e$, e com isso a carga parcial sobre o átomo de nitrogênio N1, igual a $+0,2301 e$ no cátion $[\text{MaAlm}]^+$, é maior do que no cátion $[\text{CAIm}]^+$, onde esse átomo tem uma carga parcial igual a $+0,2208 e$. Por outro lado, em comparação com o cátion $[\text{MaMIm}]^+$, as cargas parciais dos átomos do substituinte metalila no cátion $[\text{MaAlm}]^+$ possuem valores muito próximos dos valores que possuem no cátion $[\text{MaMIm}]^+$, nesse caso indicando pouca influência da estrutura eletrônica do segundo substituinte, metila ou alila, sobre as cargas do substituinte metalila.

As maiores cargas parciais atômicas, tanto positivas quanto negativas, são observadas nos átomos do substituinte metalila, onde localiza-se o átomo de carbono C20 com uma carga igual a $+0,3081 e$, o átomo de carbono C21 com a carga parcial igual a $-0,5057 e$ o átomo de carbono C24 com uma carga igual a $-0,4911 e$. E ainda observa-se que o átomo de hidrogênio H22, localizado na extremidade da cadeia do substituinte metalila, possui uma carga parcial igual a $+0,2310 e$, que é maior do que as cargas parciais sobre os átomos de hidrogênio H3, H6 e H8 do anel.

No cátion $[\text{MaAlm}]^+$, a soma das cargas parciais dos oito átomos que constituem o anel, N1, C2, H3, N4, C5, H6, C7 e H8, é igual a $+0,5159 e$. Essa é outra diferença entre as distribuições de carga dos cátions $[\text{MaMIm}]^+$ e $[\text{MaAlm}]^+$, pois no cátion $[\text{MaMIm}]^+$, uma quantidade maior de carga positiva fica concentrada sobre a estrutura do anel, com 60,37% da carga positiva, em comparação com 51,59% no caso do cátion $[\text{MaAlm}]^+$. Na estrutura do anel imidazólio do cátion $[\text{MaAlm}]^+$, os átomos N1, C2, H3 e N4 juntos possuem uma carga total igual a $+0,4021 e$. O grupo C5 e H6 possui uma carga total igual a $+0,0628 e$ e o grupo de átomos C7 e H8 possui uma carga igual a $+0,0510 e$, de modo que como tem sido observado nos outros sistemas discutidos, a carga positiva do cátion isolado fica concentrada principalmente na região Y do anel.

No cátion $[\text{MaAlm}]^+$ isolado, a soma das cargas parciais dos átomos que constituem o substituinte alila é igual a $+0,2699 e$, valor esse bem próximo do que se observa para esse mesmo substituinte nos demais cátions isolados. Já a carga total sobre o substituinte metalila é igual a $+0,2142 e$, que por sua vez é menor do que a do substituinte crotila no cátion $[\text{CAIm}]^+$, o que indica que o grupo metalila atua como um substituinte de caráter mais eletronegativo, ou seja, possui uma maior densidade eletrônica em comparação com crotila, nas mesmas condições.

Quando as cargas parciais atômicas são calculadas para o sistema $[\text{MaAlm}][\text{BF}_4]$, com o cátion $[\text{MaAlm}]^+$ e o ânion $[\text{BF}_4]^-$ juntos, formando um par iônico em equilíbrio na fase gasosa, observam-se os efeitos de polarização e transferência de carga,

com a alteração dos valores das cargas parciais atômicas e das cargas dos grupos de átomos da estrutura desse sistema, em comparação com os valores obtidos nos íons isolados. A carga total do cátion $[\text{MaAlm}]^+$, no par iônico, é igual a $+0,7883 e$, pois 21,17% da carga negativa do ânion $[\text{BF}_4]^-$ é transferida para o cátion quando esses íons são colocados próximos um do outro, nas suas respectivas posições de equilíbrio. Essa quantidade de carga transferida nesse sistema é bem próxima da quantidade que observa-se no sistema $[\text{MaMIm}][\text{BF}_4]$, que é igual a 21,11% da carga do ânion, mas é diferente da quantidade de carga que transfere-se no sistema $[\text{CAIm}][\text{BF}_4]$, onde esse percentual é de 18,74%. Portanto, o que observa-se é que os cátions contendo substituintes metalila recebem uma quantidade maior de carga negativa proveniente do ânion $[\text{BF}_4]^-$, no processo de formação dos respectivos pares iônicos, em comparação com os cátions contendo os substituintes crotila, que são isômeros de posição. Essas diferenças na distribuição da carga refletem-se no comprimento relativo das ligações de hidrogênio cátion-ânion dos sistemas contendo o substituinte metalila, que são mais curtas, como foi discutido na análise dos resultados estruturais dos pares iônicos. E com isso, o líquido iônico $[\text{MaAlm}][\text{BF}_4]$ possui uma maior viscosidade ($\eta = 96 \text{ cP}$), decorrente de interações cátion-ânion mais fortes em comparação com os sistemas compostos de $[\text{CAIm}][\text{BF}_4]$ ($\eta = 57 \text{ cP}$) ou $[\text{AAIm}][\text{BF}_4]$ ($\eta = 48 \text{ cP}$).

A maior parte da carga negativa que transfere-se do ânion $[\text{BF}_4]^-$ para o cátion $[\text{MaAlm}]^+$, no processo de formação do par iônico $[\text{MaAlm}][\text{BF}_4]$, é redistribuída sobre os átomos dos substituintes alila e metalila, os quais recebem uma carga negativa excedente igual a $-0,1245 e$, o que equivale a 58,81% de toda a carga negativa transferida. Por comparação, no sistema $[\text{MaMIm}][\text{BF}_4]$, a participação dos substituintes é de aproximadamente 48%, na redistribuição da carga negativa excedente. Os oito átomos N1, C2, H3, N4, C5, H6, C7 e H8, da estrutura do anel imidazólio, recebem uma quantidade de carga igual a $-0,0872 e$, assumindo assim juntos uma carga total igual a $+0,4287 e$, ou seja, aproximadamente metade da carga positiva do cátion no par iônico, fica distribuída nessa parte da estrutura do cátion, como observa-se nos demais sistemas discutidos até aqui. Da quantidade de carga transferida do ânion para o cátion que se redistribui sobre os átomos do anel, 9,07%, ou $-0,0192 e$ fica sobre a região Y, onde observa-se que a carga sobre o átomo de nitrogênio N4 sofre uma variação igual a $-0,0510 e$. A maior quantidade, igual a $-0,0629 e$ vai para a região dos átomos C7 e H8, ficando alojada principalmente sobre o átomo de carbono C7, cuja carga varia em $-0,0630 e$, nesse processo de formação do par iônico $[\text{MaAlm}][\text{BF}_4]$, mostrando um comportamento distinto do seu isômero, o sistema $[\text{CAIm}][\text{BF}_4]$, onde a maior parte dessa carga negativa se aloja sobre os átomos N1, C5 e H6, ou seja, uma migração da carga negativa em direções completamente opostas ao que ocorre no sistema $[\text{MaAlm}][\text{BF}_4]$.

O substituinte alila recebe uma carga excedente de $-0,0516 e$ no processo de for-

mação do par iônico [MaAlm][BF₄], o que corresponde à 24,37% da carga transferida, enquanto que o substituinte metalila recebe uma carga adicional igual a $-0,0729 e$, ou seja, 34,44% da carga negativa transferida. Observa-se ainda que o substituinte metalila recebe uma quantidade de carga um pouco maior do que aquela que o substituinte crotila recebe no par iônico [CAIm][BF₄], mostrando assim mais uma vez o caráter mais eletronegativo do substituinte metalila em comparação com o substituinte crotila, frente ao processo de transferência de carga. De modo semelhante ao que ocorre no sistema [CAIm][BF₄], no par [MaAlm][BF₄] grande parte da carga negativa que se transfere do ânion para o cátion é deslocada para as regiões das extremidades das cadeias dos substituintes alila e metalila, principalmente para os átomos C14, H15, H16, C21, H22 e H23, fazendo com que esses átomos de carbono adquiram cargas parciais ainda muito mais negativas do que já possuem nos cátions isolados, o que mostra a grande afinidade desses átomos por elétrons.

O que também verifica-se operando nestes sistemas é que na formação dos pares iônicos ocorrem dois fenômenos elétricos simultaneamente, a transferência de carga e a polarização, os quais se reforçam mutuamente até que se atinja o estado de equilíbrio nas distribuições de carga. No processo de formação desses pares iônicos, a carga positiva do cátion atrai as cargas negativas do ânion, o qual transfere parte da sua carga negativa para o cátion, transferindo densidade eletrônica para o cátion. O efeito da repulsão eletrônica desloca o excesso de carga negativa para os pontos que estejam o mais distante possível dos átomos de flúor do ânion, que são sítios de carga negativa com alta densidade eletrônica. Os átomos do cátion mais distantes dos átomos de flúor, na geometria de equilíbrio do par iônico, são os átomos C5, H6, C7 e H8 do anel imidazólio, e os átomos de carbono e hidrogênio das extremidades das cadeias dos substituintes alila, crotila, metalila e propargila, nos sistemas [AAIm][BF₄], [CAIm][BF₄], [MaAlm][BF₄] e [PaAlm][BF₄], com as geometrias até aqui analisadas. Esses efeitos explicam o comportamento da redistribuição da carga negativa transferida do ânion para o cátion. A carga negativa é redistribuída em alguns cátions numa quantidade um pouco maior sobre os átomos C5 e H6, e em outros cátions a quantidade maior vai para os átomos C7 e H8, dependendo da posição dos átomos de flúor do ânion em relação ao cátion, conforme observa-se nesses dois últimos pares analisados, correlacionando-se essas análises das cargas parciais com as imagens das respectivas estruturas vistas nas Figuras 15 e 16.

A Tabela 33 abaixo reporta os valores dos momentos de dipolo μ_i dos quinze cátions aqui estudados.

Os valores dos vetores são calculados em referência ao centro de massa dos cátions, que na orientação padrão tem como origem dos eixos de coordenadas cartesianas os respectivos centros de massa dos cátions. Portanto, embora os valores dos momentos de dipolo de espécies carregadas dependam da escolha particular da loca-

Tabela 33: Componentes do momento de dipolo e seu módulo, expressos em debyes (D), para os cátions isolados em fase gasosa, calculados em referência aos respectivos centros de massa dos íons, no nível MP2/6-311G(d,p).

Cátion	μ_x	μ_y	μ_z	$ \mu $ (D)
[MMIm] ⁺	-0,79	0	0	0,79
[EMIm] ⁺	-1,45	-0,66	-0,25	1,62
[PMIm] ⁺	3,35	-0,58	0,27	3,41
[BMIm] ⁺	-5,43	0,57	0,35	5,48
[iBMIm] ⁺	-4,14	0,68	0,44	4,22
[VEIm] ⁺	0	0,12	-0,48	0,49
[PaMIm] ⁺	-3,20	-0,66	0,09	3,27
[AMIm] ⁺	-3,04	-0,61	-0,21	3,11
[CMIm] ⁺	4,65	0,46	-0,14	4,67
[MaMIm] ⁺	4,13	0,34	-0,58	4,19
[VAlm] ⁺	-1,47	-0,17	0,51	1,56
[PaAlm] ⁺	0,18	0,91	0	0,93
[AAIm] ⁺	0	-1,06	0,66	1,25
[CAIm] ⁺	1,60	1,36	-0,58	2,18
[MaAlm] ⁺	1,26	1,50	0,28	1,98

lização da origem do sistema de coordenadas, produzindo-se diferentes valores para diferentes origens, se for escolhido a mesma origem para todos os sistemas de coordenadas e o mesmo padrão de orientação para todos os íons, como é o caso desses sistemas, onde os valores obtidos podem ser comparados, pelo menos dentro desse mesmo conjunto.

De modo geral, o que observa-se é que o aumento do comprimento da cadeia do substituinte faz com que o valor absoluto do momento de dipolo do cátion também aumente. A ramificação da cadeia com o mesmo número de carbonos diminui o momento de dipolo do cátion. Os cátions contendo como um dos substituintes o grupo metila, possuem um momento de dipolo maior em comparação com os cátions análogos contendo o substituinte alila, pois a separação de cargas e a assimetria da distribuição de carga é maior nos cátions contendo metila.

Na Tabela 34 podem ser encontrados os valores dos momentos de dipolo μ_i dos quinze pares iônicos aqui estudados. No caso dos dados apresentados nessa tabela, as componentes do vetor de momento de dipolo também foram calculados em relação ao centro de massa dos pares iônicos, mas como a carga total dessas espécies é zero, os valores obtidos são de qualquer modo independentes da escolha da origem do sistema de coordenadas cartesianas e portanto esses valores podem ser comparados entre si e também em termos absolutos com outras moléculas neutras.

Nos pares iônicos, a grande separação espacial das cargas positivas e negativas

Tabela 34: Componentes do momento de dipolo e seu módulo, expressos em debyes (D), para os pares iônicos em fase gasosa, calculados no nível MP2/6-311G(d,p).

Par Iônico	μ_x	μ_y	μ_z	$ \mu $ (D)
[MMIm][BF ₄]	-11,88	0,51	-0,95	11,93
[EMIm][BF ₄]	11,49	-1,22	0,79	11,58
[PMIm][BF ₄]	-11,28	-0,30	-1,00	11,33
[BMIm][BF ₄]	2,73	10,84	0,45	11,19
[iBMIm][BF ₄]	9,66	6,33	-1,10	11,61
[VEIm][BF ₄]	-12,19	-1,06	-0,65	12,25
[PaMIm][BF ₄]	8,19	-7,89	0,62	11,39
[AMIm][BF ₄]	-10,40	5,34	0,98	11,73
[CMIm][BF ₄]	-10,26	-5,66	0,76	11,74
[MaMIm][BF ₄]	-8,44	7,30	0,74	11,18
[VAIm][BF ₄]	11,51	4,53	0,66	12,39
[PaAIm][BF ₄]	-4,32	-10,72	-1,82	11,70
[AAIm][BF ₄]	0	10,59	1,90	10,76
[CAIm][BF ₄]	-0,80	10,56	1,44	10,69
[MaAIm][BF ₄]	2,17	10,57	-1,40	10,88

faz com que os valores absolutos dos momentos de dipolo sejam bastante elevados, da ordem de uma dezena de debyes. Os pares iônicos com cátions contendo substituintes vinila apresentam os maiores momentos de dipolo. O aumento do comprimento da cadeia do substituinte diminui a magnitude do momento de dipolo dos pares iônicos, pois a carga negativa que se transfere do ânion para o cátion é maior nesses pares e a separação entre as cargas diminui, com isso diminuindo o momento de dipolo. Isso explica também os valores observados nos sistemas contendo substituintes insaturados. Todos esses pares iônicos apresentam valores de dipolo muito próximos um do outro, com as pequenas diferenças que simplesmente refletem as pequenas diferenças nas distâncias dos centros de carga dos íons e a diminuição da carga total de cada íon após a transferência de carga que acompanha o processo de formação dos respectivos pares iônicos como foi visto anteriormente. Quanto maior a quantidade de carga negativa transferida do ânion para o cátion, menores serão os valores absolutos das respectivas cargas dos íons e menor será a magnitude do momento de dipolo dos respectivos pares iônicos.

Na Tabela 35 são mostrados os resultados obtidos nos cálculos do tensor de polarizabilidade, os quais foram efetuados no formalismo da Teoria do Funcional de Densidade (DFT), no nível PBEPBE/6-311+G(3df,2p).

A polarizabilidade, α , é uma grandeza tensorial que fornece uma relação quantitativa entre o vetor de campo elétrico \mathbf{E} e o vetor do momento de dipolo induzido na distribuição de cargas, μ_{ind} , conforme a relação

$$\mu_{ind} = \alpha \mathbf{E}. \quad (6.11)$$

Portanto a polarizabilidade é uma grandeza que fornece uma medida quantitativa da resposta da distribuição de cargas do sistema à aplicação de um campo elétrico constante ou variável no espaço e no tempo, que se traduz na indução de um momento de dipolo no sistema μ_{ind} , por conta da separação de cargas positiva e negativa que migram em direções opostas por força do campo elétrico \mathbf{E} . Assim, a polarizabilidade está estreitamente relacionada com as propriedades ópticas dos materiais, sendo importante na teoria da absorção, propagação e espalhamento da radiação eletromagnética nos materiais bem como nas interações intermoleculares dispersivas do tipo dipolo induzido com dipolo induzido. Como a comportamento dos materiais frente a radiação eletromagnética é bastante importante em diversas aplicações tecnológicas, é importante conhecer os valores das polarizabilidades das moléculas que constituem os materiais e suas possíveis relações com as propriedades físico-químicas desses materiais, de modo a prever a influência de eventuais modificações na estrutura molecular sobre as propriedades desses materiais.

A polarizabilidade estática α , aqui reportada e discutida, refere-se à resposta do sistema de cargas à um campo elétrico estacionário, com valor constante ao longo do tempo, ou seja, com frequência nula, $\alpha(\omega) = \alpha(0) = \alpha$. Como a polarizabilidade é invariante em relação à carga total ou à escolha da origem do sistema de coordenadas adotado para a configuração de cargas, os resultados obtidos podem ser comparados e relacionados dentro do próprio conjunto de íons e também com outras moléculas.

A polarizabilidade estática escalar média α , que é uma grandeza invariante em relação ao sistema de coordenadas, é definida como sendo igual ao traço da matriz que representa o tensor de polarizabilidade, ou seja,

$$\alpha = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}). \quad (6.12)$$

A anisotropia da polarizabilidade γ , definida como

$$\gamma^2 = \frac{1}{2} [(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{xx} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2], \quad (6.13)$$

é uma medida da assimetria da resposta da distribuição de cargas do sistema à um campo elétrico incidente, que muito bem pode ser proveniente dos sistemas (átomos, moléculas, íons, etc) vizinhos. Por exemplo, um campo elétrico é aplicado ao longo do eixo x , na forma da sua componente vetorial E_x , mas a resposta ao campo, com a indução de um momento de dipolo pode ocorrer também nas direções y e z , com intensidades de magnitudes completamente diferentes nas várias direções possíveis. A anisotropia da polarizabilidade mede exatamente essas diferenças na resposta ao campo elétrico da distribuição de carga, ao longo dos diferentes eixos moleculares.

Por exemplo, moléculas achatadas ou alongadas em determinadas direções tendem a ter valores diferentes para as componentes do tensor de polarizabilidade ao longo dos diferentes eixos moleculares e portanto possuem um maior valor para a anisotropia da polarizabilidade, como é o caso por exemplo do cátion $[CAlm]^+$ ($\gamma = 13,333 \text{ \AA}^3$) e da molécula de fluorbenzeno ($\gamma = 5,919 \text{ \AA}^3$).

Tabela 35: Componentes do tensor de polarizabilidade estática, polarizabilidade escalar α e anisotropia da polarizabilidade γ (expressas em \AA^3), para os íons isolados em fase gasosa, obtidas no nível PBEPBE/6-311+G(3df,2p).

Íon	α_{xx}	$\alpha_{xy} = \alpha_{yx}$	α_{yy}	$\alpha_{xz} = \alpha_{zx}$	$\alpha_{yz} = \alpha_{zy}$	α_{zz}	α	γ
[MMIm] ⁺	6,943	-0,002	10,560	0	0	13,383	10,295	5,592
[EMIm] ⁺	15,821	0,079	11,921	-0,430	0,196	8,892	12,211	6,016
[PMIm] ⁺	18,951	0,156	13,406	-0,702	0,278	10,468	14,275	7,461
[BMIm] ⁺	21,564	-0,296	14,842	-0,943	-0,355	12,504	16,303	8,146
[iBMIm] ⁺	20,540	-0,216	15,194	-0,954	-0,237	12,521	16,085	7,072
[VEIm] ⁺	19,244	-1,128	14,236	0,436	0,251	9,652	14,377	8,309
[PaMIm] ⁺	18,528	-0,833	12,725	-0,181	0,131	9,447	13,567	7,965
[AMIm] ⁺	19,625	0,815	12,996	-0,668	-0,108	9,915	14,179	8,594
[CMIm] ⁺	23,321	0,847	14,503	-0,947	-0,290	11,662	16,495	10,531
[MaMIm] ⁺	20,775	1,619	14,655	-0,648	0,569	12,549	15,993	7,401
[VAIm] ⁺	23,781	-1,841	14,855	0,710	-0,095	10,725	16,454	11,558
[PaAIm] ⁺	24,837	-0,036	15,644	-0,029	0,291	12,177	17,553	11,332
[AAIm] ⁺	25,805	0,000	15,774	0,000	0,527	12,898	18,159	11,736
[CAIm] ⁺	29,255	-0,014	17,455	0,252	0,893	14,792	20,500	13,333
[MaAIm] ⁺	27,193	-0,876	15,447	-0,130	0,473	17,270	19,970	10,949
[BF ₄] ⁻	3,855	0	3,855	0	0	3,855	3,855	0

A Tabela 36 mostra os valores teóricos e experimentais das polarizabilidades de algumas moléculas comuns. Esses valores são interessantes para a análise comparativa dos resultados obtidos para as polarizabilidades dos íons constituintes dos líquidos iônicos. Os dados são mostrados também para que seja verificado o nível de exatidão dos resultados que podem ser obtidos pelos métodos teóricos empregados no cálculo da polarizabilidade. E também auxiliam nas discussões aqui apresentadas sobre as polarizabilidades dos íons.

O que observa-se nos resultados da Tabela 36, é que os valores teóricos obtidos para a polarizabilidade e anisotropia da polarizabilidade, são muito próximos dos valores experimentais disponíveis na literatura, o que demonstra a alta qualidade e confiabilidade do método e nível de teoria aqui empregado para obter essa propriedade molecular.

As polarizabilidades escalares médias, α , obtidas para os dezesseis íons constituintes dos quinze sistemas aqui estudados, possuem valores desde $3,885 \text{ \AA}^3$, para o ânion $[\text{BF}_4]^-$, até $20,500 \text{ \AA}^3$, no caso do cátion $[\text{CAlm}]^+$. A polarizabilidade do ânion $[\text{BF}_4]^-$ tem um valor próximo daquele exibido por uma molécula de etano, conforme as Tabelas 35 e 36.

O cátion $[\text{MMIm}]^+$ possui a menor polarizabilidade escalar média dentre todos os cátions, com o valor de α igual a $10,295 \text{ \AA}^3$ e uma anisotropia γ igual a $5,592 \text{ \AA}^3$, ambos os valores muito próximos daqueles que são obtidos para as respectivas propriedades moleculares no caso de moléculas como o benzeno, o flúorbenzeno e a piridina. A simetria na distribuição de carga faz com que algumas das componentes do tensor sejam nulas e a anisotropia seja pequena em relação a de outros cátions desse conjunto, mas de valores próximos daqueles do benzeno e piridina.

Observa-se que a saída de um átomo de hidrogênio, dando lugar à um grupo metila, ou de maneira equivalente, a inserção de um grupo metileno ($-\text{CH}_2-$) entre um dos átomos de nitrogênio e o substituinte metila no cátion $[\text{MMIm}]^+$, resulta na formação topológica do cátion $[\text{EMIm}]^+$. O cátion $[\text{EMIm}]^+$ possui uma polarizabilidade média igual a $12,211 \text{ \AA}^3$ e uma anisotropia da polarizabilidade igual a $6,016 \text{ \AA}^3$. A diferença entre a polarizabilidade do cátion $[\text{EMIm}]^+$ e do $[\text{MMIm}]^+$ é igual a $1,916 \text{ \AA}^3$, valor bem próximo da diferença entre a polarizabilidade de uma molécula de etano e de metano, que é igual a $1,816 \text{ \AA}^3$, de modo que esse é o incremento na polarizabilidade do sistema quando se adiciona uma unidade metileno, ou se substitui hidrogênio por metila. Prosseguindo com essa linha de raciocínio, verifica-se um incremento de aproximadamente 2 \AA^3 , para cada unidade CH_2 adicionada à cadeia do substituinte, de metila até butila, da mesma maneira que ocorre na série de moléculas do metano até o butano.

Tabela 36: Componentes do tensor de polarizabilidade estática, polarizabilidade escalar média α e anisotropia da polarizabilidade γ (expressas em \AA^3), para algumas moléculas em fase gasosa, obtidas no nível PBEPBE/6-311+G(3df,2p), comparados com os valores experimentais entre parênteses.

Molécula	α_{xx}	$\alpha_{xy} = \alpha_{yx}$	α_{yy}	$\alpha_{xz} = \alpha_{zx}$	$\alpha_{yz} = \alpha_{zy}$	α_{zz}	α	γ
H ₂	0,409	0	0,409	0	0	1,039	0,619 (0,806)	0,630 (0,314)
Metano	2,500	0	2,500	0	0	2,500	2,500 (2,59)	0
Etano	4,722	0	4,113	0	0	4,113	4,316 (4,44)	0,608 (0,67)
Propano	6,906	0	6,066	0	0	5,700	6,224 (5,921)	1,072
Butano	9,490	-0,109	7,702	0	0	7,238	8,143 (7,688)	2,060
Etileno	5,290 (3,40)	0	3,721 (3,86)	0	0	3,324 (5,40)	4,112 (4,205)	1,800 (1,81)
Acetileno	2,816	0	2,816	0	0	4,735	3,456 (3,487)	1,918 (1,75)
Benzeno	12,295	0	12,294	0	0	6,662	10,417 (10,39)	5,633 (5,19)
Fluorbenzeno	12,703 (11,60)	0	12,228 (11,40)	0	0	6,561 (7,73)	10,497 (10,243)	5,919 (5,68)
Piridina	11,787 (11,9)	0 0	11,084 (10,8)	0 0	0 0	6,072 (5,78)	9,648 (9,5)	5,398 (5,65)

Exper. ref.⁸²

A ramificação da cadeia diminui um pouco a polarizabilidade média, em comparação com uma cadeia linear com o mesmo número de carbonos, pois reduz a componente da polarizabilidade ao longo de um dos eixos moleculares, como se observa na comparação da polarizabilidade média dos cátions $[BMIm]^+$ e $[iBMIm]^+$. O mesmo se verifica na comparação entre $[MaMIm]^+$ e $[CMIm]^+$, ou entre $[MaAlm]^+$ e $[CAIm]^+$, onde o isômero com a cadeia linear possui uma polarizabilidade cerca de $0,5 \text{ \AA}^3$ maior do que o cátion contendo a cadeia ramificada, enquanto que a diferença na anisotropia da polarizabilidade é de aproximadamente 3 \AA^3 . A ocorrência de substituintes com cadeias mais alongadas numa determinada direção faz com que a distribuição de cargas seja assimétrica no espaço e gera uma componente da polarizabilidade muito maior nessa determinada direção do que nas outras duas direções ou eixos. As diferenças maiores entre a resposta ao campo nas diferentes direções do espaço leva à uma maior anisotropia da polarizabilidade. A ramificação tende sempre a fornecer um aumento da resposta da polarizabilidade numa outra direção ortogonal à primeira, diminuindo a anisotropia da polarizabilidade. Por exemplo, o substituinte metalila possui um grupo metila em posição aproximadamente ortogonal ao plano do cátion imidazólio, o que aumenta a componente da polarizabilidade nessa direção, diminuindo na outra direção, a do maior eixo molecular, no caso o eixo x .

Em termos da influência da insaturação das cadeias dos substituintes, nos cátions contendo três átomos de carbono na cadeia, observa-se que quanto mais saturado é o substituinte maior é a polarizabilidade do cátion. Na série de cátions contendo substituintes propila, alila e propargila, a ordem de magnitude da polarizabilidade dos cátions é $[PMIm]^+ > [AMIm]^+ > [PaMIm]^+$, ou então, $[AAIm]^+ > [PaAlm]^+$, com uma diferença entre a polarizabilidade dos cátions contendo alila e propargila em torno de $0,6 \text{ \AA}^3$ que é aproximadamente o valor da polarizabilidade média de uma molécula de hidrogênio, H_2 , que é exatamente a diferença entre esses substituintes, propargila, alila e propila. Nos cátions contendo substituintes com quatro átomos de carbono nas cadeias laterais, as polarizabilidades dos cátions com cadeias saturadas e insaturadas apresentam valores muito próximos um do outro, como pode-se constatar no caso da comparação entre $[BMIm]^+$ e $[CMIm]^+$, ou entre $[iBMIm]^+$ e $[MaMIm]^+$, que são os pares de cátions relacionados pela saturação de uma ligação $C=C$ da cadeia do substituinte.

Comparando o valor da polarizabilidade dos cátions $[VEIm]^+$ e $[EMIm]^+$, ou então $[AMIm]^+$ e $[VAIm]^+$, se pode inferir o efeito, da troca de um grupo metila por vinila, sobre a polarizabilidade do cátion. Nesse caso, a substituição de metila por vinila gera um incremento em torno de $2,2 \text{ \AA}^3$ no valor da polarizabilidade escalar média do cátion. A diferença entre os valores da polarizabilidade média dos cátions $[VAIm]^+$ e $[VEIm]^+$ é igual a $2,077 \text{ \AA}^3$, sendo que a diferença estrutural e topológica entre esses dois cátions também é a troca de um grupo metila, no substituinte etila, que dá lugar à um grupo

vinila, gerando o substituinte alila. Esse resultado confirma a constatação de que a polarizabilidade dessa família de cátions é aditiva com relação aos grupos inseridos nos substituintes, de modo que a substituição de um fragmento metila por vinila causa um incremento de 2,1 a 2,2 Å³ no valor da polarizabilidade média do respectivo cátion.

A diferença nos valores da polarizabilidade média calculada para os cátions relacionados, [PaMIm]⁺ e [MMIm]⁺ é de 3,272 Å³, que é aproximadamente o valor da polarizabilidade de uma molécula de acetileno (H–C≡C–H) que é igual a 3,456 Å³, que por sua vez é a molécula da qual se deriva o fragmento –C≡C–H que pertence à cadeia do substituinte propargila, e que difere topologicamente os substituintes metila e propargila, nesses dois cátions. De maneira semelhante, a diferença entre os valores da polarizabilidade média dos cátions [AMIm]⁺ e [MMIm]⁺ é igual a 3,884 Å³, bem próximo da polarizabilidade média de uma molécula de etileno (H₂C=CH₂), que é igual a 4,112 Å³, sendo que o fragmento –CH=CH₂ é o que diferencia os cátions [AMIm]⁺ e [MMIm]⁺. Esses resultados, mais uma vez reforçam a observação de que a aditividade, dos valores da polarizabilidade de grupos ou fragmentos, é válida na previsão dos valores dessa propriedade para os cátions imidazólio dissustituídos.

Começando com a polarizabilidade do cátion [AMIm]⁺ e comparando seu valor com aquele dos cátions [PaAlm]⁺, [AAIm]⁺, [CAIm]⁺ e [MaAlm]⁺, então também podem ser deduzidos os valores das contribuições de grupo, ou os incrementos na polarizabilidade dos cátions, que são causados pela substituição de um átomo de hidrogênio, do substituinte metila, pelos fragmentos ou grupos –C≡C–H, –CH=CH₂, –CH=CH–CH₃ e –C(CH₃)=CH₂. Os valores assim obtidos, são reunidos na Tabela 37, onde fica evidente que os valores dos incrementos na polarizabilidade causados por um fragmento, dependem muito pouco da natureza do segundo substituinte, que pode ser metila ou alila. Assim, pode-se prever a variação na polarizabilidade média dos cátions imidazólio dissustituídos, quando se efetua a troca de [MMIm]⁺ por [AMIm]⁺ ou [AAIm]⁺, ou ainda quando substitui-se [AAIm]⁺ por [CAIm]⁺.

6.3 AS ENERGIAS DE INTERAÇÃO DOS PARES IÔNICOS

Nesta seção, vamos relatar e discutir os resultados obtidos nos cálculos das energias de interação cátion-ânion, em fase gasosa, para as estruturas de equilíbrio dos pares iônicos. Na segunda coluna da Tabela 38 podemos ver as energias de interação calculadas no nível Hartree-Fock com as estruturas dos complexos otimizadas no nível MP2/6-311G(d,p). Na terceira coluna desta tabela, estão relacionadas as energias de interação cátion-ânion calculadas para essas mesmas estruturas porém com a inclusão da energia de correlação eletrônica calculada no nível MP2.

As energias de interação mostradas na segunda coluna da Tabela 38, calculadas no nível Hartree-Fock, sem a inclusão da energia de correlação eletrônica, fornecem uma estimativa da contribuição eletrostática para a energia de interação dos íons, in-

Tabela 37: Contribuição dos grupos presentes nos substituintes dos cátions imidazólio dissubstituídos, para polarizabilidade média dos cátions, tomando como base o cátion [MMIm]⁺ e o átomo de hidrogênio como início da escala. Valores expressos em Å³.

Fragmento ou grupo	$\Delta\alpha$ (Å ³)
-H	0
-CH ₃	1,916
-CH ₂ CH ₃	3,980
-CH ₂ CH ₂ CH ₃	6,008
-CH(CH ₃) ₂	5,790
-C≡C-H	3,272 a 3,374
-CH=CH ₂	3,884 a 3,980
-CH=CH-CH ₃	6,200 a 6,321
-C(CH ₃)=CH ₂	5,698 a 5,791

Tabela 38: Energias de interação dos pares iônicos em fase gasosa (em kJ mol⁻¹) calculadas no nível MP2/6-311G(d,p) com correção BSSE.

Par Iônico	E_{int} (HF)	E_{int} (MP2)	E_{disp}	ΔE_{ZPV}	$E_{int,ZPE}$
[MMIm][BF ₄]	-343,01	-355,81	-12,80	3,84	-351,97
[EMIm][BF ₄]	-340,23	-354,58	-14,35	5,29	-349,29
[PMIm][BF ₄]	-336,56	-352,58	-16,02	5,19	-347,39
[BMIm][BF ₄]	-334,95	-351,66	-16,71	5,72	-345,94
[iBMIm][BF ₄]	-335,84	-348,44	-12,60	4,81	-343,63
[VEIm][BF ₄]	-341,83	-354,80	-12,97	4,79	-350,01
[PaMIm][BF ₄]	-347,41	-359,57	-12,16	4,30	-355,27
[AMIm][BF ₄]	-341,59	-355,09	-13,50	4,87	-350,22
[CMIm][BF ₄]	-335,70	-349,79	-14,09	4,90	-344,89
[MaMIm][BF ₄]	-338,38	-353,53	-15,15	5,41	-348,12
[VAIm][BF ₄]	-344,71	-356,99	-12,28	4,93	-352,06
[PaAIm][BF ₄]	-342,99	-355,96	-12,97	4,48	-351,48
[AAIm][BF ₄]	-337,27	-352,74	-15,47	4,57	-348,17
[CAIm][BF ₄]	-331,70	-347,80	-16,10	4,47	-343,33
[MaAIm][BF ₄]	-336,83	-352,83	-16,00	5,85	-346,98

cluindo a repulsão, a polarização e a transferência de carga entre as espécies. A energia de interação calculada no nível MP2, que leva em consideração parte da correlação eletrônica, inclui as interações eletrostáticas e a contribuição das interações de dispersão desses complexos. Assim, a diferença entre as energias calculadas no nível MP2 e no nível Hartree-Fock, fornece uma estimativa aproximada da contribuição dispersiva da energia de van der Waals para a energia de interação dos pares

cátion-ânion. Essas energias de dispersão são mostradas na quarta coluna da Tabela 38. Na quinta coluna da Tabela 38 temos as diferenças nas energias vibracionais de ponto zero entre os complexos e as espécies isoladas. E na sexta coluna dessa tabela podemos ver as energias totais de interação incluindo a variação das energias vibracionais de ponto zero das espécies.

As energias de interação cátion-ânion são bastante elevadas para todos os quinze pares iônicos estudados, variando num intervalo estreito de $-343,33$ até $-355,27$ kJ/mol. E por se tratar de interações entre espécies iônicas, a contribuição eletrostática é predominante, representando algo entre 95 e 97% da energia total de interação dos pares iônicos.

A maior energia de interação que observamos nesse conjunto de pares iônicos é a do sistema $[\text{PaMIm}][\text{BF}_4]$, com uma energia total de interação de $-355,27$ kJ/mol. Nesse complexo, predomina uma forte interação eletrostática entre cátion e ânion, com uma energia de dispersão que pode ser estimada como sendo de apenas $-12,16$ kJ/mol, a menor de todos os pares iônicos estudados. Na outra extremidade do intervalo de energias de interação está o caso do complexo $[\text{CAlm}][\text{BF}_4]$, com uma energia total de interação cátion-ânion de $-343,33$ kJ/mol, onde podemos estimar a contribuição das interações dispersivas como sendo de $-16,10$ kJ/mol, uma das maiores contribuições dispersivas que podemos observar nesse conjunto de complexos.

Se observarmos somente as energias calculadas no nível Hartree-Fock, podemos notar que a maior energia de interação ocorre também no caso do par iônico $[\text{PaMIm}][\text{BF}_4]$ e a menor no par $[\text{CAlm}][\text{BF}_4]$, ou seja, como a interação eletrostática é dominante, a energia total de interação, na maior parte dos casos, segue a tendência geral seguida pelas energias eletrostáticas, com algumas exceções. Por exemplo, na comparação dos complexos $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ e $[\text{iBMIm}][\text{BF}_4]$, a energia total de interação do primeiro é um pouco maior (mais negativa) do que no segundo. Embora a energia de interação sem a inclusão da correlação seja um pouco maior no caso do complexo $[\text{iBMIm}][\text{BF}_4]$, com a inclusão da correlação eletrônica a energia de interação torna-se maior no caso do par $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$. Se olharmos para a Figura 6, podemos ter uma idéia de como essa distribuição nas energias de interação ocorrem, pois no complexo $[\text{iBMIm}][\text{BF}_4]$ um dos grupos metila do substituinte isobutila é voltado numa posição oposta, mais distante do ânion, desfavorecendo a interação dispersiva desse grupo com o ânion. No par iônico $[\text{iBMIm}][\text{BF}_4]$, a interação dispersiva contribui com $-12,60$ kJ/mol enquanto que no complexo $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ essa interação contribui com $-16,71$ kJ/mol, ou seja, uma diferença de aproximadamente 4 kJ/mol na energia de interação dispersiva desses cátions isômeros com o ânion $[\text{BF}_4]^-$.

Quando comparamos as energias de interação dos pares iônicos e as respectivas estruturas dos cátions envolvidos, podemos constatar que no caso de cátions com substituintes alquila, as energias de interação cátion-ânion diminuem com o aumento

do tamanho da cadeia do substituinte, com uma diminuição de aproximadamente 2 kJ/mol na energia eletrostática para cada unidade CH₂ adicionada à cadeia do substituinte e uma diminuição média de 1,5 kJ/mol na energia total de interação. Aqui observamos efeitos que se opoem em termos de contribuição para a energia total de interação cátion-ânion, pois enquanto a energia de interação eletrostática torna-se menor (menos negativa) com o aumento da cadeia lateral do substituinte, esse aumento da cadeia também causa um aumento na contribuição dispersiva de van der Waals para a energia total de interação, contribuição essa que cresce de -12,80 kJ/mol no complexo [MMIm][BF₄], com dois substituintes metila, até atingir -16,71 kJ/mol no complexo [BMIm][BF₄], com substituintes metila e butila.

As estruturas dos pares iônicos [PMIm][BF₄], [AMIm][BF₄] e [PaMIm][BF₄], possuem todas um substituinte metila e um segundo substituinte contendo três átomos de carbono na cadeia, e por isso são relacionadas, sendo a diferença entre elas o número de hidrogênios, ou o grau de insaturação, com o grupo propila completamente saturado, o grupo alila contendo dupla ligação entre os carbonos da extremidade e o grupo propargila que contém uma ligação tripla entre os dois carbonos da extremidade da cadeia. Dentro dessa série de três pares iônicos relacionados, o par iônico mais insaturado, [PaMIm][BF₄], é o que possui a maior energia de interação, seguido pelo par [AMIm][BF₄] e pelo par [PMIm][BF₄], ou seja, quanto maior o grau de insaturação do substituinte lateral maior é a energia de interação do par iônico.

As estruturas dos pares iônicos [MaMIm][BF₄] e [iBMIm][BF₄] também são relacionadas uma com a outra pelo grau de insaturação do substituinte contendo quatro carbonos, pois o grupo metalila pode ser transformado no grupo isobutila pela adição de H₂ à dupla ligação carbono-carbono do grupo metalila. Nesse caso também observamos que o par iônico contendo o substituinte insaturado [MaMIm][BF₄] possui uma energia de interação maior (mais negativa) do que o par [iBMIm][BF₄] com substituinte saturado. Tanto a energia de interação eletrostática quanto a energia total de interação do par iônico [MaMIm][BF₄] é maior do que as respectivas energias de interação do par [iBMIm][BF₄].

Da mesma maneira temos os pares iônicos formados com os cátions [BMIm]⁺ e [CMIm]⁺, onde o grupo crotila pode ser transformado no grupo butila pela adição de uma molécula de H₂ à dupla ligação carbono-carbono, sendo esses dois substituintes relacionados pela insaturação. Nesse caso, a energia de interação eletrostática do par iônico contendo o substituinte insaturado, [CMIm][BF₄], que é de -335,70 kJ/mol, também é maior do que a energia de interação eletrostática do par iônico contendo o substituinte saturado, [BMIm][BF₄], que é de -334,95 kJ/mol. Como a energia de dispersão no caso do par iônico [BMIm][BF₄] é igual a -16,71 kJ/mol que é maior do que os -14,09 kJ/mol no complexo [CMIm][BF₄], então a energia total de interação no par contendo o substituinte saturado, [BMIm][BF₄], é um pouco maior do que no par

[CMI_m][BF₄]. Mas de qualquer maneira, as energias de interação desses dois pares são muito próximas e os resultados obtidos no nível Hartree-Fock ainda confirmam a tendência geral de que as estruturas contendo substituintes com cadeias insaturadas possuem maiores energias (mais negativas) de interação cátion-ânion.

Um outro exemplo que comprova essa tendência de que os pares iônicos com cadeias mais insaturadas possuem energias de interação mais elevadas é o caso comparativo dos pares iônicos [PaAl_m][BF₄] e [AAI_m][BF₄]. A energia eletrostática de interação do par iônico [PaAl_m][BF₄] é -342,99 kJ/mol e a energia de dispersão nesse caso é igual a -12,97 kJ/mol que adicionadas com a variação na energia vibracional de ponto zero resulta numa energia total de interação de -351,48 kJ/mol. E para o caso do par iônico [AAI_m][BF₄], a energia eletrostática é -337,27 kJ/mol, ou seja, uma energia de interação eletrostática 5,72 kJ/mol menor do que no par contendo o substituinte mais insaturado, o par iônico [PaAl_m][BF₄]. No caso do par iônico [AAI_m][BF₄] a energia de dispersão é maior do que no par [PaAl_m][BF₄], chegando à -15,47 kJ/mol e a energia total de interação é de -348,17 kJ/mol, também menor (menos negativa) do que no par [PaAl_m][BF₄] (-351,48 kJ/mol), confirmando mais uma vez que na comparação das energias de interação, as estruturas contendo substituintes mais insaturados possuem energias de interação maiores. Assim, o que podemos constatar é que os cátions contendo substituintes laterais mais insaturados geram pares iônicos mais fortemente ligados, com energias de interação cátion-anion relativamente maiores (mais negativas), independente do segundo substituinte ser um grupo metila ou alila.

Outras observações que podemos relatar acerca das energias de interação desses pares iônicos dizem respeito à magnitude das energias de interação cátion-ânion em relação aos substituintes do cátion imidazólio, como vamos ver a seguir. É possível compararmos a influência do grupo metila e do grupo alila nas energias de interação dos pares iônicos. Por exemplo, quando comparamos os pares iônicos [PaMI_m][BF₄] e [PaAl_m][BF₄], [AMI_m][BF₄] e [AAI_m][BF₄], [CMI_m][BF₄] e [CAI_m][BF₄], [MaMI_m][BF₄] e [MaAl_m][BF₄], em todos os casos, o par contendo o substituinte metila possui uma energia de interação maior do que o par correspondente contendo o substituinte alila, sendo que em todos esses casos, a tendência verificada na energia de interação eletrostática (Hartree-Fock) domina sobre o resultado da energia total de interação, ainda que nos pares iônicos contendo o grupo alila, a contribuição dispersiva para a energia seja um pouco maior do que nos pares contendo o grupo metila.

As estruturas que estudamos também nos permitem comparar os efeitos dos grupos metila e vinila nas energias de interação cátion-ânion dos pares iônicos em fase gasosa. O par iônico [VEI_m][BF₄] tem uma energia de interação cátion-ânion de -350,01 kJ/mol, enquanto que a energia de interação do par [EMI_m][BF₄] é igual a -349,29 kJ/mol, o que mostra que o grupo vinila contribui um pouco mais do que um

grupo metila para a energia de interação desses pares iônicos. O volume do cátion [EMIm]⁺ é aproximadamente 117,7 Å³, enquanto que o volume do cátion [VEIm]⁺ é aproximadamente 128,8 Å³. Essas diferenças nos volumes dos cátions e nas energias de interação cátion-ânion dos pares iônicos se refletem nas propriedades de transporte dos respectivos pares iônicos [EMIm][BF₄] e [VEIm][BF₄]. A maior energia de interação cátion-ânion e o maior volume do cátion no líquido [VEIm][BF₄] resultam numa maior viscosidade ($\eta = 41$ cP) e numa menor condutividade ($\sigma = 10.5$ mS/cm) desse líquido, em comparação com o [EMIm][BF₄] que possui uma viscosidade menor ($\eta = 27$ cP) e uma maior condutividade iônica ($\sigma = 14.4$ mS/cm), pois nesse último os íons possuem maior mobilidade em função do menor tamanho do cátion e da menor interação eletrostática entre cátion e ânion.

Comparando as energias de interação dos pares iônicos [VAIm][BF₄] e [VEIm][BF₄], podemos inferir acerca do efeito do grupo alila em relação ao grupo etila. Nesse caso, a diferença entre as duas estruturas é a troca de um grupo metila no substituinte etila por um grupo vinila, dando origem ao substituinte alila. A diferença de energia entre essas duas estruturas é de 2,05 kJ/mol, com o grupo vinila contribuindo mais do que um grupo metila para a energia total de interação cátion-ânion do complexo [VAIm][BF₄]. A razão para isso é que o grupo alila fornece mais sítios para ligações de hidrogênio mais fortes, conforme vimos nos estudos estruturais que relatamos e discutimos na seção anterior.

De modo semelhante, se compararmos as energias de interação dos pares iônicos [PaMIm][BF₄] e [AMIm][BF₄] ou [PaAIm][BF₄] e [AAIm][BF₄], podemos verificar o efeito que a troca de um grupo etinila por um grupo etenila tem sobre a energia de interação dos pares iônicos. No primeiro caso, [PaMIm][BF₄] e [AMIm][BF₄], a troca desses grupos diminui a energia de interação em aproximadamente 5 kJ/mol, e no caso dos pares [PaAIm][BF₄] e [AAIm][BF₄], a diferença é de 3,31 kJ/mol, o que além de mostrar como que a troca desses grupos altera as energias de interação, mostra que também existe uma influência do segundo substituinte que não pode ser ignorada, fazendo com que os efeitos individuais dos substituintes sobre as energias de interação dos pares iônicos não sejam quantitativamente iguais nos dois casos por alguma interação interna no cátion ou mais provavelmente por um efeito conjunto na formação das estruturas dos pares iônicos, que altera a posição relativa do ânion frente à um dos substituintes, dependendo da natureza do segundo substituinte do cátion, como vimos nos estudos estruturais.

Quando analisamos as energias de interação dos pares iônicos [VAIm][BF₄] e [AAIm][BF₄], também podemos avaliar o efeito da adição de uma unidade CH₂, que intercalado entre o nitrogênio do imidazólio e o grupo vinila gera um grupo alila. A diferença nas energias de interação cátion-ânion nesses dois complexos é de 3,89 kJ/mol, pois no estudo estrutural do complexo [AAIm][BF₄] vimos que a simetria dessa

estrutura faz com que as ligações de hidrogênio C–H...F sejam relativamente mais longas e portanto mais fracas, enquanto que as ligações C–H...F com o grupo vinila no complexo [VAlm][BF₄] são muito mais fortes, na realidade entre as mais fortes que observamos dentre todas, nas estruturas dos pares iônicos que estudamos, como por exemplo a ligação C20–H21...F24, entre o flúor do ânion e um dos hidrogênios da extremidade do grupo vinila, na estrutura do par [VAlm][BF₄]. Se olharmos para as energias de interação calculadas no nível Hartree-Fock, podemos ver que a origem da diferença nas energias de interação desses dois complexos é eletrostática. A contribuição dispersiva no caso do par iônico [VAlm][BF₄] é de –12,28 kJ/mol enquanto que no par [AAIm][BF₄] é de –15,47 kJ/mol, ou seja, como é de se esperar, a inclusão de uma unidade metileno aumenta a interação dispersiva cátion-ânion, nesse caso em 3,19 kJ/mol, mas como as interações eletrostáticas dominam, esse aumento na contribuição dispersiva não é suficiente para compensar o aumento na repulsão eletrostática e o desaparecimento de sítios de ligação de hidrogênio que ocorrem quando comparamos as estruturas [VAlm][BF₄] e [AAIm][BF₄].

O efeito que a adição de um grupo metila, na estrutura de um cátion de substituintes insaturados, tem sobre as energias de interação cátion-ânion, também pode ser estudado pela comparação das energias de interação dos pares iônicos [AMIm][BF₄] e [CMIm][BF₄] ou [MaMIm][BF₄], ou também na comparação das energias dos pares [AAIm][BF₄] e [CAIm][BF₄] ou [MaAlm][BF₄], todas essas séries de pares iônicos relacionadas estruturalmente pela troca de um átomo de hidrogênio, no substituinte alila, por um grupo metila. Em todos esses casos, a troca de hidrogênio por metila, na cadeia do substituinte, causa uma diminuição da energia total de interação dos pares iônicos. A diminuição da energia de interação é maior nos casos do grupo crotila, em que a metila está na posição terminal em relação ao substituinte alila. A metila nessa posição dispersa a carga do cátion e enfraquece as ligações de hidrogênio em comparação com um grupo alila, como por exemplo a ligação C20–H21...F28 no par [AAIm][BF₄] em comparação com a sua equivalente, C20–H21...F31, no par [CAIm][BF₄], diminuindo a energia de interação cátion-ânion. No caso das estruturas contendo o substituinte metalila, ocorre alteração nessas ligações de hidrogênio C–H...F do grupo alila, que são substituídas pelas ligações de hidrogênio com o grupo metila, mais fracas do que as ligações de hidrogênio com o grupo C20–H21 do substituinte alila.

Quando comparamos as energias de interação dos pares iônicos de cadeias de substituintes com tamanhos próximos, tais como nos pares iônicos [AMIm][BF₄] e [PaMIm][BF₄], contendo os substituintes alila e propargila, ambos com três átomos de carbono, observamos uma relação dessas energias com as propriedades de transporte, tais como a viscosidade e a condutividade, dos respectivos líquidos iônicos. Nesse caso temos que a energia de interação do par iônico [PaMIm][BF₄] (–355,27

kJ/mol), é maior (mais negativa) do que a energia de interação do par iônico [AMIm][BF₄] (−350,22 kJ/mol) e com isso observamos que a viscosidade do líquido [PaMIm][BF₄] ($\eta = 47$ cP) também é maior do que a viscosidade do líquido [AMIm][BF₄] ($\eta = 45$ cP), pois a maior interação cátion-ânion diminui a mobilidade das espécies que constituem o líquido, nesse caso íons, reduzindo a taxa de difusão da quantidade de movimento. O mesmo podemos dizer acerca da relação entre as energias de interação desses pares iônicos e a condutividade iônica σ que aumenta de 7,0 mS/cm para 10,0 mS/cm quando passamos do líquido [PaMIm][BF₄] para o líquido [AMIm][BF₄], pois a diminuição da energia de interação cátion-ânion torna menos difícil a separação e a migração dos íons individuais sob um gradiente de campo elétrico aplicado no líquido.

Uma relação entre as energias de interação dos pares iônicos e as propriedades de transporte dos respectivos líquidos iônicos, também pode ser encontrada para os líquidos contendo quatro átomos de carbono na cadeia dos substituintes insaturados, como nos líquidos iônicos [MaMIm][BF₄], [BMIm][BF₄] e [CMIm][BF₄]. O líquido iônico [MaMIm][BF₄] possui uma viscosidade de 136 cP, uma condutividade iônica de 2,4 mS/cm e a sua energia de interação cátion-ânion é de −348,12 kJ/mol enquanto que o líquido [BMIm][BF₄] tem uma viscosidade de 76 cP, uma condutividade iônica de 4,3 mS/cm e a energia de interação do par iônico é −345,94 kJ/mol, ou seja, uma diferença de aproximadamente 80% no valor dessas propriedades de transporte desses dois líquidos. Já no caso do líquido iônico [CMIm][BF₄], a viscosidade é igual a 63 cP e a condutividade iônica é igual a 6,2 mS/cm com uma energia de interação cátion-ânion de −344,89 kJ/mol, ou seja, a viscosidade cai para menos da metade, em comparação com o líquido [MaMIm][BF₄], e a condutividade aumenta mais do que duas vezes com uma diminuição de 3,23 kJ/mol na energia de interação cátion-ânion desses sistemas. O comportamento desses líquidos iônicos lembra bem uma relação do tipo Arrhenius, usada em diversos processos de difusão em líquidos, $\eta_1/\eta_2 \approx A \exp a(E_1 - E_2)$, no caso da viscosidade, e no caso da condutividade iônica $\sigma_1/\sigma_2 \approx B \exp b(E_2 - E_1)$, onde η_i é a viscosidade do líquido, σ_i a sua respectiva condutividade iônica, A , a , B , b são constantes apropriadas e E_i são as energias de ativação do processo e nesse caso algo proporcional às próprias energias de interação cátion-ânion dos respectivos líquidos iônicos^{147,149}.

No caso dos sistemas contendo o substituinte alila em lugar de metila, nos líquidos iônicos [MaAlm][BF₄], [CAIm][BF₄], [AAIm][BF₄] e [PaAlm][BF₄], observamos um comportamento semelhante ao que vimos para os líquidos [MaMIm][BF₄] e [CMIm][BF₄], existindo também uma relação entre as energias de interação dos pares iônicos e as propriedades de transporte dos respectivos líquidos iônicos.

A energia de interação do par iônico [AAIm][BF₄] é igual a −348,17 kJ/mol, a viscosidade do líquido iônico correspondente é 48 cP e a condutividade é igual a 8,6 mS/cm, enquanto que a energia total de interação do par iônico [PaAlm][BF₄] é igual a

–351,48 kJ/mol, a viscosidade desse líquido é 222 cP e a condutividade iônica é igual a 2,5 mS/cm, ou seja, nesse caso um aumento de 3,31 kJ/mol na energia de interação cátion-ânion se reflete num aumento de aproximadamente quatro vezes e meia na viscosidade do respectivo líquido iônico e um decréscimo de aproximadamente três vezes e meia na condutividade iônica.

Quando comparamos as energias de interação dos pares iônicos [MaAlm][BF₄] e [CAIm][BF₄] também podemos constatar a relação dessas com as propriedades de transporte dos respectivos líquidos iônicos formados por essas espécies. Nesse caso, a diferença nas energias de interação desses pares iônicos é de 3,65 kJ/mol e a diferença na viscosidade é de aproximadamente 70% enquanto que a condutividade iônica diminui cerca de 25% quando comparamos os respectivos líquidos iônicos [CAIm][BF₄] e [MaAlm][BF₄]. Com isso fica também evidente que a relação existente entre as energias de interação dos pares iônicos e as propriedades de transporte dos respectivos líquidos iônicos pode não ser tão simples e direta como tem sido proposto em alguns trabalhos publicados de 2005¹⁵⁰ a 2010¹⁵¹.

Como se pode ver, diferenças semelhantes na energia de interação dos pares iônicos podem causar variações de diferentes magnitudes nas propriedades de transporte dos líquidos, dependendo das estruturas dos cátions e ânions que estamos tratando, pois essas propriedades de transporte dependem do comportamento dinâmico e coletivo das espécies que constituem os líquidos. No caso dos líquidos iônicos, que são capazes de se organizar em estruturas supramoleculares, as relações entre a energia de interação de apenas uma unidade de cátion e ânion e as propriedades físico-químicas desses líquidos pode ser ainda mais complicada de se estabelecer, por dependerem de forma ainda mais sensível dos aspectos coletivos da estrutura desses materiais.

Na Figura 21 encontra-se a relação entre as energias de dissociação dos pares iônicos, $-E_{int,ZPE}$, e o logaritmo natural da viscosidade dos respectivos líquidos iônicos, $\ln \eta$. A energia de dissociação dos pares iônicos, uma quantidade positiva, é simplesmente o negativo do valor da energia de interação dos pares iônicos, $E_{int,ZPE}$, que é uma quantidade negativa que quantifica a interação dos pares, sendo assim conveniente para a representação gráfica conforme apresentado nas figuras a seguir.

A Figura 21 mostra que a viscosidade dos líquidos iônicos cresce exponencialmente com o aumento da energia de dissociação dos pares iônicos, $E_{int,ZPE}$, ou seja, quanto mais forte é a interação entre cátion e ânion maior é a viscosidade do respectivo líquido iônico constituído por tais íons. A reta mostrada no gráfico da Figura 21 tem como equação

$$\ln \eta = 0,1610(-E_{int,ZPE}) - 51,229, \quad (6.14)$$

ou então na forma explicitamente exponencial,

$$\eta = 5,64 \times 10^{-23} \exp(-0,1610 E_{int,ZPE}), \quad (6.15)$$

sendo que esse comportamento do tipo Arrhenius¹⁴⁷⁻¹⁴⁹ é seguido de perto pelos líquidos iônicos [BmIm][BF₄], [iBmIm][BF₄], [CmIm][BF₄], [MaMIm][BF₄], [PaAlm][BF₄], [CAIm][BF₄] e [MaAlm][BF₄], com uma excelente correlação dada por $R^2 = 0,9172$.

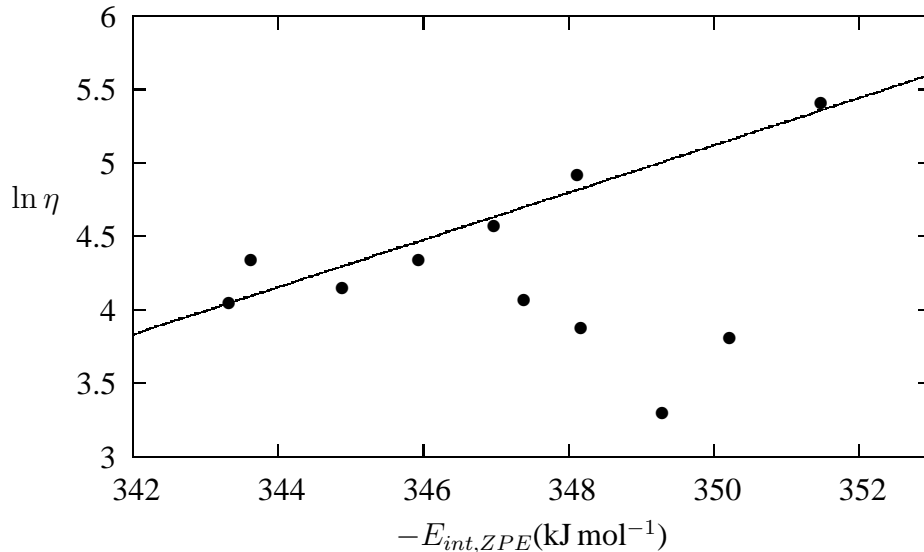


Figura 21: Relação entre as energias de dissociação dos pares iônicos $-E_{int,ZPE}$ e o logaritmo natural da viscosidade dos respectivos líquidos iônicos $\ln \eta$. A reta mostrada tem equação $\ln \eta = 0,1610(-E_{int,ZPE}) - 51,229$ com uma correlação dada por $R^2 = 0,9172$.

Os líquidos iônicos que mais se distanciam do comportamento dado pelas expressões 6.14 ou 6.15 são [EMIm][BF₄], [PMIm][BF₄], [AMIm][BF₄] e [AAIm][BF₄] que possuem viscosidades relativamente baixas, considerando as energias de interação envolvidas. Nesses casos, efeitos estruturais e interações em outras direções que resultam em efeitos coletivos, tais como a formação de macroestruturas na fase líquida, que não estão sendo representadas nessa modelagem de um único par iônico em fase gasosa, com um única posição relativa cátion-ânion, podem levar à essa diminuição da viscosidade no caso do líquido [AAIm][BF₄]. Os líquidos [EMIm][BF₄], [PMIm][BF₄] e [AMIm][BF₄], possuem viscosidades relativamente mais baixas em função do menor tamanho dos cátions constituintes, conforme foi discutido nas seções anteriores, onde foram tratados os efeitos do volume nas propriedades de transporte desses líquidos.

A Figura 22 ilustra a relação entre o logaritmo natural da condutividade elétrica, $\ln \sigma$, e a energia de dissociação do par iônico para cada um dos respectivos líquidos iônicos.

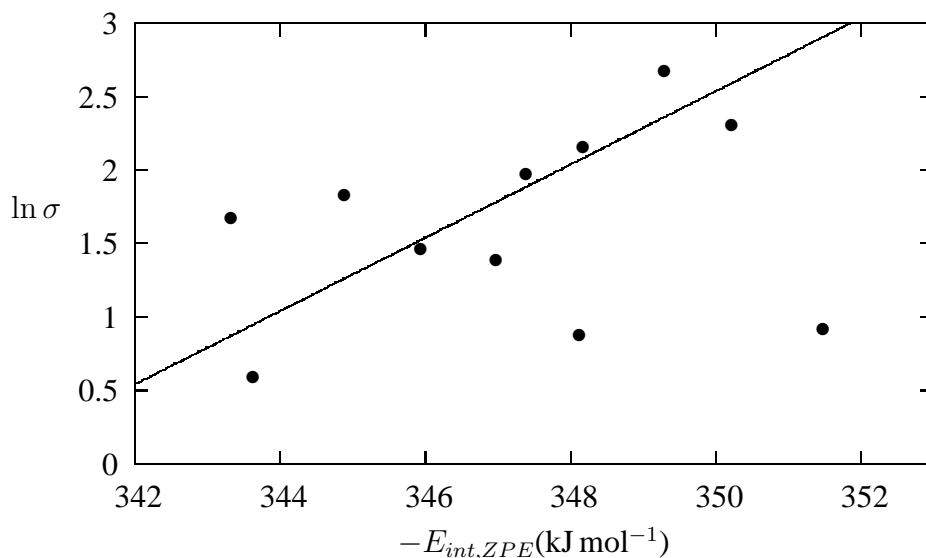


Figura 22: Relação entre as energias de dissociação dos pares iônicos $-E_{int,ZPE}$ e o logaritmo natural da condutividade elétrica dos respectivos líquidos iônicos $\ln \sigma$. A reta mostrada tem equação $\ln \sigma = 0,2495(-E_{int,ZPE}) - 84,7860$ com uma correlação dada por $R^2 = 0,7263$.

O que se observa na Figura 22 é que a condutividade elétrica é menor para os líquidos iônicos com menor energia de dissociação dos pares iônicos e a condutividade cresce com o aumento da energia de dissociação cátion-ânion, seguindo também um comportamento do tipo Arrhenius, da forma

$$\ln \sigma = 0,2495(-E_{int,ZPE}) - 84,7860, \quad (6.16)$$

ou então na forma exponencial,

$$\sigma = 1,51 \times 10^{-37} \exp(-0,2495 E_{int,ZPE}), \quad (6.17)$$

tendo uma boa correlação dada pelo coeficiente, $R^2 = 0,7263$, ou então $R = 0,85$. Os líquidos iônicos que se ajustam bem à esse comportamento são [EMIm][BF₄], [PMIm][BF₄], [BMIm][BF₄], [iBMIm][BF₄], [CMIm][BF₄], [AAIm][BF₄] e [MaAIm][BF₄]. Em princípio esse comportamento parece fisicamente contra-intuitivo, pois os íons mais associados deveriam ter uma menor mobilidade iônica, permanecendo ligados como espécies neutras que não transportam corrente elétrica e portanto a condutividade elétrica do respectivo líquido iônico deveria ser menor quanto maior for a energia necessária para separar cátion e ânion. De fato isso é o que se verifica quando comparamos as condutividades elétricas dos líquidos iônicos [CMIm][BF₄] e [MaMIm][BF₄], ou então [CAIm][BF₄] e [MaAIm][BF₄], e as energias de dissociação dos seus respectivos pares iônicos em fase gasosa. Para cada um desses pares de líquidos, que

possuem aproximadamente os mesmos volumes de par iônico, as energias de interação cátion-ânion é que determinam qual dos dois líquidos possui a menor e a maior condutividade elétrica, ou a maior ou menor viscosidade.

O que ocorre nesse conjunto de líquidos estudados é que para a maioria dos líquidos a diferença entre as energias de dissociação dos respectivos pares iônicos é relativamente pequena, e na comparação os efeitos de volume tornam-se dominantes para o comportamento das propriedades de transporte. Mesmo quando se analisa o comportamento da viscosidade ou condutividade elétrica em função das energias de interação cátion-ânion, o que está subjacente determinando o comportamento da função, é o fator volume do cátion que também determina em parte os valores das energias de interação cátion-ânion, por causa dos efeitos de dispersão das cargas elétricas. Acontece que em alguns casos do conjunto de líquidos estudados, o volume do par iônico é determinante para a condutividade elétrica do líquido, como por exemplo na comparação dos líquidos [CMIIm][BF₄] e [CAIm][BF₄], onde o maior volume do par iônico [CAIm][BF₄] (218,92 Å³) em comparação com [CMIIm][BF₄] (190,79 Å³) é determinante para a grandeza relativa das condutividades elétricas desses líquidos que assumem os valores 5,3 mS cm⁻¹ e 6,2 mS cm⁻¹ dos líquidos [CAIm][BF₄] e [CMIIm][BF₄] respectivamente, ou seja, um menor volume de par iônico resulta numa maior condutividade elétrica para o líquido, por conta de uma menor resistência ao deslocamento dos íons individualmente. O oposto se observa na comparação entre os líquidos [MaMIIm][BF₄] e [MaAlIm][BF₄]. Nesse caso, o líquido [MaAlIm][BF₄] é o que possui relativamente o maior volume de par iônico, 218,78 Å³ comparado com 191,01 Å³ do par [MaMIIm][BF₄], e no entanto a menor energia de dissociação do respectivo par iônico [MaAlIm][BF₄], se correlaciona com uma maior mobilidade iônica que por sua vez resulta numa menor viscosidade e numa maior condutividade elétrica do líquido [MaAlIm][BF₄] em comparação com o líquido [MaMIIm][BF₄], demonstrando assim que nesse caso a magnitude da interação cátion-ânion é dominante quando se trata de definir as propriedades de transporte na comparação desses dois líquidos iônicos. Em suma, a relação quantitativa obtida entre a viscosidade e a energia de dissociação do par iônico é muito boa para os líquidos [BMIIm][BF₄], [iBMIIm][BF₄], [CMIIm][BF₄], [MaMIIm][BF₄], [PaAlIm][BF₄], [CAIm][BF₄] e [MaAlIm][BF₄], que possuem volumes de cátion ou par iônico comparáveis e que para os quais se aplica a relação entre a força da interação cátion-ânion e a mobilidade dos íons, determinando assim a viscosidade do respectivo líquido iônico. Para esses sistemas, pode ser escrito uma relação do tipo Arrhenius^{144,147,152} para a viscosidade η ,

$$\eta = A_{\eta} \exp(E_{\eta}/RT) \quad (6.18)$$

onde A_{η} é um fator pré-exponencial relacionado com a viscosidade ideal em altas tem-

peraturas, E_η é a energia de ativação para a viscosidade, uma quantidade relacionada com a quantidade de energia necessária para desfazer as ligações que um íon faz com os seus vizinhos de maneira que possa começar a se mover e transportar momento entre as camadas adjacentes do líquido, R é a constante dos gases e T é a temperatura absoluta. No caso do conjunto de líquidos iônicos estudados, baseando-se nas expressões 6.14 e 6.15 obtidas, E_η pode ser escrito como

$$E_\eta = 0,1610 RT (-E_{int,ZPE}), \quad (6.19)$$

e na temperatura de 298,15 K, inserindo os respectivos valores das energias de interação $E_{int,ZPE}$ constantes da Tabela 38, E_η assume valores na faixa de 137 a 141 kJ mol⁻¹. Esses valores obtidos para E_η são bem maiores do que aqueles que aparecem na literatura¹⁵² para o caso do líquido [BMIm][BF₄] (18 kJ mol⁻¹) e outros líquidos iônicos que situam-se na faixa de 10 a 40 kJ mol⁻¹. O que acontece é que em temperaturas um pouco distantes da temperatura da temperatura de cristalização, a maior parte das ligações do retículo cristalino já foram rompidas e por isso os íons precisam de bem menos energia do que é previsto pela expressão de Arrhenius¹⁴⁷ 6.18. Para essas condições, tem se observado que a maioria dos líquidos iônicos segue a expressão de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT)^{144,153,154}. A expressão VFT tem a forma

$$\eta = (A_\eta \sqrt{T}) \exp(k_\eta/(T - T_g)), \quad (6.20)$$

onde onde A_η é um fator pré-exponencial relacionado com a viscosidade ideal em altas temperaturas, T é a temperatura absoluta do sistema, T_g é a temperatura de transição vítrea do líquido e k_η é uma constante cujo produto $R k_\eta$ é análogo à energia de ativação de Arrhenius E_η e se relaciona com a energia necessária para mover um íon no líquido^{144,155,156}.

Para se levar em consideração as energias de interação dos pares iônicos e os volumes numa mesma relação para as propriedades de transporte, foram construídos gráficos mostrando as relações entre a viscosidade e o quociente entre energias de dissociação e volumes dos pares iônicos, conforme aparece na Figura 23.

A reta mostrada na Figura 23 tem como equação

$$\ln \eta = -2,1937 \left(\frac{-E_{int,ZPE}}{V_{par}} \right) + 8,1444, \quad (6.21)$$

ou então na forma exponencial,

$$\eta = 3444 \exp \left(\frac{2,1937 E_{int,ZPE}}{V_{par}} \right), \quad (6.22)$$

onde V_{par} é o volume do par iônico. Esse comportamento é seguido com uma ex-

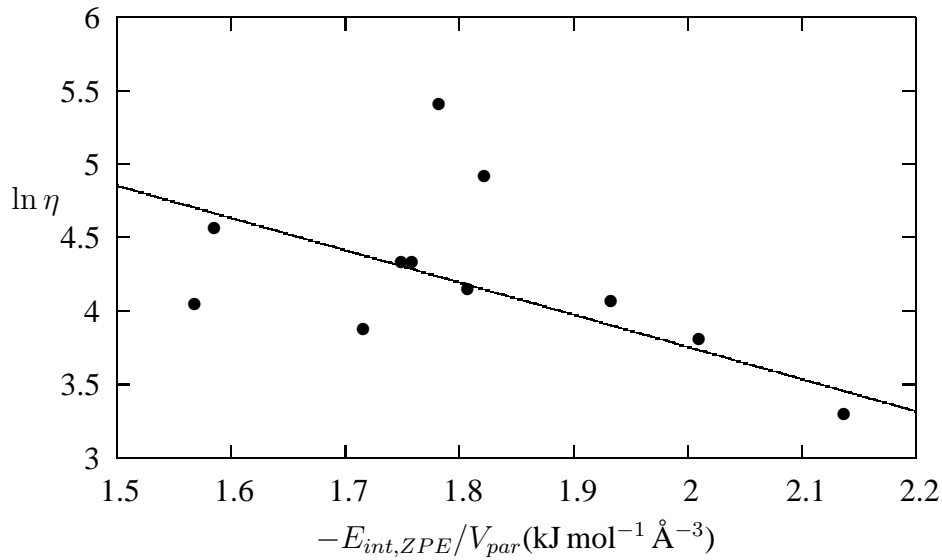


Figura 23: Relação entre o quociente das energias de dissociação dos pares iônicos e os volumes dos pares iônicos, $-E_{int,ZPE}/V_{par}$, e o logaritmo natural da viscosidade dos respectivos líquidos iônicos, $\ln \eta$. A reta mostrada tem equação $\ln \eta = -2,1937 (-E_{int,ZPE}/V_{par}) + 8,1444$ com uma correlação dada por $R^2 = 0,9340$.

celente correlação, $R^2 = 0,9340$, pelos líquidos iônicos [EMIm][BF₄], [PMIm][BF₄], [BMIm][BF₄], [iBMIm][BF₄], [AMIm][BF₄], [CMIm][BF₄] e [MaAIm][BF₄]. O que se observa em 6.22 é uma outra expressão do tipo Arrhenius¹⁴⁷, escrita em função de uma densidade de energia de coesão dos pares iônicos.

Na Figura 24 encontra-se a relação entre as densidades de energia de dissociação dos pares iônicos ($-E_{int,ZPE}/V_{par}$) e o logaritmo natural da condutividade elétrica dos respectivos líquidos iônicos, $\ln \sigma$.

O que se observa na Figura 24 é um comportamento análogo ao mostrado pela viscosidade na Figura 23, mas para o caso da condutividade elétrica dos líquidos iônicos. A reta mostrada na Figura 24 tem uma equação

$$\ln \sigma = 4,6261 \left(\frac{-E_{int,ZPE}}{V_{par}} \right) - 7,0988, \quad (6.23)$$

ou na forma exponencial,

$$\sigma = 8,2610 \times 10^{-4} \exp \left(\frac{-4,6261 E_{int,ZPE}}{V_{par}} \right), \quad (6.24)$$

com uma correlação expressa por $R^2 = 0,7510$. Assim, a condutividade elétrica dos líquidos aumenta em função da densidade de energia de coesão dos pares iônicos. As expressões 6.23 e 6.23 são seguidas por oito líquidos iônicos dentre os onze do conjunto, são eles: [EMIm][BF₄], [PMIm][BF₄], [BMIm][BF₄], [iBMIm][BF₄], [AMIm][BF₄],

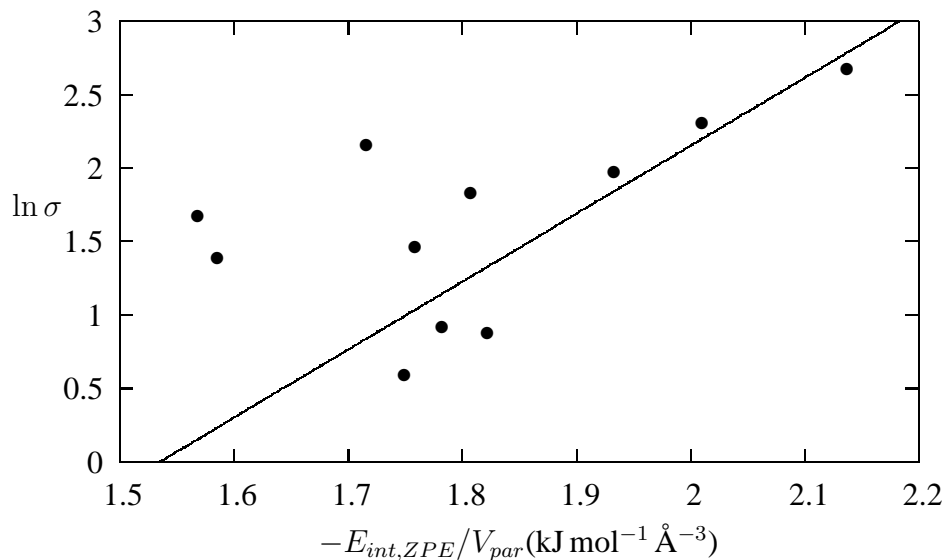


Figura 24: Relação entre o quociente das energias de dissociação dos pares iônicos e os volumes dos pares iônicos, $-E_{int,ZPE}/V_{par}$, e o logaritmo natural da condutividade elétrica dos respectivos líquidos iônicos, $\ln \sigma$. A reta mostrada tem equação $\ln \sigma = 4,6261 (-E_{int,ZPE}/V_{par}) - 7,0988$ com uma correlação dada por $R^2 = 0,7510$.

[CMIIm][BF₄], [MaMIIm][BF₄] e [PaAlIm][BF₄].

O que também se observa nas expressões 6.22 e 6.24, visualizadas nas Figuras 23 e 24, é o efeito dominante do volume do par nas relações entre as densidades de energia dos pares e as propriedades de transporte desse conjunto de líquidos iônicos. A viscosidade diminui e a condutividade elétrica aumenta em função da densidade de energia coesiva não por conta do aumento da energia mas por conta da relação recíproca em função do volume de par. Assim, com o decréscimo do volume do par, o respectivo valor recíproco, $(1/V_{par})$ aumenta, e com isso diminui a viscosidade e aumenta a condutividade elétrica do respectivo líquido iônico, como já foi discutido numa seção anterior, onde foram relatadas as relações entre volume e propriedades de transporte desses líquidos iônicos.

Na Figura 25 é ilustrada uma outra forma de correlação, reunindo o volume do par iônico, V_{par} , e a energia de interação cátion-ânion, $E_{int,ZPE}$, na forma de um produto, e o logaritmo natural da viscosidade dos respectivos líquidos iônicos, $\ln \eta$. A reta que aparece no gráfico da Figura 25 tem como equação

$$\ln \eta = 1,3362 \times 10^{-4} (-E_{int,ZPE} V_{par}) - 4,3610, \quad (6.25)$$

e na forma exponencial,

$$\eta = 1,2766 \times 10^{-2} \exp(-1,3362 \times 10^{-4} E_{int,ZPE} V_{par}), \quad (6.26)$$

que é válida para a descrição da viscosidade dos líquidos [EMIm][BF₄], [PMIm][BF₄], [BMIm][BF₄], [iBMIm][BF₄], [AMIm][BF₄], [CMIm][BF₄], [MaMIm][BF₄] e [PaAlm][BF₄], com uma correlação representada por $R^2 = 0,7394$.

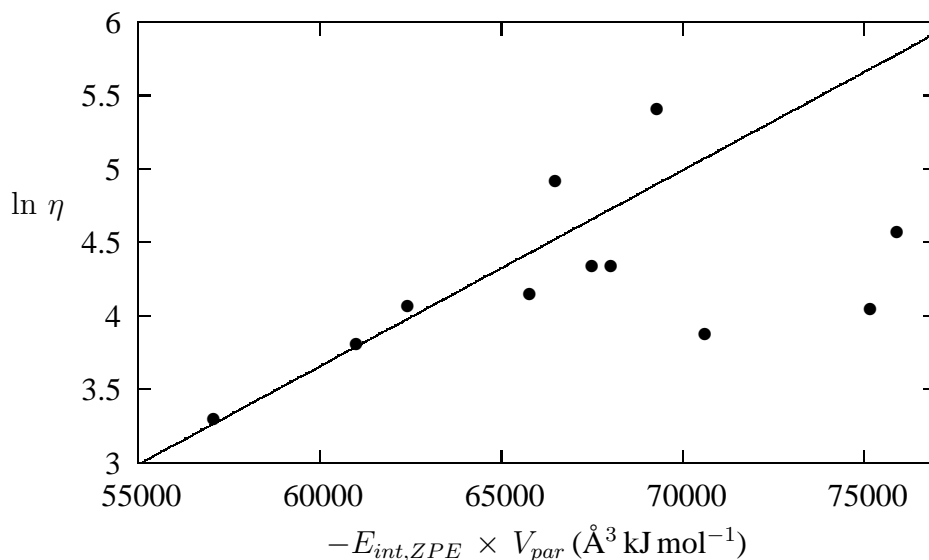


Figura 25: Relação entre o produto das energias de dissociação dos pares iônicos e os volumes dos pares iônicos, $-E_{int,ZPE} V_{par}$, e o logaritmo natural da viscosidade dos respectivos líquidos iônicos, $\ln \eta$. A reta mostrada tem equação $\ln \eta = 1,3362 \times 10^{-4} (-E_{int,ZPE} V_{par}) - 4,3610$, com uma correlação dada por $R^2 = 0,7394$.

Os três líquidos que mais se desviam desse comportamento expresso por 6.26 são [AAIm][BF₄], [CAIm][BF₄] e [MaAlm][BF₄], os quais possuem pares iônicos com volumes relativamente grandes mas os líquidos apresentam viscosidades praticamente iguais menores do que os líquidos análogos contendo um substituinte metila no lugar de alila. O que ocorre é que a presença dos substituintes alila dispersa melhor a carga do cátion e diminui a força das ligações de hidrogênio cátion-ânion, reduzindo comparativamente a viscosidade dos líquidos constituídos por cátions contendo esses substituintes, como é o caso dos líquidos [AAIm][BF₄], [CAIm][BF₄] e [MaAlm][BF₄], duplamente substituídos por cadeias alílicas. Como foi relatado e discutido por Bulut e colaboradores em um dos seus estudos publicados em 2010¹⁴⁴, a funcionalização das cadeias dos substituintes dos cátions nos líquidos iônicos tende a causar desvios no comportamento das propriedades de transporte desses líquidos em relação ao comportamento dos líquidos constituídos por cátions contendo somente cadeias alquílicas lineares, o que é semelhante ao comportamento apresentado pelos líquidos iônicos [AAIm][BF₄], [CAIm][BF₄] e [MaAlm][BF₄], no presente estudo. No trabalho de Bulut e colaboradores, foi observado esse tipo de comportamento para o caso do líquido iônico baseado no cátion *N*-butil-*N*-metilmorfolíneo¹⁴⁴.

Na Figura 26 encontra-se ilustrado a relação entre o produto das energias de disso-

ciação dos pares iônicos com os volumes de par, $-E_{int,ZPE} V_{par}$, e o logaritmo natural da condutividade elétrica dos respectivos líquidos iônicos, $\ln \sigma$.

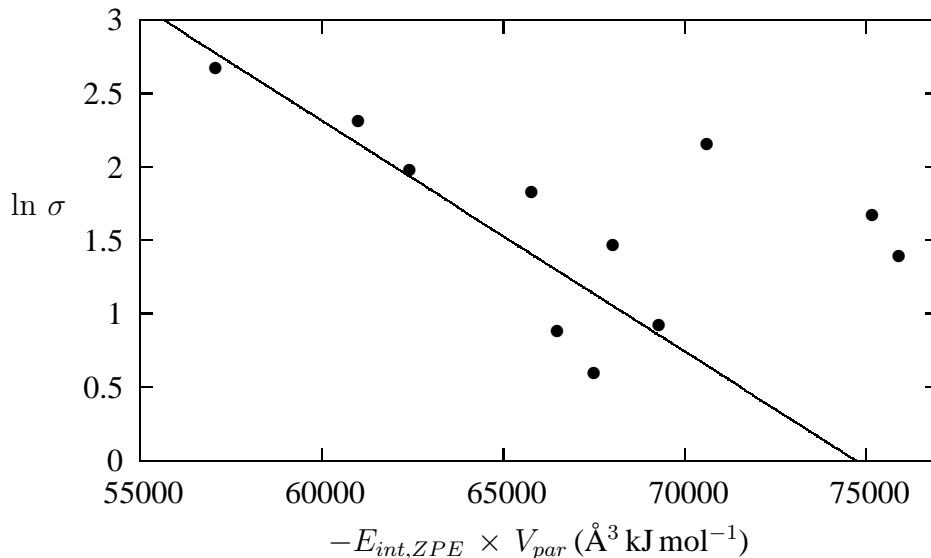


Figura 26: Relação entre o produto das energias de dissociação dos pares iônicos e os volumes dos pares iônicos, $-E_{int,ZPE} V_{par}$, e o logaritmo natural da condutividade elétrica dos respectivos líquidos iônicos, $\ln \sigma$. A reta mostrada tem equação $\ln \sigma = -1,5731 \times 10^{-4} (-E_{int,ZPE} V_{par}) + 11,7550$, com uma correlação dada por $R^2 = 0,7776$.

A reta de correlação mostrada na Figura 26 tem equação

$$\ln \sigma = -1,5731 \times 10^{-4} (-E_{int,ZPE} V_{par}) + 11,7550, \quad (6.27)$$

ou ainda na forma exponencial,

$$\sigma = 1,2739 \times 10^5 \exp(1,5731 \times 10^{-4} E_{int,ZPE} V_{par}), \quad (6.28)$$

com uma boa correlação dada por $R^2 = 0,7776$. seguida de perto pelos líquidos iônicos [EMIm][BF₄], [PMIm][BF₄], [BMIm][BF₄], [iBMIm][BF₄], [AMIm][BF₄], [CMIm][BF₄], [MaMIm][BF₄] e [PaMIm][BF₄].

O que se observa nas Figuras 25 e 26 é o comportamento das propriedades de transporte desses líquidos iônicos em função da variação conjunta dos volumes e energias de dissociação dos pares iônicos. Dessa forma se observa uma relação coerente do ponto de vista da intuição física, conforme se espera. Pelas expressões 6.26 e 6.28, um aumento conjunto do volume do par e da energia de dissociação leva à um aumento da viscosidade ou à diminuição da condutividade elétrica do respectivo líquido iônico, de acordo com uma função de crescimento ou decrescimento de ordem exponencial, numa expressão do tipo Arrhenius^{144,147}.

6.4 A DECOMPOSIÇÃO DAS ENERGIAS DE INTERAÇÃO

Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados dos cálculos das energias de interação dos cátions e ânions em fase gasosa e a decomposição em termos que contribuem para essas energias de interação. Para isso é utilizado o método de Morokuma-Kitaura de decomposição de energias de interação^{157,158}.

O método desenvolvido por Kazuo Kitaura e Keiji Morokuma, durante a década de 1970, permite decompor ou analisar, em parcelas de contribuições, a energia de interação de duas unidades estruturais, sejam átomos, moléculas ou íons^{157,158}. Portanto essa aproximação é particularmente útil no entendimento das origens das interações de cátions e ânions constituintes dos líquidos iônicos. De acordo com a aproximação de Morokuma-Kitaura, a energia total de interação, E_{int} , de dois monômeros de qualquer natureza, calculada no formalismo de Hartree-Fock, pode ser decomposta na forma de uma soma de contribuições

$$E_{total} = E_{coul} + E_{ex} + E_{pol1} + E_{pol2} + E_{pol-mix} + E_{ct1} + E_{ct2} + E_{mix}, \quad (6.29)$$

onde E_{coul} é a energia de interação eletrostática de coulomb entre as distribuições de carga dos dois monômeros, E_{ex} é a energia de troca, E_{pol1} é a variação de energia resultante da polarização da distribuição de carga do monômero 1 devido à presença do monômero 2, E_{pol2} é a variação de energia resultante da polarização da molécula 2 causada pelo campo elétrico gerado pela presença da molécula 1, $E_{pol-mix}$ é a variação de energia de ambos os monômeros pela polarização simultânea, E_{ct1} é a variação de energia do monômero 1 devido à transferência de parte de sua densidade eletrônica para o monômero 2, E_{ct2} é a variação de energia do monômero 2 devido à transferência de parte de sua densidade eletrônica para o monômero 1 e E_{mix} é um termo resultante do acoplamento de vários termos simultaneamente^{157,158}. A energia de troca E_{ex} é proveniente das integrais de troca K_{ij} para os elétrons nos orbitais dos monômeros 1 e 2 que estão interagindo e pode adquirir valores positivos ou negativos, dependendo da configuração eletrônica e das distâncias entre os monômeros que interagem. O recobrimento dos orbitais moleculares de dois monômeros com camadas fechadas resulta, em geral, numa interação repulsiva, que muitas vezes supera o efeito atrativo das integrais de troca¹⁵⁸.

O campo elétrico criado pela distribuição de cargas do monômero 1 perturba e distorce a distribuição de cargas do monômero 2, até que a distribuição de cargas do monômero 2 atinja uma configuração estável em relação à essa perturbação elétrica. Esse é o efeito da polarização do monômero 2 na presença do campo elétrico gerado pelo monômero 1. O mesmo ocorre com a distribuição de cargas do monômero 1 na presença do campo elétrico gerado pela distribuição de cargas do monômero 2. Essas

perturbações elétricas mútuas levam à deslocamentos das cargas dos monômeros 1 e 2, nas direções do espaço que levam à uma diminuição das energias dos monômeros 1 e 2, o que aparece representado como as contribuições E_{pol1} e E_{pol2} para a energia de interação desses dois monômeros¹⁵⁸. Existe também o efeito da polarização simultânea dos monômeros 1 e 2, que aparece como a contribuição $E_{pol-mix}$.

Os termos de transferência de carga E_{ct1} e E_{ct2} , correspondem às variações de energia das moléculas 1 e 2 como resultado da transferência de densidade eletrônica dos orbitais moleculares ocupados do monômero 1 para os orbitais desocupados do monômero 2, E_{ct1} , ou dos orbitais ocupados do monômero 2 para os orbitais desocupados do monômero 1, que aparece como o termo E_{ct2} da energia de interação¹⁵⁸.

Na Tabela 39 encontram-se os resultados da análise de Morokuma-Kitaura da energia de interação dos pares iônicos, mostrando cada um dos termos que contribuem para a energia total de interação cátion-ânion, calculada no nível RHF/6-311G(d,p) com as geometrias dos respectivos pares iônicos em fase gasosa que foram obtidas no nível MP2/6-311G(d,p). Essas energias de interação E_{total} , diferem daquelas apresentadas na Tabela 38 porque são calculadas no nível Hartree-Fock sem levar em consideração o erro causado pela sobreposição dos conjuntos de base dos dois monômeros juntos, ou seja, as energias apresentadas nessa análise de Morokuma-Kitaura não levam em consideração a correção para *BSSE* nem as energias dispersivas de van der Waals, E_{disp} . No entanto, os resultados apresentados nessa análise de Morokuma-Kitaura são suficientemente satisfatórios para os propósitos apresentados nas discussões que se seguem.

O que se pode notar inicialmente nos resultados contidos na Tabela 39 é que as energias de interação calculadas através do método de Morokuma-Kitaura para o conjunto de pares iônicos aqui estudados situam-se na faixa de -360 a -380 kJ mol^{-1} . A parte eletrostática coulômbica, E_{coul} , que é atrativa, adicionada da componente de troca, E_{ex} , que nesses casos é repulsiva, perfaz algo em torno de -310 a -320 kJ mol^{-1} , o que representa cerca de 80 a 85% da energia total de interação cátion-ânion. Os valores das energias de coulomb e totais de interação são grandes e negativos por se tratarem de monômeros carregados e portanto a interação entre as distribuições de carga é altamente favorável por ser predominantemente atrativa nas distâncias de equilíbrio desses pares iônicos.

Tabela 39: Decomposição de Morokuma-Kitaura das energias de interação dos pares iônicos em fase gasosa (em kJ mol^{-1}) calculadas no nível RHF/6-311G(d,p)//MP2/6-311G(d,p).

Pares Iônicos	E_{coul}	E_{ex}	E_{pol1}	E_{pol2}	$E_{pol-mix}$	E_{ct1}	E_{ct2}	E_{mix}	E_{total}
[MMIm][BF ₄]	-392,54	78,99	-19,08	-7,32	-2,89	-8,79	-25,90	3,56	-373,88
[EMIm][BF ₄]	-389,28	80,54	-21,97	-6,86	-2,93	-9,62	-27,28	3,01	-374,43
[PMIm][BF ₄]	-387,44	81,21	-23,85	-6,61	-2,93	-9,92	-28,07	2,84	-374,76
[BMIm][BF ₄]	-385,43	81,38	-25,02	-6,48	-2,89	-10,04	-28,16	2,76	-373,84
[iBMIm][BF ₄]	-382,84	83,09	-25,77	-6,90	-3,10	-10,29	-28,62	2,89	-371,62
[VEIm][BF ₄]	-384,93	81,13	-24,43	-6,49	-2,93	-9,58	-27,78	1,00	-373,97
[PaMIm][BF ₄]	-395,26	76,73	-21,80	-6,78	-2,93	-8,66	-24,89	3,18	-380,37
[AMIm][BF ₄]	-388,07	82,47	-24,52	-6,78	-3,10	-9,41	-27,20	2,59	-374,05
[CMIm][BF ₄]	-380,45	81,59	-25,44	-6,49	-3,05	-9,37	-26,99	2,30	-367,86
[MaMIm][BF ₄]	-387,69	84,31	-26,11	-6,53	-2,97	-10,21	-28,91	2,76	-375,39
[VAIm][BF ₄]	-387,98	85,86	-26,78	-6,53	-3,14	-9,58	-27,28	0,38	-375,05
[PaAIm][BF ₄]	-389,91	86,36	-27,11	-7,24	-3,43	-9,92	-28,41	2,47	-377,19
[AAIm][BF ₄]	-381,79	79,24	-29,37	-5,61	-2,93	-9,87	-26,57	2,38	-374,51
[CAIm][BF ₄]	-374,59	78,41	-30,38	-5,36	-2,89	-9,79	-26,36	2,09	-368,82
[MaAIm][BF ₄]	-383,67	87,03	-31,17	-5,82	-3,01	-10,79	-29,92	1,88	-375,43

O que também se observa nos resultados apresentados na Tabela 39 é que, em valores absolutos, as componentes mais importantes para a energia total de interação, em ordem de grandeza são, E_{coul} , E_{ex} , E_{ct} , E_{pol} e E_{mix} . Na série de cinco pares iônicos, [MMIm][BF₄], [EMIm][BF₄], [PMIm][BF₄], [BMIm][BF₄], [iBMIm][BF₄], a energia de interação de coulomb, E_{coul} , torna-se menos negativa enquanto que a componente de troca, E_{ex} , é repulsiva e aumenta nessa respectiva ordem, com o aumento da cadeia do substituinte.

O par iônico que possui a maior componente de coulomb, E_{coul} , é o [PaMIm][BF₄], que por sua vez é também o que possui a menor componente repulsiva de troca, E_{ex} , com 76,73 kJ mol⁻¹. As menores energias de atração eletrotática de coulomb, as menos negativas, são observadas para os pares contendo o substituinte crotila, [CAIm][BF₄] e [CMIm][BF₄]. Os pares iônicos [MaAlm][BF₄] e [PaAlm][BF₄] são os que apresentam as maiores componentes de energia repulsiva de troca, E_{ex} . Comparando-se as energias de troca dos pares iônicos [BMIm][BF₄], [iBMIm][BF₄], [CMIm][BF₄], [MaMIm][BF₄], [CAIm][BF₄] e [MaAlm][BF₄], verifica-se que nos pares contendo cátions isômeros, as energias dos sistemas com cadeias remaificadas são sempre maiores do que nos de cadeias lineares, ou seja, a ramificação das cadeias dos substituintes aumenta a energia de repulsão de troca, E_{ex} , entre cátions e ânions. A insaturação das cadeias dos substituintes leva também à uma maior componente de repulsão de troca, E_{ex} , como também se observa na comparação desse termo para os pares iônicos [BMIm][BF₄], [iBMIm][BF₄], [CMIm][BF₄] e [MaMIm][BF₄]. Comparando-se os pares iônicos [PMIm][BF₄] e [AMIm][BF₄], observa-se que nesse caso a insaturação da cadeia lateral do substituinte faz com que a energia de interação eletrostática de coulomb, E_{coul} , torne-se mais atrativa, ao mesmo tempo que a componente de troca, E_{ex} , torna-se mais repulsiva. Esse mesmo padrão é observado para os pares iônicos [iBMIm][BF₄] e [MaMIm][BF₄], mas o comportamento oposto é o que se verifica na comparação das componentes das energias atrativas de coulomb, E_{coul} , entre [BMIm][BF₄] e [CMIm][BF₄], sendo que na componente de troca, E_{ex} , o mesmo comportamento se repete.

Os termos referentes à energia por efeito de polarização dos cátions, E_{pol1} , toma valores de -19,08 kJ mol⁻¹, no caso de [MMIm][BF₄], até -31,17 kJ mol⁻¹, no caso de [MaMIm][BF₄], ou seja, variações em um intervalo de aproximadamente 10 Å³ nos valores das polarizabilidades dos cátions, conforme os resultados da Tabela 35, acarretam em uma faixa de valores de aproximadamente 10 kJ mol⁻¹ nas energias de polarização dos cátions. Para o ânion [BF₄]⁻, a energia de polarização, E_{pol2} , varia conforme o poder polarizante do respectivo cátion com o qual esse ânion encontra-se pareado e da distância cátion-ânion, ambos os fatores determinando a intensidade do campo elétrico atuando sobre a distribuição de cargas do ânion. Os cátions [MMIm]⁺, [PaAlm]⁺, [iBMIm]⁺ e [EMIm]⁺, são os que causam os maiores valores absolutos de energias

de polarização do ânion, E_{pol2} , por possuírem maiores densidades de carga positiva e com isso geram campos elétricos mais intensos sobre a região onde localiza-se o ânion nesses pares iônicos. Os cátions maiores $[CAIm]^+$, $[AAIm]^+$ e $[MaAIm]^+$, mais volumosos, com menores densidades de carga positiva e com pares iônicos apresentando maiores distâncias cátion-ânion, são os que causam os menores efeitos de polarização sobre o ânion $[BF_4]^-$, com esses pares iônicos apresentando os menores valores absolutos para as componentes da energia de polarização do ânion, E_{pol2} . As energias totais de polarização, $E_{pol1} + E_{pol2} + E_{pol-mix}$, assumem valores desde $-29,29 \text{ kJ mol}^{-1}$, no caso do par iônico $[MMIm][BF_4]$, até $-40,00 \text{ kJ mol}^{-1}$, no caso do par $[MaAIm][BF_4]$, o que representa percentuais de 7,83 a 10,65% da energia total de interação dos pares iônicos, E_{total} .

As componentes, E_{ct1} e E_{ct2} , referentes às contribuições da transferência de elétrons do cátion para o ânion, E_{ct1} , e do ânion para o cátion, E_{ct2} , representam algo em torno de 10% da energia total de interação cátion-ânion, nesse conjunto de pares iônicos. Em valores absolutos, a contribuição total da componente de transferência de carga, $E_{ct1} + E_{ct2}$, para a energia total de interação dos pares, E_{total} , em geral é maior do que a contribuição total da polarização, $E_{pol1} + E_{pol2} + E_{pol-mix}$. As exceções são os casos dos pares iônicos $[AAIm][BF_4]$ e $[CAIm][BF_4]$, para os quais a contribuição total da energia de polarização, $E_{pol1} + E_{pol2} + E_{pol-mix}$, supera a contribuição total da energia referente à transferência de carga, $E_{ct1} + E_{ct2}$.

Na série de pares iônicos $[MMIm][BF_4]$, $[EMIm][BF_4]$, $[PMIm][BF_4]$, $[BMIm][BF_4]$, a contribuição de transferência de carga do ânion para o cátion, E_{ct2} , aumenta, em valores absolutos, com o aumento do comprimento da cadeia do substituinte, de metila até n-butila, em concordância com o que se observa na análise da quantidade de carga negativa transferida do ânion para o respectivo cátion, conforme foi analisado e discutido na seção que trata das propriedades elétricas dos íons e pares iônicos. A menor contribuição de transferência de carga do ânion para o cátion, E_{ct2} , que se observa, aparece no caso da interação do par iônico $[PaMIm][BF_4]$, com um valor de $-24,89 \text{ kJ mol}^{-1}$, e também o menor valor absoluto da energia total de transferência de carga, $E_{ct1} + E_{ct2}$, com um valor igual a $-33,55 \text{ kJ mol}^{-1}$, o que representa 8,82% da energia total de interação, E_{total} , para esse par iônico. A soma das contribuições de polarização e transferência de carga, $E_{pol1} + E_{pol2} + E_{pol-mix} + E_{ct1} + E_{ct2}$, para o par iônico $[PaMIm][BF_4]$ é igual a $-65,06 \text{ kJ mol}^{-1}$, ou seja, 17,10% da energia total de interação cátion-ânion para esse par é proveniente das componentes de polarização e transferência de carga juntas. Essa constatação também encontra-se em plena concordância com o que se verifica na análise das cargas parciais atômicas desse sistema, onde se observa a menor quantidade de carga transferida do ânion para o cátion dentre todos os quinze sistemas estudados, com uma quantidade de carga igual a $-0,1818 e$.

Na observação dos sistemas [PaMIm][BF₄], [AMIm][BF₄] e [PMIm][BF₄], todos contendo três átomos de carbono na cadeia do substituinte, observa-se que a contribuição da energia de transferência de carga, $E_{ct1} + E_{ct2}$, aumenta com o aumento do grau de saturação da cadeia do substituinte, com os respectivos valores, $-33,55 \text{ kJ mol}^{-1}$, $-36,61 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $-37,99 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectivamente, o mesmo ocorrendo com a soma das contribuições de polarização e transferência de carga juntas, $E_{pol1} + E_{pol2} + E_{pol-mix} + E_{ct1} + E_{ct2}$, que cresce da mesma forma, adquirindo valores iguais a $-65,06 \text{ kJ mol}^{-1}$, $-71,01 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $-71,38 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectivamente, também em concordância com as observações feitas na análise das cargas parciais, onde constatou-se que o ânion transfere para esses cátions, quantidades de carga iguais a $-0,1818 e$, $-0,1996 e$ e $-0,2236 e$, respectivamente nos sistemas [PaMIm][BF₄], [AMIm][BF₄] e [PMIm][BF₄]. Em termos percentuais, as contribuições das energias de polarização e transferência de carga, juntas totalizam 17,10% para o par iônico [PaMIm][BF₄], 18,98% para [AMIm][BF₄] e 19,05% para [PMIm][BF₄], em concordância com os percentuais de transferência de carga ânion-cátion, que são iguais a 18,18%, 19,96% e 22,36%, respectivamente.

Na comparação dos pares iônicos [BMIm][BF₄] e [CMIm][BF₄], ambos com cátions de cadeias lineares contendo quatro átomos de carbono, o que se observa é que no par contendo o cátion de substituinte saturado, [BMIm][BF₄], a energia referente à transferência de carga é um pouco maior, em valores absolutos, do que no caso do cátion contendo o substituinte insaturado, [CMIm][BF₄], seguindo assim a mesma tendência que se observa nos sistemas onde os substituintes dos cátions possuem três átomos de carbono, [AMIm][BF₄] e [PMIm][BF₄]. Somando-se as contribuições da polarização e transferência de carga juntas, $E_{pol1} + E_{pol2} + E_{pol-mix} + E_{ct1} + E_{ct2}$, obtém-se uma energia de $-72,59 \text{ kJ mol}^{-1}$, para o par [BMIm][BF₄] e $-71,34 \text{ kJ mol}^{-1}$ para o caso do [CMIm][BF₄], o que também encontra concordância com as quantidades de carga transferidas do ânion para o cátion, $-0,2320 e$, no sistema [BMIm][BF₄] e $-0,1974 e$ no sistema [CMIm][BF₄].

Nos sistemas [iBMIm][BF₄] e [MaMIm][BF₄], que possuem cátions com substituintes de cadeia ramificada de quatro carbonos, o par [MaMIm][BF₄], que contém o cátion de substituinte insaturado, [MaMIm][BF₄], é que possui, em valores absolutos, a maior componente de energia de transferência de carga. Considerando-se a soma de polarização e transferência de carga juntas, a diferença de energia entre os dois pares iônicos é realmente desprezível em termos de valores, $-74,68 \text{ kJ mol}^{-1}$ para o sistema [iBMIm][BF₄] e $-74,73 \text{ kJ mol}^{-1}$ para o sistema [MaMIm][BF₄], bem como em termos do percentual relativo da energia total de interação, com 19,91% para [MaMIm][BF₄] e 20,10% para [iBMIm][BF₄], também refletindo as pequenas diferenças observadas nos valores das cargas totais transferidas nesses dois sistemas, $-0,1981 e$ no sistema [iBMIm][BF₄] e $-0,2111 e$ no sistema [MaMIm][BF₄].

Quando um substituinte metila é trocado por um substituinte alila, as contribuições das interações de coulomb, E_{coul} , diminuem em todos os casos comparáveis, nesse caso, [MMIm][BF₄] e [AMIm][BF₄], [AMIm][BF₄] e [AAIm][BF₄], [CMIm][BF₄] e [CAIm][BF₄], [MaMIm][BF₄] e [MaAIm][BF₄]. Nesses casos, as contribuições de polarização sempre aumentam, acompanhando o aumento da polarizabilidade dos cátions, enquanto que a energia de transferência de carga aumenta na comparação de [MMIm][BF₄] com [AMIm][BF₄] ou [MaMIm][BF₄] com [MaAIm][BF₄]. e diminui na comparação dos sistemas [AMIm][BF₄] com [AAIm][BF₄], ou então [CMIm][BF₄] com [CAIm][BF₄]. Mas quando se considera as contribuições de polarização e transferência de carga em conjunto, o padrão aparece de maneira comum para todos os quatro sistemas comparáveis, [MMIm][BF₄] e [AMIm][BF₄], [AMIm][BF₄] e [AAIm][BF₄], [CMIm][BF₄] e [CAIm][BF₄], [MaMIm][BF₄] e [MaAIm][BF₄], pois em todos esses casos, as duas contribuições juntas possuem valores absolutos maiores nos sistemas onde o substituinte é alila em comparação com metila. A quantidade de energia $E_{pol1} + E_{pol2} + E_{pol-mix} + E_{ct1} + E_{ct2}$ é igual a $-71,01 \text{ kJ mol}^{-1}$ para [AMIm][BF₄] em comparação com $-63,98 \text{ kJ mol}^{-1}$ para [MMIm][BF₄], $-74,35 \text{ kJ mol}^{-1}$ para [AAIm][BF₄] em comparação com $-71,01 \text{ kJ mol}^{-1}$ para [AMIm][BF₄], $-74,78 \text{ kJ mol}^{-1}$ para o par [CAIm][BF₄] em comparação com $-71,34 \text{ kJ mol}^{-1}$ para [CMIm][BF₄] e $-80,71 \text{ kJ mol}^{-1}$ para o sistema [MaAIm][BF₄] em comparação com $-74,73 \text{ kJ mol}^{-1}$ para o sistema [MaMIm][BF₄].

Efeitos semelhantes ao que se observam para os sistemas de pares [MMIm][BF₄] e [AMIm][BF₄], [AMIm][BF₄] e [AAIm][BF₄], [CMIm][BF₄] e [CAIm][BF₄], [MaMIm][BF₄] e [MaAIm][BF₄], podem também ser observados na comparação dos sistemas dos pares iônicos [VEIm][BF₄] e [VAIm][BF₄], onde um grupo metila do substituinte etila é trocado por um grupo vinila, resultando no substituinte alila. Na comparação da energia total de transferência de carga, $E_{ct1} + E_{ct2}$, dos sistemas [VEIm][BF₄] e [VAIm][BF₄], o que se observa é que a substituição de metila por vinila diminui um pouco a quantidade de energia total de transferência de carga, de $-37,36 \text{ kJ mol}^{-1}$ no par iônico [VEIm][BF₄] para $-36,86 \text{ kJ mol}^{-1}$ no caso do par [VAIm][BF₄], mas ocorre um aumento da contribuição da energia total de polarização, $E_{pol1} + E_{pol2} + E_{pol-mix}$, de $-33,85 \text{ kJ mol}^{-1}$ no par iônico [VEIm][BF₄] para $-36,45 \text{ kJ mol}^{-1}$ no caso do par [VAIm][BF₄], de modo que a soma das contribuições de transferência de carga e polarização, $E_{pol1} + E_{pol2} + E_{pol-mix} + E_{ct1} + E_{ct2}$, aumenta com a troca de metila por vinila, com o valor total das contribuições sendo igual a $-71,21 \text{ kJ mol}^{-1}$ no par iônico [VEIm][BF₄] e $-73,31 \text{ kJ mol}^{-1}$ no caso do par [VAIm][BF₄].

O padrão geral que se observa para todos os quinze sistemas do conjunto de pares iônicos aqui estudados, é que uma quantidade em torno de 20% da energia total de interação desses cátions e ânions é proveniente dos efeitos de polarização e transferência de carga. Esse mesmo percentual médio aproximado é o que se constata em termos de efeitos de polarização e transferência de carga nas variações dos valo-

res das cargas parciais atômicas e totais desses cátions e ânions nos processos de formação dos pares iônicos, conforme se discute na seção acerca das propriedades elétricas desses sistemas. Portanto, o que se verifica é que dois métodos computacionais de mecânica quântica diferentes apontam para as mesmas observações acerca do comportamento elétrico e energético desses sistemas. Os efeitos de polarização contribuem com cerca de 10% para a interação cátion-ânion e aproximadamente outros 10% da energia total de interação provém da variação de energia resultante da transferência de carga e juntas essas contribuições perfazem algo em torno de 20% da energia total de interação cátion-ânion nesses pares iônicos estudados.

7 CONCLUSÃO

O que se observa nos estudos teóricos e computacionais dos líquidos iônicos do tipo imidazólio, contendo substituintes insaturados, é que as estruturas dos pares iônicos que constituem esses líquidos são mantidas juntas por fortes interações eletrostáticas. Nessas estruturas, pode-se observar que além do efeito dominante das interações eletrostáticas entre cátions e ânions, também ocorrem várias ligações de hidrogênio do tipo C–H...F que são responsáveis pelo direcionamento e posicionamento do ânion em relação aos cátions em cada um dos pares iônicos estudados, de forma semelhante ao que ocorre nas estruturas dos cristais de moléculas orgânicas¹⁴².

As cadeias dos substituintes são as responsáveis por introduzirem a assimetria nas interações entre cátions e ânions que fazem com que as estruturas dos pares sejam também assimétricas. Essa assimetria, na forma como aparece nas estruturas dos pares iônicos em fase gasosa, favorece alguns sítios de interação C–H...F em detrimento de outros. Pares iônicos constituídos de cátions mais simétricos como [AAIm][BF₄] ou [CAIm][BF₄] tendem a formar ligações de hidrogênio simétricas porém mais longas e mais fracas. Os cátions que formam as ligações de hidrogênio C–H...F mais curtas nas estruturas dos pares iônicos são aqueles contendo substituintes vinila e propargila, com as ligações mais curtas ocorrendo através do grupo C2–H3 do cátion. As ligações de hidrogênio C–H...F mais longas ocorrem nas estruturas contendo substituintes alila combinados com outro substituinte alila, crotila ou metalila.

Os estudos das propriedades elétricas do ânion, dos cátions e dos pares iônicos em fase gasosa indicam a ocorrência de fortes efeitos de transferência de carga entre ânion e cátion, juntamente com efeitos de polarização, dado a grande polarizabilidade dos cátions, no processo de formação dos quinze pares iônicos aqui estudados. O que se constata comparando-se as cargas totais dos íons isolados e pareados é que cerca de 20% da carga do ânion é transferida para a região dos átomos do cátion, seja por efeitos reais de transferência de carga do ânion para o respectivo cátion, seja por efeitos de polarização que são interpretados pela aproximação RESP como transferência de carga.

Em termos da relação entre as estruturas dos cátions e as energias de interação,

o que se pode constatar é que independentemente do primeiro substituinte ser metila ou alila, os pares iônicos cujo cátion contém o grupo propargila como segundo substituinte possuem a maior energia de interação, seguidos por aqueles contendo alila, metalila e crotila. Os cátions contendo um substituinte metila, em comparação com aqueles contendo um substituinte alila, geram pares iônicos em que as energias eletrostática e as energias totais de interação dos respectivos pares são maiores (mais negativas), ou seja, as ligações cátion-ânion são mais fortes nos pares iônicos em que os cátions possuem o grupo metila como um dos substituintes em comparação com o grupo alila.

As propriedades de transporte, viscosidade e condutividade elétrica, dos líquidos iônicos estudados apresentam boas correlações com as propriedades dos íons obtidas por cálculos de mecânica quântica em fase gasosa. Essas propriedades de transporte dos líquidos iônicos seguem expressões do tipo Arrhenius, escritas em função dos volumes dos cátions, volumes dos pares iônicos, energias de interação dos pares iônicos e combinações dessas propriedades. Assim, observa-se que a viscosidade dos líquidos iônicos apresenta um aumento exponencial em função do aumento dos volumes iônicos enquanto que a condutividade elétrica diminui exponencialmente com o aumento desses volumes. Expressões similares são encontradas em função das energias de interação e da combinação das energias com os volumes, sendo que em todas elas o volume dos íons é determinante para os valores das propriedades de transporte que esses líquidos iônicos apresentam.

Tanto as análises das propriedades elétricas através do cálculo das cargas parciais atômicas derivadas do potencial eletrostático, quanto as análises de Morokuma-Kitaura das energias de interação dos pares iônicos apontam para as mesmas observações acerca do comportamento elétrico e energético desses sistemas. O que se observa é que os efeitos de polarização cátion-ânion e a transferência de carga são muito importantes na formação dos pares iônicos em fase gasosa e juntos esses efeitos contribuem em torno de 20% para a energia total de interação cátion-ânion nesses quinze pares iônicos estudados. E tais efeitos observados no nível molecular são responsáveis pelas peculiaridades das propriedades físico-químicas apresentadas por esses líquidos iônicos.

REFERÊNCIAS

1. Chiappe, C.; Pieraccini, D. *J. Phys. Org. Chem.* **2005**, *18*, 275.
2. Welton, T. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071.
3. Wasserscheid, P.; Welton, T.; (Eds.), *Ionic Liquids in Synthesis, Second Edition*; Wiley-VCH Verlag: Weinheim, 2008.
4. Kokorin, A.; (Ed.), *Ionic Liquids: Applications and Perspectives*; InTech: Rijeka, 2011.
5. Handy, S.; (Ed.), *Applications of Ionic Liquids in Science and Technology*; InTech: Rijeka, 2011.
6. Sun, J.; Forsyth, M.; MacFarlane, D. R. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 8858.
7. Miyatake, K.; Yamamoto, K.; Endo, K.; Tsuchida, E. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 7522.
8. Chauvin, Y.; Mussmann, L.; Olivier, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *34*, 2698.
9. Suarez, P. A. Z.; Dullius, J. E. L.; Einloft, S.; de Souza, R. F.; Dupont, J. *Polyhedron*. **1996**, *15*, 1217.
10. Bonhote, P.; Dias, A. P.; Papageorgiou, N.; Kalyanasundaram, K.; Gratzel, M. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1168.
11. Vestergaard, B.; Bjerrum, N. J.; I.Petrushina,; Hjuler, H. A.; Berg, R. W.; Begtrup, M. *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*, 3108.
12. Tait, S.; Osteryoung, R. A. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4352.
13. MacFarlane, D. R.; Meakin, P.; Sun, J.; Amini, N.; Forsyth, M. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 4164.
14. Kim, H. S.; Kim, Y. J.; Bae, J. Y.; Kim, S. J.; Lah, M. S.; Chin, C. S. *Organometallics* **2003**, *22*, 2498.

15. Abu-Lebdeh, Y.; Abouimrane, A.; Alarco, P.; Armand, M. *J. Power Sources* **2006**, *154*, 255.
16. Ishimaru, N.; Kubo, W.; Kitamura, T.; Yanagida, S.; Tsukahara, Y. *Mater. Sci. and Eng. B* **2011**, *176*, 996.
17. Mateus, N. M. M.; Branco, L. C.; Lourenço, N. M. T.; Afonso, C. A. M. *Green Chem.* **2003**, *5*, 347.
18. Fang, S.; Wang, J.; Zhang, H.; Tachibana, K.; Kamijima, K. *J. Power Sources* **2009**, *191*, 619.
19. Dupont, J. *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, *15*, 341.
20. Avent, A. G.; Chaloner, P. A.; Day, M. P.; Seddon, K. R.; Welton, T. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 3405.
21. Takahashi, S.; Saboungi, M. L.; Klinger, R. J.; Chen, M. J.; Rathke, J. W. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, *19*, 3591.
22. Huddleston, J. G.; Visser, A. E.; Reicherdt, W. M.; Willauer, H. D.; Broker, G. A.; Rogers, R. *Green Chem.* **2001**, *3*, 156.
23. Dzyuba, S.; Bartsch, R. A. *ChemPhysChem.* **2002**, *3*, 161.
24. Matsumoto, H.; Kageyama, H.; Miyazaki, Y. *Chem. Commun.* **2002**, 1726.
25. Swain, C. G.; Ohno, A.; Roe, D. K.; Brown, R.; Maugh, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2648.
26. Coker, T. G.; Ambrose, J.; Janz, G. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5293.
27. Dupont, J.; de Souza, R. F.; Suarez, P. A. Z. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3667.
28. Visser, A. E.; Swatloski, R. P.; Reichert, W. M.; Mayton, R.; Sheff, S.; Wierzbicki, A.; Davis Jr., J. H.; Rogers, R. D. *Chem. Commun.* **2001**, 135.
29. Bates, E. D.; Mayton, R. D.; Ntai, I.; Davis Jr., J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 926.
30. Demberelmyamba, D.; Shin, B. K.; Lee, H. *Chem. Commun.* **2002**, 1538.
31. Ohno, H. *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*; Wiley-Interscience: Hoboken, 2005.
32. Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Exnar, I.; Grätzel, M. *Chem. Commun.* **2002**, 2972.

33. Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Comte, P.; Exnar, I.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1166.
34. de Souza, R. F.; Padilha, J. C.; Gonçalves, R. S.; Dupont, J. *Electrochem. Commun.* **2003**, *5*, 728.
35. Ye, C.; Liu, W.; Chen, Y.; Yu, L. *Chem. Commun.* **2001**, 2244.
36. Li, W. M.; Ye, C. F.; Gong, Q. Y.; Wang, H. Z.; Wang, P. *Tribol. Lett.* **2002**, *13*, 81.
37. Armstrong, D. W.; He, L. F.; Liu, Y. S. *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 3873.
38. Anderson, J. L.; Armstrong, D. W. *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 4851.
39. Koel, M.; (Ed.), *Ionic Liquids in Chemical Analysis*; CRC Press: Boca Raton, 2009.
40. Lozano, P.; de Diego, T.; Carrie, D.; Vaultier, M.; Iborra, J. L. *Biotech. Prog.* **2003**, *19*, 380.
41. Majewski, P.; Pernak, A.; Grzymislowski, M.; Iwanik, K.; Pernak, J. *Acta Histochemica.* **2003**, *105*, 135.
42. Dupont, J.; Fonseca, G. S.; Umpierre, A. P.; Fichtner, P. F. P.; Teixeira, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4228.
43. Fonseca, G. S.; Umpierre, A. P.; Fichtner, P. F. P.; Teixeira, S. R.; Dupont, J. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3263.
44. Freemantle, M. *Chem. Eng. News* **2003**, *81*, 9.
45. Seddon, K. R. *Science* **2003**, *302*, 792.
46. Maase, M. *Chem. unserer Zeit.* **2004**, 434.
47. Najdanovic-Visak, V.; Esperança, J.; Rebelo, L. P. N.; da Ponte, M. N.; Guedes, H. J. R.; Seddon, K. R.; Szydowski, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 1701.
48. Herrmann, W. A.; Köcher, C.; Goossen, L. J.; Artus, G. R. J. *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1627.
49. Lee, K. M.; Lee, Y. T. Y.; Lin, J. B. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 1079.
50. Cole, A. C.; Jensen, J. L.; Ntai, I.; Tran, K. L. T.; Weaver, K. J.; Forbes, D. C.; Davis Jr., J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5962.

51. Zhou, Z. B.; Matsumoto, H.; Tatsumi, K. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 6581.
52. Branco, L. C.; Rosa, J. N.; Moura Ramos, J. J.; Alfons, C. A. M. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3671.
53. Kim, K. S.; Demberelnyamba, D.; Lee, H. *Langmuir.* **2004**, *20*, 556.
54. Bronger, R. P. J.; Silva, M. S.; Kamer, P. C. J.; van Leewen, P. W. N. *Chem. Commun.* **2002**, 3044.
55. Visser, A. E.; Swatloski, R. P.; Reichert, W. M.; Mayton, R.; Scheff, S.; Wierzbicki, A.; Davis Jr., J. H.; Rogers, R. D. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 2523.
56. Merrigan, T. L.; Bates, E. D.; Dorman, S. C.; Davis Jr., J. H. *Chem. Commun.* **2000**, 2051.
57. Min, G.; T. Yim, H. Y. L.; Huh, D. H.; Lee, E.; Mun, J.; Oh, S. M.; Kim, Y. G. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2006**, *27*, 847.
58. Zhao, D.; Fei, Z.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2197.
59. Dyson, P. J.; Ellis, D. J.; Welton, T. *Chem. Commun.* **1999**, 25.
60. Kottsieper, K. W.; Stelzer, O.; Wasserscheid, P. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *175*, 285.
61. Favre, F.; Olivier-Beurbigou, H.; Commereue, D.; Saussine, L. *Chem. Commun.* **2001**, 1360.
62. Stanzel, O.; Raubenheimer, H. G.; Esterhuysen, C. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 1132.
63. Xu, L.; Chen, W.; Xiao, J. *Organometallics.* **2000**, *19*, 1123.
64. Handy, S. T.; Zhang, X. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 233.
65. Brauer, D. J.; Kottsieper, K.; Liek, C.; Stelzer, O.; Waffenschmidt, H.; Wasserscheid, P. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *630*, 177.
66. Katsyuba, S. A.; Zvereva, E. E.; Vidis, A.; Dyson, P. J. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 352.
67. Turner, E. A.; Pye, C. C.; Singer, R. D. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 2277.
68. Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry*; Dover: New York, 1996.
69. Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*; John Wiley and Sons: Chichester, 2007.

70. de Andrade, J.; Böes, E. S.; Stassen, H. *J. Phys. Chem. B.* **2002**, *106*, 3546.
71. de Andrade, J.; Böes, E. S.; Stassen, H. *J. Phys. Chem. B.* **2002**, *106*, 13344.
72. Hunt, P. A.; Gould, I. R. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 2269.
73. Laus, G.; Bentivoglio, G.; Scottenberger, H.; Kahlenberg, V.; Kopacka, H.; Sixta, T. R. H. *Lenzinger Berichte* **2005**, *84*, 71.
74. Zhu, S.; Wu, Y.; Chen, Q.; Yu, Z.; Wang, C.; Jin, S.; Ding, Y.; Wu, G. *Green Chemistry* **2006**, *8*, 325.
75. Jiqin, Z.; Yanmei, Y.; Jian, C.; Weiyang, F. *Frontiers of Chem. Eng. in China* **2007**, *1*, 190.
76. Parr, R. G.; Yang, W. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*; Oxford University Press: New York, 1994.
77. Koch, W.; Holthausen, M. C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*; Wiley-VCH: New York, 2000.
78. Griffiths, D. J. *Introduction to Quantum Mechanics*; Prentice Hall: Upper Saddle River, 1995.
79. Møller, C.; Plesset, M. S. *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618.
80. Stone, A. J. *The Theory of Intermolecular Forces*; Clarendon Press: Oxford, 1997.
81. Kaplan, I. G. *Intermolecular Interactions*; John Wiley and Sons: New York, 2006.
82. Gray, C. G.; Gubbins, K. E. *Theory of Molecular Fluids*; Clarendon Press: Oxford, 1984.
83. Balucani, U.; Zoppi, M. *Dynamics of the Liquid State*; Clarendon Press: Oxford, 1994.
84. Kaxiras, E. *Atomic and Electronic Structure of Solids*; Cambridge University Press: Cambridge, 2003.
85. Kohanoff, J. *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules: Theory and Computational Methods*; Cambridge University Press: Cambridge, 2006.
86. Cramer, C. J. *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*; John Wiley and Sons: Chichester, 2004.

87. Allen, M.; Tildesley, D. J. *Computer Simulation of Liquids*; Clarendon: Oxford, 1987.
88. Rapaport, D. C. *The Art of Molecular Dynamics Simulation*; Cambridge University Press: Cambridge, 2004.
89. Marx, D.; Hutter, J. *Ab Initio Molecular Dynamics: Basic Theory and Advanced Methods*; Cambridge University Press: Cambridge, 2009.
90. Car, R.; Parrinello, M. *Phys. Rev. Lett.* **1985**, *55*, 2471.
91. Tuckerman, M. E.; Parrinello, M. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 1302.
92. Grotendorst, J. *Modern Methods and Algorithms in Quantum Chemistry*; NIC: Juelich, 2000.
93. del Polpo, M. G.; Lynden-Bell, R. M. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 5895.
94. Bühl, M.; Chaumont, A.; Schurhammer, R.; Wipff, G. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 18591.
95. Dieter, K. M.; Dymek, C. J. J.; Heimer, N. E.; Rovang, J. W.; Wilkes, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2722.
96. Dewar, M. J. S.; Zoebisch, E. G.; Healy, E. F.; Stewart, J. J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902.
97. Takahashi, S.; Curtiss, L. A.; Gosztola, D.; Koura, N.; Saboungi, M. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2990.
98. Takahashi, S.; Suzuya, K.; Kohara, S.; Koura, N.; Curtiss, L. A.; Saboungi, M. *Z. Phys. Chem.* **1999**, *209*, 209.
99. Sitze, M. S.; Schreiter, E. R.; Patterson, E. V.; Freeman, R. G. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2298.
100. Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.
101. Cundari, T. R.; Stevens, W. J. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5555.
102. Bayly, C. I.; Cieplak, P.; Cornell, W. D.; Kollman, P. J. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 10269.
103. Fox, T.; Kollman, P. J. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 8070.
104. Pearlman, D. A.; Case, D. A.; Caldwell, J. W.; Ross, W. R.; Cheatham, T. E.; DeBolt, S.; Ferguson, D.; Seibel, G.; Kollman, P. *Comp. Phys. Commun.* **1995**, *91*, 1.

105. Meng, Z.; Dölle, A.; Carper, W. R. *J. Mol. Struct.* **2002**, *585*, 119.
106. Liu, Z.; Haung, S.; Wang, W. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 12978.
107. Lopes, J.; Deschamps, J.; Padua, A. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 2038.
108. Gozzo, F. C.; Santos, L. S.; Augusti, R.; Consorti, C. S.; Dupont, J.; Eberlin, M. N. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 6187.
109. Talaty, E. R.; Raja, S.; Storhaug, V. J.; Dölle, A.; Carper, W. R. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 13177.
110. Chaumont, A.; Wipff, G. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 3311.
111. Chaumont, A.; Wipff, G. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3919.
112. Chaumont, A.; Wipff, G. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5891.
113. Chaumont, A.; Wipff, G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 1926.
114. Oritz, J. V.; Hay, P. J.; Martin, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2736.
115. Dolg, M.; Stoll, H.; Savin, A.; Preuss, H. *Theor. Chim. Acta* **1989**, *75*, 173.
116. Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H. *Theor. Chim. Acta* **1993**, *85*, 441.
117. Ehlers, A. W.; Böhme, M.; Dapprich, S.; Gobbi, A.; Höllwarth, A.; Jonas, V.; Köhler, K. F.; Stegmann, R.; Veldkamp, A.; Frenking, G. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *208*, 111.
118. Wang, Y.; Li, H.; Han, S. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 174501.
119. Hunt, P. A.; Gould, I. R.; Kirchner, B. *Aust. J. Chem.* **2007**, *60*, 9.
120. Reed, E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.
121. Dhumal, N. R.; Kim, H. J.; Kiefer, J. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 10397.
122. Zvereva, E. E.; Katsyuba, S. A. *Russian Chem. Bull. Int. Ed.* **2009**, *58*, 1812.
123. Barone, V.; Cossi, M.; Tomasi, J. *J. Comp. Chem.* **1998**, *19*, 404.
124. Cremer, T.; Kolbeck, C.; Lovelock, K. R. J.; Paape, N.; Wölfel, R.; Schulz, P.; Wasserscheid, P.; Weber, H.; Thar, J.; Kirchner, B.; Maier, F.; Steinrück, H. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 9018.
125. Bodo, E.; Caminiti, R. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 12506.
126. Breneman, C. M.; Wiberg, K. B. *J. Comp. Chem.* **1990**, *11*, 361.

127. Enomoto, T.; Matsumoto, Y. K.; Hagiwara, R. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 4324.
128. Izgorodina, E. I.; Rigby, J.; MacFarlane, D. R. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1493.
129. Fedorov, D. G.; Kitaura, K. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 2483.
130. Dennington, R.; Keith, T.; Millam, J. "GaussView Version 3.09", Semichem Inc. Shawnee Mission KS 2003.
131. Allinger, N. L. *Molecular Mechanics*; ACS: New York, 1982.
132. Anslyn, E. V.; Dougherty, D. A. *Modern Physical Organic Chemistry*; University Science Books: Herndon, 2006.
133. Carey, F. A.; Sundberg, R. J. *Advanced Organic Chemistry, Part A: Structure and Mechanisms*; Springer: New York, 2007.
134. 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.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; 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 98 Revision A.9", Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
135. Merrick, J. P.; Moran, D.; Radom, L. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 11683.
136. Schmidt, M. W.; Baldrige, K. K.; Boatz, J. A.; Elbert, S. T.; Gordon, M. S.; Jensen, J. H.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K. A.; Su, S. J.; Windus, T. L.; Dupuis, M.; Montgomery, J. A. *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1347.
137. 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.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; 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 03 Revision E.01", Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

138. Pascual-Ahuir, J. L.; Silla, E. *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 1047.
139. Silla, E.; Tuñón, I. *J. Comput. Chem.* **1991**, *12*, 1077.
140. Pauling, L. *Proc. Roy. Soc. (London)* **1927**, *A114*, 181.
141. Boys, S. F.; Bernardi, F. *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553.
142. Grabowski, S. J. *Hydrogen Bonding - New Insights*; Springer: Dordrecht, 2006.
143. Preiss, U.; Verevkin, S. P.; Koslowski, T.; Krossing, I. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6508.
144. Bulut, S.; Klose, P.; Huang, M.; Weingärtner, H.; Dyson, P. J.; Laurency, G.; Friedrich, C.; Menz, J.; Klümmerer, K.; Krossing, I. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 13139.
145. Preiss, U.; Slattery, J. M.; Krossing, I. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *16*, 13139.
146. Slattery, J. M.; Daguinet, C.; Dyson, P. J.; Schubert, T. J. S.; Krossing, I. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5384.
147. Marcus, Y. *Introduction to Liquid State Chemistry*; John Wiley & Sons: London, 1977.
148. Eiden, P.; Bulut, S.; Köchner, T.; Friedrich, C.; Schubert, T.; Krossing, I. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 300.
149. Mortimer, R. G. *Physical Chemistry*; Elsevier Academic Press: London, 2008.
150. Tsuzuki, S.; Tokuda, H.; Hayamizu, K.; Watanabe, M. *J. Phys. Chem. B.* **2005**, *109*, 16474.
151. Bernard, U. L.; Izgorodina, E. I.; MacFarlane, D. R. *J. Phys. Chem. C.* **2010**, *114*, 20472.

152. Jin, H.; O'Hare, B.; Dong, J.; Arzhantsev, S.; Baker, G. A.; Wishart, J. F.; Benesi, A. J.; Maroncelli, M. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 81.
153. Okoturo, O. O.; van der Noot, T. J. *J. Electroanal. Chem.* **2004**, *568*, 167.
154. Rodríguez, H.; Brenecke, J. F. *J. Chem. Eng. Data* **2006**, *51*, 2145.
155. Carpio, R. A.; King, L. A.; Lindstram, R. E.; Nardi, J. C.; Hussey, C. L. *J. Electrochem. Soc.* **1979**, *126*, 1644.
156. Sanders, J. R.; Ward, E. H.; Hussey, C. L. *J. Electrochem. Soc.* **1986**, *133*, 325.
157. Morokuma, K. *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 1236.
158. Kitaura, K.; Morokuma, K. *Int. J. Quantum Chem.* **1976**, *10*, 325.