

# **Universidade Federal de São Carlos**

Instituto de Química - Programa de Pós-Graduação em Química  
Laboratório de Química Teórica

## **Termodinâmica de líquidos iônicos via simulação computacional**

**Carlos Eduardo Resende Prado**

Tese realizada sob a orientação do Prof. Dr. Luiz Carlos Gomide Freitas e co-orientação de Jorge Kohanoff e apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFSCar, em preenchimento final dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Química.

São Carlos, 04 de outubro de 2006.

---

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

P896td

Prado, Carlos Eduardo Resende.

Termodinâmica de líquidos iônicos via simulação  
computacional / Carlos Eduardo Resende Prado. -- São  
Carlos : UFSCar, 2006.

253 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos,  
2006.

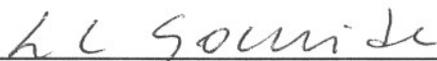
1. Físico-química. 2. Dinâmica molecular. 3. Líquidos  
iônicos. 4. Simulação por computador. 5. Peptídeo. I. Título.

CDD: 541 (20<sup>a</sup>)

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
*Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia*  
*Departamento de Química*  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**  
**Curso de Doutorado**

---

*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de tese de doutorado do candidato Carlos Eduardo Resende Prado realizado em 04 de outubro de 2006:*



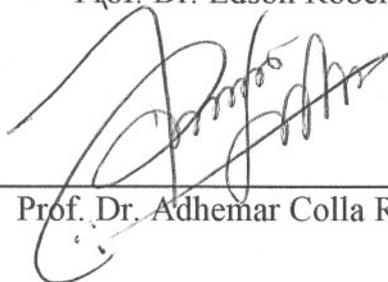
---

Prof. Dr. Luiz Carlos Gomide Freitas



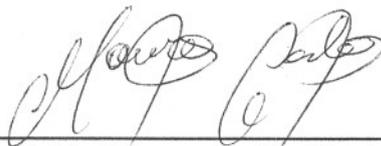
---

Prof. Dr. Edson Roberto Leite



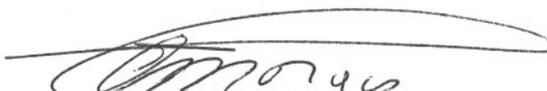
---

Prof. Dr. Adhemar Colla Ruvolo Filho



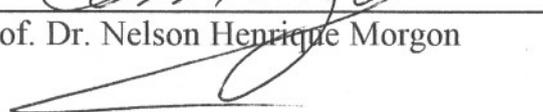
---

Prof. Dr. Mauro Carlos Costa Ribeiro



---

Prof. Dr. Nelson Henrique Morgon



“Given for one instant an intelligence which could comprehend all the forces by which nature is animated and the respective situation of the beings who compose it – an intelligence sufficiently vast to submit these data to analysis – it would embrace in the same formula the movements of the greatest bodies of the universe and those of the lightest atom; for it, nothing would be uncertain and the future, as the past, would be present to its eyes”.

Laplace

---

## **Agradecimentos:**

À Deus, apoio de todos os momentos. Aos meus pais, Divino e Fátima, e irmãs Tânia e Renata pelo amor doado. À Débora, minha noiva amada, por todo amor, paciência e cumplicidade. Aos meus sogros Tânia e Mario e cunhados Thiago e Eduardo.

Ao Prof. Dr. Luiz Carlos Gomide pela orientação e por todas as discussões enriquecedoras sobre ciência, política e música. Aos Professores Kohanoff, Mário e Lynden-Bell pela acolhida em Belfast, co-orientação e discussões sobre líquidos iônicos. Ao André Faria, que se tornou um grande amigo, com quem pude, nesses últimos cinco anos, discutir ciência e política.

Aos amigos de São Carlos: Cristina Saldanha, Karina Lupetti, Mauro, Elisa, Osmair, Cido, Eduardo, Silvana, Luciano e Helton. Aos amigos de Belfast: Ivan, Peter, Carlos Pinilla, Zhan, Malachy, Matthias, Sasha, Tristan, Simone e Alin.

A Silvana Guillard, João Marcos e Antônio Eduardo que durante a graduação despertaram em mim o gosto pela pesquisa e deram as primeiras lições práticas de metodologia científica.

À CAPES e CNPQ pelo suporte financeiro.

Enfim, a todos os amigos e parentes que estiveram ao meu lado me apoiando em todos os momentos dessa etapa.

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Potencial químico de excesso calculado para as moléculas em solução de [DMIM] <sup>+</sup> [Cl] <sup>-</sup> à 400K. ....	25
Tabela 2.2: Comparação de algumas propriedades termodinâmicas obtidas com os métodos de Monte Carlo, Dinâmica Molecular e os valores experimentais. ....	29
Tabela 2.4: Constantes de difusão obtidas para os modelos com e sem o efeito da polarizabilidade eletrônica. ....	36
Tabela 2.5: Entalpia de vaporização e energia de coesão de líquidos iônicos da família do imizadol em diferentes temperaturas. ....	38
Tabela 2.6: Modelos de campos de força propostos para líquidos iônicos. ....	39
Tabela 4.1: Valores de carga parcial CHelpG mp2 – 6/31g(d) e parâmetros otimizados de Lennard-Jones. ....	61
Tabela 4.2: Energias obtidas com cálculo DFT/6-31g(d), com Monte Carlo, as diferenças de energia e o erro relativo. ....	62
Tabela 5.1: Tempos de residência para as moléculas de água da primeira e segunda camada de solvatação dos hidrogênios de amina e oxigênios carbonílicos. ....	119
Tabela 5.2: Tempos de relaxação para as interações intramoleculares efetuadas entre: os hidrogênios da amina terminal e o oxigênio do quarto resíduo, hidrogênios da amina terminal e o oxigênio da amina terminal, hidrogênio da amina do quarto resíduo e oxigênio da carbonila terminal. ....	132
Tabela 5.3: Números de coordenação da primeira e segunda camada de solvatação nas interações dos átomos de flúor do ânion com os hidrogênios da amina terminal e hidrogênios das aminas dos demais resíduos e interações dos hidrogênios do anel imidazólio do cátion com os oxigênios da carbonila terminal e oxigênios das carbonilas dos outros resíduos. ....	134
Tabela 5.4: Tempos de relaxação da primeira e segunda camada de solvatação nas interações dos átomos de flúor do ânion com os hidrogênios da amina terminal e hidrogênios das aminas dos demais resíduos e interações dos hidrogênios do anel imidazólio do cátion com os oxigênios da carbonila terminal e oxigênios das carbonilas dos outros resíduos. ....	136
Tabela 5.5: Tempos de relaxação para as interações intramoleculares efetuadas entre: os hidrogênios da amina terminal e o oxigênio do quarto resíduo, hidrogênios da amina terminal e o oxigênio da amina terminal, hidrogênio da amina do quarto resíduo e oxigênio da carbonila terminal. ....	157
Tabela 5.6: Números de coordenação da primeira e segunda camada de solvatação nas interações dos átomos de flúor do ânion com os hidrogênios da amina terminal e hidrogênios das aminas dos demais resíduos e interações dos hidrogênios do anel imidazólio do cátion com os oxigênios da carbonila terminal e oxigênios das carbonilas dos outros resíduos. ....	161

Tabela 5.7: Tempo de residência da primeira e segunda camadas de solvatação nas interações dos átomos de flúor do ânion com os hidrogênios da amina terminal e hidrogênios das aminas dos demais resíduos e interações dos hidrogênios do anel imidazólio do cátion com os oxigênios da carbonila terminal e oxigênios das carbonilas dos outros resíduos. ....	164
Tabela 5.8: Tempos de residência das interações na primeira e segunda camadas de solvatação das espécies do líquido iônico com o oligopeptídeo, deste com as moléculas de água e do líquido iônico com a água. ....	190
Tabela 5.9: Tempos de residência das interações na primeira e segunda camadas de solvatação das espécies do líquido iônico com o oligopeptídeo, deste com as moléculas de água e do líquido iônico com a água. ....	218
Tabela 5.10: Comprimentos de ligação do cátion dimetilimidazólio isolado...	221
Tabela 5.11: Ângulos de ligação do cátion dimetilimidazólio isolado.....	222
Tabela 5.12: Ângulos diedros do cátion dimetilimidazólio isolado. ....	223
Tabela 5.13: Momento de dipolo associado ao cátion [DMIM] <sup>+</sup> isolado calculado com programas distintos.....	225
Tabela 5.14: Distâncias entre o ânion cloreto e os hidrogênios dos anel imidazol nos três pares estudados. ....	225
Tabela 5.15: Distâncias dos centros das funções de Wannier e os hidrogênios do primeiro par de [DMIM] <sup>+</sup> [Cl] <sup>-</sup> estudado. ....	227
Tabela 5.16: Distâncias dos centros das funções de Wannier e os hidrogênios ou do cloro do segundo par de [DMIM] <sup>+</sup> [Cl] <sup>-</sup> estudado. ....	229
Tabela 5.17: Distâncias dos centros das funções de Wannier e o núcleo do cloro do terceiro par de [DMIM] <sup>+</sup> [Cl] <sup>-</sup> estudado.....	230
Tabela 5.18: Energia total dos pares estudados e a diferença de energia em relação ao par mais estável.....	230
Tabela 5.19: Momentos de dipolo associados aos pares iônicos isolados do [DMIM] <sup>+</sup> [Cl] <sup>-</sup> calculados a partir dos CFW e pelo programa CPMD 3.9.2. ....	231
Tabela 5.20: Momento de dipolo dos ânions e cátions dos pares iônicos isolados do [DMIM] <sup>+</sup> [Cl] <sup>-</sup> . ....	231
Tabela 5.21: Número de configurações utilizadas e intervalo em que as configurações foram selecionadas.....	232

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Cátions mais comumente usados na síntese de LI, da esquerda para a direita alquil-fósforo, alquilamônios, N-alkil-piridina e N-N-alkilimidazol, 1,1-dialquil-pirolidina. ....	1
Figura 1.2: Comparação entre o cloreto de 1-decil-3-metilimidazol e o herbicida “Parquat”. ....	4
Figura 1.3: Representação do par iônico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio, $[BMIM]^+[BF_4]^-$ .....	5
Figura 1.4: Representação esquemática do par iônico cloreto de dimetilimidazólio, $[DMIM]^+[Cl]^-$ .....	6
Figura 2.1: Reação de hidrogenação assimétrica do ácido 2-fenilacrílico.....	8
Figura 2.2: Hidrogenação enantioselectiva do ácido 2-(6-metoxi-naftil)acrílico... 8	8
Figura 2.3: Reações de Heck de haletos de arilas e anidridos benzóicos em líquido iônico.....	11
Figura 2.4: Reação de Diels-Alder entre o ciclopenteno e o acrilato de metila. 12	12
Figura 2.5: Reação de Diels-Alder entre o (R)-(+)-citronelal e a anilina disubstituída em $[BMIM]^+[BF_4]^-$ .....	13
Figura 2.6: Acilação do antraceno na presença de líquido iônico, composição do produto após 24 horas de reação. ....	14
Figura 2.7: Reação de alquilação de Friedel-Crafts entre o benzeno e ciclohexeno com escândio em líquido iônico. ....	14
Figura 2.8: Possível mecanismo para a alquilação de Friedel-Crafts do $\alpha$ -metilnaftaleno em bromo-cloroaluminato de butil-piridina. ....	15
Figura 2.9: Reação entre 4-bromotolueno e ácido bórico em $[BMIM]^+[BF_4]^-$ - Reação de Suzuki. ....	17
Figura 2.10: Reação de Witting em meio de líquido iônico. ....	18
Figura 2.11: Epoxidação biocatalítica do ciclo-hexeno, a partir de ácido peroxioctanóico gerado in situ, em $[BMIM]^+[BF_4]^-$ .....	19
Figura 2.12: Reação de trans-esterificação do 2-fenil-1-propanol.....	20
Figura 2.13: Nova classe de líquidos iônicos com cátions de metal alcalino incorporados. ....	23
Figura 2.14: Representação esquemática do cátion 1,3-dimetilimidazólio. ....	24
Figura 2.15: Representação esquemática da solvatação de lantanídeos em $[BMIM]^+[PF_6]^-$ , distâncias em Å.....	31
Figura 2.16: Representação esquemática da Betaína-30.....	36
Figura 2.17: Componentes do momento de dipolo para o cátion $[DMIM]^+$ .....	41
Figura 3.1: Corte esférico em uma caixa de simulação (em cinza) e as demais caixas réplicas.....	47
Figura 3.2: Condições periódicas de contorno. Assim que uma partícula movimentar-se para fora da caixa de simulação, uma partícula imagem move-se para dentro da caixa de simulação para substituí-la. ....	48
Figura 3.3: Divisão das cargas no espaço real e no espaço recíproco. ....	49

Figura 3.4: À esquerda, a área preenchida sem o “grid” corresponde a interação de curto alcance e a área do círculo dividida em celas, as interações de longo alcance, considerando a função peso. À direita, mostra a divisão do potencial eletrostático em interação partícula-partícula, PP, e interação partícula-cela, PM. ....	53
Figura 4.1: Representação esquemática dos diedros livres no cátion [BMIM] <sup>+</sup> . ....	63
Figura 4.2: Representação esquemática do cloreto de dimetilimidazólio.....	69
Figura 4.3: Representação dos pares iônicos isolados do [DMIM] <sup>+</sup> [Cl] <sup>-</sup> ; na parte superior à esquerda está o primeiro par em que o ânion cloreto encontra-se próximo ao hidrogênio do carbono C3; na porção mediana, o cloreto está posicionado em uma posição quase equidistante aos hidrogênios dos carbonos C4 e C5; na parte inferior da figura pode-se observar o par em que o cloro foi posicionado acima do anel imidazol, sobre a ligação do carbono C3 com o hidrogênio H8. ....	70
Figura 5.1: Representação esquemática do cátion [BMIM] <sup>+</sup> .....	73
Figura 5.2: representação da caixa de simulação contendo 125 pares de [BMIM] <sup>+</sup> [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> já equilibrada com dinâmica de Monte Carlo. ....	74
Figura 5.3: Distribuição radial de pares dos átomos de flúor dos ânions [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> e o hidrogênio H9 dos cátions [BMIM] <sup>+</sup> . ....	75
Figura 5.4: Distribuição radial de pares dos átomos de flúor dos ânions [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> e o hidrogênio H10 dos cátions [BMIM] <sup>+</sup> . ....	76
Figura 5.5: Distribuição radial de pares dos átomos de flúor dos ânions [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> e o hidrogênio H11 dos cátions [BMIM] <sup>+</sup> . ....	76
Figura 5.6: Evolução temporal da pressão e temperatura para o líquido iônico [BMIM] <sup>+</sup> [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> puro.....	78
Figura 5.7: Energia total do líquido iônico [BMIM] <sup>+</sup> [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> puro.....	79
Figura 5.8: Comparação das energias de interação de Lennard-Jones e Coulômbicas de curto e longo alcance para o [BMIM] <sup>+</sup> [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> puro. ....	80
Figura 5.9: Evolução temporal da densidade do líquido iônico [BMIM] <sup>+</sup> [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> . ....	81
Figura 5.10: Distribuição radial de pares, em preto [BMIM] <sup>+</sup> - [BMIM] <sup>+</sup> e em vermelho [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> - [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> . ....	82
Figura 5.11: Distribuição radial de pares para o par iônico [BMIM] <sup>+</sup> [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> . ....	83
Figura 5.12: Distribuição radial de pares dos átomos de hidrogênio do anel imidazólio do cátion e os fluores do ânion; em preto H9, vermelho H10 e verde H11. ....	84
Figura 5.13: Distribuição do ângulo diedral C3-N1-C7-C8 do cátion [BMIM] <sup>+</sup> . ....	85
Figura 5.14: Distribuição do ângulo diedral N1-C7-C8-C12 do cátion [BMIM] <sup>+</sup> . ....	85
Figura 5.15: Distribuição dos ângulos diedro C7-C8-C12-C13 do cátion [BMIM] <sup>+</sup> . ....	86
Figura 5.16: Deslocamento quadrático médio, MSD, das espécies [BMIM] <sup>+</sup> e [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> . ....	87

Figura 5.17: Detalhe do deslocamento quadrático médio, MSD, das espécies [BMIM] <sup>+</sup> e [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> .	87
Figura 5.18: Deslocamento quadrático médio, MSD, em escala logarítmica das espécies [BMIM] <sup>+</sup> e [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> .	88
Figura 5.19: Energia total do sistema [BMIM] <sup>+</sup> [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> solvatado por moléculas de água.	90
Figura 5.20: Densidade do sistema [BMIM] <sup>+</sup> [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> solvatado em água.	91
Figura 5.21: Energia de interação de van der Waals e Coulômbica do cátion [BMIM] <sup>+</sup> e as moléculas de água.	92
Figura 5.22: Energia de interação de van der Waals e Coulômbica do ânion [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> e as moléculas de água.	93
Figura 5.23: Distribuição radial de pares dos átomos de flúor do ânion [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> e os hidrogênios da água no sistema [BMIM] <sup>+</sup> [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> solvatado por água.	94
Figura 5.24: Distribuição radial de pares para os hidrogênios do anel imidazol do cátion [BMIM] <sup>+</sup> e os oxigênios das moléculas de água no sistema [BMIM] <sup>+</sup> [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> solvatado por água.	95
Figura 5.25: Distribuição de ângulo diedral C3-N1-C7-C8 do cátion [BMIM] <sup>+</sup> no sistema [BMIM] <sup>+</sup> [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> solvatado em água.	96
Figura 5.26: Distribuição do diedro N1-C7-C8-C12 do cátion [BMIM] <sup>+</sup> no sistema [BMIM] <sup>+</sup> [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> solvatado em água.	97
Figura 5.27: Distribuição do diedro C7-C8-C12-C13 do cátion [BMIM] <sup>+</sup> no sistema [BMIM] <sup>+</sup> [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> solvatado em água.	98
Figura 5.28: Deslocamento quadrático médio das espécies [BMIM] <sup>+</sup> e [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> no sistema [BMIM] <sup>+</sup> [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> solvatado em água.	99
Figura 5.29: Energia total do sistema [K] <sup>+</sup> [Cl] <sup>-</sup> dissolvido em [BMIM] <sup>+</sup> [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> .	100
Figura 5.30: Temperatura e pressão do sistema [K] <sup>+</sup> [Cl] <sup>-</sup> dissolvido em [BMIM] <sup>+</sup> [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> .	101
Figura 5.31: Energia de interação de van der Waals e Coulômbica para o cátion [K] <sup>+</sup> frente aos íons: [BMIM] <sup>+</sup> à esquerda e [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> à direita.	102
Figura 5.32: Energia de interação de van der Waals e Coulômbica para o ânion [Cl] <sup>-</sup> frente aos íons: [BMIM] <sup>+</sup> à esquerda e [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> à direita.	103
Figura 5.33: Distribuição radial de pares do ânion cloro e os hidrogênios do anel imidazólio do cátion [BMIM] <sup>+</sup> , à esquerda [Cl] <sup>-</sup> - H9, ao meio [Cl] <sup>-</sup> - H10 e à direita [Cl] <sup>-</sup> - H11.	104
Figura 5.34: Distribuição radial de pares do cátion [K] <sup>+</sup> e os átomos de flúor do ânion [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> .	105
Figura 5.35: Deslocamento quadrático médio das espécies [K] <sup>+</sup> (linha preta) e [Cl] <sup>-</sup> (linha vermelha) solvatadas em [BMIM] <sup>+</sup> [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> .	106
Figura 5.36: Representação esquemática do oligopeptídeo com 6 alaninas.	107
Figura 5.37: Energia total obtida com a simulação do oligopeptídeo solvatado por 1408 moléculas de água spc a 300K.	108
Figura 5.38: Densidade do sistema oligopeptídeo solvatado em água spc a 300K.	109

- Figura 5.39: Energia intermolecular de Lennard-Jones (em preto) e Coulômbica (em preto) do sistema oligopeptídeo solvatado em água spc a 300K. .... 110
- Figura 5.40: Desvio quadrático médio, RMSD, do oligopeptídeo solvatado em água a 300K em relação a sua configuração inicial. .... 111
- Figura 5.41: Configurações visitadas pelo oligopeptídeo solvatado em água. Estruturas com RMSD inferior ou igual a 1Å foram consideradas como pertencentes a uma mesma população. .... 112
- Figura 5.42: Representação pelo modelo de fita de algumas configurações assumidas pelo oligopeptídeo em água. .... 113
- Figura 5.43: À esquerda, distância entre o hidrogênio da amina do terceiro resíduo e o oxigênio carboxílico do primeiro resíduo. No centro, distância entre o hidrogênio da amina do quarto resíduo e o oxigênio carboxílico do primeiro resíduo. À direita, distância entre o hidrogênio da amina do quarto resíduo e o oxigênio carboxílico do segundo resíduo. .... 114
- Figura 5.44: À esquerda, distância entre o hidrogênio da amina do quinto resíduo e o oxigênio carboxílico do primeiro resíduo. No centro, distância entre o hidrogênio da amina do quinto resíduo e o oxigênio carboxílico do segundo resíduo. À direita, distância entre o hidrogênio da amina do quinto resíduo e o oxigênio carboxílico do terceiro resíduo. .... 115
- Figura 5.45: À esquerda, distância entre o hidrogênio da amina do sexto resíduo e o oxigênio carboxílico do segundo resíduo. No centro, distância entre o hidrogênio da amina do sexto resíduo e o oxigênio carboxílico do terceiro resíduo. À direita, distância entre o hidrogênio da amina do sexto resíduo e o oxigênio carboxílico do quarto resíduo. .... 116
- Figura 5.46: Funções de distribuição radial de pares entre os sítios: linha em preto, oxigênios das moléculas de água e hidrogênios da amina terminal; em vermelho, oxigênios da água e os hidrogênios de amina dos demais resíduos; em verde, hidrogênios das moléculas de água e oxigênios da carbonila terminal; em azul, hidrogênios da água e oxigênios carbonílicos dos demais resíduos. .... 117
- Figura 5.47: Funções de autocorrelação dos sítios: linha em preto, oxigênios das moléculas de água e hidrogênios da amina terminal; em vermelho, oxigênios da água e os hidrogênios de amina dos demais resíduos; em verde, hidrogênios das moléculas de água e oxigênios da carbonila terminal; em azul, hidrogênios da água e oxigênios carbonílicos dos demais resíduos. .... 118
- Figura 5.48: Energia total do sistema oligopeptídeo solvatado por 125 pares do líquido iônico [BMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> a 300K. .... 120
- Figura 5.49: Densidade do sistema oligopeptídeo solvatado em 125 pares de líquido iônico [BMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> a 300K. .... 121
- Figura 5.50: Energia intermolecular de Lennard-Jones (em preto) e Coulômbica (em vermelho) do sistema oligopeptídeo solvatado em líquido iônico [BMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> a 300K. À esquerda, interação entre o oligopeptídeo e o

- cátion [BMIM]<sup>+</sup> e, à direita, interação do oligopeptídeo com o ânion [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>.  
 ..... 122
- Figura 5.51: Desvio quadrático médio, RMSD, do oligopeptídeo solvatado em líquido iônico [BMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> a 300K em relação a sua configuração inicial. .... 123
- Figura 5.52: Configurações visitadas pelo oligopeptídeo solvatado no líquido iônico [BMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> a 300K. Estruturas com RMSD inferior ou igual a 1Å foram consideradas como pertencentes a uma mesma população. .... 124
- Figura 5.53: Representação pelo modelo de fita de algumas configurações assumidas pelo oligopeptídeo em líquido iônico a 300K. .... 124
- Figura 5.54: Em preto, distâncias entre os hidrogênios da amina terminal do oligopeptídeo e os oxigênios do quarto resíduo; em vermelho, ângulos N-H-O do nitrogênio e hidrogênios da amina terminal e oxigênio do quarto resíduo. Parte superior: à esquerda, interação entre o hidrogênio H1 da amina terminal e o oxigênio do quarto resíduo; à direita interação entre o hidrogênio H2 da amina terminal e o oxigênio do quarto resíduo. Parte inferior: à esquerda, interação entre o hidrogênio H3 da amina terminal e o oxigênio do quarto resíduo; à direita, sobreposição das distâncias observadas para os três hidrogênios da amina terminal e o oxigênio do quarto resíduo. .... 125
- Figura 5.55: Representação das interações intermoleculares do oligopeptídeo solvatado por líquido iônico a 300K. Ligações de hidrogênio da amina terminal com: à esquerda, o oxigênio do quarto resíduo (detalhe em vermelho); à direita, oxigênio da carbonila terminal (detalhe amarelo)... 126
- Figura 5.56: À esquerda, distância entre o hidrogênio H1 da amina terminal e o oxigênio O2 da carboxila terminal. No centro, distância entre o hidrogênio H2 da amina terminal e o oxigênio O2 carboxila terminal. À direita, distância entre o hidrogênio H3 da amina terminal e o oxigênio O2 carboxila terminal. .... 127
- Figura 5.57: Em preto, distâncias entre os hidrogênios de amina do oligopeptídeo e oxigênios carboxílicos; em vermelho, ângulos N-H-O do nitrogênio e hidrogênios de amina e oxigênio carboxílico. À esquerda, interação entre o hidrogênio da amina do terceiro resíduo e o oxigênio O2 da carboxila terminal; no centro, interação entre o hidrogênio da amina do quarto resíduo e o oxigênio O2 carboxila terminal; à direita, interação entre o hidrogênio da amina do sexto resíduo e o oxigênio do quarto resíduo.. 128
- Figura 5.58: Representação das interações intermoleculares do oligopeptídeo solvatado por líquido iônico a 300K. À esquerda, ligação de hidrogênio do oxigênio da carbonila e o hidrogênio de amina do terceiro resíduo (detalhe em vermelho); à direita, oxigênio da carbonila do quarto resíduo com o hidrogênio de amina do sexto resíduo (detalhe amarelo). .... 129
- Figura 5.59: Funções de distribuição radial de pares das interações intramoleculares, da esquerda para a direita: interação entre os hidrogênios da amina terminal e o oxigênio do quarto resíduo; hidrogênios da amina

- terminal e o oxigênio da carbonila terminal; hidrogênio da amina do quarto resíduo e oxigênio da carbonila terminal. .... 130
- Figura 5.60: Funções de autocorrelação: linha em preto, interação entre os hidrogênios da amina terminal e o oxigênio do quarto resíduo; em vermelho, hidrogênios da amina terminal e o oxigênio da carbonila terminal; em verde, hidrogênio da amina do quarto resíduo e oxigênio da carbonila terminal. .... 131
- Figura 5.61: Funções de distribuição radial de pares entre os sítios: à esquerda, átomos de flúor do ânion  $[\text{BF}_4]^-$  com os hidrogênios da amina terminal (em preto) e os hidrogênios das aminas dos outros resíduos (em vermelho); à direita, átomos de hidrogênio do anel imidazólio do cátion  $[\text{BMIM}]^+$  com os oxigênios da carbonila terminal (em preto) e demais oxigênios do oligopeptídeo (em vermelho). .... 133
- Figura 5.62: Funções de autocorrelação das interações dos átomos de flúor do ânion com os hidrogênios da amina terminal e hidrogênios das aminas dos demais resíduos e das interações dos hidrogênios do anel imidazólio do cátion com os oxigênios da carbonila terminal e oxigênios das carbonilas dos outros resíduos. .... 135
- Figura 5.63: Representação das ligações de hidrogênio dos ânions  $[\text{BF}_4]^-$  com os hidrogênios de amina do oligopeptídeo. No detalhe em vermelho a interação de um ânion, simultaneamente, com um hidrogênio da amina terminal e do segundo resíduo. .... 137
- Figura 5.64: Representação das ligações de hidrogênio dos hidrogênios entre o anel imidazólio do cátion  $[\text{BMIM}]^+$  e o oxigênio da carbonila terminal. . 137
- Figura 5.65: Representação das ligações de hidrogênio dos hidrogênios entre o anel imidazólio do cátion  $[\text{BMIM}]^+$  e o oxigênio da carbonila do interior do oligopeptídeo. Da esquerda para direita, interação do cátion com o oxigênio do quinto, primeiro e terceiro resíduo. .... 138
- Figura 5.66: Energia total do sistema oligopeptídeo solvatado por 125 pares do líquido iônico  $[\text{BMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$  a 400K. .... 139
- Figura 5.67: Densidade do sistema oligopeptídeo solvatado em líquido iônico  $[\text{BMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$  a 400K. .... 140
- Figura 5.68: Energia intermolecular de Lennard-Jones (em preto) e Coulômbica (em vermelho) do sistema oligopeptídeo solvatado em líquido iônico  $[\text{BMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$  a 400K. À esquerda, interação entre o oligopeptídeo e o cátion  $[\text{BMIM}]^+$  e, à direita, interação do oligopeptídeo com o ânion  $[\text{BF}_4]^-$ . .... 141
- Figura 5.69: Desvio quadrático médio, RMSD, do oligopeptídeo solvatado em líquido iônico  $[\text{BMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$  a 400K em relação a sua configuração inicial. .... 142
- Figura 5.70: Conformações visitadas pelo oligopeptídeo solvatado no líquido iônico  $[\text{BMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$  a 400K. Estruturas com RMSD inferior ou igual a 1Å foram consideradas como pertencentes a uma mesma população. .... 143

- Figura 5.71: Representação pelo modelo de fita de algumas configurações assumidas pelo oligopeptídeo em líquido iônico a 400K. .... 143
- Figura 5.72: Em preto, distância entre hidrogênio da amina terminal e oxigênio do quarto resíduo; em vermelho, ângulo N-H-O do nitrogênio e hidrogênio da amina terminal e o oxigênio do quarto resíduo. À esquerda, interação entre o hidrogênio H1 da amina terminal e o oxigênio do quarto resíduo; no centro, interação entre o hidrogênio H2 da amina terminal e o oxigênio do quarto resíduo; à direita, interação entre o hidrogênio H3 da amina terminal e o oxigênio do quarto resíduo. .... 144
- Figura 5.73: Representação da ligação de hidrogênio intramolecular do oligopeptídeo solvatado em líquido iônico a 400K. No detalhe em vermelho, interação entre a amina terminal e o oxigênio do quarto resíduo. .... 145
- Figura 5.74: Em preto, distância entre hidrogênio da amina terminal e oxigênio da carboxila terminal; em vermelho, ângulo N-H-O do nitrogênio e hidrogênio da amina terminal e o oxigênio da carboxila terminal. À esquerda, interação entre o hidrogênio H1 da amina terminal e o oxigênio O1 da carboxila terminal; à direita, interação entre o hidrogênio H1 da amina terminal e o oxigênio O2 da carboxila terminal. .... 146
- Figura 5.75: Em preto, distância entre hidrogênio da amina terminal e oxigênio da carboxila terminal; em vermelho, ângulo N-H-O do nitrogênio e hidrogênio da amina terminal e o oxigênio da carboxila terminal. À esquerda, interação entre o hidrogênio H2 da amina terminal e o oxigênio O1 da carboxila terminal; à direita, interação entre o hidrogênio H2 da amina terminal e o oxigênio O2 da carboxila terminal. .... 147
- Figura 5.76: Em preto, distância entre hidrogênio da amina terminal e oxigênio da carboxila terminal; em vermelho, ângulo N-H-O do nitrogênio e hidrogênio da amina terminal e o oxigênio da carboxila terminal. À esquerda, interação entre o hidrogênio H3 da amina terminal e o oxigênio O1 da carboxila terminal; à direita, interação entre o hidrogênio H3 da amina terminal e o oxigênio O2 da carboxila terminal. .... 148
- Figura 5.77: Sobreposição das distâncias de interação dos hidrogênios da amina terminal com os oxigênios da carbonila terminal. .... 149
- Figura 5.78: Representação da ligação de hidrogênio intramolecular do oligopeptídeo solvatado em líquido iônico a 400K. No detalhe em vermelho, interação entre a amina terminal e a carbonila terminal. .... 149
- Figura 5.79: Em preto, distância entre hidrogênio da amina do segundo resíduo e oxigênio da carboxila terminal; em vermelho, ângulo N-H-O do nitrogênio e hidrogênio da amina do segundo resíduo e o oxigênio da carboxila terminal. À esquerda, interação entre o hidrogênio da amina do segundo resíduo e o oxigênio O1 da carboxila terminal; à direita, interação entre o hidrogênio da amina do segundo resíduo e o oxigênio O2 da carboxila terminal. .... 150

- Figura 5.80: Em preto, distância entre hidrogênio da amina do terceiro resíduo e oxigênio da carboxila terminal; em vermelho, ângulo N-H-O do nitrogênio e hidrogênio da amina do terceiro resíduo e o oxigênio da carboxila terminal. À esquerda, interação entre o hidrogênio da amina do terceiro resíduo e o oxigênio O1 da carboxila terminal; à direita, interação entre o hidrogênio da amina do terceiro resíduo e o oxigênio O2 da carboxila terminal..... 151
- Figura 5.81: Em preto, distância entre hidrogênio da amina do quarto resíduo e oxigênio O2 da carboxila terminal; em vermelho, ângulo N-H-O do nitrogênio e hidrogênio da amina do quarto resíduo e o oxigênio da carboxila terminal..... 152
- Figura 5.82: Representação das ligações de hidrogênio intramoleculares do oligopeptídeo solvatado por líquido iônico [BMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> a 400K. Na figura à esquerda, o detalhe em vermelho ressalta as interações dos oxigênios da carbonila terminal com os hidrogênios das aminas do segundo, terceiro e quarto resíduos. Na figura à direita, o círculo em amarelo destaca a ligação de hidrogênio de um oxigênio da carbonila terminal com os hidrogênios das aminas do terceiro e quarto resíduo. .... 153
- Figura 5.83: Funções de distribuição radial de pares para : à esquerda, interação intramolecular dos hidrogênios da amina terminal com o oxigênio do quarto resíduo; à direita, interação intramolecular dos hidrogênios da amina terminal com os oxigênios da carbonila terminal. .... 154
- Figura 5.84: Função de distribuição radial de pares para a interação intramolecular do hidrogênio da amina do quarto resíduo e o oxigênio da carbonila terminal..... 155
- Figura 5.85: Funções de autocorrelação: linha em preto, interação entre os hidrogênios da amina terminal e o oxigênio do quarto resíduo; em vermelho, interação entre os hidrogênios da amina terminal e o oxigênio da carbonila terminal que ocorrem na primeira metade da simulação; em verde, interação entre os hidrogênios da amina terminal e o oxigênio da carbonila terminal que ocorrem na segunda metade da simulação; em azul, hidrogênio da amina do quarto resíduo e oxigênio da carbonila terminal. .... 156
- Figura 5.86: Funções de distribuição radial de pares de interações intermoleculares. À esquerda, átomos de flúor do ânion com os hidrogênios da amina terminal: linha em preto sistema a 400K e linha em vermelho sistema a 300K. À direita, átomos de flúor do ânion com os hidrogênios das aminas do interior do oligopeptídeo: linha em preto sistema a 400K e linha em vermelho sistema a 300K. .... 158
- Figura 5.87: Funções de distribuição radial de pares de interações intermoleculares. À esquerda, átomos de hidrogênio do anel imidazol do cátion com os oxigênios da carbonila terminal: linha em preto sistema a 400K e linha em vermelho sistema a 300K. À direita, átomos de hidrogênio do anel imidazol do cátion com os oxigênios das carbonilas do interior do

oligopeptídeo: linha em preto sistema a 400K e linha em vermelho sistema a 300K. ....	159
Figura 5.88: Funções de distribuição radial de pares para a interação intramolecular dos hidrogênios do anel imidazol do cátion [BMIM] <sup>+</sup> com os oxigênios da carbonila terminal. A linha em preto representa a interação na primeira metade da simulação e a linha em vermelho a interação na segunda metade da trajetória. ....	160
Figura 5.89: Funções de autocorrelação de interações intermoleculares. À esquerda, interação entre os átomos de flúor do ânion e os hidrogênios da amina terminal, em preto sistema a 300K e em vermelho sistema a 400K. À direita, interação entre os átomos de flúor do ânion e os hidrogênios das outras aminas do oligopeptídeo, em preto sistema a 300K e em vermelho sistema a 400K. ....	162
Figura 5.90: Funções de autocorrelação de interações intermoleculares. À esquerda, interação entre os hidrogênios do anel imidazólio do cátion e os oxigênios da carbonila terminal, em preto sistema a 300K e em vermelho sistema a 400K. À direita, interação entre os hidrogênios do anel imidazólio do cátion e os oxigênios da carbonila dos demais resíduos, em preto sistema a 300K e em vermelho sistema a 400K. ....	163
Figura 5.91: Representação das ligações de hidrogênio dos ânions [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> com os hidrogênios da amina terminal do oligopeptídeo. ....	164
Figura 5.92: Representação das ligações de hidrogênio dos ânions [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> com os hidrogênios das aminas do interior do oligopeptídeo. ....	165
Figura 5.93: Representação das ligações de hidrogênio dos hidrogênios entre o anel imidazólio do cátion [BMIM] <sup>+</sup> e os oxigênios da carbonila terminal. ....	165
Figura 5.94: Representação das ligações de hidrogênio dos hidrogênios entre o anel imidazólio do cátion [BMIM] <sup>+</sup> e os oxigênios das carbonilas do interior do oligopeptídeo. ....	165
Figura 5.95: Energia total do sistema oligopeptídeo envolvido, inicialmente, por uma camada de 37 moléculas de água solvatados por 79 pares do líquido iônico [BMIM] <sup>+</sup> [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> a 300K. ....	167
Figura 5.96: Densidade do sistema oligopeptídeo envolvido, inicialmente, por 37 moléculas de água spc solvatados por 79 pares iônico do [BMIM] <sup>+</sup> [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> a 300K. ....	168
Figura 5.97: Energia de interação intermolecular do oligopeptídeo com o líquido iônico [BMIM] <sup>+</sup> [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> a 300K, em preto Lennard-Jones, em vermelho Coulômbica. À esquerda, interação do oligopeptídeo com o cátion [BMIM] <sup>+</sup> , à direita, interação do oligopeptídeo com o ânion [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> . ....	169
Figura 5.98: Energia de interação intermolecular do oligopeptídeo com as moléculas de água spc a 300K, em preto Lennard-Jones, em vermelho Coulômbica. ....	170
Figura 5.99: Energia de interação intermolecular das moléculas de água spc com o líquido iônico [BMIM] <sup>+</sup> [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> a 300K, em preto Lennard-Jones, em	

- vermelho Coulômbica. À esquerda, interação da água com o cátion [BMIM]<sup>+</sup>, à direita, interação da água com o ânion [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>..... 171
- Figura 5.100: Desvio quadrático médio, RMSD, do oligopeptídeo envolto por moléculas de água spc e solvatado em líquido iônico [BMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> a 300K em relação a sua configuração inicial. .... 172
- Figura 5.101: Configurações visitadas pelo oligopeptídeo envolto por águas spc e solvatado no líquido iônico [BMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> a 300K. Estruturas com RMSD inferior ou igual a 1Å foram consideradas como pertencentes a uma mesma população. .... 173
- Figura 5.102: Representação pelo modelo de fita de algumas configurações assumidas pelo oligopeptídeo envolvido por moléculas de água solvatados em líquido iônico a 300K. .... 173
- Figura 5.103: Comparação do desvio quadrático médio (em preto), tomando como referencia a configuração correspondente a 1ns, com o número de moléculas de água contidas dentro de um raio de corte de 3Å dos átomos do oligopeptídeo. .... 174
- Figura 5.104: Em preto, distância entre hidrogênio da amina do quarto resíduo e oxigênio da carboxila do primeiro resíduo; em vermelho, ângulo N-H-O do nitrogênio e hidrogênio da amina do quarto resíduo e o oxigênio da carboxila primeiro resíduo. .... 175
- Figura 5.105: Representação da interação intramolecular do oligopeptídeo envolvido por moléculas de água solvatado por líquido iônico a 300K. No detalhe em vermelho, ligação de hidrogênio entre o hidrogênio de amina do quarto resíduo com o oxigênio de carbonila do primeiro resíduo. .... 176
- Figura 5.106: Em preto, distâncias entre os hidrogênios da amina do quinto resíduo do oligopeptídeo e oxigênios carboxílicos do primeiro, segundo e terceiro resíduos; em vermelho, ângulos N-H-O do nitrogênio e hidrogênios da amina do quinto resíduo e oxigênio do primeiro, segundo e terceiro resíduos. Parte superior: à esquerda, interação entre o hidrogênio da amina do quinto resíduo e o oxigênio do primeiro resíduo; à direita interação entre o hidrogênio da amina do quinto resíduo e o oxigênio do segundo resíduo. Parte inferior: à esquerda, interação entre o hidrogênio da amina do quinto resíduo e o oxigênio do terceiro resíduo; à direita, sobreposição das distâncias observadas para o hidrogênio da amina do quinto resíduo e o oxigênio do primeiro, segundo e terceiro resíduos. .... 177
- Figura 5.107: Representação da interação intramolecular do oligopeptídeo envolvido por moléculas de água solvatado por líquido iônico a 300K. Interação entre o hidrogênio de amina do quinto resíduo e: o oxigênio de carbonila do primeiro resíduo (em vermelho), oxigênio da carbonila do segundo resíduo (em amarelo), oxigênio da carbonila do terceiro resíduo (em verde). .... 177
- Figura 5.108: Em preto, distância entre hidrogênio da amina do sexto resíduo e oxigênio da carboxila do quarto resíduo; em vermelho, ângulo N-H-O do

- nitrogênio e hidrogênio da amina do sexto resíduo e o oxigênio da carboxila do quarto resíduo..... 178
- Figura 5.109: Representação da interação intramolecular do oligopeptídeo envolvido por moléculas de água solvatado por líquido iônico a 300K. No detalhe em vermelho, ligação de hidrogênio entre o hidrogênio de amina do sexto resíduo com o oxigênio de carbonila do quarto resíduo..... 179
- Figura 5.110: Funções de distribuição radial de pares de interações intramoleculares: linha em preto, hidrogênio da amina do quarto resíduo com o oxigênio do primeiro resíduo; em vermelho, hidrogênio de amina do quinto resíduo com o oxigênio do segundo resíduo; em verde, hidrogênio da amina do sexto resíduo com o oxigênio do quarto resíduo..... 180
- Figura 5.111: Funções de distribuição radial de pares de interações intramoleculares: linha em preto, hidrogênios da amina terminal com o oxigênio do quarto resíduo; em vermelho, hidrogênios da amina terminal com o oxigênio da carbonila terminal; em verde, hidrogênio da amina do quarto resíduo com o oxigênio carbonila terminal..... 181
- Figura 5.112: Funções de distribuição radial de pares de interações intermoleculares. À esquerda, átomos de flúor do ânion com os hidrogênios da amina terminal: linha em preto sistema hidratado e linha em vermelho sistema não-hidratado a 300K. À direita, átomos de flúor do ânion com os hidrogênios das aminas do interior do oligopeptídeo: linha em preto sistema hidratado e linha em vermelho sistema não-hidratado a 300K..... 182
- Figura 5.113: Funções de distribuição radial de pares de interações intermoleculares. À esquerda, átomos de hidrogênio do anel imidazólio do cátion com os oxigênios da carbonila terminal: linha em preto sistema hidratado e linha em vermelho sistema não-hidratado a 300K. À direita, átomos de hidrogênio do anel imidazólio do cátion com os oxigênios das carbonilas do interior do oligopeptídeo: linha em preto sistema hidratado e linha em vermelho sistema não-hidratado a 300K..... 183
- Figura 5.114: Funções de distribuição radial de pares de interações intermoleculares. À esquerda, oxigênios da água com os hidrogênios da amina terminal: linha em preto sistema hidratado e linha em vermelho oligopeptídeo em água a 300K. À direita, oxigênios da água com os hidrogênios das demais aminas: linha em preto sistema hidratado e linha em vermelho oligopeptídeo em água a 300K..... 184
- Figura 5.115: Funções de distribuição radial de pares de interações intermoleculares. À esquerda, hidrogênios da água com os oxigênios da carbonila terminal: linha em preto sistema hidratado e linha em vermelho oligopeptídeo em água a 300K. À direita, hidrogênios da água com os oxigênios das demais carbonilas: linha em preto sistema hidratado e linha em vermelho oligopeptídeo em água a 300K..... 185
- Figura 5.116: Funções de distribuição radial de pares de interações intermoleculares. À esquerda, interação entre os átomos de flúor dos ânions  $[\text{BF}_4]^-$  com os oxigênios das moléculas de água; à direita, interação entre os

- átomos de hidrogênio do anel imidazólio dos cátions  $[BMIM]^+$  com os hidrogênios das moléculas de água..... 186
- Figura 5.117: Funções de autocorrelação das interações: à esquerda, átomos de flúor com os hidrogênios da amina terminal (em preto, sistema hidratado e, em vermelho, sistema não-hidratado a 300K), átomos de flúor com os hidrogênios das demais aminas (em verde, sistema hidratado e, em azul, sistema não hidratado a 300K); à direita, átomos de hidrogênio do anel imidazólio do cátion com os oxigênios da carbonila terminal (em preto), átomos de hidrogênio do anel imidazólio do cátion com os oxigênios das demais carbonilas (em vermelho, sistema hidratado e, em verde, sistema não-hidratado a 300K)..... 187
- Figura 5.118: Funções de autocorrelação das interações: à esquerda, oxigênios da água com os hidrogênios da amina terminal (em preto, sistema hidratado e, em vermelho, oligopeptídeo em água), oxigênios da água com os hidrogênios das demais aminas (em verde, sistema hidratado e, em azul, oligopeptídeo em água); à direita, hidrogênios da água com os oxigênios da carbonila terminal (em preto, sistema hidratado e, em vermelho, oligopeptídeo em água), átomos de hidrogênio da água com os oxigênios das demais carbonilas (em vermelho, sistema hidratado e, em verde, oligopeptídeo em água)..... 188
- Figura 5.119: Funções de autocorrelação. Em preto, interação entre os oxigênios da água e os hidrogênios do anel imidazólio do cátion, e, em vermelho, hidrogênios da água com os fluores do ânion..... 189
- Figura 5.120: Representação das interações intermoleculares dos ânions  $[BF_4]^-$  com: à esquerda, a amina terminal e, à direita, aminas do interior do oligopeptídeo..... 191
- Figura 5.121: Representação das interações intermoleculares dos cátions  $[BMIM]^+$  com a carbonila terminal..... 191
- Figura 5.122: Representação das interações intermoleculares das moléculas de água com o oligopeptídeo, à esquerda, interação com as aminas e, à direita, interação com as carbonilas. .... 191
- Figura 5.123: Energia total do sistema oligopeptídeo envolvido, inicialmente, por uma camada de 37 moléculas de água solvatados por 79 pares do líquido iônico  $[BMIM]^+[BF_4]^-$  a 400K..... 192
- Figura 5.124: Densidade do sistema oligopeptídeo envolvido, inicialmente, por 37 moléculas de água spc solvatados por 79 pares iônico do  $[BMIM]^+[BF_4]^-$  a 400K. .... 193
- Figura 5.125: Energia de interação intermolecular do oligopeptídeo com o líquido iônico  $[BMIM]^+[BF_4]^-$  a 400K, em preto, Lennard-Jones, em vermelho, Coulômbica. À esquerda, interação do oligopeptídeo com o cátion  $[BMIM]^+$ , à direita, interação do oligopeptídeo com o ânion  $[BF_4]^-$ . .... 194

- Figura 5.126: Energia de interação intermolecular do oligopeptídeo com as moléculas de água spc a 400K, em preto Lennard-Jones, em vermelho Coulômbica. .... 195
- Figura 5.127: Energia de interação intermolecular das moléculas de água spc com o líquido iônico  $[\text{BMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$  a 400K, em preto Lennard-Jones, em vermelho Coulômbica. À esquerda, interação da água com o cátion  $[\text{BMIM}]^+$ , à direita, interação da água com o ânion  $[\text{BF}_4]^-$ . .... 196
- Figura 5.128: Desvio quadrático médio, RMSD, do oligopeptídeo envolto por moléculas de água spc e solvatado em líquido iônico  $[\text{BMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$  a 400K em relação a sua configuração inicial. .... 197
- Figura 5.129: Configurações visitadas pelo oligopeptídeo envolto por águas spc e solvatado no líquido iônico  $[\text{BMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$  a 400K. Estruturas com RMSD inferior ou igual a 1Å foram consideradas como pertencentes a uma mesma população. .... 198
- Figura 5.130: Comparação do desvio quadrático médio (em preto), tomando como referencia a configuração correspondente a 4ns, com o número de moléculas de água contidas dentro de um raio de corte de 3Å dos átomos do oligopeptídeo. .... 199
- Figura 5.131: Em preto, distância entre hidrogênio da amina terminal e oxigênio do quinto resíduo; em vermelho, ângulo N-H-O do nitrogênio e hidrogênio da amina terminal e o oxigênio do quinto resíduo. À esquerda, interação entre o hidrogênio H1 da amina terminal e o oxigênio do quinto resíduo; no centro, interação entre o hidrogênio H2 da amina terminal e o oxigênio do quinto resíduo; à direita, interação entre o hidrogênio H3 da amina terminal e o oxigênio do quinto resíduo. .... 200
- Figura 5.132: Representação da interação intramolecular do oligopeptídeo envolvido por moléculas de água solvatado por líquido iônico a 400K. No detalhe em vermelho, ligação de hidrogênio entre o hidrogênio de amina terminal com o oxigênio de carbonila do quinto resíduo. .... 200
- Figura 5.133: Em preto, distância entre hidrogênio da amina do terceiro resíduo e oxigênios carboxílicos; em vermelho, ângulo N-H-O do nitrogênio e hidrogênio da amina do terceiro resíduo e oxigênio carboxílico. À esquerda, interação entre o hidrogênio da amina do terceiro resíduo e o oxigênio da carboxila do primeiro resíduo; no centro, interação entre o hidrogênio da amina do terceiro resíduo e o oxigênio O1 da carboxila terminal; à direita, interação entre o hidrogênio da amina do terceiro resíduo e o oxigênio O2 da carboxila terminal. .... 201
- Figura 5.134: Representação da interação intramolecular do oligopeptídeo envolvido por moléculas de água solvatado por líquido iônico a 400K. No detalhe em vermelho, ligação de hidrogênio entre o hidrogênio de amina do terceiro resíduo com o oxigênio de carbonila do primeiro resíduo. No círculo em amarelo, ligação de hidrogênio do entre o hidrogênio de amina do terceiro resíduo e o oxigênio de carbonila terminal. .... 202

- Figura 5.135: Em preto, distância entre hidrogênio da amina do quarto resíduo e oxigênios carboxílicos; em vermelho, ângulo N-H-O do nitrogênio e hidrogênio da amina do quarto resíduo e oxigênio carboxílico. À esquerda, interação entre o hidrogênio da amina do quarto resíduo e o oxigênio da carboxila do primeiro resíduo; no centro, interação entre o hidrogênio da amina do quarto resíduo e o oxigênio O1 da carboxila terminal; à direita, interação entre o hidrogênio da amina do quarto resíduo e o oxigênio O2 da carboxila terminal..... 202
- Figura 5.136: Representação da interação intramolecular do oligopeptídeo envolvido por moléculas de água solvatado por líquido iônico a 400K. No detalhe em vermelho, ligação de hidrogênio entre o hidrogênio de amina do quarto resíduo com o oxigênio de carbonila do primeiro resíduo. No círculo em amarelo, ligação de hidrogênio do entre o hidrogênio de amina do quarto resíduo e o oxigênio da carbonila terminal..... 203
- Figura 5.137: Em preto, distância entre hidrogênio da amina do quinto resíduo e oxigênios carboxílicos; em vermelho, ângulo N-H-O do nitrogênio e hidrogênio da amina do quinto resíduo e oxigênio carboxílico. À esquerda, interação entre o hidrogênio da amina do quinto resíduo e o oxigênio da carboxila do primeiro resíduo; no centro, interação entre o hidrogênio da amina do quinto resíduo e o oxigênio da carboxila do segundo resíduo; à direita, interação entre o hidrogênio da amina do quinto resíduo e o oxigênio da carboxila do terceiro resíduo..... 203
- Figura 5.138: Representação da interação intramolecular do oligopeptídeo envolvido por moléculas de água solvatado por líquido iônico a 400K. No detalhe em vermelho, ligação de hidrogênio entre o hidrogênio de amina do quinto resíduo com o oxigênio de carbonila do primeiro resíduo. No círculo em amarelo, ligação de hidrogênio do entre o hidrogênio de amina do quinto resíduo e o oxigênio de carbonila do segundo resíduo e, no círculo em verde, interação intramolecular entre o hidrogênio de amina do quinto resíduo e o oxigênio de carbonila do terceiro resíduo..... 204
- Figura 5.139: Em preto, distância entre hidrogênio da amina sexto resíduo e oxigênio da carboxila; em vermelho, ângulo N-H-O do nitrogênio e hidrogênio da amina do sexto resíduo e oxigênio da carboxila. À esquerda, interação entre o hidrogênio da amina do sexto resíduo e o oxigênio da carboxila do segundo resíduo; à direita, interação entre o hidrogênio da amina do segundo resíduo e o oxigênio da carboxila quarto resíduo..... 205
- Figura 5.140: Representação da interação intramolecular do oligopeptídeo envolvido por moléculas de água solvatado por líquido iônico a 400K. No detalhe em vermelho, ligação de hidrogênio entre o hidrogênio de amina do sexto resíduo com o oxigênio de carbonila do segundo resíduo. No círculo em amarelo, ligação de hidrogênio do entre o hidrogênio de amina do sexto resíduo e o oxigênio de carbonila do quarto resíduo..... 205
- Figura 5.141: Funções de distribuição radial de pares de interações intramoleculares. À esquerda, interação entre os hidrogênios da amina

- terminal e o oxigênio da carbonila do quarto resíduo (em preto primeira parte da simulação e em vermelho a segunda parte). À direita, interação entre os hidrogênios da amina terminal e os oxigênios da carbonila terminal (em preto primeira parte da simulação e em vermelho a segunda parte). 206
- Figura 5.142: Funções de distribuição radial de pares de interações intramoleculares. Interação entre o hidrogênio da amina do quarto resíduo com os oxigênios da carbonila terminal (em preto primeira parte da simulação e em vermelho a segunda parte). ..... 207
- Figura 5.143: Funções radiais de pares de interações intramoleculares. À esquerda, interação entre o hidrogênio da amina do quarto resíduo com o oxigênio da carbonila do primeiro resíduo (em preto primeira parte da simulação e em vermelho a segunda parte), e interação entre o hidrogênio da amina quinto resíduo com o oxigênio da carbonila do segundo resíduo (em verde primeira parte da simulação e em azul a segunda parte). À direita, interação entre o hidrogênio da amina do sexto resíduo com o oxigênio da carbonila do quarto resíduo (em preto primeira parte da simulação e em vermelho a segunda parte), e interação entre o hidrogênio da amina do terceiro resíduo com os oxigênios da carbonila terminal (em verde primeira parte da simulação e em azul a segunda parte)..... 209
- Figura 5.144: Funções de distribuição radial de pares das interações intermoleculares. À esquerda, átomos de flúor do ânion com os hidrogênios da amina terminal: linha em preto sistema hidratado a 400K e linha em vermelho sistema não-hidratado a 300K. À direita, átomos de flúor do ânion com os hidrogênios das aminas do interior do oligopeptídeo: linha em preto sistema hidratado 400K a e linha em vermelho sistema não-hidratado a 300K. .... 210
- Figura 5.145: Funções de distribuição radial de pares das interações intermoleculares. À esquerda, átomos de hidrogênio do anel imidazólio do cátion com os oxigênios da carbonila terminal: linha em preto sistema hidratado a 400K e linha em vermelho sistema não-hidratado a 300K. À direita, átomos de hidrogênio do anel imidazólio do cátion com os oxigênios das carbonilas do interior do oligopeptídeo: linha em preto sistema hidratado 400K a e linha em vermelho sistema não-hidratado a 300K. .... 211
- Figura 5.146: Funções de distribuição radial de pares das interações intermoleculares. À esquerda, átomos de oxigênio da água com os hidrogênios da amina terminal: linha em preto primeira parte da simulação do sistema hidratado a 400K; linha em vermelho, segunda parte da simulação do sistema hidratado a 400K e linha em verde, sistema não-hidratado a 300K. À direita, átomos de oxigênio da água com os hidrogênios das aminas do interior do oligopeptídeo: linha em preto primeira parte da simulação do sistema hidratado a 400K; linha em vermelho, segunda parte da simulação do sistema hidratado a 400K e linha em verde, sistema não-hidratado a 300K. .... 212

- Figura 5.147: Funções de distribuição radial de pares das interações intermoleculares. À esquerda, átomos de hidrogênio da água com os oxigênios da carbonila terminal: linha em preto primeira parte da simulação do sistema hidratado a 400K; linha em vermelho, segunda parte da simulação do sistema hidratado a 400K e linha em verde, sistema não-hidratado a 300K. À direita, átomos de hidrogênio da água com os oxigênios das carbonilas do interior do oligopeptídeo: linha em preto primeira parte da simulação do sistema hidratado a 400K; linha em vermelho, segunda parte da simulação do sistema hidratado a 400K e linha em verde, sistema não-hidratado a 300K. .... 213
- Figura 5.148: Funções de distribuição radial de pares de interações intermoleculares. À esquerda, interação entre os átomos de flúor do ânion com os hidrogênios das moléculas de água, linha em preto, sistema hidratado a 400K e linha em vermelho sistema hidratado a 300K. À direita, interação entre os átomos de hidrogênio do anel imidazólio do cátion com os oxigênios das moléculas de água, linha em preto, sistema hidratado a 400K e linha em vermelho sistema hidratado a 300K. .... 214
- Figura 5.149: Funções de autocorrelação das interações intermoleculares: à esquerda, átomos de flúor com os hidrogênios da amina terminal (em preto, sistema hidratado a 400K e, em vermelho, sistema hidratado a 300K), átomos de flúor com os hidrogênios das demais aminas (em verde, sistema hidratado a 400K e, em azul, sistema hidratado a 300K); à direita, átomos de hidrogênio do anel imidazólio do cátion com os oxigênios da carbonila terminal (em preto, sistema hidratado a 400K e, em vermelho, sistema hidratado a 300K), átomos de hidrogênio do anel imidazólio do cátion com os oxigênios das demais carbonilas (em verde, sistema hidratado a 400K e, em verde, sistema hidratado a 300K) ..... 215
- Figura 5.150: Funções de autocorrelação das interações intermoleculares: à esquerda, átomos de oxigênio da água com os hidrogênios da amina terminal (em preto, sistema hidratado a 400K e, em vermelho, sistema hidratado a 300K), átomos de oxigênio da água com os hidrogênios das demais aminas (em verde, sistema hidratado a 400K e, em azul, sistema hidratado a 300K); à direita, átomos de hidrogênio da água com os oxigênios da carbonila terminal (em preto, sistema hidratado a 400K e, em vermelho, sistema hidratado a 300K), átomos de hidrogênio água com os oxigênios das demais carbonilas (em verde, sistema hidratado a 400K e, em verde, sistema hidratado a 300K) ..... 216
- Figura 5.151: Funções de autocorrelação das interações intermoleculares. À esquerda, interação entre os átomos de flúor do ânion  $[\text{BF}_4]^-$  com os hidrogênios das moléculas de água (em preto, sistema hidratado a 400K e, em vermelho, sistema hidratado a 300K). À direita, interação entre os hidrogênios do anel imidazólio do cátion  $[\text{BMIM}]^+$  com os oxigênios das moléculas de água (em preto, sistema hidratado a 400K e, em vermelho, sistema hidratado a 300K)..... 217

Figura 5.152: Representação das interações intermoleculares dos ânions $[\text{BF}_4]^-$ com: à esquerda, a amina terminal e, à direita, aminas do interior do oligopeptídeo. ....	219
Figura 5.153: Representação das interações intermoleculares dos cátions $[\text{BMIM}]^+$ com: à esquerda, carbonila terminal, à direita, carbonilas do interior do oligopeptídeo. ....	219
Figura 5.154: Representação das interações intermoleculares das moléculas de água com o oligopeptídeo, à esquerda, interação com as aminas e, à direita, interação com as carbonilas. ....	220
Figura 5.155: Representação do cátion dimetilimidazólio e comprimentos de ligação. ....	222
Figura 5.156: Representação das funções maximamente localizadas de Wannier formando ligações do tipo $\pi$ ; a figura da parte superior mostra a formação dos orbitais entre a ligação N1 – C3, na parte inferior observa-se o orbital formado na ligação C4 – C5. ....	223
Figura 5.157: Representação de uma FMLW sobre a ligação N1 – C5 sugerindo a formação de um orbital tipo sigma. ....	224
Figura 5.158: Representação das FMLW do cátion dimetilimidazólio; a) ligação N1 – C6, b) ligação C – H da metila, c) ligações C – H do anel imidazólio. ....	224
Figura 5.159: Deformação de uma das funções maximamente localizadas de Wannier do cloro do primeiro par de $[\text{DMIM}]^+[\text{Cl}]^-$ estudado. ....	226
Figura 5.160: Representação esquemática dos centros das funções maximamente localizadas de Wannier do ânion cloreto. ....	227
Figura 5.161: Funções maximamente localizadas de Wannier de dois pares isolados do cloro e dos hidrogênios dos carbonos C4 e C5. ....	228
Figura 5.162: Deformação de uma das funções maximamente localizadas de Wannier do cloro do terceiro par de $[\text{DMIM}]^+[\text{Cl}]^-$ estudado. ....	229
Figura 5.163: Momentos de dipolo parcial do cátion $[\text{DMIM}]^+$ , da esquerda para direita, eixo: X, Y e Z. ....	233
Figura 5.164: Distribuição do momento de dipolo total do cátion $[\text{DMIM}]^+$ e regressão polinomial deste momento de dipolo. ....	234
Figura 5.165: Momentos de dipolo parcial do ânion $[\text{Cl}]^-$ , da esquerda para direita, eixo: X, Y e Z. ....	235
Figura 5.166: Distribuição do momento de dipolo total do ânion $[\text{Cl}]^-$ e a regressão polinomial deste momento de dipolo. ....	236

## Resumo

Neste trabalho foi utilizada dinâmica molecular clássica para estudar tanto o líquido iônico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio puro quanto algumas soluções baseadas nele. Para representar as interações foi empregado o campo de forças OPLS-AA com cargas parciais derivadas da metodologia CHelpG.

Os resultados obtidos para o líquido puro concordam com os dados teóricos e experimentais disponíveis na literatura. A difusão de íons neste líquido iônico foi investigada por meio da dissolução de um par iônico sal KCl. Os resultados obtidos mostram que a difusão dos íons  $K^+$  e  $Cl^-$  é muito pequena se comparada à difusão destas espécies em solução aquosa. A difusão dos íons do cloreto de potássio no líquido iônico também foi muito pequena se contrastada com o regime difusional observado para as espécies  $[BMIM]^+$  e  $[BF_4]^-$  diluídas em água.

A solvatação de um oligopeptídeo, formado por seis alaninas, neste líquido foi investigada em duas temperaturas, 300K e 400K. O efeito causado pela presença de moléculas de água na vizinhança do oligopeptídeo também foi analisado. As moléculas de água foram representadas como modelo spc (Simple Point Charge). Comparado com o comportamento do oligopeptídeo em água, observou-se em líquido iônico uma maior rigidez estrutural do oligopeptídeo. Foi também observado que a presença de moléculas de água próximas à molécula biológica aumenta a mobilidade conformacional desta.

O efeito de polarização sobre a estrutura eletrônica do líquido iônico foi analisado por meio do estudo da distribuição do momento de dipolo do cátion 1,4-dimetilimidazólio isolado e em fase condensada. A distribuição do momento de dipolo para o ânion cloreto em fase condensada também foi investigada.

## ABSTRACT

In this work classical molecular dynamics was used to study the pure ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate,  $[\text{BMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$ , and some solutions based in it. The OPLS-AA force field and CHelpG derived charges were used to represent the interactions.

The results obtained for the pure liquid agreed well with theoretical and experimental data available. The diffusion of ions in this liquid was investigated through the solvation of KCl salt. The result showed that the diffusion of  $\text{K}^+$  and  $\text{Cl}^-$  are small when compared with the diffusion observed in aqueous solution. The results obtained for  $\text{K}^+$  and  $\text{Cl}^-$  ions are also small compared to the diffusion regime observed for the ionic pair  $[\text{BMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$  in water.

The solvation of an oligopeptide, formed by six alanines, aminoacids in this liquid was investigated at two temperatures, 300K and 400K. The effect of water molecules in the oligopeptide neighborhood was also investigated. The spc-model (Simple Point Charge) was used to represent the water molecules. Compared to the peptide behavior in water the results obtained in the ionic liquid showed that the peptide structure was constrained. It was also observed that the presence of water molecules near the oligopeptide increased its conformational mobility. The effect media polarization on the electronic structure of ionic liquid components was analyzed investigating the dipole momentum distribution for 1,4-dimethylimidazolium cation in both isolated and in condensed phase. The dipole distribution for chloride in condensed phase was also performed.

## SUMÁRIO

1-	INTRODUÇÃO .....	1
1.1-	Líquidos Iônicos: breve histórico e definição .....	1
1.2-	Aplicabilidade dos líquidos iônicos .....	1
1.3-	Vantagens e desvantagens .....	2
1.4-	Toxicidade dos líquidos iônicos .....	4
1.5-	O estudo em questão .....	5
2-	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
2.1-	Reações e catálise .....	7
2.1.1-	Hidrogenação.....	7
2.1.2-	Hidroformilação .....	9
2.1.3-	Reação de Heck .....	10
2.1.4-	Reação de Diels-Alder.....	12
2.1.5-	Reação de Friedel-Crafts .....	13
2.1.6-	Reação de esterificação .....	15
2.1.7-	Reação de dimerização de olefinas .....	16
2.1.8-	Outras reações .....	16
2.1.9-	Biocatálise .....	18
2.2-	Outras aplicações.....	21
2.2.1-	Células solares sensibilizadas com corante.....	21
2.2.2-	Células combustíveis .....	22
2.2.3-	Capacitores .....	22
2.2.4-	Eletrólito para baterias.....	23
2.3-	Simulação Computacional.....	24
3-	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	43
3.1-	Dinâmica Molecular .....	43
3.1.1-	Equação de movimento.....	43
3.1.2-	Condições periódicas de contorno e convenção de imagem mínima	46
3.1.3-	Interações coulômbicas de longo alcance – Somas de Ewald	48
3.1.4-	Interações coulômbicas de longo alcance - Particle Mesh Ewald	52
3.2-	Estados Eletrônicos: As Funções de Wannier.....	54
3.2.1-	Funções maximamente localizadas de Wannier.....	55
3.2.2-	Momentos de dipolo .....	59
4-	METODOLOGIA .....	61
4.1-	Simulação de Monte Carlo com o líquido iônico puro. ....	61
4.2-	Dinâmica Molecular do líquido iônico puro. ....	63
4.3-	Dinâmica Molecular do par iônico [BMIM] <sup>+</sup> [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> dissolvido em água. 64	

4.4-	Dinâmica Molecular do líquido iônico solvatando o par iônico $[K]^+[Cl]^-$	65
4.5-	Dissolução de oligopeptídeos em líquido iônico.....	66
4.5.1-	Oligopeptídeo solvatado em água.....	66
4.5.2-	Sistema não-hidratado .....	66
4.5.3-	Sistema hidratado.....	67
4.6-	Metodologia aplicada para a determinação do momento de dipolo utilizando-se funções maximamente localizadas de Wannier .....	68
4.6.1-	Cátion e pares iônicos isolados.....	69
4.6.2-	Cloreto de dimetilimidazólio em fase condensada líquida	70
5-	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	73
5.1-	Líquido iônico puro simulado com método de Monte Carlo .....	73
5.2-	Dinâmica Molecular de líquido iônico puro.....	77
5.3-	Par iônico $[BMIM]^+[BF_4]^-$ solvatado em água.....	89
5.4-	Par iônico KCl dissolvido no líquido $[BMIM]^+[BF_4]^-$ .....	99
5.5-	Oligopeptídeo solvatado em líquido iônico $[BMIM]^+[BF_4]^-$ .....	106
5.6-	Oligopeptídeo dissolvido em água. ....	107
5.6.1-	Estrutura intramolecular do oligopeptídeo .....	110
5.6.2-	Ligações intramoleculares de Hidrogênio .....	113
5.6.3-	Ligações intermoleculares de Hidrogênio .....	116
5.7-	Oligopeptídeo solvatado em líquido iônico $[BMIM]^+[BF_4]^-$ a 300K..	119
5.7.1-	Estrutura interna do oligopeptídeo .....	122
5.7.2-	Ligações intramoleculares de Hidrogênio .....	125
5.7.3-	Ligações intermoleculares de Hidrogênio .....	132
5.8-	Oligopeptídeo solvatado no líquido iônico $[BMIM]^+[BF_4]^-$ a 400K...	138
5.8.1-	Estrutura interna do oligopeptídeo .....	141
5.8.2-	Ligações intramoleculares de Hidrogênio .....	144
5.8.3-	Ligações intermoleculares de Hidrogênio .....	157
5.9-	Oligopeptídeo envolvido inicialmente por uma camada de 37 moléculas de água spc e solvatado por 79 pares do líquido iônico $[BMIM]^+[BF_4]^-$ a 300K	166
5.9.1-	Estrutura interna do oligopeptídeo .....	171
5.9.2-	Ligações intramoleculares de Hidrogênio .....	175
5.9.3-	Ligações intermoleculares de Hidrogênio .....	181
5.10-	Oligopeptídeo envolvido, inicialmente, por 37 moléculas de água spc solvatados por 79 pares iônicos $[BMIM]^+[BF_4]^-$ a 400K. ....	192
5.10.1-	Estrutura interna do oligopeptídeo .....	196
5.10.2-	Ligações intramoleculares de Hidrogênio .....	199
5.10.3-	Ligações intermoleculares de Hidrogênio .....	209
5.11-	Funções maximamente localizadas de Wannier aplicadas ao líquido iônico cloreto de dimetilimidazólio: estudo das propriedades eletrônicas e da distribuição do momento de dipolo em fase condensada .....	220
5.11.1-	Cátion isolado .....	221

5.11.2-	Pares iônicos isolados .....	225
5.11.3-	Em fase líquida .....	232
6-	CONCLUSÕES.....	237
6.1-	Dinâmica Molecular de líquido iônico puro.....	237
6.2-	Par iônico [BMIM] <sup>+</sup> [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> solvatado em água.....	237
6.3-	Par iônico KCl dissolvido no líquido [BMIM] <sup>+</sup> [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> .....	238
6.4-	Oligopeptídeo solvatado em líquido iônico [BMIM] <sup>+</sup> [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> .....	238
6.5-	Funções maximamente localizadas de Wannier aplicadas ao líquido iônico cloreto de dimetilimidazólio: estudo das propriedades eletrônicas e da distribuição do momento de dipolo em fase condensada .....	239
7-	TRABALHOS EM ANDAMENTO E PROPOSTAS DE PESQUISA FUTURAS .....	241
8-	BIBLIOGRAFIA.....	243

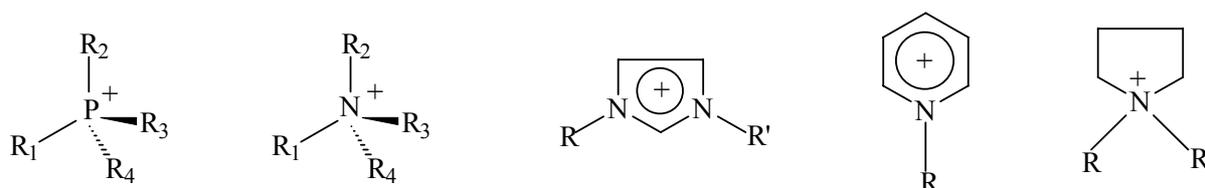
APÊNDICE: Artigo publicado, originado de parte desta tese.



# 1- INTRODUÇÃO

## 1.1- Líquidos iônicos: breve histórico e definição

O primeiro líquido iônico à temperatura ambiente (LI) data de 1914<sup>1</sup>. Na literatura os líquidos iônicos têm sido definidos como substâncias cujo ponto de fusão é inferior a 100°C e que são formadas somente por íons.<sup>2</sup> Muitos dessas substâncias possuem ponto de fusão inferior à temperatura ambiente (25°C) e, daí, ficarem conhecidas como líquidos iônicos à temperatura ambiente, de agora em diante RTIL (sigla inglesa para Room Temperature Ionic Liquid). Os cátions mais comumente empregados na síntese de LI são alquilamônios, alquil-fósforo, N-alquil-piridina e N-N-alquilimidazol, 1,1-dialquil-pirolidina<sup>2,3</sup>, Figura 1.1. Para os ânions os mais empregados têm sido o [Cl]<sup>-</sup>, o [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> e o [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>.



**Figura 1.1:** Cátions mais comumente usados na síntese de LI, da esquerda para a direita alquil-fósforo, alquilamônios, N-alquil-piridina e N-N-alquilimidazol, 1,1-dialquil-pirolidina.

## 1.2- Aplicabilidade dos líquidos iônicos

As propriedades físico-químicas peculiares dos RTIL têm despertado a atenção da comunidade científica e muitos esforços tem sido

envidados no sentido de se entender e aplicar as propriedades dos líquidos iônicos como solventes, catalisadores ou eletrólitos. Só como exemplo de reações orgânicas bem sucedidas em LI pode-se citar as reações de hidrogenação<sup>4</sup>, hidroformilação<sup>5</sup>, Heck<sup>6</sup>, Diels-Alder<sup>7</sup>, Friedel-Crafts<sup>8</sup>, esterificação<sup>9</sup> e dimerização de olefinas<sup>10</sup>. Entre as principais propriedades dos líquidos iônicos destacam-se: pressões de vapor praticamente desprezíveis, grande extensão de temperatura dentro do estado líquido, não inflamabilidade, larga janela eletroquímica, solubilidade atípica com outros solventes tanto polares quanto apolares, permitindo assim grandes facilidades para separação solvente/soluto em reações bifásicas ou de mais fases, propriedades catalíticas e possibilidade de reutilização sem grande comprometimento da extensão da reação. Devido, principalmente, a primeira e as duas últimas propriedades os LI têm sido classificados como “green solvents” ou solventes benignos para o meio-ambiente.

Além da aplicação como solventes, catalisadores e co-catalisadores em diversas reações<sup>2</sup>, os LI também têm encontrado aplicação em células solares<sup>11</sup>, células combustíveis<sup>12</sup>, capacitores<sup>13</sup> e eletrólito para baterias<sup>14</sup>.

### **1.3- Vantagens e desvantagens**

Uma das vantagens dos RTIL está na simplicidade de sua sintetização e na possibilidade de se alterar significativamente as propriedades do líquido por meio da troca do ânion. É o cátion que permite a esses compostos iônicos a existência no estado líquido a temperatura ambiente, porém é o ânion que controla propriedades como solubilidade e estabilidade em relação à umidade do ar. Portanto, simplesmente, trocando-se o ânion de um destes

compostos pode-se obter um solvente ótimo para uma determinada separação solvente/soluto, por exemplo.

A capacidade de promover reações orgânicas à temperatura ambiente, que em solventes tradicionais requerem altas temperaturas para a ocorrência da reação, significa para a indústria química simplificação dos processos e economia considerável de energia.

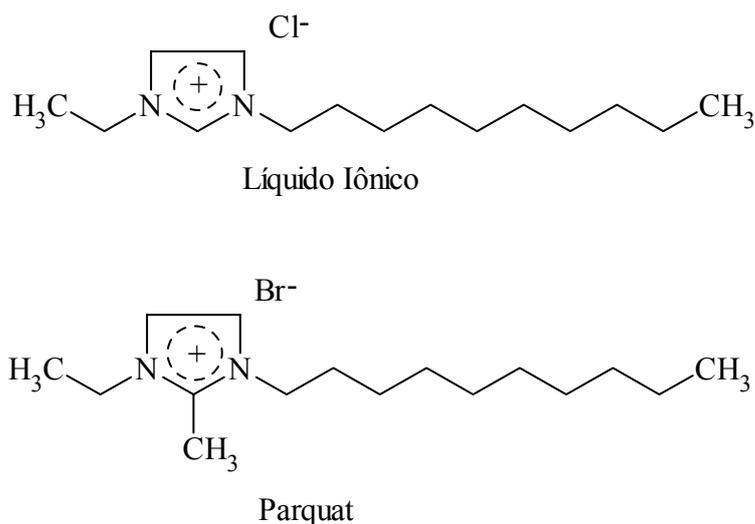
Do ponto de vista ambiental, os RTIL são vantajosos porque ao contrário da grande maioria dos solventes comuns, que são altamente voláteis, eles apresentam pressão de vapor praticamente desprezível. Esta propriedade evita que parte do solvente seja perdido para o meio e, desta maneira, polua o ambiente. É importante notar que em um grande número de reações em que figuram como solventes, os líquidos iônicos podem ser reutilizados sem grande comprometimento da extensão da reação. Esta característica além de gerar substancial economia, quer pela própria reutilização do solvente quer pela diminuição dos efluentes a ser tratados, também gera uma redução enorme de resíduos lançados no ambiente.

Finalmente, os RTIL apresentam em muitas reações atividade catalítica e funcionam simultaneamente como solvente e catalisador.

Contudo, o preço desses solventes, quando comparado ao de outros solventes tradicionais, torna seu uso menos atraente. Porém, ao se considerar a reduzida escala em que são produzidos esses solventes, certamente o aumento do consumo tornaria o preço menor. Deve-se levar em consideração também, a capacidade de reutilização destes solventes, a economia de energia proporcionada por eles e a possibilidade de se produzir um solvente iônico específico e otimizado para uma determinada reação<sup>15,16</sup>.

### 1.4- Toxicidade dos líquidos iônicos

Não há ainda muitos dados disponíveis sobre a toxicidade e a ecotoxicidade (toxicidade para o meio-ambiente) dos LI. Estudos preliminares de JASTORFF et al.<sup>17</sup> mostraram, para os líquidos formados pelo cátion imidazol, uma correlação entre o tamanho da cadeia alquil lateral e a toxicidade. Inicialmente, apontou-se a maior toxicidade dos LI de imidazol com cadeias maiores à sua semelhança com o herbicida “Paraquat”, **Figura 1.2**. Contudo, estudos mais recentes de JASTORFF et al.<sup>18</sup> demonstram que essa relação direta entre o tamanho da cadeia alquil lateral e o aumento da toxicidade também está presente em outros líquidos iônicos.



**Figura 1.2: Comparação entre o cloreto de 1-decil-3-metilimidazol e o herbicida “Paraquat”.**

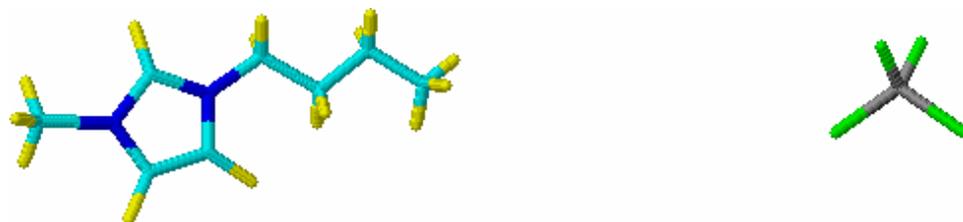
Ainda neste estudo, JASTORFF et al.<sup>18</sup> faz uma análise preliminar da influência do ânion na toxicidade dos LI. Por meio da comparação da influência da concentração de dois LI, tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazol ([BMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>) e bis-(trifluorometil)imida de 1-butil-3-metilimidazol ([BMIM]<sup>+</sup>[BTFMI]<sup>-</sup>), na viabilidade das células com leucemia promielocítica de ratos, ficou demonstrada a menor toxicidade do líquido formado pelo ânion [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> em relação ao do [BTFMI]<sup>-</sup>. Para os cátions também foram

realizados experimentos, com os líquidos  $[\text{BMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$  e tetrafluoroborato de 1-butil-3-metil-piridina e os resultados indicaram que o cátion derivado da piridina é mais tóxico que o do imidazol.

Estudos de JASTORFF et al.<sup>18</sup> mostram também que a inclusão de grupos funcionais polares na cadeia lateral do cátion promove uma redução da citotoxicidade dos LI.

### 1.5- O estudo em questão

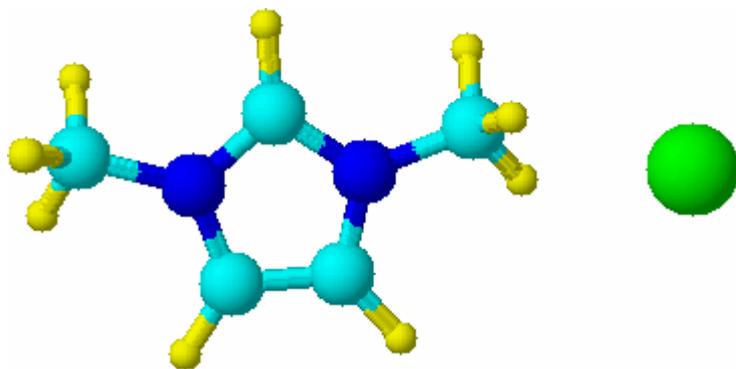
Neste trabalho, foram efetuados Cálculos Quânticos e de Dinâmica Molecular para o líquido tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazol ( $[\text{BMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$ ), **Figura 1.3**.



**Figura 1.3: Representação do par iônico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio,  $[\text{BMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$ .**

A fim de contribuir para a compreensão e entendimento das propriedades desses líquidos em nível atômico, o trabalho compõe-se de três partes. A primeira cuida das simulações com o líquido puro pelo método de Monte Carlo e Dinâmica Molecular, além da solvatação de par iônico do líquido  $[\text{BMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$  em água e a solvatação em líquido iônico de um par de  $[\text{K}]^+[\text{Cl}]^-$ . A segunda trata do processo de solubilização de oligopeptídeos em  $[\text{BMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$  a partir do tratamento clássico com Dinâmica Molecular, objetivando obter uma compreensão preliminar das reações enzimáticas em

líquidos iônicos. Na terceira parte, a partir de uma Dinâmica Molecular de Car-Parinnello, Cálculos Quânticos com Teoria do Funcional de Densidade (DFT) e funções maximamente localizadas de Wannier foram estudados os momentos de dipolo do líquido iônico: cloreto de dimetilimidazol ( $[\text{DMIM}]^+[\text{Cl}]^-$ ), **Figura 1.4**. Destes cálculos foi possível obter as funções maximamente localizadas de Wannier que podem ser interpretadas como sendo os orbitais moleculares dos pares iônicos que compõem o líquido.



**Figura 1.4:** Representação esquemática do par iônico cloreto de dimetilimidazólio,  $[\text{DMIM}]^+[\text{Cl}]^-$ .

## 2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Um composto iônico líquido à temperatura ambiente, o nitrato de metilamônio, foi sintetizado pela primeira vez por WALDEN<sup>1</sup> em 1914, sendo à época considerado tão-somente uma curiosidade de laboratório sem vislumbrar nenhuma aplicabilidade. Em 1951, Hurley e Weir<sup>19</sup> em seus estudos de eletroquímica também sintetizaram um líquido iônico, o cloreto-brometo de N-etil-piridínio. Porém, foi somente depois da síntese do tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazólio, que é um líquido iônico estável ao ar e à umidade, realizada por Wilkes e Zaworotko<sup>20</sup> em 1992, é que os LI começaram a ser largamente aplicados como solventes e/ou catalisadores na síntese química<sup>4,5,6,7,8,9,10</sup>.

A seguir serão mostradas algumas das utilizações dos líquidos iônicos, descritas na literatura, na seara das reações química, da catálise e das aplicações tecnológicas. Ao final, será apresentada uma revisão bibliográfica dos trabalhos teóricos visando a esses solventes.

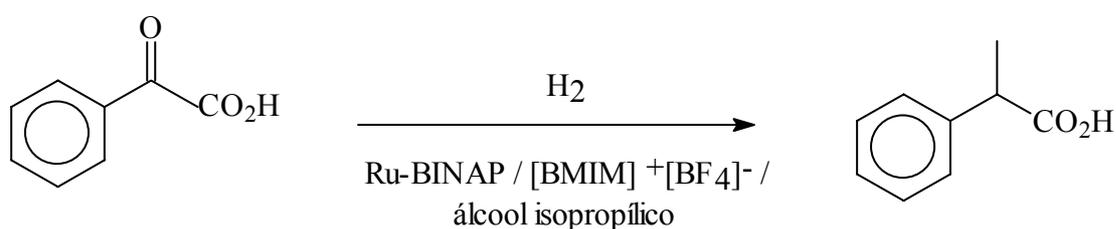
### 2.1- Reações e catálise

#### 2.1.1- Hidrogenação

Uma das primeiras tentativas de hidrogenação catalítica utilizando LI foi realizada por CHAUVIN et al.<sup>21</sup> em 1995. Eles hidrogenaram o 1-penteno em uma reação bifásica do complexo  $[\text{Rh nbd}(\text{Ph}_3\text{P})_2]\text{PF}_6$  (em que nbd = norbornadieno) com duas possibilidades de líquidos iônicos  $[\text{BMIM}]^+[\text{PF}_6]^-$  ou

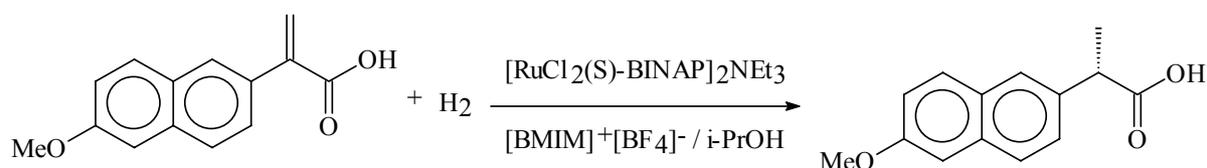
$[\text{BMIM}]^+[\text{SbF}_6]^-$ . Em ambos os líquidos, foram observadas velocidades de reação cerca de cinco vezes maiores do que em acetona como solvente.

Em relação à hidrogenação catalítica enantioseletiva MONTEIRO et al.<sup>4</sup> mostraram que o catalisador quiral  $[\text{RuCl}_2(\text{S})\text{-BINAP}]_2\text{NEt}_2$  ( em que BINAP = 2,2'-bis-(diaril-fosfino)-1,1'-bis-naftil ) em um sistema bifásico do líquido iônico  $[\text{BMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$  com álcool isopropílico catalisa a hidrogenação assimétrica do ácido 2-fenilacrilico, **Figura 2.1**<sup>4</sup>, com a vantagem de permitir a formação do complexo catalisador in situ.



**Figura 2.1: Reação de hidrogenação assimétrica do ácido 2-fenilacrilico.**

O mesmo sistema catalítico foi utilizado para a hidrogenação do ácido 2-(6-metoxi-naftil)acrilico, para a geração do anti-inflamatório (S)-naproxen, com 80% de seletividade, **Figura 2.2**<sup>4</sup>.



**Figura 2.2: Hidrogenação enantioseletiva do ácido 2-(6-metoxi-naftil)acrilico.**

Tanto na hidrogenação do ácido 2-fenilacrilico quanto na do ácido 2-(6-metoxi-naftil)acrilico foi possível recuperar a fase do LI, que continha o catalisador, e reutilizá-la várias vezes sem diferenças significativas da atividade catalítica e de enantioseletividade<sup>4</sup>. Em um trabalho posterior, o mesmo grupo<sup>22</sup> apresentou outro complexo de paládio,  $\text{Pd}(\text{acac})_2$  (em que acac = acetilacetato), em  $[\text{BMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$  para a hidrogenação de dienos. A fase

iônica pôde ser facilmente separada por decantação e foi reutilizada quinze vezes sem perda da atividade catalítica e seletividade.

Outro processo catalítico bifásico muito interessante para a consolidação de rotas sintéticas mais “limpas” é o sistema líquido iônico/ CO<sub>2</sub> super crítico. LIU et al.<sup>23</sup> mostraram que hidrogenações catalíticas de olefinas podem ser conduzidas em um sistema [BMIM]<sup>+</sup>[PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>/CO<sub>2</sub> super crítico (sc-CO<sub>2</sub>). O complexo catalisador é insolúvel em sc-CO<sub>2</sub>, mas bastante solúvel no LI, enquanto os reagentes e produtos são solúveis somente no sc-CO<sub>2</sub>. Essa diferença de solubilidade além de garantir que o produto da reação não seja contaminado pelo ródio (catalisador) permite fácil separação solente/produto, bastando separar as fases e reduzir a pressão do reator com sc-CO<sub>2</sub>.

Enveredando pelos caminhos da nanoquímica, DUPONT et al.<sup>24</sup> estabilizaram nanopartículas de [IrCl(cod)]<sub>2</sub> (em que cod = 1,5-ciclo-octadieno) em [BMIM]<sup>+</sup>[PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>. Este novo sistema mostrou uma atividade catalítica muito superior a das outras reações bifásicas com metais de transição solvatados diretamente em LI. O sistema nanopartículas/líquido iônico foi reutilizado sete vezes sem perda apreciável de eficiência.

### 2.1.2- Hidroformilação

SHELDON<sup>5</sup> levantou a possibilidade de se utilizar os LI como substitutos para a água nas reações de hidroformilação de olefinas. No caso da hidroformilação de olefinas com complexo de ródio as reações em água estão limitadas às olefinas de 2 a 5 carbonos, devido à diminuta solubilidade das olefinas maiores em água.

Para as hidroformilações com complexos de ródio e cobalto tanto KNIFTON<sup>25</sup> quanto WASSERCHEID e WAFFENSCHMIDT<sup>26</sup> demonstraram

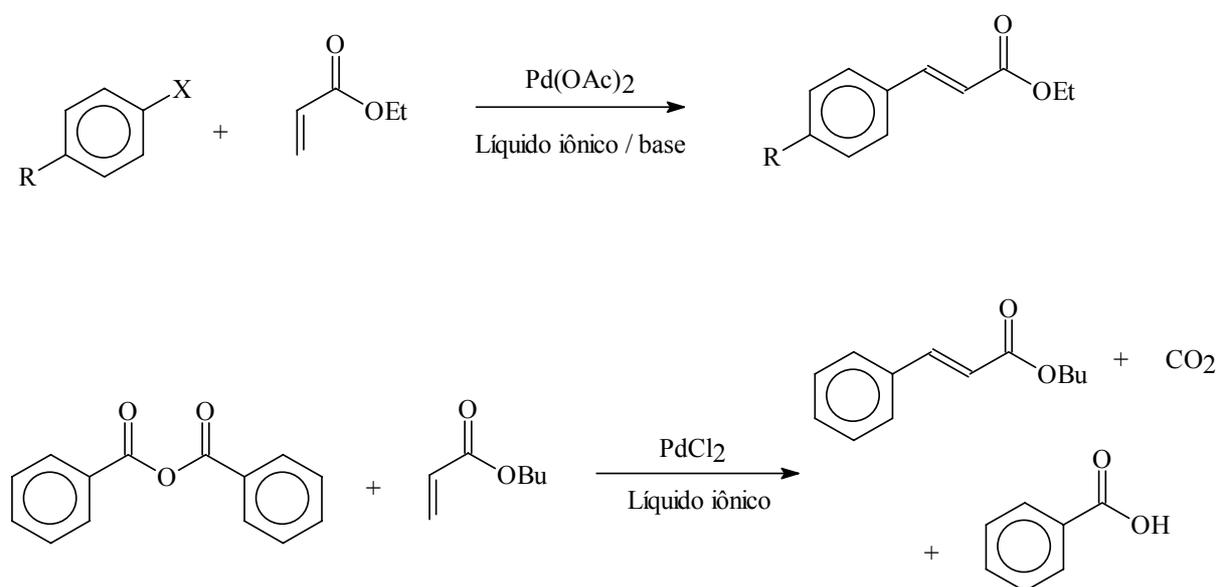
que a presença de LI nestas reações aumenta a produtividade e tempo de vida útil do catalisador, permitindo a reutilização deste.

Hidroformilações com complexos de platina foram estudadas por WASSERCHEID e WAFFENSCHMIDT<sup>26</sup> em catálises homogêneas e bifásicas envolvendo LI. No primeiro tipo, a hidroformilação do 3-pentenoato de metila mostrou maior seletividade e produtividade com  $[\text{BMIM}]^+[\text{Cl}]^-$  do que com solvente orgânico. Atribuiu-se o bom desempenho dos LI como solventes desta reação à solubilidade do  $\text{H}_2$  e do  $\text{CO}$  nesse meio. É interessante notar que ANTHONY et al.<sup>27</sup> reportaram que para o caso do  $[\text{BMIM}]^+[\text{PF}_6]^-$  a solubilidade de  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$  estava abaixo do mínimo detectável pela técnica, o que reforça a idéia de que também no caso da solubilidade de gases é o ânion que exerce a principal influência. Na catálise bifásica observou-se que a grande extensão da reação e a boa seletividade na obtenção dos produtos da hidroformilação estão mais relacionadas à pressão do sistema do que com o solvente, porém o meio iônico catalisador pode ser reutilizado.

### 2.1.3- Reação de Heck

A reação de Heck, isto é, as reações de arilação ou vinilação de olefinas catalisadas por paládio, são de muita importância na síntese química<sup>5,6,28</sup>. O  $[\text{BMIM}]^+[\text{PF}_6]^-$  tem se mostrado um solvente vantajoso para este tipo de reação<sup>28</sup> por causa de suas propriedades, em especial, ser praticamente imiscível em água e solúvel para muitos metais de transição de interesse em catálise<sup>29</sup>. Esta característica da solubilidade do  $[\text{BMIM}]^+[\text{PF}_6]^-$  permite que em reações bifásicas o catalisador fique na fase do líquido iônico e os reagentes e produtos na outra, evitando-se, assim, perdas do primeiro e permitindo a reutilização do catalisador.<sup>6,28,30</sup>

CARMICHAEL et al.<sup>28</sup> foram os primeiros a reportar as reações de Heck em líquidos iônicos. Neste trabalho foram testadas a reação de haletos de arila e anidridos benzóicos com alcenos, alternando-se o solvente entre dez LI diferentes, obtidos por meio da combinação dos cátions 1-butil-3-metilimidazólio, 1-pentil-3-metilimidazol e n-hexil-piridina com os ânions tetrafluoroborato, hexafluorofosfato e cloreto, **Figura 2.3**. Altas taxas de conversão para produto foram obtidas para a reação em todos os LI, sendo o  $[\text{BMIM}]^+[\text{PF}_6]^-$  o solvente mais adequado para a reação.



**Figura 2.3: Reações de Heck de haletos de arilas e anidridos benzóicos em líquido iônico.**

XU et al.<sup>6</sup> em um trabalho parecido com o de CARMICHAEL et al.<sup>28</sup> obteve 100% de conversão, e uma excelente regioseletividade na arilação de butil-vinil éter e 99%, utilizando o  $[\text{BMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$ . O trabalho ainda ressalta que com o uso dos LI pode-se substituir os compostos trifluorometanosulfanos de arila, por brometos ou iodetos de arila. Esta substituição é vantajosa visto que os compostos trifluorometanosulfanos são caros e não são disponíveis comercialmente.

Em 2002, foi reportado por OKUBO et al.<sup>30</sup> a reação de Heck com Pd<sup>0</sup> imobilizado em sílica, utilizando-se como solvente o  $[\text{BMIM}]^+[\text{PF}_6]^-$ . Tanto neste estudo como no de CARMICHAEL et al.<sup>28</sup> o paládio pode ser reutilizado

porque permaneceu solvatado no líquido iônico enquanto os reagentes e os produtos estavam dissolvidos em uma outra fase.

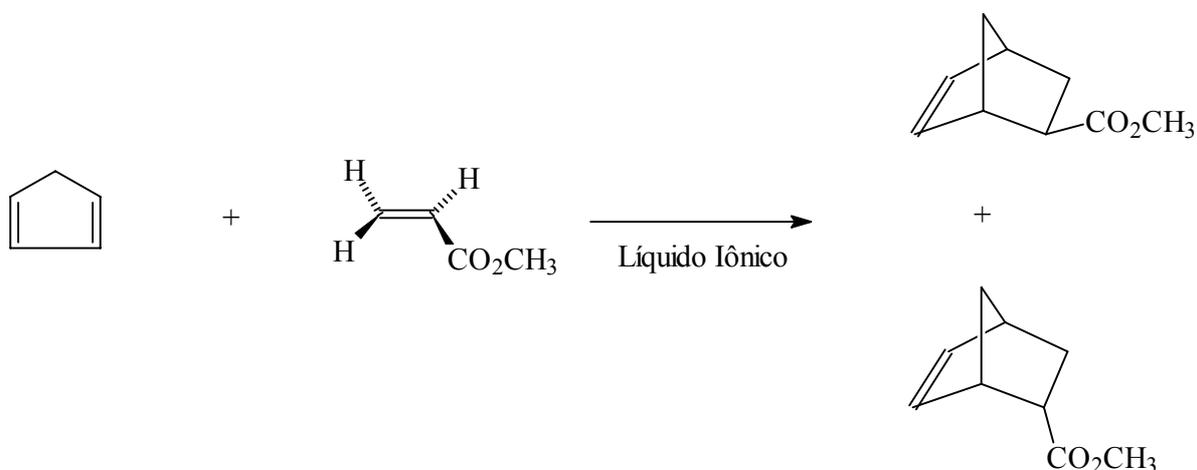
### 2.1.4- Reação de Diels-Alder

Os LI têm substituído a mistura dos solventes perclorato de lítio/dietil éter nas reações de Diels-Alder. Desta forma diminui-se o risco de usar percloratos e o dietil éter.<sup>7,31</sup>

EARLE et al.<sup>31</sup> testou a reação de Diels-Alder com vários LI, sendo o líquido  $[\text{BMIM}]^+[\text{OTf}]^-$  (em que  $[\text{OTf}]^-$  = trifluormetanosulfano) o solvente com melhor seletividade para os adutos endo/exo e com maior quantidade de produto formado.

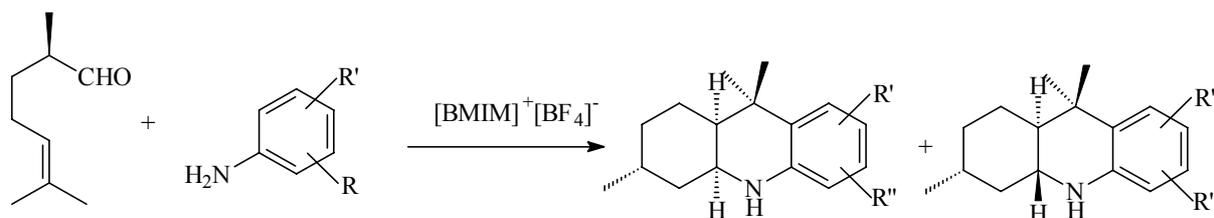
FISHER et al.<sup>7</sup> ao testar o acrilato de metila como dienófilo, e o ciclopentadieno como dieno, com vários LI,

**Figura 2.4**<sup>7</sup>, concluíram que o nitrato de etilamônio ( $[\text{EtNH}_3]^+[\text{NO}_3]^-$ ) é o solvente mais conveniente para este tipo de reação.



**Figura 2.4:** Reação de Diels-Alder entre o ciclopenteno e o acrilato de metila.

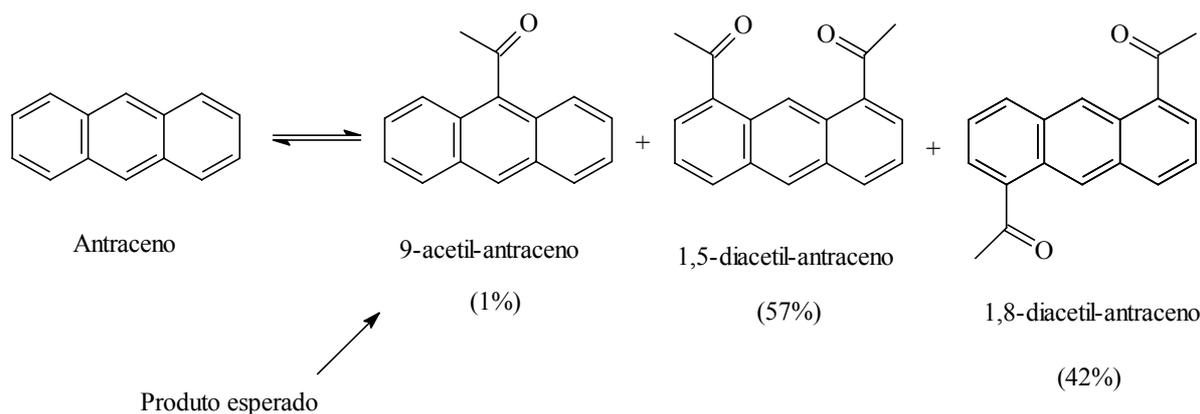
Na seara dos produtos naturais, YADAV et al.<sup>32</sup> relataram a reação de Diels-Alder entre arilimidias e (R)-(+)-citronelal em  $[\text{BMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$ , **Figura 2.5**<sup>32</sup>, para a formação de octa-hidroacridina, uma importante classe de moléculas bioativas inibidoras da secreção de suco gástrico<sup>32</sup>. O uso líquido iônico evitou o uso de metais pesados como ácidos de Lewis. A fase com LI foi reutilizada quatro vezes sem perda da atividade catalítica.



**Figura 2.5:** Reação de Diels-Alder entre o (R)-(+)-citronelal e a anilina di-substituída em  $[\text{BMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$ .

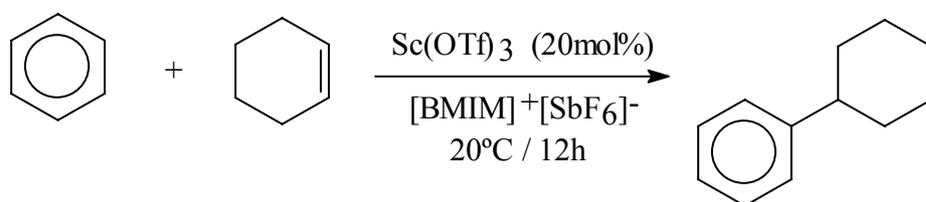
### 2.1.5- Reação de Friedel-Crafts

Os LI são bons solventes para a reação de acilação de Friedel-Crafts de compostos aromáticos simples. ADAMS et al.<sup>33</sup> reportaram que naftalina, tolueno, cloro-benzeno, anilina e 1,1,2,6-tetrametil-3-isopropil-indane foram acetiladas com cloreto de acetila em cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio/ $\text{AlCl}_3$ , resultando nos produtos mais favoráveis estereo-eletronicamente. Porém para o antraceno e o pireno não resultou nos produtos habituais para a reação com solventes orgânicos, e sim uma mistura de di-acetiis, **Figura 2.6**.<sup>33</sup>



**Figura 2.6: Acilação do antraceno na presença de líquido iônico, composição do produto após 24 horas de reação.**

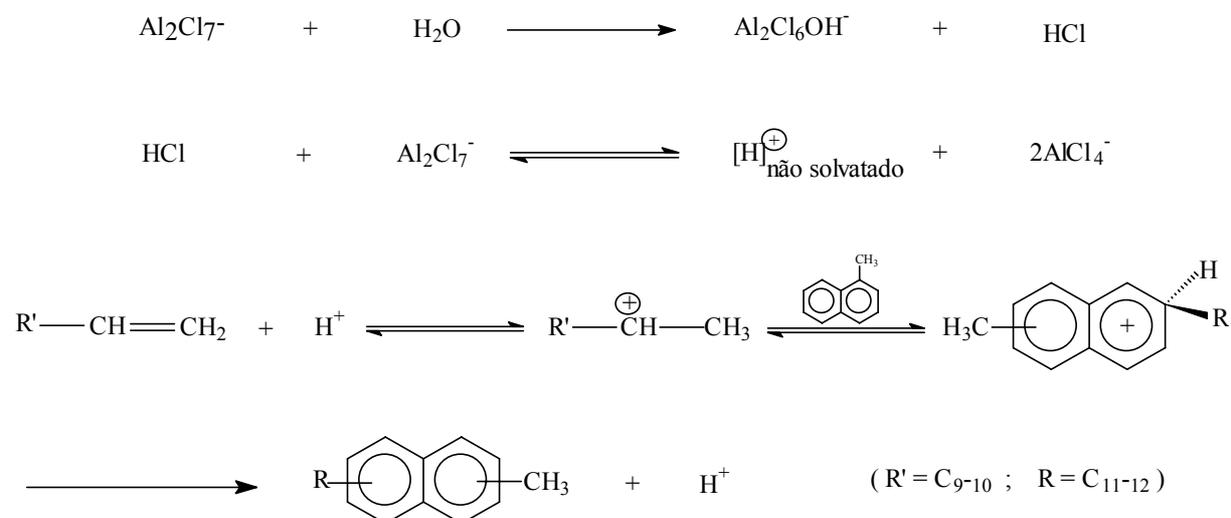
SONG et al.<sup>8</sup> examinaram o efeito catalítico do trifluormetanosulfona de escândio em líquidos iônicos (cátions [EMIM]<sup>+</sup> e [BMIM]<sup>+</sup> combinados com os ânions [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> e [SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>). Os resultados foram muito promissores e possibilitaram realizar alquilação do anel benzeno com 99% de conversão e fácil separação solvente/catalisador – produtos devido à separação de fases, **Figura 2.7**<sup>8</sup>. Esta reação não foi observada na presença de solvente orgânico.



**Figura 2.7: Reação de alquilação de Friedel-Crafts entre o benzeno e ciclo-hexeno com escândio em líquido iônico.**

Mais recentemente, ZHAO et al.<sup>34</sup> estudaram a alquilação do  $\alpha$ -metilnaftaleno em alguns líquidos iônicos. Eles pesquisaram os fatores que influenciam a reação química e concluíram que para essa reação de alquilação o cátion define a seletividade e o ânion influencia na conversão da reação, sendo o bromo-cloroaluminato de butil-piridínio o LI mais conveniente para a reação. Com base em informações de espectrometria de massa por ionização por “electronspray” eles propuseram um mecanismo possível para a reação, **Figura**

2.8<sup>34</sup>. O LI foi facilmente separado por decantação e reutilizado três vezes com pequena redução da atividade catalítica.



**Figura 2.8: Possível mecanismo para a alquilação de Friedel-Crafts do  $\alpha$ -metil-naftaleno em bromo-cloroaluminato de butil-piridina.**

### 2.1.6- Reação de esterificação

Os LI são solventes adequados para as reações de esterificação, como mostrou o trabalho de DENG et al.<sup>9</sup> que relatou a reação de esterificação de ácido alifáticos e álcoois. Bons resultados também foram obtidos para as reações de esterificação com o protocolo DCC/DMAP (que permite a introdução da função éster em um ambiente com umidade e elimina o uso de ácido contendo cloro, sensíveis ao ar) foram efetuadas em  $[\text{BMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$  e  $[\text{BMIM}]^+[\text{PF}_6]^-$  por IMRIE et al.<sup>35</sup>. O uso de LI dispensa o uso de diclorometano. Além de ótimas taxas de conversibilidade, o solvente pode ser reutilizado e o tempo de reação sofreu uma redução de 24h para 6h. Em 2003, LEE e PARK<sup>36</sup> realizaram um estudo comparativo da reação de esterificação em três LI diferentes ( $[\text{BMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$ ,  $[\text{BMIM}]^+[\text{PF}_6]^-$ ,  $[\text{BMIM}]^+[\text{SbF}_6]^-$ ) com vários ácidos de Lewis e as com as bases  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ ,  $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ ,  $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ ,  $\text{HfCl}_4 \cdot (\text{THF})_2$  e  $\text{InCl}_3$ . Em  $[\text{BMIM}]^+[\text{PF}_6]^-$  todos os catalisadores apresentaram

conversão maior que 99%. Somente os catalisadores  $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ ,  $\text{InCl}_3$  e  $\text{Sc}(\text{OTf})_3$  apresentaram boa conversibilidade na primeira e segunda reutilização.

### 2.1.7- Reação de dimerização de olefinas

CHAUVIN et al.<sup>10</sup> foram um dos primeiros grupos a aproveitar das propriedades de solubilização dos LI, observando que estes são capazes de solubilizar complexos de níquel mas são insolúveis em alcanos. Relataram, em 1990, a dimerização de alcenos em LI em um processo bifásico de fácil separação solvente/produto.

Em trabalho posterior, o mesmo grupo<sup>37</sup> prosseguiu os estudos sobre o tema da dimerização de alcenos em LI a fim de mostrar a viabilidade destas reações com LI na formação de hidrocarbonetos de oito carbonos. É interessante notar que este grupo está sediado no Instituto Francês de Petróleo, exemplificando o interesse marcante da indústria petrolífera na utilização de LI.

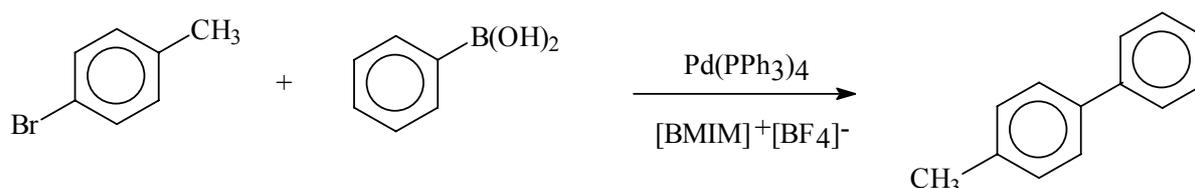
### 2.1.8- Outras reações

ALLETI et al.<sup>38</sup> reportaram reações de acetilação em álcoois alifáticos e aromáticos e em aminas com trifluormetanosulfona de gadolínio,  $\text{Gd}(\text{OTf})_3$ , em  $[\text{BMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$ ,  $[\text{BMIM}]^+[\text{PF}_6]^-$ . O catalisador pode ser recuperado e re-utilizado, contudo percebeu-se uma diminuição da atividade do catalisador após o processo de reciclagem.

Um Estudo sobre a di-hidroxilação de olefinas com ósmio em 11 diferentes LI foi perpetrada por BRANCO e AFONSO.<sup>39</sup> Os resultados obtidos

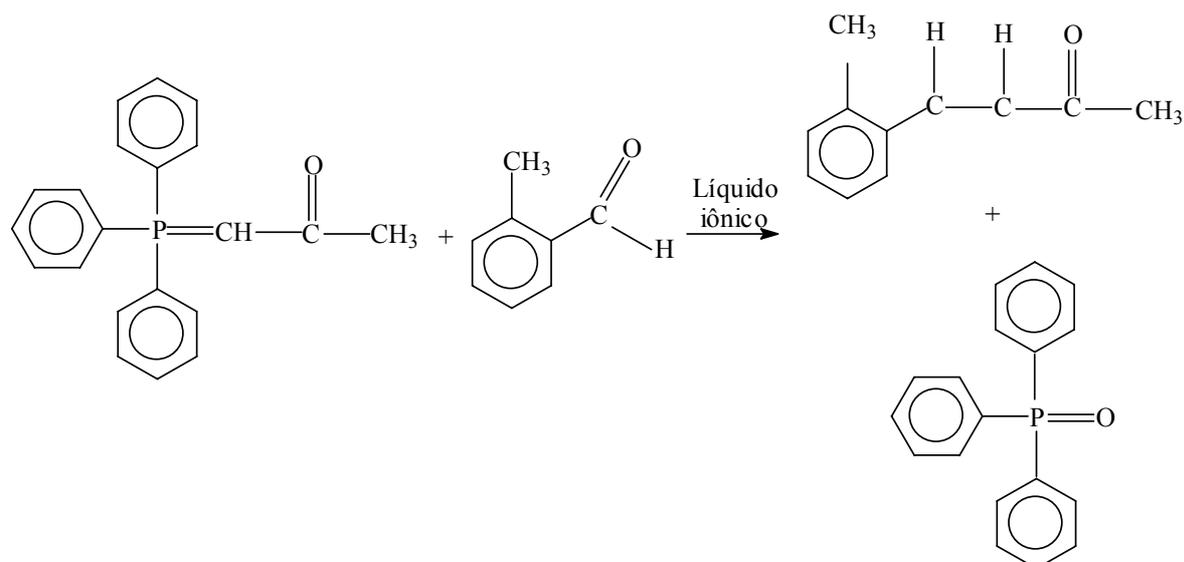
indicam que o  $[\text{BMIM}]^+[\text{PF}_6]^-$  e  $[\text{OMIM}]^+[\text{PF}_6]^-$  apresentam seletividade e extensão da reação comparável a do sistema com solvente convencional (água/álcool terc-butílico), porém com uma contaminação dos produtos pelo ósmio muito menor. A fase do LI, que solubiliza o catalisador, pode ser re-utilizada até 9 vezes com uma redução de apenas 5% da conversibilidade em relação ao primeiro turno da reação.

Líquidos iônicos também podem ser utilizados nas reações de Suzuki. MATHEWS et al.<sup>40</sup> mostraram que  $[\text{BMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$  como solvente para a reação entre 4-bromotolueno e ácido fenil-bórico com  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ , à 110°C, dá 69% de produto, **Figura 2.9**. Devido a miscibilidade em água e imiscibilidade em éteres do  $[\text{BMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$  o produto pode ser facilmente extraído com éter dietílico. Não foi detectada contaminação do produto com paládio após a extração.



**Figura 2.9: Reação entre 4-bromotolueno e ácido bórico em  $[\text{BMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$  - Reação de Suzuki.**

GRÉE e BOULAIRE<sup>41</sup> reportaram o uso de  $[\text{BMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$  como solvente para reações de Wittig. Os dados obtidos mostraram boa conversão a produtos e a possibilidade de reutilização do solvente. O ponto mais interessante deste trabalho foi a reutilização do  $[\text{BMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$  em duas reações de Wittig diferentes, análises com RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  não detectaram a presença do produto da primeira reação entre os produtos da segunda.



**Figura 2.10: Reação de Wittig em meio de líquido iônico.**

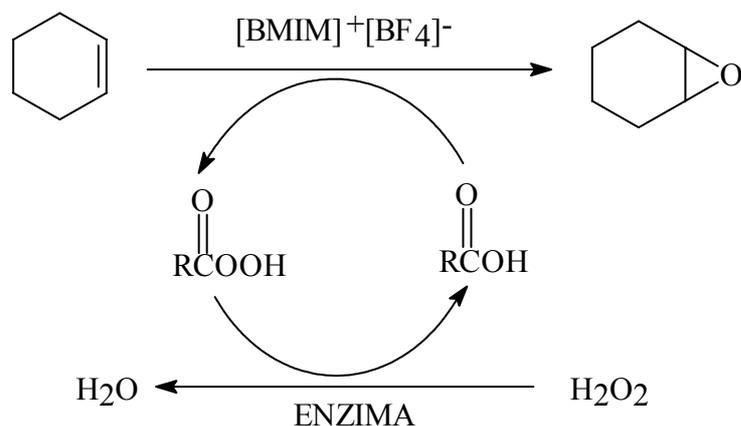
CHEN et al.<sup>42</sup> apresentaram reações de alquilação de alilas e reações de aminação realizadas com complexo de paládio em  $[\text{BMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$ , o catalisador e o LI foram reciclados e reutilizados por três vezes sem perda da atividade catalítica.

### 2.1.9- Biocatálise

Os LI tem possibilitado a realização de reações biocatalíticas bifásicas em substratos polares, porém pouco solúveis em meio aquoso, como é o caso de muitos carboidratos e aminoácidos<sup>43</sup>. Desde a descoberta de que a enzima alcalino-fosfatase é relativamente estável em um líquido iônico hidratado, um número crescente de reações biocatalíticas vem sendo descritas na literatura.<sup>43,44</sup>

A epoxidação do ciclo-hexeno por ácido peroxi-octanóico é um bom exemplo de como os LI podem trazer benefícios para este ramo de reações<sup>43</sup>. Os ácidos peroxi-carboxílicos são bons oxidantes, porém os riscos

envolvidos em seu manuseio obstam a sua utilização. Contudo, o uso da enzima Novozyme-435 (forma imobilizada da *Candida antarctica* lipase B - CaLB) em  $[\text{BMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$  gera o ácido peroxi-octanóico *in situ*, a partir do ácido octanóico e peróxido de hidrogênio, **Figura 2.11**.



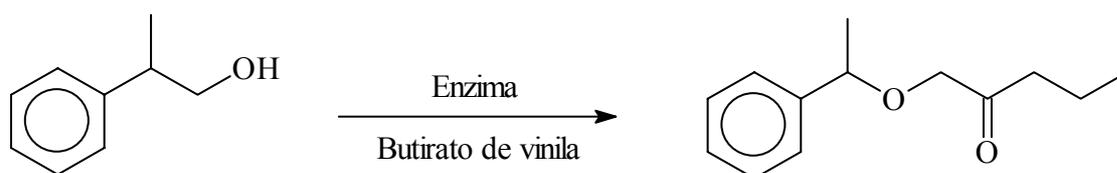
**Figura 2.11: Epoxidação biocatalítica do ciclo-hexeno, a partir de ácido peroxi-octanóico gerado *in situ*, em  $[\text{BMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$ .**

SHELDON et al.<sup>44</sup> estudaram, por meio da reação de transestrificação da fenil-glicina-metil-éster, se a enzima CaLB conserva a atividade quando dissolvida em LI. As reações realizadas em  $[\text{BMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$ ,  $[\text{BMIM}]^+[\text{PF}_6]^-$  e  $[\text{BMIM}]^+[\text{OTf}]^-$  apresentaram velocidade de reação próximas à obtido com o álcool terc-butílico. Porém, praticamente não houve reação nos líquidos  $[\text{BMIM}]^+[\text{NO}_3]^-$ ,  $[\text{BMIM}]^+[\text{Lactato}]^-$ ,  $[\text{EMIM}]^+[\text{EtSO}_4]^-$  e  $[\text{EtNH}_3]^+[\text{NO}_3]^-$ . Para explicar essa inatividade da enzima nestes últimos LI SHELDON et al.<sup>44</sup> levantaram duas hipóteses. A primeira seria a forte tendência à coordenação dos ânions que compõe estes líquidos, ao coordenarem-se próximos à superfície da enzima os ânions estariam provocando alterações na conformação enzimática o que leva a uma perda de atividade. Uma outra explicação seria que esses LI estariam denaturando a enzima.

Os autores SHELDON et al.<sup>44</sup> também estudaram a estabilidade térmica da enzima CaLB em LI. Os resultados apontam que os LI exercem uma

espécie de proteção da camada de hidratação da enzima permitindo, desta maneira, que a conformação da enzima seja mantida inalterada, mesmo em temperaturas mais elevadas.

Mais recentemente, GARCÍA et al.<sup>45</sup> realizaram um estudo comparativo da atividade das enzimas curtinase, imobilizada em NaY, e Novozym-435 para os solventes  $[\text{BMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$ ,  $[\text{BMIM}]^+[\text{PF}_6]^-$ ,  $[\text{OMIM}]^+[\text{PF}_6]^-$ , etano super crítico (sc-Et),  $\text{CO}_2$  super crítico (sc- $\text{CO}_2$ ), n-hexano e uma mistura  $[\text{BMIM}]^+[\text{PF}_6]^- / \text{sc-}\text{CO}_2$  para a reação de transesterificação do 2-fenil-1-propanol, **Figura 2.12**. Para a curtinase foi mostrado que a atividade da enzima nos líquidos iônicos  $[\text{BMIM}]^+[\text{PF}_6]^-$  e  $[\text{OMIM}]^+[\text{PF}_6]^-$  foi muito semelhante à atividade em n-hexano e um pouco menor que em sc-Et. A reação em sc- $\text{CO}_2$  foi inexpressiva indicando um efeito deletério do  $\text{CO}_2$  sobre a enzima. Para a Novozym-435 a atividade da enzima nos LI foi muito pequena. GARCÍA et al.<sup>45</sup> atribuíram a diminuta velocidade da reação para solventes iônicos à alta viscosidade dos LI e, conseqüentemente, dificuldade de transporte de massa. Este resultado está em desacordo com os dados obtidos por SHELDON et al.<sup>44</sup> nas reações de transesterificação em LI, o que mostra a necessidade maiores estudos nesta área a fim de se compreender melhor o comportamento das enzimas em LI.



**Figura 2.12: Reação de trans-esterificação do 2-fenil-1-propanol.**

Ainda no trabalho de GARCÍA et al.<sup>45</sup>, foi muito elucidativa a reação de transesterificação da enzima curtinase na misturas de solventes LI / sc- $\text{CO}_2$ . A reação ocorreu em uma velocidade superior à dos outros solventes testados e, neste caso, não houve efeito deletério do  $\text{CO}_2$  sobre a enzima. Isso que permite inferir que o LI gera um efeito protetor sobre a enzima, em concordância com o trabalho de LOZANO et al.<sup>46</sup>

## 2.2- Outras aplicações

### 2.2.1- Células solares sensibilizadas com corante

Os LI têm sido aplicados com sucesso como substitutos de solventes orgânicos em uma nova geração de células solares, as células solares sensibilizadas com um corante, ou DSSC (sigla para Dye-sensitized solar cells). Em 2001, MATSUMOTO et al.<sup>47</sup> descreveram a aplicação do líquido baseado no 1- etil-3-metilimidazólio e dois hidrofluoretos,  $\text{H}_2\text{F}_3^-$  e  $\text{H}_3\text{F}_4^-$  (na proporção molar 7 : 3), também conhecidos como EMIm-F•2.3HF, em células solares desse tipo. O objetivo era testar a eficiência da conversão de energia luminosa para energia elétrica em uma cela com líquido iônico de baixa viscosidade, pois trabalhos anteriores da literatura<sup>48</sup> relacionavam o baixo rendimento da conversão de energia em LI à sua viscosidade elevada, implicando baixa difusão dos ânions  $\text{I}^- / \text{I}_3^-$  que têm papel central no processo de conversão de energia. De fato, o EMIm-F•2.3HF apresentou uma eficiência maior que outros LI com maior viscosidade.

MIKOSHIBA et al.<sup>11</sup> aprimoraram a eficiência das DSSC com LI por meio da adição de água, iodeto de lítio e terc-butil-piridina. A água diminui a viscosidade do LI e, portanto, melhora sua conversão de energia. A adição das outras duas substâncias permitiu que o dobro de água fosse adicionada, o que levou a uma eficiência de 4,2% da conversão de energia.

Também, tentou-se combinar ao LI outras substâncias que o “congelem”<sup>49</sup>. Isto traria maior praticidade às DSSC. É nesta perspectiva que WANG et al.<sup>49</sup> adicionaram nanopartículas de silício ao iodeto de 1-metil-3-propilimidazólio, MPII, para levá-lo a um estado de quasi-sólido. Uma eficiência de 7% de conversão de energia foi obtida.

### 2.2.2- Células combustíveis

Um trabalho preliminar de SUSAN et al.<sup>12</sup> constatou a possibilidade de se utilizar LI em células combustíveis (redução de H<sub>2</sub>). Uma célula combustível com o eletrólito imidazol/bis-(trifluorometanosulfonil)amida quando borbulhada com H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> é capaz de gerar eletricidade suficiente para abastecer um pequeno aparelho eletrônico, como uma calculadora.

### 2.2.3- Capacitores

Nas últimas décadas os capacitores eletroquímicos têm recebido muita atenção devido à quantidade de energia que esses dispositivos conseguem armazenar.<sup>50</sup> Em função da não-volatilidade, boa condutividade e larga janela eletroquímica os LI mostram-se particularmente interessantes como eletrólitos destes dispositivos. Entre as primeiras aplicações de LI neste tipo de capacitor está um trabalho de WATANABE et al.<sup>51</sup> que em 1995 incorporou um haleto de 1-butil-piridina a um polímero eletrólito. LEWANDOWSKI et ŚWIDERSKA<sup>13</sup> reportaram o uso de um sistema ternário PAN-[EMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>TMS (em que PAN é um polímero e TMS é a tricaína metano sulfonato) como eletrólito de um capacitor de dupla camada com bons resultados. Em um trabalho posterior de LEWANDOWSKI e GALIŃSKI<sup>50</sup>, eles estudaram a utilização de LI puro como eletrólito, obtendo resultados satisfatórios.

### 2.2.4- Eletrólito para baterias

O trabalho de OGIHARA et al.<sup>52</sup> ilustra bem a possibilidade de se utilizar LI como eletrólito para baterias. Uma dificuldade do uso de LI para esta finalidade é que apesar de formado somente por íons, estes não podem ser utilizados como íons destinados a migração pelo eletrólito. Daí a necessidade de se adicionar sais de pequena massa molar nos LI. Porém essa adição provoca o aumento da viscosidade do líquido diminuindo a condutividade do LI. OGIHARA et al.<sup>52</sup> sintetizaram uma nova classe de LI formada por ânions sulfato e uma mistura de cátions provenientes do imidazólio com cátions de metais alcalinos, **Figura 2.13**. Essa nova classe de LI provou ser adequada como eletrólito para baterias, apresentando condutividade iônica da ordem de  $10^{-4}$  S.cm<sup>-1</sup>.

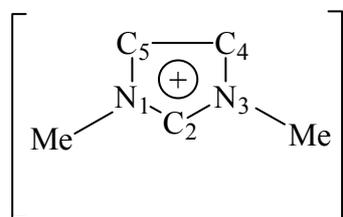


**Figura 2.13: Nova classe de líquidos iônicos com cátions de metal alcalino incorporados.**

No trabalho de LIU et al.<sup>14</sup> foi caracterizado um novo sistema sol-gel formado por [BMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> e metil-sesquioxano. O material apresentou boa condutividade iônica, janela eletroquímica de mais de 1,5V e grande estabilidade térmica tornando-o interessante como eletrólito para baterias, janelas electrocrômicas e sensores.

### 2.3- Simulação Computacional

A primeira simulação computacional de líquidos iônicos a temperatura ambiente descrita na literatura foi a de HANKE et al.<sup>53</sup> que desenvolveram um conjunto de potenciais utilizados nas simulações com Dinâmica Molecular dos líquidos  $[\text{DMIM}]^+[\text{Cl}]^-$  (duas situações : uma com átomos unidos — united atoms — para os hidrogênios da metila e outra com hidrogênios explícitos) e  $[\text{DMIM}]^+[\text{PF}_6]^-$  (united atoms). A função radial de pares obtida da simulação destes líquidos mostrou que os ânions localizam-se principalmente acima e abaixo do plano do anel imidazol na região do carbono C2, **Figura 2.14**. A simulação com “united atoms” não apresentou diferenças estruturais significativas em relação à simulação com átomos explícitos, contudo para a análise da dinâmica dos íons a simulação com átomos explícitos mostrou-se mais adequada.



**Figura 2.14: Representação esquemática do cátion 1,3-dimetilimidazólio.**

Foram realizadas simulações de pequenas moléculas (água, etanol, éter dimetílico e propano) em  $[\text{DMIM}]^+[\text{Cl}]^-$ .<sup>54</sup> A análise estrutural e energética da simulação mostrou que a água e o etanol interagem fortemente com o ânion devido a formação de ligações de hidrogênio; por sua vez as moléculas de éter dimetílico e propano estão mais correlacionadas com o cátion imidazol. Prosseguindo com estas simulações LYNDEN-BELL et al.<sup>55</sup> calcularam a energia de excesso químico destas pequenas moléculas no líquido iônico. Os resultados, **Tabela 2.1**<sup>55</sup>, mostram claramente a influência das ligações de hidrogênio no valor da energia de excesso químico, resultando em valores

negativos; as moléculas polares mas que não apresentam grupos hidroxila e portanto não fazem ligações de hidrogênio como o dimetil-éter e a acetona apresentaram um potencial de excesso químico positivo da ordem de  $7\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  e para o propano, que é apolar, foi encontrado um valor de energia de excesso químico ainda mais positivo. Esses resultados guardam uma boa concordância com os dados experimentais disponíveis em água, exceto o caso da acetona. Foi sugerido que esta deve ser estabilizada nos LI na forma enólica, o que possibilitou a formação de ligações de hidrogênio.

**Tabela 2.1: Potencial químico de excesso calculado para as moléculas em solução de  $[\text{DMIM}]^+[\text{Cl}]^-$  à 400K.**

Espécies	$\mu^{\text{XS}}$ , $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Propano	$+26 \pm 5$
Dimetil-éter	$+7 \pm 6$
Acetona	$+7 \pm 6$
Etanol	$-14 \pm 5$
Água	$-29 \pm 5$

Uma série de simulações de moléculas de água em  $[\text{DMIM}]^+[\text{Cl}]^-$  ou  $[\text{DMIM}]^+[\text{PF}_6]^-$ , variando a composição da água em relação ao LI, foi realizada por HANKE e LYNDEN-BELL<sup>56</sup>. Nesse trabalho, eles calcularam o as propriedades de excesso da mistura, em ambos os casos o  $[\text{DMIM}]^+[\text{PF}_6]^-$  apresentou valores positivos e o  $[\text{DMIM}]^+[\text{Cl}]^-$  valores negativos, em concordância com as evidências experimentais de que o último LI sempre se mistura à água enquanto aquele forma uma separação de fases. A análise de formação de “clusters” de água na mistura evidenciou que, nas misturas em que a água participa com menos de 50% da composição, não há a formação de grandes “clusters” e que 35 a 40% das moléculas de água permanecem isoladas. Mesmo em misturas com mais de 75% de água, 20 a 30% das moléculas de água ficaram isoladas, porém nesse caso observou-se a formação de redes de água

que percola a caixa de simulação. A análise de correlação dos tempos de reorientação dos dipolos da molécula de água e do cátion mostrou que as águas reorientam-se mais lentamente em  $[\text{DMIM}]^+[\text{Cl}]^-$  do que em  $[\text{DMIM}]^+[\text{PF}_6]^-$ . A análise de correlação temporal das ligações de hidrogênio mostrou que elas são mais curtas no cloreto do que no hexafluoreto. A maior intensidade da interação dos hidrogênios com o ânion cloreto em relação ao hexafluorofosfato deve estar relacionada a maior densidade de carga por unidade de volume daquele ânion, haja vista o cloreto ser o menor dos dois ânions.

Mais recentemente, HARPER e LYNDEN-BELL<sup>57</sup> estudaram a importância das interações eletrostáticas nas misturas de LI. Eles simularam o benzeno, o 1,3,5-trifluorobenzeno e o hexafluorobenzeno em  $[\text{DMIM}]^+[\text{PF}_6]^-$ , a escolha dos compostos aromáticos está diretamente relacionada com o momento de quadrupolo de cada um deles. Benzeno e hexafluorobenzeno apresentam momento de quadrupolo de mesma magnitude, mas sinais contrários e o momento de quadrupolo do 1,3,5-trifluorobenzeno é praticamente zero. No anel benzeno, que tem o momento de quadrupolo negativo, os cátions  $[\text{DMIM}]^+$  foram localizados acima e abaixo do plano do anel, isto é, interagindo com as nuvens de elétrons  $\pi$  do anel, enquanto os ânions localizaram-se na região equatorial. No caso hexafluorobenzeno, cujo momento de quadrupolo é positivo, deu-se o inverso, os ânions localizaram-se nas regiões acima e abaixo do plano do anel enquanto os cátions ocuparam uma posição lateral ao anel. Já para o 1,3,5-trifluorobenzeno não foi observado um ordenamento intenso de cátions ou ânions na circunvizinhança do composto. O estudo de espalhamento de nêutrons em uma solução de benzeno em  $[\text{DMIM}]^+[\text{PF}_6]^-$ , efetuada por DEETLEFS et al.<sup>58</sup>, mostrou que a distribuição dos ânions ao redor do cátion é mais intensa na região dos hidrogênios do anel imidazólio e evita os hidrogênios da metila, por seu turno a distribuição do benzeno ao redor do cátion interage mais com os grupos metila e os hidrogênios dos carbonos C4 e C5, mas pouco interage com o hidrogênio do carbono C2, **Figura 2.14**. Desta forma, a estrutura obtida para a

mistura de benzeno em  $[\text{DMIM}]^+[\text{PF}_6]^-$  via simulação computacional está em acordo com os dados experimentais.

Em 2002, ANDRADE et al.<sup>59</sup> efetuaram uma simulação NVT de um “ensemble” com 192 pares de tetracloroalumínato de 1-etil-3-metilimidazólio, utilizando parâmetros derivados do campo de forças do AMBER<sup>60</sup> e cargas parciais obtidas por cálculo ab initio com metodologia RESP<sup>61</sup>. A estrutura do líquido obtida pela função radial de pares foi validada pelos dados de espalhamento de nêutrons disponíveis para este líquido e a constante de difusão do cátion foi validada pelo valor experimental obtido por RNM<sup>59,62</sup>.

Simulações com Monte Carlo explorando a termodinâmica do  $[\text{BMIM}]^+[\text{PF}_6]^-$  foram efetuados por SHAH et al.<sup>63</sup>, que utilizaram um modelo “united atoms” e parâmetros derivados do campo de forças OPLS<sup>64</sup>. Os valores obtidos para as propriedades termodinâmicas estão em concordância com os dados disponíveis para esse líquido. A estrutura do líquido inferida por meio da função radial de pares mostrou que os ânions  $[\text{PF}_6]^-$  localizam-se preferencialmente acima e abaixo do anel imidazólio próximos ao carbono C2, **Figura 2.14**, e corroboram a estrutura obtida por HANKE et al.<sup>53</sup> para os LI baseados no imidazol. Interessados em investigar quão detalhado deve ser um campo de forças para descrever LI com razoável concordância experimental, MAGINN e SHAH<sup>65</sup> promoveram um estudo comparativo simulando o  $[\text{BMIM}]^+[\text{PF}_6]^-$ , por método de Monte Carlo, usando três modelos diferentes: um “united atoms” – UA1 –, utilizado em seu primeiro trabalho com LI, outro misto empregando “united atoms” para o cátion e “all atoms” para o ânion – UA2 – e um terceiro com detalhamento atômico – AA –, “all atoms”. Apesar de o modelo AA mostrar valores para a densidade e para o coeficiente de expansão isobárica em maior concordância experimental que o UA1 e UA2, o autor advogou que o pequeno desvio na predição das propriedades termodinâmicas do modelo UA2 é compensado pela maior economia computacional. A constante de

Henry para o CO<sub>2</sub> neste LI também foi calculada usando o modelo UA2 e apresentou uma ligeira sobreestimação do valor experimental, indicando que o CO<sub>2</sub> está mais solvatado no LI do que se observa experimentalmente. Em seu último trabalho, MAGINN e SHAH<sup>66</sup> calcularam a constante de Henry para água, o dióxido de carbono (os resultados do trabalho anterior também foram reapresentados), etano, eteno, metano e oxigênio em [BMIM]<sup>+</sup>[PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> utilizando dois métodos distintos: inserção de partícula teste e “ensemble” expandido. Ambos os métodos subestimaram o valor da constante de Henry. Porém, analisando por um viés qualitativo, pode-se afirmar que os métodos lograram êxito em predizer a correta tendência de solubilização destas pequenas moléculas em LI. Também foi mostrado que a inclusão do momento de quadrupolo na descrição das cargas parciais melhora a concordância dos resultados da simulação com os experimentais. Contudo, os dois métodos falharam na descrição da solubilidade do gás oxigênio em [BMIM]<sup>+</sup>[PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> com relação ao aumento de temperatura. Dados experimentais mostram que a solubilidade do oxigênio é diretamente proporcional à temperatura, todavia a simulação apontou uma redução na solubilidade com o aumento da temperatura. A análise de distribuição radial de pares mostrou que o CO<sub>2</sub> e a água interagem mais fortemente com o ânion e que este faz ligações de hidrogênio com água. Por sua vez, as moléculas apolares apresentaram interações pouco intensas, tanto com o cátion quanto com o ânion; estas moléculas estão bastante associadas à cadeia alquil lateral do cátion.

MORROW e MAGINN<sup>67</sup> simularam com Dinâmica Molecular o [BMIM]<sup>+</sup>[PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> utilizando um modelo “all atoms” com parâmetros oriundos do campo de forças CHARMM 22<sup>68</sup> e cargas parciais CHelpG<sup>69</sup>. Os valores obtidos para o volume molar, coeficiente de expansão e coeficiente de compressibilidade isotérmica estão em maior concordância com os valores experimentais que os valores obtidos por Monte Carlo por SHAH et al.<sup>63</sup>, **Tabela 2.2.**

**Tabela 2.2: Comparação de algumas propriedades termodinâmicas obtidas com os métodos de Monte Carlo, Dinâmica Molecular e os valores experimentais.**

Temperatura (K)	Densidade (g.cm <sup>-3</sup> )			$\alpha_p \times 10^4$ (K <sup>-1</sup> )			$k_T \times 10^6$ (bar <sup>-1</sup> )		
	DM	MC <sup>63</sup>	Exp <sup>70</sup>	DM	MC <sup>63</sup>	Exp <sup>70</sup>	DM	MC <sup>63</sup>	Exp <sup>70</sup>
298,2	1,367	1,298	1,360	5,49	4,34	6,11	36,83	49,04	41,95
323,2	1,346	1,286	1,340	5,42	4,30	6,02	32,86	31,21	49,35
343,2	1,339	1,273	1,324	5,36	4,25	5,95	39,20	32,11	Nd

Em parte, a melhor concordância do modelo proposto por MORROW e MAGINN<sup>67</sup> é devida ao uso átomos explícitos. Supondo que os íons são cercados por uma gaiola de contra-íons e utilizando funções de autocorrelação temporal eles determinaram que o cátion permanece  $3,46 \pm 0,04$  ns dentro de uma gaiola de ânions, mutati mutandis, o ânion permanece  $3,25 \pm 0,03$  ns. O tempo de correlação de rotação do ânion  $[\text{PF}_6]^-$  foi de 28 ps, e para o cátion, 4,3 ns. Estes valores indicaram que apesar de os movimentos de translação dos cátions e ânions serem correlacionados, os movimentos de rotação diferem por duas ordens de grandeza. É interessante notar que estes valores de correlação rotacional obtidos para o  $[\text{BMIM}]^+[\text{PF}_6]^-$  são uma ordem grandeza maior que os valores obtidos por HANKE et al.<sup>53</sup> para o  $[\text{DMIM}]^+[\text{PF}_6]^-$  a 400K.

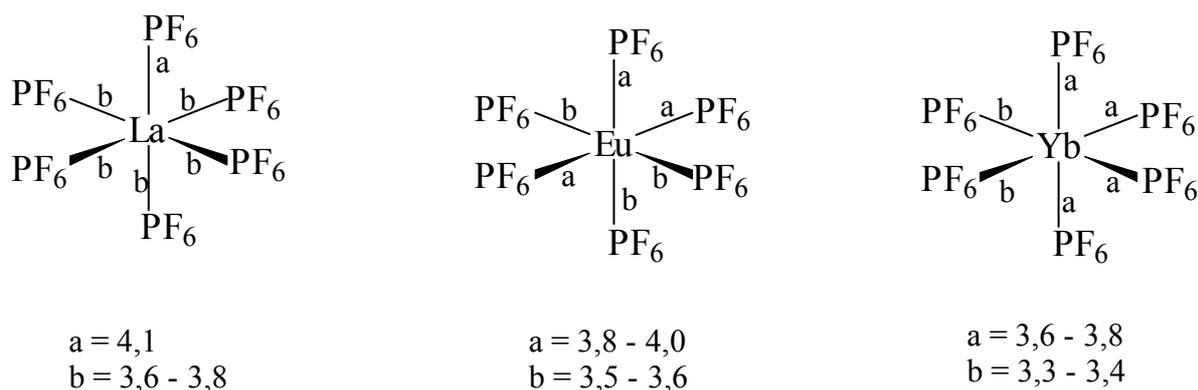
O líquido  $[\text{BMIM}]^+[\text{PF}_6]^-$  também foi investigado por dinâmica molecular por MARGULIUS et al.<sup>71</sup> que discutiram o deslocamento quadrático médio (aqui usaremos o termo consagrado pela literatura, MSD, sigla inglesa para “mean square displacement”) deste líquido. Eles ponderaram que MSD para este líquido apresenta três regimes distintos e que somente depois de 15ps um regime linear típico de líquidos apareceu. O comportamento deste LI assemelhou-se muito ao observado em líquidos supercongelados.

Em trabalho mais recente do laboratório de MARGULIUS, foram estudadas a estrutura e a dinâmica do  $[\text{BMIM}]^+[\text{PF}_6]^-$  com o  $\text{CO}_2$  dissolvido<sup>72</sup>. A dinâmica de dissolução do  $\text{CO}_2$  supercrítico no LI é bastante assimétrica, aquele

dissolve muito neste, mas o LI não dissolve na fase do gás supercrítico. Analisando, com o auxílio do algoritmo dos poliedros de Voronoi, o tamanho das cavidades formadas no líquido iônico, discutiu-se que é improcedente a idéia de que as moléculas de CO<sub>2</sub> dissolvidas no LI ocupem essas cavidades porque estas são muito pequenas comparadas com o tamanho da molécula de gás carbônico. O que os resultados de dinâmica molecular mostraram é que ao se dissolver o gás carbônico, os ânions, que no líquido puro ocupam, preferencialmente, as posições acima e abaixo do anel imidazol, sofrem um pequeno deslocamento angular rumo a um dos agrupamentos alquílicos laterais (mas não alteram a distância do ânion ao centro de massa do cátion, o que explica o porque de os gráficos das funções radiais de pares cátion-ânion do líquido iônico puro e da mistura deste com o gás carbônico serem, praticamente, idênticos) e cedem lugar para as moléculas de CO<sub>2</sub> que passam ocupar a região do anel.

O grupo do pesquisador Georges Wipff, em Estrasburgo, desenvolveu um amplo estudo, utilizando dinâmica molecular, da solvatação de metais pesados em dois líquidos iônicos diferentes, o [BMIM]<sup>+</sup>[PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> e o [EMIM]<sup>+</sup>[AlCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>.<sup>73</sup> Inicialmente foi realizado um estudo com U(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, UO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e UO<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Os resultados obtidos para os nitratos dissociados em [BMIM]<sup>+</sup>[PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> mostraram cátion UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> cercado por 6 ±0,1 ânions do solvente, três ânions acima do plano formado pelo cátion e os outros abaixo deste plano. Já o estrôncio apresentou em sua primeira camada de solvatação 5 ±0,1 ânions [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>. No outro LI o UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> apresentou um pico bem definido em 2,8 Å e que corresponde a 5 ±0,1 átomos de Cl<sup>-</sup>. Por seu turno o Sr<sup>2+</sup> é rodeado por 7 ±0,0 ânions [AlCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>. Também foram realizadas simulações dos nitratos na forma não dissociada; mesmo sem o uso de vínculos estas permaneceram associadas em ambos LI. A primeira camada de solvatação para as espécies associadas consistiu maciçamente de ânions. Em relação aos cloretos, observou-se que eles permaneceram associados durante todo o transcurso da simulação.

Prosseguindo neste estudo, CHARMOUNT e WIPFF<sup>74</sup> simularam a solvatação de lantanídeos ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ ) nos mesmos LI. Os três cátions apresentaram uma primeira camada de solvatação formada por 6 ânions  $[\text{PF}_6]^-$ , que formaram uma geometria octaédrica deformada. As variações de geometria dependem do tipo do cátion, conforme pode ser observado na **Figura 2.15**.



**Figura 2.15:** Representação esquemática da solvatação de lantanídeos em  $[\text{BMIM}]^+[\text{PF}_6]^-$ , distâncias em Å.

Em  $[\text{EMIM}]^+[\text{AlCl}_4]^-$  o  $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$  foram rodeados por 7 ânions do solvente enquanto que para o  $\text{Yb}^{3+}$  foram observados 8 ânions na circunvizinhança.

Mais recentemente, CHAUMONT e WIPFF<sup>75</sup> estudaram a solvatação de complexos de európio e flúor,  $\text{EuF}_n^{3-n}$ , em  $[\text{BMIM}]^+[\text{PF}_6]^-$ . Constatou-se que os complexos com  $n \geq 7$  perderam átomos de flúor até atingir a forma estável do complexo no LI que é o  $\text{EuF}_6^{3-}$ ; mutatis mutandi, os complexos com  $n \leq 5$  tiveram a sua primeira camada de solvatação completada por quantos ânions  $[\text{PF}_6]^-$  fosse necessário para inteirar 6 átomos de flúor ao redor do európio. O complexo de  $\text{EuF}_6^{3-}$  é solvatado por 8 cátions  $[\text{BMIM}]^+$ , na simulações com  $n \geq 7$  observou-se que os átomos de flúor dissociados do complexo formaram ligações de hidrogênio com os cátions  $[\text{BMIM}]^+$  da primeira camada de solvatação.

Após esses estudos do comportamento dos LI na dissolução cátions metálicos VAYSSIÈRE et al.<sup>76</sup> pesquisaram o comportamento de éteres de coroa para extração de metais em líquidos iônicos tomando como modelo o éter de coroa 18-coroa-6, 18C6, em  $[\text{BMIM}]^+[\text{PF}_6]^-$  com e sem a inclusão dos metais  $\text{K}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  e  $\text{Cs}^+$ , em duas temperaturas 300K e 400K. Foi testada também a influência da água nesses sistemas e de contra-íons como o  $\text{Cl}^-$  e o  $\text{NO}_3^-$ . Na simulação do 18C6 não-complexado, partiu-se do éter de simetria  $\text{C}_i$  e observou que tanto no LI puro quanto no LI hidratado o 18C6 mudou para a simetria  $\text{D}_{3d}$  à semelhança do que ocorre com essa molécula em água. A análise estrutural mostrou que o cátion  $[\text{BMIM}]^+$  interage mais fortemente com o éter do que o ânion  $[\text{PF}_6]^-$ , na simulação com LI hidratado aproximadamente 75% dos 18C6 apresentaram-se cercados por uma molécula do cátion de cada lado da coroa e 25% apresentaram uma molécula de água de um lado e um cátion  $[\text{BMIM}]^+$  do outro. A simulação que incluiu os metais mostrou que estes permanecem complexados com o 18C6 tanto a 300K quanto a 400K. Já com o LI hidratado o  $\text{Cs}^+$  descomplexou em ambas as temperaturas e o  $\text{K}^+$  descomplexou somente na simulação a 400K. A inclusão dos metais aproximou os ânions  $[\text{PF}_6]^-$  do 18C6 devido à interação destes com aqueles. No LI hidratado notou-se que o  $\text{Sr}^{2+}$  interage mais intensamente com as moléculas de água em detrimento dos ânions  $[\text{PF}_6]^-$  o que demonstrou a importância da água para este tipo de complexo, o  $\text{K}^+$ , porém, não sofreu muito o efeito da umidade. A adição de contra-íons ( $\text{Cl}^-$  ou  $\text{NO}_3^-$ ) provocou a descomplexação do  $\text{Cs}^+$  a 300K e a 400K e do  $\text{K}^+$  nesta última temperatura. Também foi estudado a solvatação destes metais no LI sem o 18C6. Nas duas temperaturas, a estrutura em redor dos cátions é praticamente a mesma, com uma primeira camada de solvatação formada exclusivamente por ânions, 4 para o  $\text{K}^+$  e  $\text{Cs}^+$  e 5 para o  $\text{Sr}^{2+}$ . É interessante notar que no caso do  $\text{K}^+$  e do  $\text{Cs}^+$  o aumento do tamanho do cátion não se refletiu no número de ânions coordenados ao seu redor. Na solução hidratada, o  $\text{Sr}^{2+}$  formou um complexo,  $\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_8^{2+}$ , cercado por ânions  $[\text{PF}_6]^-$ . O  $\text{K}^+$  prende-se a 3-5 moléculas de água e

interagiu com menor intensidade com outros dois ânions, e o  $\text{Cs}^+$  prendeu-se a 2 moléculas de água e 3-4 ânions.

BRESME e ALEJANDRE<sup>77</sup> utilizaram a simulação de Monte Carlo com o modelo restrito primitivo (ou RPM sigla inglesa para restricted primitive model) para calcular o tamanho das cavidades de LI genéricos. Eles encontraram cavidades que variavam de 0,1 a 1nm e observaram que estas eram favorecidas pelas forças Coulômbicas. A partir do mesmo modelo, mas utilizando um híbrido de dinâmica molecular e Monte Carlo, foi estudada a interface líquido/vapor para um LI genérico, e, daí, foi extraído o valor para a tensão superficial desses.<sup>78</sup> Foi determinado um valor para esta última propriedade da mesma ordem de grandeza que a da água. É importante notar, porém, que o modelo RPM é menos parecido com um líquido iônico do que com um sal fundido, uma vez que trata as moléculas como esferas rígidas, e os cátions e os ânions possuem o mesmo tamanho. Ainda utilizando o modelo RPM, BRESME et al.<sup>79</sup> estudaram a influencia da assimetria do tamanho dos íons do LI na interface com o vácuo. Essa diferença de tamanho dos íons resulta em uma separação de cargas na interface, e essa separação de cargas cresce com o aumento da assimetria entre os íons. Notou-se um excesso de íons maiores na região da interface, e que na adição de outras espécies ao LI as maiores são adsorvidas fortemente na interface.

URAHATA e RIBEIRO<sup>80</sup> efetuaram um estudo comparativo das alterações sofridas na estrutura dos líquidos iônicos à medida que se modificou o tamanho do ânion (neste caso foram utilizados o  $[\text{F}]^-$ ,  $[\text{Cl}]^-$ ,  $[\text{Br}]^-$  e  $[\text{PF}_6]^-$ ) ou do cátion ( $[\text{DMIM}]^+$ ,  $[\text{EMIM}]^+$ ,  $[\text{BMIM}]^+$  e  $[\text{OMIM}]^+$ ). À semelhança do que foi observado nas análises estruturais para os LI, os ânions tenderam a se concentrar acima ou abaixo do plano do anel imidazólio. Porém, foi notado, neste trabalho, que à proporção que se aumentou a cadeia alquílica lateral, o ânion deslocou-se da região mais próxima ao carbono C2 para o centro do anel. Outro ponto importante abordado no artigo foi a ocorrência de um pré-pico nos gráficos de

fator de estrutura para os cátions de cadeia alquílica lateral longa como o  $[\text{BMIM}]^+$  e principalmente o  $[\text{OMIM}]^+$ . Este pré-pico indica que há uma correlação espacial de longo alcance, pré-picos são de ocorrência comum em muitos sais fundidos formadores de vidro, como o  $\text{ZnCl}_2$  e o  $\text{Ca}_{0,4}\text{K}_{0,6}(\text{NO}_3)_{1,4}$ . Mais recentemente, a mesma dupla de pesquisadores simularam com dinâmica molecular 200 pares do  $[\text{DMIM}]^+[\text{Cl}]^-$ <sup>81</sup>. O trabalho analisou, por meio de funções de autocorrelação, o fator de estrutura do líquido, a dispersão da energia de excitação, a viscosidade e a condutividade. Em relação a esta última propriedade, o valor obtido é menos da metade do valor estimado pela metodologia de Nernst-Einstein<sup>82</sup>.

COSTA e RIBEIRO<sup>83</sup> estudaram, via dinâmica molecular, as propriedades estruturais do eletrólito polimérico baseado no óxido de polietileno e líquido iônico (hexafluorofosfato de 1,3-dimetilimidazólio,  $[\text{DMIM}]^+[\text{PF}_6]^-$ , ou hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio,  $[\text{BMIM}]^+[\text{PF}_6]^-$ ). Eles concluíram que os pares iônicos dissolvem no polímero, isto é, as interações entre os pares foram enfraquecidas ou rompidas, mas a interação entre o cátion e o ânion do par foi mantida. Um ponto interessante do trabalho foi que a distribuição dos ânions  $[\text{PF}_6]^-$  e a do polímero redor do cátion do LI foram mutuamente excludentes. A análise do fator de estrutura revelou a presença de um pico em pequeno  $k$  (low- $k$  peak – em que  $k$  é o vetor de espalhamento) que implica a presença de ordem intermediária no sistema (em inglês IRO, Intermediate-range order).

Os aspectos estruturais das misturas de fluoretos de hidrogênio com o líquido fluoreto de 1-etil-3-metilimidazólio,  $[\text{EMIM}]^+[\text{F}]^- \bullet 2,3\text{HF}$ , foram estudados por SALANNE et al.<sup>84</sup>. A estrutura obtida para a mistura concorda bem com o resultado de difração de Raios-X disponíveis. Percebeu-se a ausência de ligações de hidrogênio entre os hidrogênios do anel imidazólio do cátion  $[\text{EMIM}]^+$  e os átomos de flúor do fluoreto de hidrogênio e a existência de pilhas de cátions que se assemelham às encontradas na fase condensada.

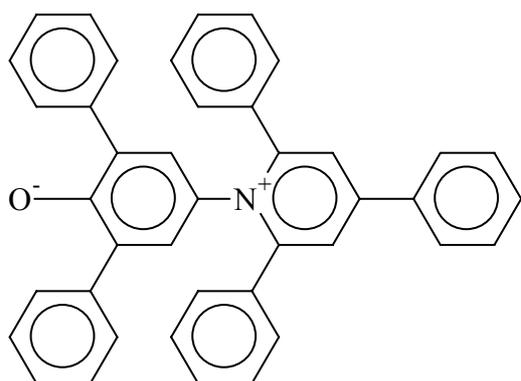
Del PÓPOLO e VOTH<sup>85</sup> descreveram a estrutura e a dinâmica do líquido [EMIM]<sup>+</sup>[NO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>. Na parte estrutural eles observaram o ânion localizado principalmente acima e baixo do plano do anel imidazol, em concordância com as estruturas encontradas em outros LI.<sup>53,63</sup> Uma observação importante sobre a função radial de pares deste LI é que as funções para o par iônico está fora de fase com a distribuição cátion-cátion e ânion-ânion, ou seja, cada íons está circundado preferencialmente pelo seu contra-íon o que induz ao fenômeno da blindagem. O MSD do líquido mostrou que a dinâmica dos íons no líquido obedece a três regimes distintos, como já havia sido observado por MARGULIUS et al.<sup>71</sup> para o [BMIM]<sup>+</sup>[PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>. Foi observado, também, que o tempo de relaxação das funções de autocorrelação da velocidade do centro de massa destes íons são pelo menos duas ordens de grandeza menores que o tempo de relaxação requerido para a reorientação dos cátions.

Em um trabalho subsequente, o mesmo grupo<sup>86</sup> estudou o efeito da polarizabilidade eletrônica no líquido iônico [EMIM]<sup>+</sup>[NO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>. Os dados obtidos por um modelo polarizável, parametrizada com cálculo quântico em nível de teoria MP2/cc-pVTZ(-f), foram comparados com outro modelo que não incluía a polarizabilidade. A análise estrutural mostrou que a organização dos cátions no líquido não sofreu muita alteração com a inclusão da polarizabilidade. A distribuição radial de pares ânion-ânion apresentou uma banda principal mais alargada, porém indicou a existência de uma estrutura ânion-ânion mais complexa, com a formação de dois picos contíguos. No que se refere à dinâmica do líquido, constatou-se que a inclusão da polarizabilidade eletrônica diminuiu a viscosidade do líquido (4,74 c.p. ante 6,84 c.p. do modelo não-polarizável) e melhorou a concordância com o dado experimental, 4,42 c.p.<sup>87</sup>. Conseqüentemente, a difusão do líquido no modelo polarizado é três vezes maior que a do modelo que não a incluiu, **Tabela 2.3**.

**Tabela 2.3: Constantes de difusão obtidas para os modelos com e sem o efeito da polarizabilidade eletrônica.**

	$[\text{EMIM}]^+, \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}$	$[\text{NO}_3]^-, \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}$
Não-polarizável	1,49	1,55
Polarizável	0,507	0,480

Um estudo da polaridade dos LI, via simulação computacional, foi efetuado por ZNAMENSKIY e KOBRAK<sup>88</sup> a partir do cálculo de absorção espectroscópica da Betaína-30, **Figura 2.16**<sup>88</sup>, cujo deslocamento químico é bem conhecido como indicador de polaridade e incluiu interações específicas, em especial pontes de hidrogênio, e não específicas.



**Figura 2.16: Representação esquemática da Betaína-30.**

Apesar de o modelo ter falhado em determinar o deslocamento químico da Betaina-30 no  $[\text{BMIM}]^+[\text{PF}_6]^-$  —  $12,7 \text{ kCal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , o valor experimental para esse sistema é  $21,6 \text{ kCal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , portanto um erro de 41% —, foi possível extrair algumas informações a respeito das interações específicas e não específicas solvente-soluto. Para o primeiro tipo, observou-se a formação de ligações de hidrogênio entre o hidrogênio do carbono C2 do  $[\text{BMIM}]^+$  e o oxigênio da Betaína-30, porém esta interação é desfavorecida pela competição dos ânions pelos cátions imidazólios. Nas interações não específicas constatou-se que a interação íon-dipolo é restrita à primeira camada de solvatação devido a um efeito de blindagem dessa com as camadas subsequentes.

YAN et al.<sup>89</sup> simularam com dinâmica molecular a interface líquido-vácuo para o nitrato de 1-etil-3-metilimidazólio,  $[\text{EMIM}]^+[\text{NO}_3]^-$ , com potenciais polarizáveis e não-polarizáveis. Ambos os modelos apresentaram uma estrutura interfacial bastante heterogênea, com uma camada mais externa em que os anéis imidazólios dos cátions estão paralelos à superfície do líquido e uma segunda camada, mais densa, com esses anéis inclinados em relação à superfície, tendendo a uma posição perpendicular à superfície, e com a cadeia alquílica mais longa apontando para fora do líquido e a mais curta para dentro líquido. Foi observado que a densidade de carga na interface foi menor no sistema polarizável, este modelo também blindou mais a repulsão entre as espécies e assim reduziu a distância entre elas. A tensão superficial do modelo polarizável é menor que a do modelo não-polarizável e esta em melhor concordância com o valor experimental.

LIU et al.<sup>90</sup> desenvolveram um campo de forças “all atoms” para os líquidos iônicos da família do imidazol a partir de modificações nos parâmetros disponíveis do AMBER<sup>60</sup>. Líquidos iônicos, formados a partir da combinação do cátion  $[\text{DMIM}]^+$ ,  $[\text{EMIM}]^+$  ou  $[\text{BMIM}]^+$  com o ânion  $[\text{Cl}]^-$ ,  $[\text{BF}_4]^-$  ou  $[\text{PF}_6]^-$ , foram simulados com os parâmetros desenvolvidos para se verificar a validade desses parâmetros. Os resultados obtidos para a densidade estão em boa concordância com os valores experimentais; os cálculos da entalpia de vaporização e da energia de coesão resultaram em valores muito elevados, o que está em concordância com a desprezível pressão de vapor apresentada pelos LI, **Tabela 2.4**<sup>90</sup>. A função radial de pares e a função de distribuição espacial mostraram, como já reportado por outros trabalhos da literatura, que o ânion está localizado, preferencialmente, próximo ao carbono C3, acima ou abaixo do plano do anel imidazol. Ademais, observou-se na função de pares dos átomos de flúor, do  $[\text{PF}_6]^-$ , em relação ao hidrogênio do carbono C3 um primeiro pico bem intenso e definido em 2,23Å, o que indicou a existência de ligações de hidrogênio entre esses dois átomos.

**Tabela 2.4: Entalpia de vaporização e energia de coesão de líquidos iônicos da família do imizadol em diferentes temperaturas.**

LI	T(K)	$\Delta H^{\text{vap}}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	C (J.cm <sup>-3</sup> )
[DMIM] <sup>+</sup> [PF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	400	165,6	978,1
[BMIM] <sup>+</sup> [PF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	298	172,0	805,5
[BMIM] <sup>+</sup> [PF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	313	170,7	791,6
[BMIM] <sup>+</sup> [PF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	333	167,4	763,6
[EMIM] <sup>+</sup> [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	298	161,3	1030
[EMIM] <sup>+</sup> [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	313	158,9	1000
[BMIM] <sup>+</sup> [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	298	161,8	838,3
[DMIM] <sup>+</sup> [Cl] <sup>-</sup>	423	187,1	1593

Um outro campo de força “all-atom” para líquidos iônicos da família do diaquil-imidazol, com parâmetros baseados no campo de forças OPLS-AA<sup>64</sup>, foi elaborado por LOPES et al.<sup>91</sup>. Esse artigo também pode ser considerado uma breve revisão dos campos de força para LI propostos até aquela data. Ele contou com um bom número de tabelas que dão um ‘insight’ do que tem sido desenvolvido nesta área da simulação computacional, a Tabela 2.5, que fornece alguns detalhes dos modelos e das simulações utilizadas na elaboração dos campos de força existentes, serve como exemplo deste trabalho revisional. Outro ponto interessante do artigo mencionado é o fato de os autores destacarem que mesmo obtendo uma boa concordância entre as densidades obtidas pelo modelo proposto e os valores experimentais disponíveis, não é seguro afirmar que o modelo prediz corretamente as propriedades relacionadas a energia do sistema, uma vez que a correta descrição dessas propriedades depende de uma descrição bastante acurada das interações eletrostáticas atribuída a cada átomo do modelo. Na opinião dos autores uma resposta completa para esses problemas da interação eletrostática ainda não pode ser dada, e de certa forma eles também colocam em dúvida a validade de outros campos de forças já reportados para líquidos iônicos.

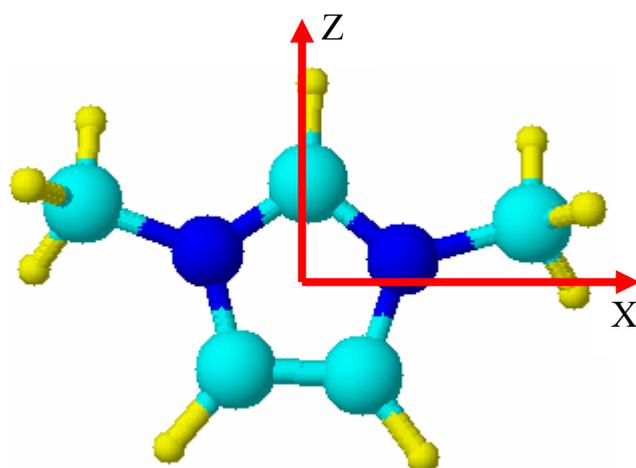
**Tabela 2.5: Modelos de campos de força propostos para líquidos iônicos.**

	Modelo (autores)					
	Hanke <sup>53</sup>	Andrade <sup>62</sup>	Shah <sup>63</sup>	Morrow <sup>67</sup>	Margulis <sup>71</sup>	Lopes <sup>91</sup>
	Íons modelados					
Cátion	DMIM <sup>+</sup>	EMIM <sup>+</sup>	BMIM <sup>+</sup>	BMIM <sup>+</sup>	BMIM <sup>+</sup>	C <sub>1</sub> – C <sub>12</sub>
Ânion	EMIM <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> , PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	BMIM <sup>+</sup> AlCl <sub>4</sub> <sup>-</sup> , BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
	Otimização					
Nível de teoria	HF	UHF	RHF	B3LYP	HF	RHF
Conjunto de bases	6-31G(d,p)	6-31G(d)	6-31G(d)	6-31G(d)	6-31G(d,p)	6-31G(d)
	Densidade eletrônica					
Nível de teoria	MP2	UHF	RHF	B3LYP	HF	MP2
Conjunto de bases	6-31G(d,p)	6-31G(d)	6-31G(d)	6-311+G(d)	6-31G(d,p)	cc-pvtz(f)
Cargas parciais	DMA	RESP	CHelpG	ChelpG	ESP	CHelpG
	Interações intramoleculares					
Anel imidazol	Rígido	AMBER	Rígido	CHARMM	OPLS-AA	OPLS-AA
Cadeia lateral	Diedros livres	AMBER	OPLS-UA	CHARMM	OPLS-AA	OPLS-AA
Ânion	Rígido	Determ. QQ/MM	Um centro	Determ. QQ	Rígido	Rígido
	Interações intermoleculares					
Parametrização	Exp6+q	LJ+q	LJ+q	LJ+q	LJ+q	LJ+q
Cátion	Willians	AMBER	OPLS-UA	CHARMM	OPLS-AA	OPLS-AA
Ânion	Willians	AMBER, DREIDING	OPLS-UA	CHARMM	OPLS-AA	OPLS-AA e AMBER
Tempo de simulação	5 × 100ps	100ps	2 × 5000 ciclos	4ns	20 × 50ps	150-350ps
Análises	RDF, energia	RDF, energia	RDF, energia	RDF, energia	RDF	Energia
Comparação experimental	Raio-X, densidade	Espalham. de nêutrons, densidade e difusão	Densidade, α <sub>p</sub> e β <sub>T</sub>	IV, densidade, α <sub>p</sub> , β <sub>T</sub> e difusão	difusão	Raio-X, densidad

Del Pópolo et al.<sup>92</sup> realizaram um estudo do líquido  $[\text{DMIM}]^+[\text{Cl}]^-$  utilizando dinâmica molecular ab initio, com o programa SIESTA. As configurações iniciais para a simulação foram obtidas de simulações clássicas conduzidas em dois campos de força distintos. Dois modelos foram considerados, no primeiro, uma caixa cúbica, de 11,6 Å de diâmetro, com oito pares foi utilizada e no outro 24 pares iônicos foram dispostos em uma caixa com geometria dodecaédrica. Como não foram observadas diferenças significativas na qualidade dos resultados de ambos os modelos, descreveu-se no trabalho somente os resultados do primeiro modelo, que é computacionalmente mais econômico. Foi observado que a estrutura de menor energia obtida para o par isolado no estado gasoso não é a de maior probabilidade de ocorrência na fase condensada, ou seja, ao invés de se encontrar os ânions cloro, preferencialmente, acima e abaixo do plano anel imidazol, que é a configuração preferencial do par isolado, observou-se que em fase condensada a maior parte da população do cloro está posicionada no plano do anel, próxima ao hidrogênio do carbono C2, e forma com este uma ligação de hidrogênio fraca.

PRADO et al.<sup>93</sup> analisaram o momento de dipolo e a relevância da polarizabilidade dos potenciais eletrostáticos para o  $[\text{DMIM}]^+[\text{Cl}]^-$ , utilizando as funções maximamente localizadas de Wannier. O estudo foi efetuado a partir da simulação de dinâmica ab initio em caixa cúbica de DEL PÓPOLO et al.<sup>92</sup> e considerou as espécies iônicas isoladas e em fase condensada. As componentes do momento de dipolo para o cátion  $[\text{DMIM}]^+$  foram decompostas como mostra a **Figura 2.17**, com o eixo Z passando sobre a ligação do carbono C2 com o hidrogênio H9, o eixo X é ortogonal ao eixo Z e na direção do nitrogênio N1, e um eixo Y perpendicular aos eixos X e Z está saindo do plano do anel imidazólio. Da análise do cátion percebeu-se que tanto no sistema isolado quanto na fase líquida o centro de carga positiva recai mais próximo ao carbono C2 do que do centro geométrico do anel. A componente de momento de dipolo predominante é a do eixo Z, notou-se, porém, um ligeiro aumento da

contribuição do eixo Y (fora do plano do anel) no cátion em fase condensada. A análise das flutuações do momento de dipolo mostrou que estas decorrem menos das variações de geometria, no decorrer da simulação, do que da polarização causada pelas espécies vizinhas. O ânion  $[Cl]^-$  apresentou momento de dipolo proveniente da polarização de sua nuvem eletrônica, em fase líquida o valor mais provável foi de 0,5D. O aumento do valor do momento de dipolo do cátion do sistema isolado para a fase condensada foi da ordem de 0,7D, o que motivou uma discussão ao fim do trabalho sobre a utilização de potenciais eletrostáticos que reproduzam a fase condensada e considerem a os efeitos da polarização em detrimento de potenciais calculados para a fase gasosa.



**Figura 2.17:** Componentes do momento de dipolo para o cátion  $[DMIM]^+$ .

Mais recentemente, BHARGAVA e BALASUBRAMANIAN<sup>94</sup> efetuaram novos estudos sobre o comportamento do  $[DMIM]^+[Cl]^-$  via dinâmica molecular ab initio. Essa simulação, que foi realizada sob a mesma temperatura do trabalho de Del Pópolo et al.<sup>92</sup>, apresentou com vantagem em relação a esta o maior número de pares simulados, 32 pares, porém com um tempo menor de simulação, 9,5 ps — no estudo de Del Pópolo et al.<sup>92</sup> as simulações em caixa cúbica tiveram a duração média de 39 ps. De modo geral, os resultados obtidos, apesar da diferença de metodologia de simulação e do tamanho do sistema coincidem com as encontradas no trabalho do parágrafo anterior.

YOUNGS et al.<sup>95</sup> desenvolveram um campo de forças específico para o  $[\text{DMIM}]^+[\text{Cl}]^-$  que por meio de uma dinâmica molecular clássica reproduziu com muita acuidade a estrutura do líquido iônico obtida por dinâmica molecular ab initio.

## 3- FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 3.1- *Dinâmica Molecular*

O método da dinâmica molecular foi inicialmente introduzido, em fins da década de 1950, por Alder e Wainwrigth com um modelo de esferas rígidas. Muitos “insights” sobre o comportamento de líquidos foram obtidos por esses estudos. Um grande avanço foi alcançado por Rahman, em 1964, com a utilização de potenciais realísticos para o líquido argônio. Mas foi somente em 1974 que Rahman e Stillinger efetuaram a primeira simulação de um solvente real, na ocasião eles simularam a água<sup>96</sup>.

As simulações de dinâmica molecular produzem informações em nível microscópico, como a posição dos átomos e suas velocidades. Por meio da mecânica estatística é possível converter essas informações em propriedades macroscópicas comparáveis as observáveis da termodinâmica clássica<sup>96</sup>.

#### 3.1.1- Equação de movimento

Em dinâmica molecular o movimento dos átomos é descrito classicamente segundo as leis Newtonianas de movimento. Assim, o movimento atômico é obtido da Segunda Lei de Newton:

$$F_i = m_i a_i \tag{1}$$

em que  $F_i$  é a força exercida sobre a partícula,  $m_i$  a massa da partícula  $i$  e  $a_i$  a aceleração da partícula  $i$ . A força pode também ser representada pelo gradiente da energia potencial:

$$F_i = -\nabla_i V \quad (2)$$

Combinando a primeira com a segunda equação tem-se:

$$-\frac{dV_i}{dr_i} = m_i \cdot \frac{d^2 r_i}{dt^2} \quad (3)$$

A energia potencial pode ser decomposta em interações de átomos ligados e interações dos átomos não-ligados. Para o primeiro tipo, o campo de forças OPLS-AA<sup>64</sup> do GROMACS 3.1.4<sup>97,98</sup> considera as energias de ligação, ângulo de ligação e rotação de diedros:

$$V_{\text{ligados}} = V_b + V_a + (V_{pd} + V_{RB}) \quad (4)$$

$V_b$  é a energia de deformação da ligação que é representada por um potencial harmônico:

$$V_b(r_{ij}) = \frac{1}{2} k_{ij}^b (r_{ij} - r_{eq})^2 \quad (5)$$

em que  $k_{ij}^b$  é a constante de força da ligação,  $r_{ij} = |r_i - r_j|$  é a distância entre os dois átomos e  $r_{eq}$  é a distância de equilíbrio.

$V_a$  é a energia de deformação angular, que também é representada por um potencial harmônico:

$$V_a(\phi_{ijk}) = \frac{1}{2} k_{ijk}^{\phi} (\phi_{ijk} - \phi_{eq})^2 \quad (6)$$

em que  $k_{ijk}^{\phi}$  é a constante de força angular,  $\phi_{ijk}$  é o ângulo formado entre os átomos i-j-k e  $\phi_{eq}$  é o ângulo de equilíbrio.

A energia de deformação dos diedros foi dividida em duas partes<sup>99</sup>: diedros próprios do tipo periódicos e diedros próprios com função de Ryckaert-Bellemans:

$$V_{dp}(\phi_{ijkl}) = k_{\phi} (1 + \cos(n\phi - \phi_{eq})) \quad (7)$$

com valores inteiros para  $n = 1, 2, 3, 4, \dots$

$$V_{RB}(\phi_{ijkl}) = \sum_{n=0}^5 C_n (\cos(\psi))^n \quad (8)$$

em que  $\phi_{ijkl}$  é o ângulo diedro entre os planos formado pelos átomos i-j-k e j-k-l, o zero corresponde a posição cis.  $C_n$  é o coeficiente multiplicativo e  $\psi = \phi - 180^\circ$ .

As interações dos átomos não-ligados compreendem as interações de van der Waals e as interações Coulômbicas.

$$V_{n\grave{a}o-ligado} = V_{LJ} + V_C \quad (9)$$

Para as interações de van der Waals foi utilizado o potencial de Lennard-Jones:

$$V_{LJ}(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left( \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right) \quad (10)$$

em que  $\sigma_{ij}$  é o diâmetro e  $\varepsilon_{ij}$  é a profundidade do poço de energia potencial da interação entre os átomos  $i$  e  $j$ .

$V_C$  representa a interação coulômbica:

$$V_C(r_{ij}) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (11)$$

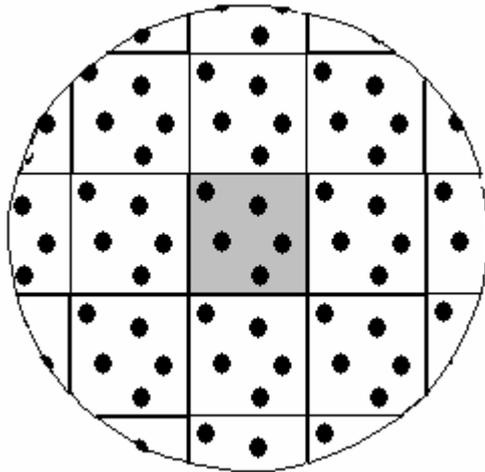
em que  $\varepsilon_0$  é a constante de permissividade dielétrica do vácuo e  $q_i$  e  $q_j$  as cargas parciais dos átomos  $i$  e  $j$ , respectivamente.

Obtidos os gradientes da energia potencial, estes indicam as forças que atuam sobre os átomos. Daí, a partir de métodos numéricos como o algoritmo de Verlet ou Leap-Frog, calcula-se a nova posição dos átomos.

### 3.1.2- Condições periódicas de contorno e convenção de imagem mínima

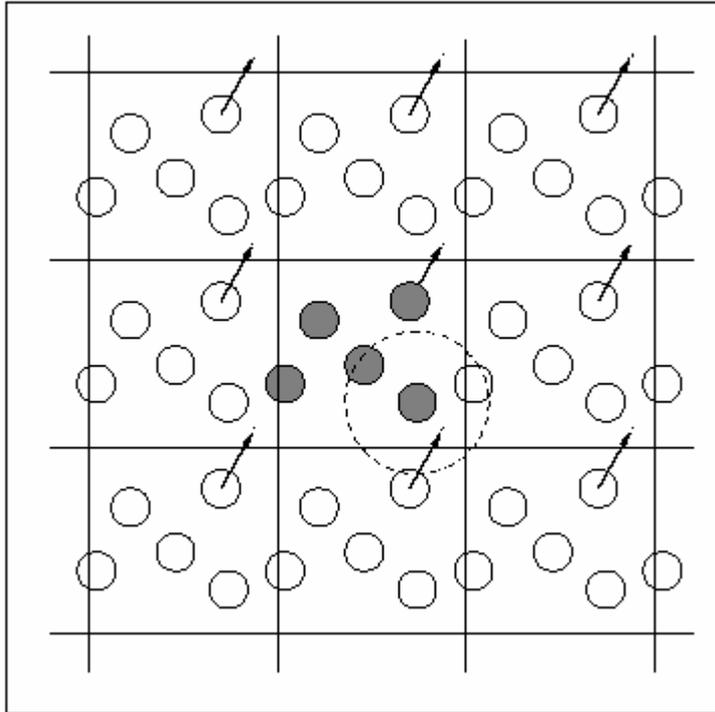
Apesar de todos os avanços na capacidade computacional e nos algoritmos para dinâmica molecular, o número total de átomos que se consegue simular é ainda muito pequeno frente ao número de átomos da ordem de mols contidos em um sistema líquido real. Porque as caixas de simulação são de pequena dimensão, as paredes da caixa ocupam uma extensão, relativamente, muito grande comparada com o volume do “bulk” do líquido, isto é, uma parcela muito grande dos átomos está situada na interface do sistema.

Para dirimir esse efeito, várias réplicas da caixa de simulação são dispostas em todos os lados desta, **Figura 3.1**. Assim, a cada movimento de um átomo na caixa de simulação as suas réplicas nas caixas vizinhas movem-se simultaneamente. Apesar dessa técnica introduzir uma periodicidade irreal no sistema, principalmente para sistemas muito pequenos, ela permite tratar os átomos da caixa de simulação como estando no “bulk” do líquido. É dessa técnica que se pode empregar a convenção de imagem mínima, que consiste em tomar sempre a menor distância entre dois sítios, isto é, quando a distância entre dois átomos é maior que a metade da caixa de simulação, a distância é calculada entre o átomo de referência e a imagem mais próxima do outro átomo.



**Figura 3.1:** Corte esférico em uma caixa de simulação (em cinza) e as demais caixas réplicas.

A fim de manter constante o número de partículas dentro da caixa são empregadas condições periódicas de contorno, PBC. Sob essas condições, quando uma partícula sai da caixa de simulação, a réplica desta, situada na caixa diametralmente oposta à direção de saída da partícula, entra na caixa de simulação, **Figura 3.2**<sup>100</sup>.



**Figura 3.2: Condições periódicas de contorno.** Assim que uma partícula movimentar-se para fora da caixa de simulação, uma partícula imagem move-se para dentro da caixa de simulação para substituí-la.

### 3.1.3- Interações coulômbicas de longo alcance – Somas de Ewald

Para que a descrição do comportamento do sistema seja mais realística, é importante incluir as interações eletrostáticas que ocorrem entre os átomos da caixa simulação com as réplicas. A energia eletrostática total das  $N$  partículas com as imagens periódicas é dada por<sup>97,98</sup>:

$$V = \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{|r_{ij} + n|} \quad (12)$$

$(n_x, n_y, n_z) = n$  que corresponde ao vetor da rede, o asterisco indica os termos em que  $i=j$  devem ser omitidos quando  $(n_x, n_y, n_z) = (0,0,0)$  e  $r_{ij,n}$  é a distância real entre as cargas e não a da imagem mínima.

Essa soma é exata, porém a convergência é muito lenta. Para acelerar a convergência, Ewald propôs converter a equação em uma soma de quatro termos<sup>101</sup>:

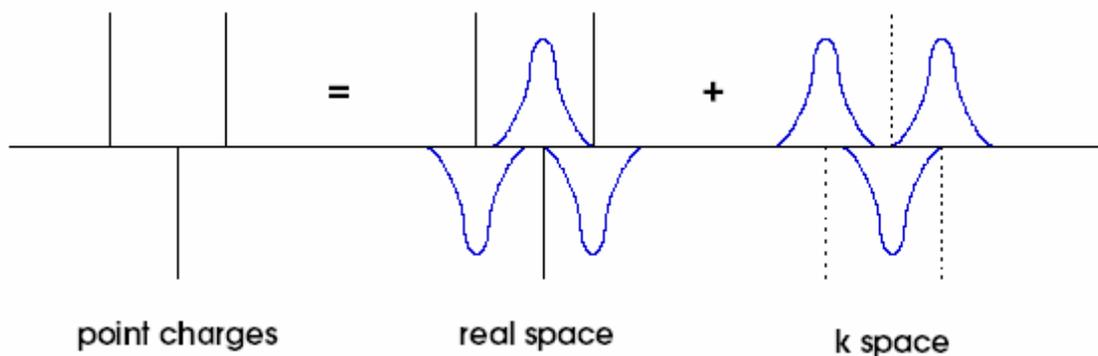
$$V = V_{real} + V_{recip} + V_{corr} + V_{pol} \quad (13)$$

com uma soma no espaço real  $V_{real}$ , uma soma no espaço recíproco  $V_{recip}$ , um fator de correção  $V_{corr}$  e um fator devido ao tipo das condições de fronteira  $V_{pol}$ .

A idéia subjacente às somas de Ewald corresponde a envolver cada carga pontual por uma distribuição Gaussiana de igual magnitude e sinal oposto<sup>101</sup>, **Figura 3.3**<sup>102</sup>:

$$\rho(r_i) = z_i \left( \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \right)^3 \exp(-\alpha^2 r^2) \quad (14)$$

em que  $\alpha$  é uma constante que determina a dispersão de carga em torno de  $r$ , de tal modo que a dispersão diminui com o aumento de  $\alpha$ <sup>101</sup>.



**Figura 3.3:** Divisão das cargas no espaço real e no espaço recíproco.

Obtém-se assim uma soma sobre o espaço real, dada por:

$$V_{real} = \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j}^N \sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z} \frac{q_i q_j}{|r_{ij} + n|} \operatorname{erfc}(\alpha|r_{ij} + n|) \quad (15)$$

sendo  $\operatorname{erfc}(x)$  uma função de erro complementar:

$$\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-t^2} dt \quad (16)$$

que tende rapidamente a zero a medida que  $x$  aumenta.

Essa atmosfera de carga, com distribuição Gaussiana em torno das cargas pontuais, tem um efeito de blindagem, de tal modo que as interações anteriormente de longo alcance passam a ser de curto alcance. Essa transformação é expressa matematicamente na multiplicação pela função de erro complementar na equação do potencial real. Assim, pode-se truncar a soma no espaço real a uma determinada distância  $r_c$ . Normalmente escolhe-se  $r_c < L/2$  (com  $L$  correspondendo ao lado da caixa, que para simplificação assumimos como cúbica) de forma a que só  $n = (0, 0, 0)$  seja considerado no cálculo de  $V_{real}$ <sup>101</sup>.

Adiciona-se, então, a distribuição de carga Gaussiana de sinal oposto à que foi introduzida no passo anterior, de modo a reaver a distribuição de carga pontual inicial. O potencial devido a essas Gaussianas é obtido a partir da equação de Poisson e é resolvida como uma série de Fourier no espaço recíproco. Trata-se assim de uma soma sobre  $k \neq (0,0,0)$  com  $k = 2\pi L^{-1}(l_x, l_y, l_z)$  e  $l_x, l_y, l_z$  inteiros:

$$V_{recip} = \frac{2\pi}{L^3} \sum_{|k| \neq 0} \frac{1}{|k|^2} \exp\left(-\frac{|k|^2}{4\alpha^2}\right) \left| \sum_{j=1}^N z_j \exp(-ik \cdot r_j) \right|^2 \quad (17)$$

em que se utilizam apenas os termos com  $k < k_{\max}$ , com  $k_{\max}$  é o maior vetor  $k$  do espaço recíproco.

Adiciona-se um termo de correção:

$$V_{corr} = -\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \left( \sum_i^N z_i^2 \right) - \frac{1}{2} \sum_{i,j \in excl} \frac{z_i z_j \operatorname{erf}(\alpha r_{ij})}{|r_{ij}|} \quad (18)$$

O primeiro termo é de autocorreção que elimina as interações entre as distribuições de carga introduzidas no processo. O segundo termo aplica-se a sistemas moleculares, em que não existam interações coulômbicas para partículas pertencentes à mesma molécula e separadas por menos de 3 ligações (partículas excluídas). O termo  $\operatorname{erf}(x)$  corresponde à função de erro:  $\operatorname{erf}(x) = 1 - \operatorname{erfc}(x)$ <sup>101</sup>.

O termo final  $V_{pol}$  está relacionado com o tipo de condição fronteira a que o sistema está sujeito. Devido à existência de cargas no sistema, a flutuação do momento dipolar da caixa de simulação produz, com o tempo, uma carga na sua fronteira. Assim, é comum considerar-se o sistema emerso num meio de constante dielétrica  $\epsilon_0$  infinita, pelo que o termo  $V_{pol}$  desaparece<sup>101</sup>:

$$V_{pol} = \frac{2\pi}{3} \frac{\epsilon_0 - 1}{2\epsilon_0 + 1} \left| \sum_{i=1}^N z_i r_i \right|^2 \quad (19)$$

Para sistemas com cargas, é essencial que o sistema esteja envolvido num meio com constante dielétrica infinita.

A convergência da soma de Ewald é controlada por três parâmetros: o raio de corte no espaço real,  $r_c$ , a dispersão de carga,  $\alpha$ , e o maior vetor do espaço recíproco,  $k_{\max}$ .

Apesar de  $V$  não depender da escolha de  $\alpha$ , ela afeta os valores obtidos para  $V_{real}$ ,  $V_{recip}$  e  $V_{corr}$ . Embora a exatidão no valor de  $V$  não dependa de

$\alpha$ , a escolha criteriosa deste parâmetro é importante porque ele controla a convergência de  $V_{real}$  e  $V_{recip}$ <sup>101</sup>. Se  $\alpha = \sqrt{\pi}/L$  essas duas somas convergem à mesma razão. No entanto, como a soma na parte recíproca é computacionalmente mais pesada, a escolha ótima de  $\alpha$  corresponde a ter um número elevado de termos no espaço real e um pequeno número no espaço recíproco, isto é, um valor elevado para  $\alpha$ . É comum utilizar-se um valor de  $\alpha \approx 5/L$ <sup>103</sup>. Como o cálculo da soma no espaço real é truncado no  $r_c$ , é importante escolher  $\alpha$  de modo a que as contribuições dos termos maiores que o raio de corte sejam desprezáveis.

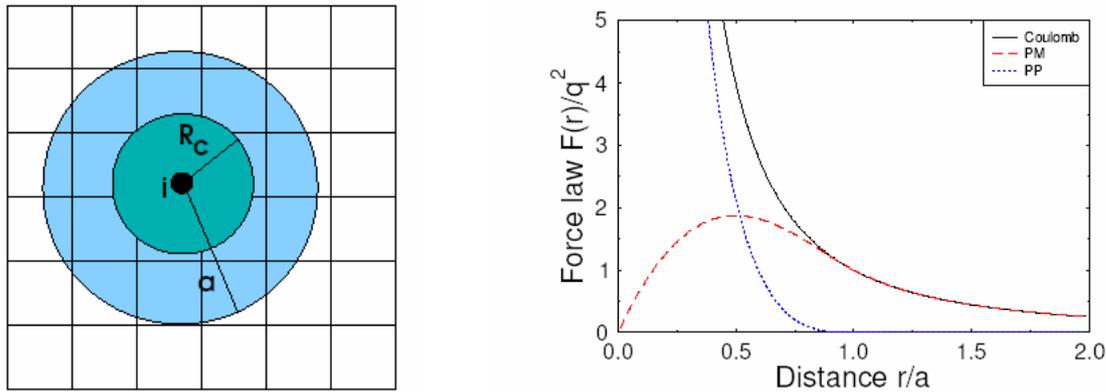
O maior inconveniente das somas de Ewald é o seu elevado custo computacional e o seu crescimento com  $N^2$  ou com  $N^{3/2}$  se o valor de  $\alpha$  for criteriosamente escolhido. Este fato constitui um sério problema quando se trata de sistemas com mais de  $10^3$  partículas<sup>101,103</sup>.

A técnica *Particle Mesh Ewald* (PME) baseada nas somas de Ewald utiliza a técnica de *fast Fourier transforms* (transformadas de Fourier rápidas) e propõe minimizar este problema, permitindo um escalamento do tempo de computação com  $N \log N$ .

### 3.1.4- Interações coulômbicas de longo alcance - Particle Mesh Ewald

Na metodologia Particle-Particle Particle-Mesh (PPPM) a força interpartículas é dividida em duas partes: curto alcance e longo alcance. O primeiro é calculado das interações partícula-partícula e o longo alcance é calculado a partir dos métodos “particle mesh”, **Figura 3.4**<sup>102</sup>. Essas interações de longo alcance são calculadas no espaço de Fourier usando “grid”. A carga é atribuída a um dos pontos do “grid” associada a uma função peso porque

originalmente as cargas não são pontuais. A equação de Poisson é resolvida para o potencial usando Fast Fourier Transform (FFT). As forças são calculadas a partir da derivada do potencial e atribuídas novamente ao sistema. Os raios de corte para o longo e curto alcance são selecionados de modo a otimizar tanto a exatidão do potencial quanto o custo computacional<sup>102</sup>.



**Figura 3.4:** À esquerda, a área preenchida sem o “grid” corresponde a interação de curto alcance e a área do círculo dividida em celas, as interações de longo alcance, considerando a função peso. À direita, mostra a divisão do potencial eletrostático em interação partícula-partícula, PP, e interação partícula-cela, PM.

Particle Mesh Ewald (PME) é um caso especial de PPPM em que o parâmetro  $\alpha$  é tão grande que a contribuição do espaço recíproco  $k$  torna-se importante. As cargas são então mapeadas em um “grid” e FFT é utilizado para resolver a equação de Poisson. Uma vez que o tamanho dos “grid” para o FFT é proporcional ao número de partículas ( $N$ ), o método é  $O(N \log N)$ <sup>102</sup>.

Essa aproximação consiste primeiramente em calcular o coeficiente de Fourier da densidade das cargas no “grid”:

$$\rho_{jkl}(k) = \frac{1}{L^3} \exp\left(-\frac{k^2}{4\alpha^2}\right) \sum_i q_i \exp(ik \cdot r_i) \quad (20)$$

O potencial no espaço  $k$  é dado por:

$$V_{jkl}(k) = G(k) \rho(k) \quad (21)$$

em que

$$G(k, \alpha) = \frac{\exp(-k^2/4\alpha^2)}{k^2} \quad (22)$$

é a função influência e o campo é dado por:

$$E_{jkl}(k) = -k\phi_{jkl}(k) \quad (23)$$

$$E_{jkl}(k) = -ikG(k, \alpha)\rho(k) \quad (24)$$

### **3.2- Estados Eletrônicos: As Funções de Wannier**

Os orbitais estendidos de Bloch,  $\psi_{nk}(r)$  cujos números quânticos são  $n$  que indica a banda e  $k$  o vetor de onda, são a maneira mais comum de se representar a estrutura eletrônica, no estado fundamental, dos sólidos cristalinos periódicos. Porém, a representação por meio de funções localizadas, tais como as funções de Wannier, tem se tornado bastante atraente. As funções de Wannier,  $w_n(r - R)$ , estão definidas, no espaço-real, de acordo com a banda  $n$  e o vetor aresta da célula unitária  $R$  à qual elas pertencem<sup>104</sup>.

### 3.2.1- Funções maximamente localizadas de Wannier

Desde a sua introdução, em 1937<sup>105</sup>, as funções de Wannier têm sido utilizadas como ponto de partida para vários desenvolvimentos formais, como a teoria semi-clássica da dinâmica de elétrons ou a teoria de interação magnética em sólidos<sup>104</sup>.

Mais recentemente, aumentou a importância das funções de Wannier no âmbito dos métodos computacionais devido ao seu emprego nos métodos de escalamento linear e na moderna teoria de polarização. Nos métodos de escalamento linear as funções maximamente localizadas de Wannier, FMLW, têm sido utilizadas para a construção de Hamiltonianos muito eficientes nos cálculos de transporte balístico, elétrons fortemente correlacionados, correções de auto-interação<sup>106</sup>. Dentro da formulação da moderna teoria da polarização eletrônica estas têm se mostrado uma importante ferramenta de análise uma vez que permitem relacionar exatamente os deslocamentos dos centros das funções maximamente localizadas de Wannier com a polarização do sistema em estudo<sup>104,106</sup>.

MARZARI e VANDERBILT<sup>104</sup> desenvolveram um método prático para gerar, a partir do conhecimento dos estados ocupados de Bloch, funções maximamente localizadas de Wannier aplicáveis tanto para sistemas periódicos como sólidos amorfos<sup>107</sup> e líquidos<sup>108</sup>. As funções de Wannier representam, no espaço real, a estrutura eletrônica, do estado fundamental, dos estados ocupados de um material qualquer. Elas são transformações unitárias dos orbitais de Bloch (ou no caso de cálculo DFT com ondas planas orbitais de Kohn-Sham), porém, enquanto estes geram orbitais delocalizados por toda a caixa de simulação<sup>109</sup>, aquelas formam orbitais localizados que se assemelham a orbitais moleculares e por isso promovem uma clara representação quântica de diversos conceitos químicos clássicos como ligações químicas e pares isolados<sup>106</sup>. A maior dificuldade relacionada às funções de Wannier está em sua não-unicidade

oriunda da indeterminação da fase  $e^{i\phi_n(k)}$  dos orbitais de Bloch,  $\psi_{nk}$  em cada um dos vetores-onda  $k$ <sup>110</sup>.

Assumindo o uso de condições periódicas de contorno, seja o Hamiltoniano para uma única partícula  $\hat{H}$  que comuta com o operador translação de aresta  $\hat{T}r$ , e assumindo como auto-estado os orbitais de Bloch  $\psi_{nk}$ , temos<sup>106</sup>:

$$[\hat{H}, \hat{T}r] = 0 \Rightarrow \psi_{nk}(r) = e^{i\phi_n(k)} u_{nk}(r) e^{ik \cdot r} \quad (25)$$

em que  $e^{ik \cdot r}$  é uma onda plana,  $u_{nk}(r)$  contém a peridiocidade do potencial Hamiltoniano e  $e^{i\phi_n(k)}$  que introduz uma arbitrariedade de fases e está definida no espaço recíproco.

Efetuada uma transformação unitária do tipo  $\langle nk | Rn \rangle = e^{i\phi_n(k) - ik \cdot R}$  obteremos uma representação da função de Wannier não-única, em que:

$$|Rn\rangle = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{BZ} |\psi_{nk}\rangle e^{i\phi_n(k) - ik \cdot R} dk \quad (26)$$

sendo  $V$  o volume, no espaço real, da célula primitiva e  $\phi_n(k+G) = \phi_n(k)$  para qualquer translação da aresta no espaço recíproco  $G$ . Observe que a arbitrariedade presente em  $\phi_n(k)$  [ ou  $\phi_n(k)$  ] propaga-se para os resultados das funções de Wannier, e torna a representação da função de Wannier não-única<sup>106</sup>.

Porém, como a função de energia eletrônica em um isolador é invariante em relação às transformações unitárias de seus  $N$  orbitais de Bloch ocupados, há uma liberdade de escolha a mais associada com a escolha da matriz de transformação unitária dos  $N$  orbitais ocupados<sup>106</sup>. Portanto, a operação mais geral para a transformação dos orbitais de Bloch em funções de Wannier é dada por:

$$|Rn\rangle = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{BZ} \sum_{m=1}^N U_{mn}^{(k)} |\psi_{mk}\rangle e^{-ik \cdot R} dk \quad (27)$$

em que  $U_{mn}^{(k)}$  é a matriz unitária de dimensão  $N$ .

Para resolver o problema da não-unicidade das funções de Wannier várias aproximações têm sido propostas, tais como: considerações a cerca da simetria e o empregos de técnicas de projeção dos subespaços ocupados pelos orbitais de Bloch<sup>106</sup>. MARZARI et VANDERBILT<sup>104</sup>, porém, resolveram o problema condicionando a escolha da matriz unitária  $U_{mn}^{(k)}$  à minimização do funcional de localização  $\Omega$ , dado por:

$$\Omega = \sum_n \left[ \langle 0_n | r^2 | 0_n \rangle - \langle 0_n | r | 0_n \rangle^2 \right] = \sum_n \left[ \langle r^2 \rangle_n - \bar{r}_n^2 \right] \quad (28)$$

a soma ocorre sobre todas as  $n$  funções  $|0_n\rangle$ ;  $\langle r^2 \rangle_n$  e  $\bar{r}_n = \langle r \rangle_n$  são os valores esperados de  $\langle 0_n | r^2 | 0_n \rangle$  e  $\langle 0_n | r | 0_n \rangle$ , respectivamente.

Portanto, as funções maximamente localizadas de Wannier são generalizações para o infinito de sistemas periódicos dos orbitais localizados de Boys-Foster<sup>110</sup>.

Se condições periódicas de contorno são utilizadas em uma super-cela cúbica de lado  $L$ , o critério da minimização da delocalização do funcional de localização  $\Omega$  é equivalente ao problema de maximizar o funcional<sup>110</sup>:

$$\Omega = \sum_{n=1}^N \left( |X_{nm}|^2 + |Y_{nm}|^2 + |Z_{nm}|^2 \right) \quad (29)$$

com  $X_{nm} = \langle w_m | e^{-i(2\pi/L)x} | w_n \rangle$  com definições semelhantes para  $Y_{nm}$  e  $Z_{nm}$ . A maximização do funcional  $\Omega$  pode ser efetuada utilizando-se a técnica de

“steepest descent”. O procedimento é iniciado com a construção das matrizes  $X^{(1)}$ ,  $Y^{(1)}$ ,  $Z^{(1)}$  pela transformação unitária:

$$X^{(1)} = \exp(-A^{(1)})X^{(0)} \exp(A^{(1)}) \quad (30)$$

com definição semelhante para  $Y^{(1)}$  e  $Z^{(1)}$ , com  $X_{mn}^{(0)} = \langle w_m^{(0)} | e^{-i(2\pi/L)x} | w_n^{(0)} \rangle$  e  $w_n^{(0)}(r) = \psi_n(r)$  são os orbitais de Kohn-Sham que são obtidos de um cálculo DFT convencional da estrutura eletrônica.  $A^{(1)}$  é uma matriz anti-Hermitiana correspondendo a passo finito em direção ao gradiente do funcional  $\Omega$  com respeito a todas as possíveis transformações unitárias<sup>107</sup>.

Para análise de grandes sistemas é fundamental que as informações contidas nas funções de Wannier sejam organizadas de maneira simples e compacta, permitindo o fácil manuseio destas. Com este intuito são definidos os centros das funções de Wannier, CFW<sup>110,111</sup>:

$$x_n = -\frac{L}{2\pi} \text{Im} \ln \langle w_n | e^{-i(2\pi/L)x} | w_n \rangle \quad (31)$$

com definições similares para  $y_n$  e  $z_n$ .

Os centros das funções de Wannier também podem ser calculados aplicando às funções de Wannier o operador posição:

$$x_n = \langle w_n | x | w_n \rangle \quad (32)$$

com definições semelhantes para  $y_n$  e  $z_n$ . É importante notar que o cálculo do momento de dipolo gerado pelo CPMD utiliza-se desta última maneira de calcular os CFW.

Os CFW representam uma ferramenta importante para os estudos quantitativos da distribuição de carga eletrônica e das propriedades das ligações

químicas, além de estarem diretamente associados às variações da polarização da molécula.

### 3.2.2- Momentos de dipolo

Devido às funções de Wannier serem localizadas, pode-se tratar a componente eletrônica do momento de dipolo,  $p$ , de maneira discreta, valendo-se dos centros das funções de Wannier<sup>109</sup>, de forma que:

$$p = -2 \sum_{n=1}^J r_n \quad (33)$$

com o somatório sobre todos os  $J$  CFW. Vale ressaltar que o fator (-2) refere-se aos dois elétrons que preenchem cada uma das funções de Wannier.

As funções de Wannier, neste trabalho, foram geradas a partir de cálculos de ondas-planas DFT (Density Functional Theory) que utilizam pseudopotenciais, isto é, nas funções estão incluídos somente os elétrons da camada de valência e, portanto, para a obtenção do momento de dipolo total,  $\mu$ , da espécie é necessário acrescentar a contribuição do “core” do átomo (na verdade íon), assim temos:

$$\mu = -2 \sum_{n=1}^J r_n + \sum_{m=1}^I Z_m R_m \quad (34)$$

em que  $J$  é número total de CFW,  $I$  é o número total de íons,  $r_n$  corresponde às coordenadas dos CFW,  $Z_m$  à carga do íon e  $R_m$  relaciona-se às coordenadas do íon.

Para o cálculo dos momentos mais altos (quadropolo, octapolo etc) não existe uma expressão simples em termos de CFW, porém é possível calcular estes momentos a partir da integração direta da função de Wannier aplicando-se o operador adequado.

## 4- METODOLOGIA

### 4.1- Simulação de Monte Carlo com o líquido iônico puro.

A geometria inicial do par iônico do tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio,  $[\text{BMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$ , foi obtida por meio de otimização de geometria com cálculo quântico DFT (density function theory), no GAUSSIAN 98<sup>112</sup>, utilizando o potencial B3LYP<sup>113</sup> com nível de teoria 6-31g(d). As cargas também foram obtidas com cálculo quântico, porém com método de perturbação MP2 (Möller-Plesset)<sup>114</sup>, no mesmo nível de teoria e utilizando a metodologia CHelpG<sup>69</sup>. Os potenciais de Lennard-Jones, oriundos do campo de forças OPLS-AA<sup>115</sup> para a histidina foram otimizados de maneira que a energia potencial calculada no DIADORIM<sup>116</sup> para distintos dímeros de  $[\text{BMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$  concordassem com os respectivos valores obtidos para estes dímeros com cálculo quântico B3LYP<sup>113</sup> – 6-31g(d), Tabela 4.1.

**Tabela 4.1: Valores de carga parcial CHelpG mp2 – 6/31g(d) e parâmetros otimizados de Lennard-Jones.**

Átomo	Sigma, Å	Epsilon, kCal.mol <sup>-1</sup>	Carga CHelpG, e
N1	4,3225	0,204	0,180207
N2	4,3225	0,204	0,131376
C3	4,7215	0,084	-0,11519
C4	4,7215	0,084	-0,18789
C5	4,7215	0,084	-0,10335
C6*	4,655	0,0799	0,211464
C7*	4,655	0,0799	0,010502
C8*	4,655	0,0799	0,116298
H9	3,2186	0,036	0,228159
H10	3,2186	0,036	0,237355
H11	3,2186	0,036	0,203797
C12*	4,655	0,0799	0,133103
C13*	4,655	0,0799	-0,04583
B	1,6664	0,021	1,17745
F	2,2344	0,047	-0,54436

\* átomos unidos.

Na Tabela 4.2 estão descritas as energias calculadas para os dímeros com cálculo DFT e Monte Carlo. É importante observar que ainda não havia no campo de forças OPLS-AA<sup>115</sup> parâmetros específicos para o anel imidazol e por isso foram utilizados, com ponto de partida para a otimização, os parâmetros da histidina.

Para a simulação do líquido, utilizando o método de Monte Carlo, uma caixa cúbica com 125 pares do LI, com disposição aleatória, foi construída, sob condições periódicas de contorno, convenção de imagem mínima. O volume inicial da caixa foi ajustado para reproduzir o valor experimental da densidade deste líquido<sup>117</sup>, 1,17g.mL<sup>-1</sup>.

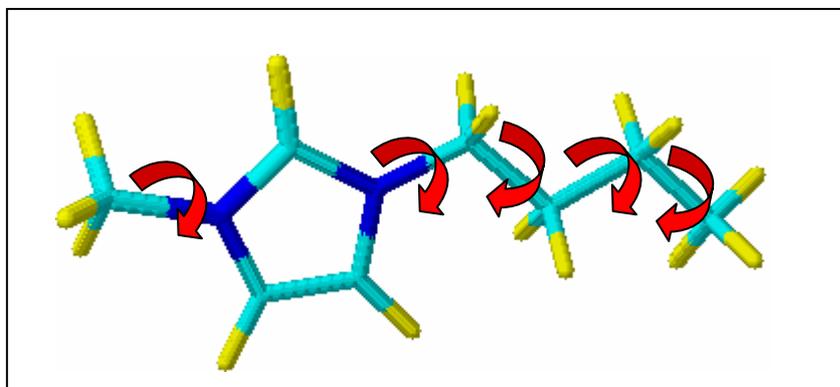
**Tabela 4.2: Energias obtidas com cálculo DFT/6-31g(d), com Monte Carlo, as diferenças de energia e o erro relativo.**

Dímero	Energia obtida com cálculo DFT, kCal	Energia obtida com DIADORIM, kCal	Diferença de energia, kCal	Erro relativo, %
1	-51,9	-51,9	0,006	0,01
2	-77,1	-77,3	0,208	-0,27
3	-79,1	-79,9	0,840	-1,06
4	-77,6	-76,6	-0,98	1,26
5	-74,5	-76,0	1,648	-2,22
6	-75,9	-77,7	1,782	-2,35
7	-77,6	-79,9	2,361	-3,04
8	-51,7	-49,9	-1,81	3,50
9	-60,9	-58,1	-2,79	0,96

Devido à baixa aceitação de movimento e para facilitar a relaxação, devido às fortes interações coulômbicas, as cargas parciais do sistema foram igualadas a zero nos primeiros movimentos, sendo restituídas gradualmente no

decorrer da simulação. Essa técnica teve de ser aplicada na fase de pré-produção para assegurar que a simulação não apresentasse “memória” da configuração inicial, devido à dificuldade de se romper às interações coulômbica.

No caso das aceitação de movimento foram permitidas rotação de corpo rígido, rotação de diedros — na **Figura 4.1** estão representados os diedros livres, é importante notar que não foram aplicadas barreiras rotacionais a estes —, mudança de volume, paralelamente ao processo de simulated annealing, o que garantiu um bom número de aceitação.



**Figura 4.1:** Representação esquemática dos diedros livres no cátion [BMIM]<sup>+</sup>.

#### **4.2- Dinâmica Molecular do líquido iônico puro.**

A partir da geometria obtida por mecânica quântica, descrita na seção anterior, montou-se uma caixa cúbica com 125 pares do [BMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>. Na descrição das interações de van der Waals foram utilizados os potenciais de Lennard-Jones, cujos parâmetros foram obtidos do campo de forças OPLS-AA<sup>115</sup>, incluindo os potenciais para o anel imidazol à época das simulações já disponíveis. As constantes de forças também foram obtidas do campo de forças OPLS-AA<sup>115</sup>. Para a cadeia alquílica lateral foram empregados parâmetros e

constantes de alcanos e para o ânion foram utilizados dados do trifluorometilbenzeno e hexafluorofosfato, respectivamente para o boro e o flúor.

As cargas parciais utilizadas foram as mesmas do cálculo com Monte Carlo, oriundas de cálculo quântico ab initio em nível de teoria MP2/6-31g(d) com metodologia ChelpG<sup>69</sup>.

Foram empregadas condições periódicas de contorno e lista de vizinhos atualizada a cada 10 fs. O banho térmico acoplado foi o termostato de Berendsen<sup>118</sup> e para a regulação da pressão nas simulações NPT foi empregado o barostato de Berendsen<sup>118</sup>.

Após uma etapa preliminar de minimização de energia, efetuou-se uma dinâmica molecular NVT, a 300K e com passo de integração de 0,1 fs, com o objetivo de minimizar a energia mais rapidamente. Em seguida, foi realizada uma nova simulação NVT, agora com passo de integração de 1 fs, até que se obtivesse o relaxamento da energia potencial. Uma simulação preliminar NPT foi executada até que se atingisse uma estabilização da energia potencial.

Desse ponto, principiou-se a etapa de produção de uma Dinâmica Molecular NPT de 5ns com passo de integração de 1 fs.

Em todas as simulações com Dinâmica Molecular foi utilizado o pacote GROMACS 3.1.4<sup>97,98</sup>.

#### ***4.3- Dinâmica Molecular do par iônico [BMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> dissolvido em água.***

Um par iônico [BMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> foi solvatado por 1452 moléculas de água, modelo spc<sup>119</sup> (Simple Point Charge). Os parâmetros para as moléculas de água foram todos retirados do campo de forças OPLS-AA<sup>115</sup>. Os parâmetros

para o par iônico  $[\text{BMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$  e o protocolo de simulação foram os mesmos empregados para o líquido iônico puro na seção anterior.

Após uma etapa preliminar de minimização de energia, efetuou-se uma dinâmica molecular NVT, a 300K e com passo de integração de 0,1 fs, com o objetivo de minimizar a energia mais rapidamente. Em seguida, foi realizada uma nova simulação NVT, agora com passo de integração de 1 fs, até que se obtivesse o relaxamento da energia potencial. Uma simulação preliminar NPT foi executada até que se atingisse uma estabilização da energia potencial.

Desse ponto, principiou-se a etapa de produção de uma Dinâmica Molecular NPT de 5ns com passo de integração de 1 fs.

#### ***4.4- Dinâmica Molecular do líquido iônico solvatando o par iônico $[\text{K}]^+[\text{Cl}]^-$ .***

Um par iônico  $[\text{K}]^+[\text{Cl}]^-$  foi solvatado por 125 pares iônicos do líquido  $[\text{BMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$ . Os parâmetros para o cloreto de potássio foram todos retirados do campo de forças OPLS-AA<sup>115</sup>. Os parâmetros para os pares iônicos  $[\text{BMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$  e o protocolo de simulação foram os mesmos empregados para o líquido iônico puro na seção 4.2.

Após uma etapa preliminar de minimização de energia, efetuou-se uma dinâmica molecular NVT, a 300K e com passo de integração de 0,1 fs, com o objetivo de minimizar a energia mais rapidamente. Em seguida, foi realizada uma nova simulação NVT, agora com passo de integração de 1 fs, até que se obtivesse o relaxamento da energia potencial. Uma simulação preliminar NPT foi executada até que se atingisse uma estabilização da energia potencial.

Desse ponto, principiou-se a etapa de produção de uma Dinâmica Molecular NPT de 5ns com passo de integração de 1 fs.

## **4.5- Dissolução de oligopeptídeos em líquido iônico.**

### **4.5.1- Oligopeptídeo solvatado em água**

Um oligopeptídeo, formado por seis alaninas, foi solvatado por 1408 moléculas de água spc<sup>119</sup>. Em uma caixa cúbica de água spc<sup>119</sup>, previamente equilibrada, foi inserido o oligopeptídeo, cuja estrutura inicial foi proveniente da geometria padrão para esse composto construída no programa Molden 4.3. Os parâmetros para o oligopeptídeo foram obtidos do campo de forças OPLS-AA<sup>115</sup>, e para as moléculas de água utilizou-se os mesmos parâmetros da água da seção 4.3. Os protocolos de simulação foram os mesmos utilizados para a simulação do líquido iônico puro, seção 4.2.

Após a etapa de minimização de energia, foi efetuada uma simulação NVT, seguida de outra NPT, ambas com o soluto imobilizado. Executaram-se essas simulações até que se obtivesse o relaxamento da energia potencial do sistema.

Na etapa de produção, realizou-se uma simulação NPT de 5ns.

### **4.5.2- Sistema não-hidratado**

Um oligopeptídeo, formado por seis alaninas, foi solvatado por 125 pares do líquido iônico [BMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> em duas temperaturas diferentes, a saber, 300K e 400K. A configuração inicial para esse sistema foi montada a partir da configuração final obtida para a simulação do líquido iônico puro a 300K. O oligopeptídeo, cuja estrutura inicial foi proveniente da geometria padrão para

esse composto no programa Molden 4.3<sup>120</sup>, foi inserido, então, nessa caixa de simulação.

Após a etapa de minimização de energia, a estrutura do oligopeptídeo foi mantida fixa, enquanto realizou-se uma simulação NVT do líquido iônico até o relaxamento da energia potencial. Em seguida, e ainda com a estrutura do soluto mantida inalterada, efetuou-se uma simulação NPT do líquido iônico até o relaxamento da energia potencial. Com esta etapa, buscou-se acomodar de modo mais favorável às moléculas do líquido iônico ao redor do oligopeptídeo.

Depois dessas etapas de relaxamento do solvente, iniciou-se a etapa de produção. A estrutura do oligopeptídeo foi liberada e a simulação NPT foi realizada gerando uma trajetória de 5ns.

#### **4.5.3- Sistema hidratado**

Um oligopeptídeo, formado por seis alaninas, foi envolvido por 37 moléculas de água spc<sup>119</sup>. Esse soluto hidratado foi solvatado por 79 pares do líquido iônico [BMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> em duas temperaturas diferentes, a saber, 300K e 400K. Os parâmetros para o líquido iônico e para o oligopeptídeo foram os mesmos empregados na subseção 4.5.2-. Da simulação relatada no tópico anterior também foram reutilizados os protocolos de simulação. Os parâmetros para a água spc<sup>119</sup> foram os mesmos utilizados nas seções 4.3- e 4.5.1-.

Após a etapa de minimização de energia, a estrutura do oligopeptídeo e das moléculas de água foram mantidas fixas, enquanto realizou-se uma simulação NVT do líquido iônico até o relaxamento da energia potencial. Depois, liberaram-se as moléculas de água, mas restringiu-se a liberdade dos pares iônicos, de maneira a se obter um relaxamento na energia de

interação da água com o oligopeptídeo e o com líquido iônico. Novamente, fixou-se a estrutura do oligopeptídeo e das moléculas de água e liberaram-se os pares do líquido iônico, então, efetuou-se uma nova simulação NVT até que os pares iônicos encontrassem uma conformação de menor energia em relação às novas posições ocupadas pelas moléculas de água. Em seguida, e ainda com a estrutura do soluto e das moléculas de água mantidas inalteradas, efetuou-se uma simulação NPT do líquido iônico até o relaxamento da energia potencial.

Depois dessas etapas de relaxamento do solvente, iniciou-se a etapa de produção. Tanto o oligopeptídeo quanto as moléculas de água foram liberadas e gerou-se uma trajetória NPT de 5ns.

#### ***4.6- Metodologia aplicada para a determinação do momento de dipolo utilizando-se funções maximamente localizadas de Wannier***

A fim de estudar a estrutura eletrônica dos líquidos iônicos em fase condensada foram calculadas as funções maximamente localizadas de Wannier, para o líquido iônico cloreto de dimetilimidazol,  $[\text{DMIM}]^+[\text{Cl}]^-$ , Figura 4.2. A escolha do  $[\text{DMIM}]^+[\text{Cl}]^-$  foi motivada por três fatores: a maior simplicidade e menor quantidade de átomos e elétrons envolvidos neste frente a outros líquidos iônicos, a larga experiência do grupo com este líquido<sup>121,122,123,124</sup> e a existência de trajetórias de Dinâmica Molecular ab initio para este líquido<sup>125</sup>. Como já mencionado acima, as FMLW dão um “insight” dos orbitais atômicos e moleculares das espécies iônicas envolvidas e estão diretamente relacionadas com o momento de dipolo destas.

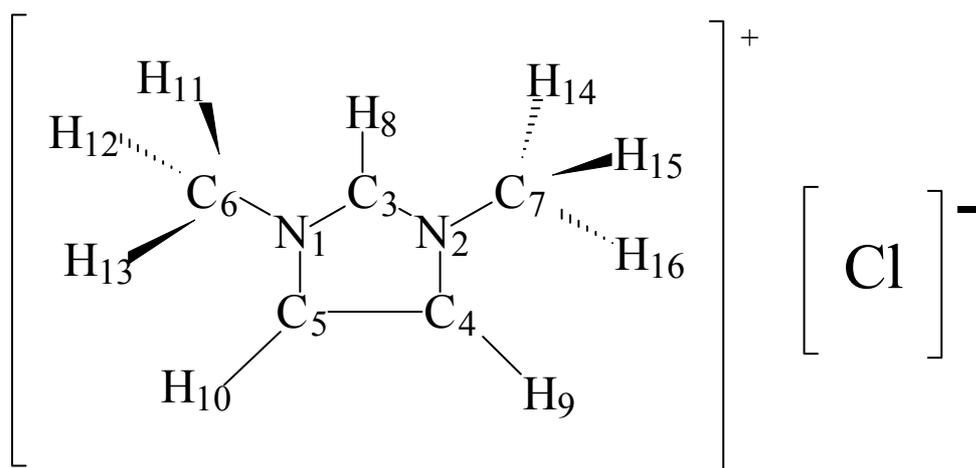
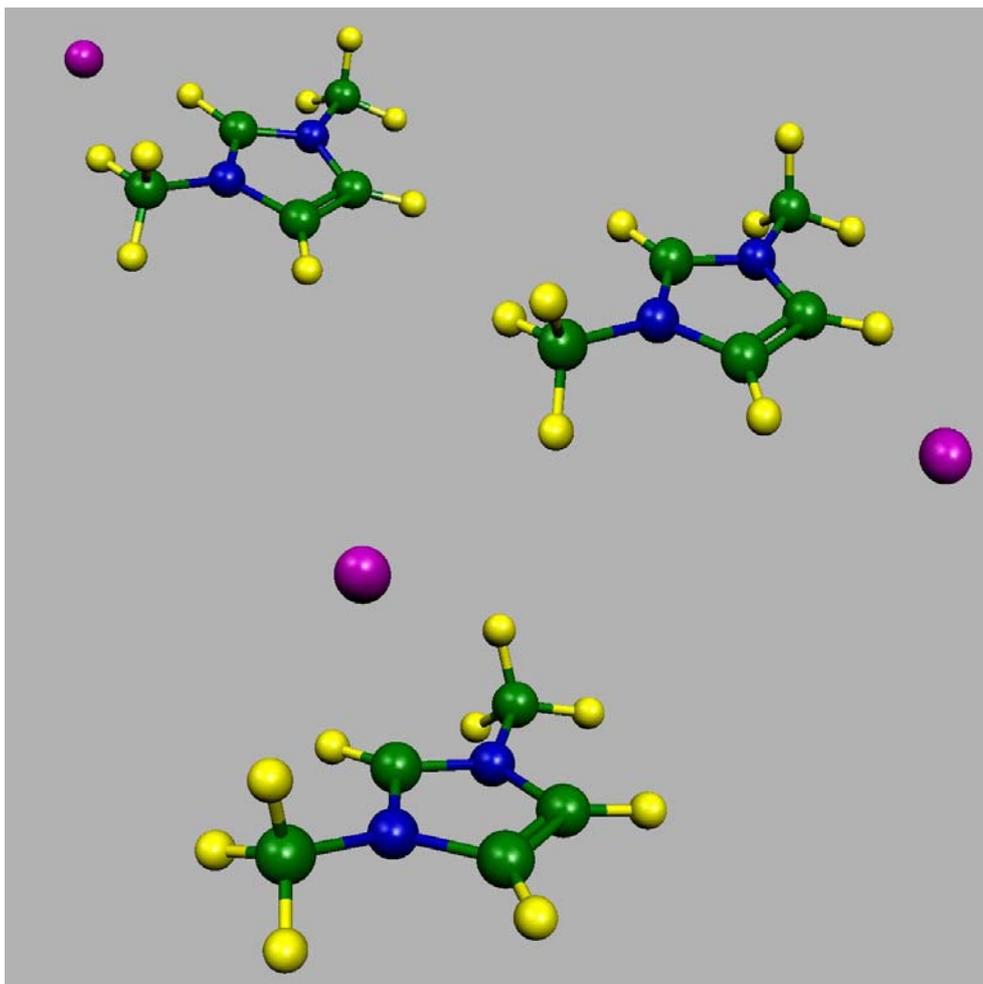


Figura 4.2: Representação esquemática do cloreto de dimetilimidazólio.

#### 4.6.1- Cátion e pares iônicos isolados

Inicialmente, foram geradas as FMLW do cátion  $[\text{DMIM}]^+$  isolado. Também foram estudadas as FMLW para o par iônicos  $[\text{DMIM}]^+[\text{Cl}]^-$  com o ânion em três posições diferentes em relação ao cátion, como mostra a **Figura 4.3**. Embasados em informações colhidas da literatura<sup>80,121,122,123,125,126</sup> foram selecionadas as posições tidas como as mais estáveis, ou seja, o ânion situado no mesmo plano do anel imidazol próximo ao hidrogênio do carbono C3, próximo aos hidrogênios dos carbonos C4 e C5 e, por fim, sobre o anel imidazólio, mais especificamente, sobre a ligação C3 – H8. Para a obtenção das FMLW utilizou-se o método de cálculos DFT das ondas planas, com o pacote CPMD 3.9.2<sup>127</sup>, empregou-se os funcionais de densidade PBE<sup>128</sup>, pseudopotenciais não-conservativos de Troullier-Martins<sup>129</sup> e um raio de corte da energia cinética de 60 Ry.



**Figura 4.3:** Representação dos pares iônicos isolados do [DMIM]<sup>+</sup>[Cl]<sup>-</sup>; na parte superior à esquerda está o primeiro par em que o ânion cloreto encontra-se próximo ao hidrogênio do carbono C3; na porção mediana, o cloreto está posicionado em uma posição quase eqüidistante aos hidrogênios dos carbonos C4 e C5; na parte inferior da figura pode-se observar o par em que o cloro foi posicionado acima do anel imidazol, sobre a ligação do carbono C3 com o hidrogênio H8.

#### 4.6.2- Cloreto de dimetilimidazólio em fase condensada líquida

Quatro configurações distintas de Dinâmica Clássica, com oito pares do [DMIM]<sup>+</sup>[Cl]<sup>-</sup>, em caixa cúbica foram utilizadas como configurações de partida para a geração de quatro trajetórias de Dinâmica Molecular *ab initio*<sup>125</sup>, geradas com o programa SIESTA. Destas trajetórias foram selecionadas algumas configurações e destas calculadas as FMLW. As trajetórias de partida foram calculadas com o programa SIESTA<sup>130</sup>, enquanto

que as funções de Wannier para as configurações selecionadas foram calculadas com ondas planas – DFT a partir do programa CPMD 3.9.2<sup>127</sup>.

Para a geração das figuras representando as FMLW foi utilizado o software Molekel 4.3<sup>131</sup>.

Para o cálculo do momento de dipolo escreveu-se um algoritmo que relaciona os centros das FMLW ao momento de dipolo<sup>109,132</sup>.



## 5- RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1- Líquido iônico puro simulado com método de Monte Carlo

Em 2001, quando iniciamos o estudo de líquidos iônicos, nossa preocupação era, em grande parte, metodológica, na medida em que queríamos testar se campos de forças clássicos reproduziriam corretamente as escassas propriedades estruturais e termodinâmicas conhecidas, até então, para estes líquidos tão *sui generis*. Naquela ocasião, a problemática acima era muito pertinente, haja vista, somente em fins daquele ano<sup>53</sup> e meados de 2002<sup>59</sup> apareceram na literatura as primeiras descrições de simulações utilizando campos de forças para simular LI. Assim, durante os 17 meses que totalizaram o período do mestrado<sup>§</sup>, foram realizados estudos do líquido  $[\text{BMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$  com o método de Monte Carlo do programa DIADORIM<sup>116</sup>.

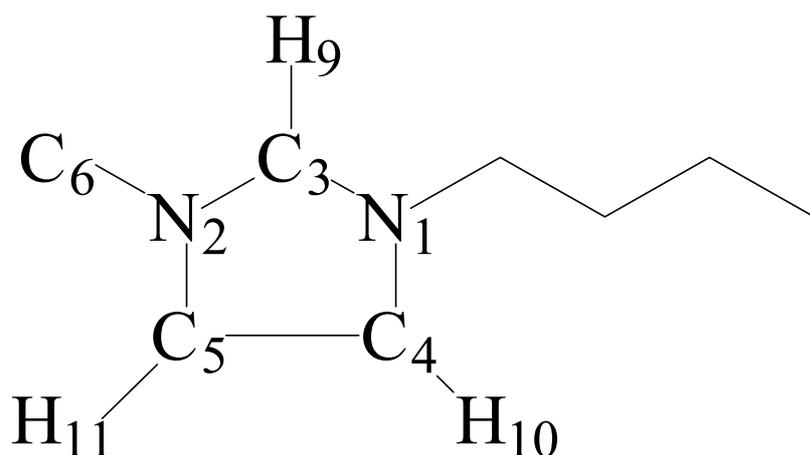


Figura 5.1: Representação esquemática do cátion  $[\text{BMIM}]^+$ .

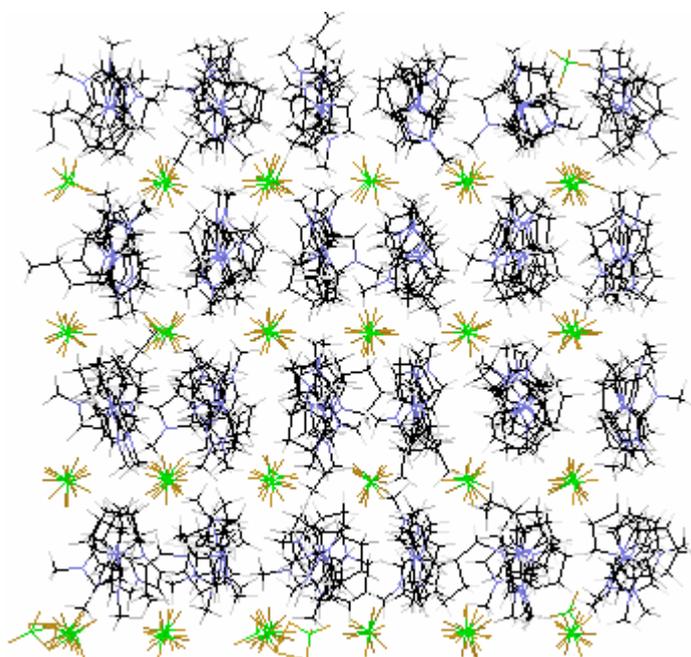
<sup>§</sup> Lembre-se que esta tese é o resultado de um doutorado direto, e de acordo com as normas vigentes para esta modalidade de doutorado, após 12 até 17 meses do mestrado é efetuado o pedido para a mudança de nível.

A geometria, cargas parciais e parâmetros de Lennard-Jones foram obtidos segundo o protocolo apresentado na seção 4.1-.

O volume inicial da caixa que foi ajustada  $1,17\text{g.mL}^{-1}$ , mas convergiu para uma densidade um pouco menor,  $0,97\text{g.mL}^{-1}$ .

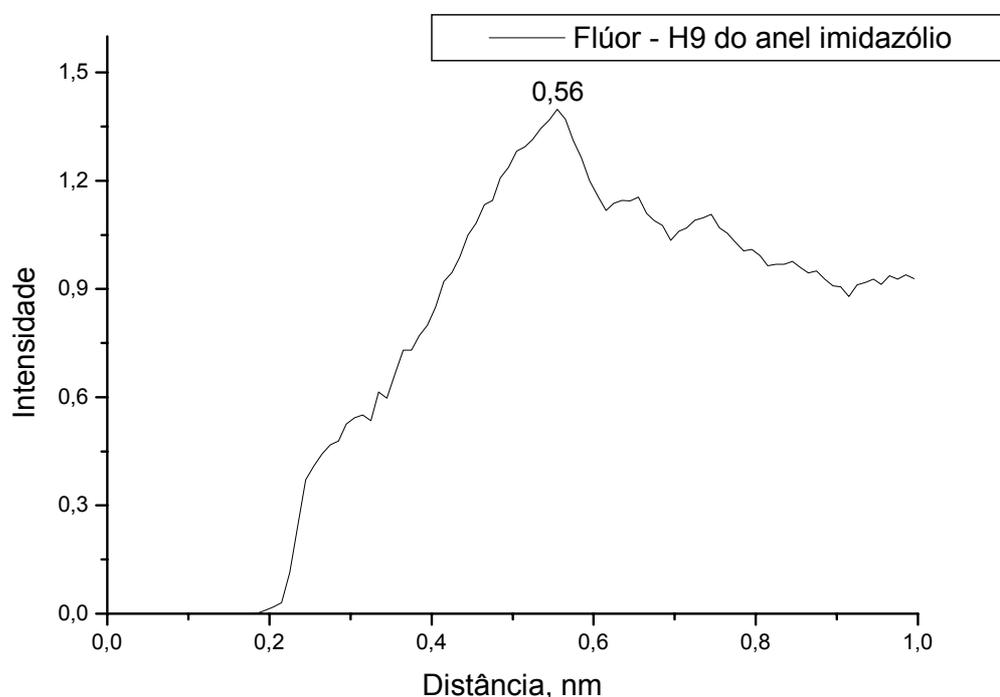
O cálculo da trajetória foi dificultado face à baixa aceitação de movimento dos monômeros, o que se deve às fortes interações coulômbicas existentes no sistema. Este problema foi resolvido utilizando o protocolo descrito na seção 4.1-. Esta estratégia resultou em uma taxa aceitação de movimentos de aproximadamente de 40%, considerada compatível para a produção de uma estatística confiável.

Apresentamos na **Figura 5.2** uma configuração o obtida ao longo da simulação. Observa-se nesta figura que as moléculas estão empacotas seguindo uma distribuição muito simétrica, assemelhando-se mais a um sólido que a um líquido típico. Esta distribuição espacial será confrontada com dados obtidos com dinâmica molecular.

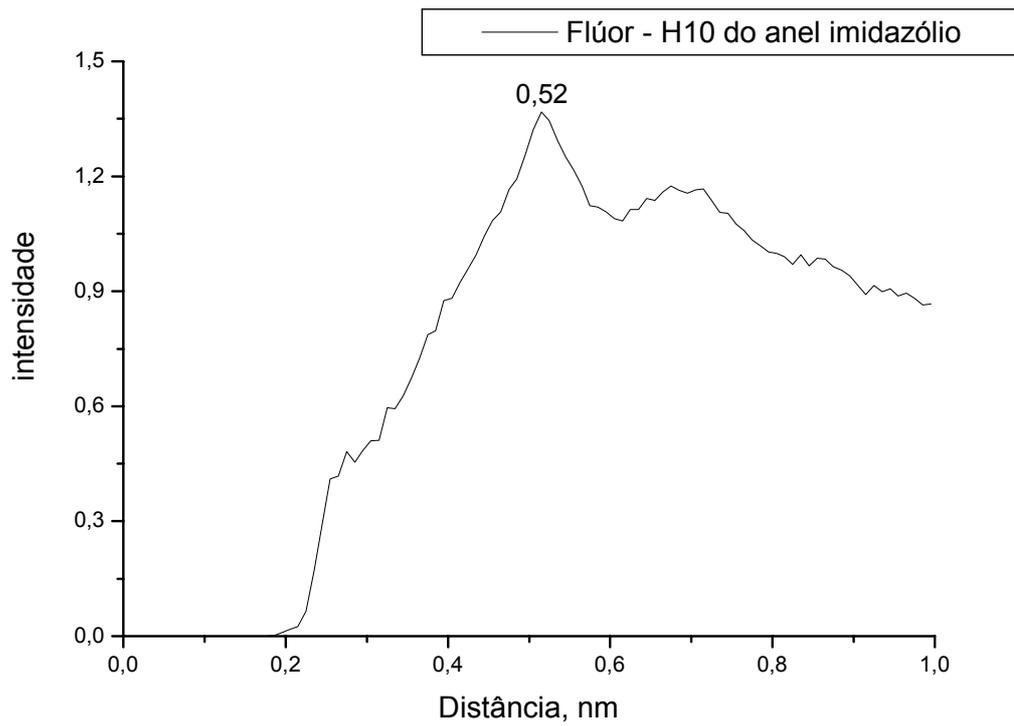


**Figura 5.2:** representação da caixa de simulação contendo 125 pares de  $[\text{BMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$  já equilibrada com dinâmica de Monte Carlo.

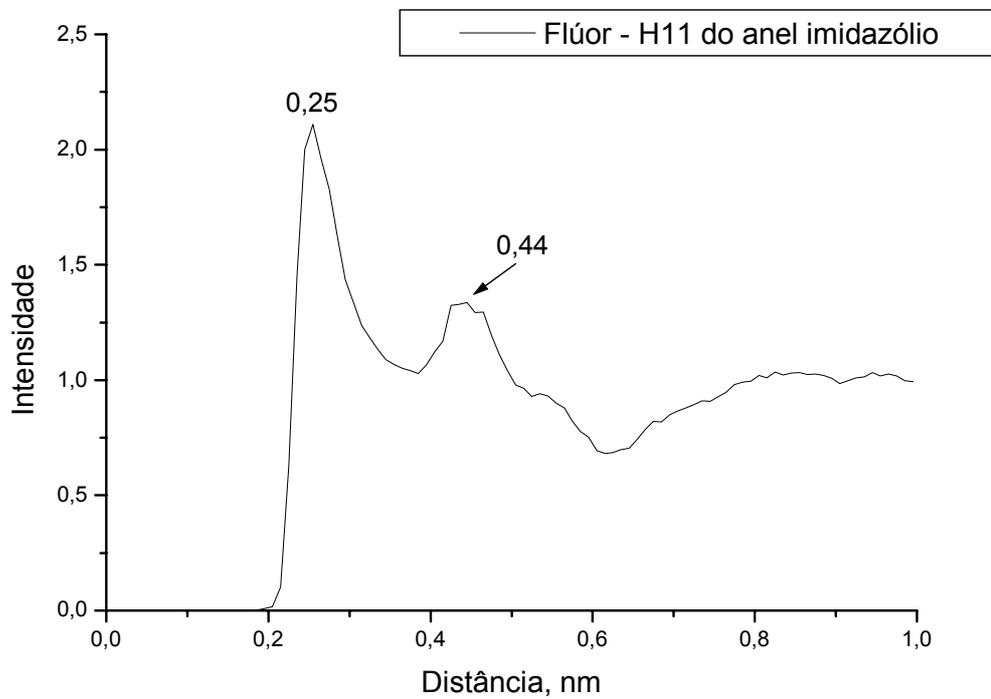
As funções de distribuição radial de pares também apresentaram padrões que destoaram bastante do comportamento encontrado nas simulações com Dinâmica Molecular, ver seção 6.1-. Curiosamente, o hidrogênio H9 não é o que apresenta a maior interação com o ânion, como pode ser observado da **Figura 5.3**, **Figura 5.4** e **Figura 5.5**. Este dado vem de encontro com os resultados obtidos posteriormente com dinâmica molecular e com vários outros dados colhidos da literatura<sup>53,63,71,85</sup> que apontam o carbono C3 e o seu respectivo hidrogênio como a região de maior densidade de probabilidade de encontrar os átomos de flúor. A **Figura 5.5** apresentou um pico bem definido do hidrogênio H11 com os átomos de flúor em 0,25nm, o que indica uma forte interação entre essas espécies, e um segundo pico em 0,44nm. Os hidrogênios H9 e H10, ao contrário, não apresentaram picos definidos nessa região de 0,25 nm, e regiões de maior probabilidade em 0,56 e 0,52nm, respectivamente, **Figura 5.3** e **Figura 5.4**.



**Figura 5.3: Distribuição radial de pares dos átomos de flúor dos ânions  $[\text{BF}_4]^-$  e o hidrogênio H9 dos cátions  $[\text{BMIM}]^+$ .**



**Figura 5.4:** Distribuição radial de pares dos átomos de flúor dos ânions  $[\text{BF}_4]^-$  e o hidrogênio H10 dos cátions  $[\text{BMIM}]^+$ .



**Figura 5.5:** Distribuição radial de pares dos átomos de flúor dos ânions  $[\text{BF}_4]^-$  e o hidrogênio H11 dos cátions  $[\text{BMIM}]^+$ .

Estes resultados iniciais nos pareceram pouco compatíveis com os dados tradicionalmente obtidos para diversos líquidos orgânicos, exaustivamente estudados em nosso laboratório. Uma aparente contradição pode estar na natureza do potencial: a forte interação coulômbica entre as espécies estudadas pode ocasionar que a escolha de movimentos segundo os gradientes de campo seja mais efetiva para gerar uma trajetória representativa do sistema. Para explorar esta questão, a metodologia preferencial é a dinâmica molecular.

### **5.2- Dinâmica Molecular de líquido iônico puro**

Foi realizada uma dinâmica molecular NPT de 5ns para o líquido  $[\text{BMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$  com o programa GROMACS 3.1.4<sup>97,98</sup>. Nessa Dinâmica molecular foi utilizado os mesmos protocolos descritos na seção 4.2-.

A Figura 5.6 apresenta a evolução temporal da pressão e da temperatura.

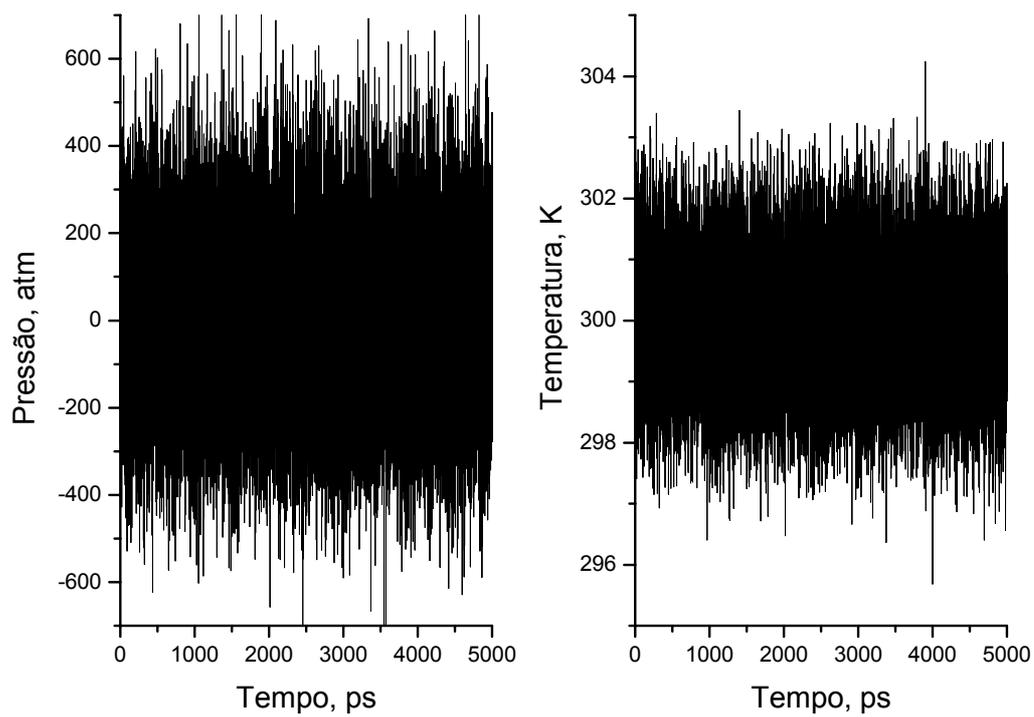
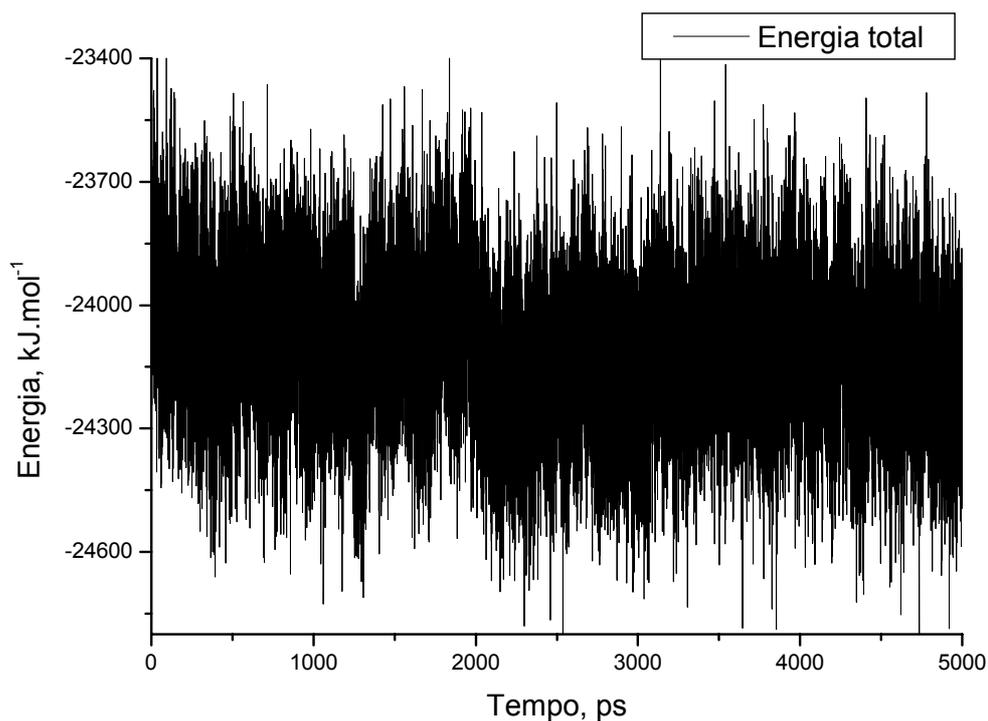


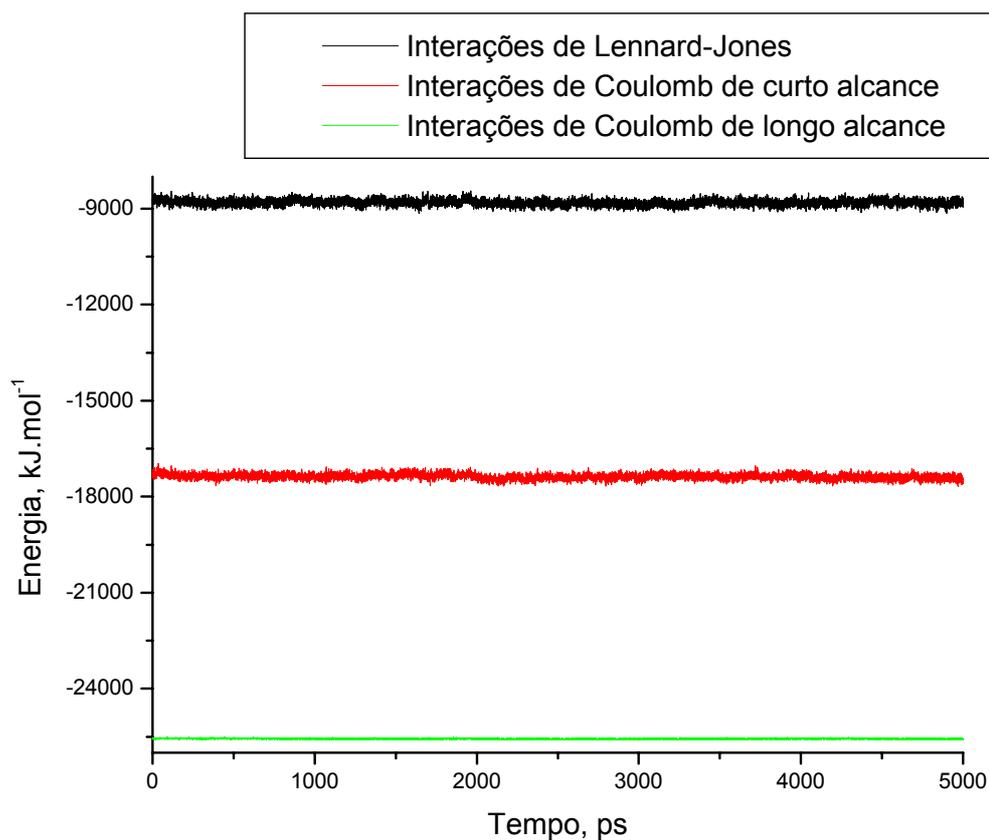
Figura 5.6: Evolução temporal da pressão e temperatura para o líquido iônico  $[\text{BMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$  puro.

A média da energia total é  $-24109,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , **Figura 5.7**.



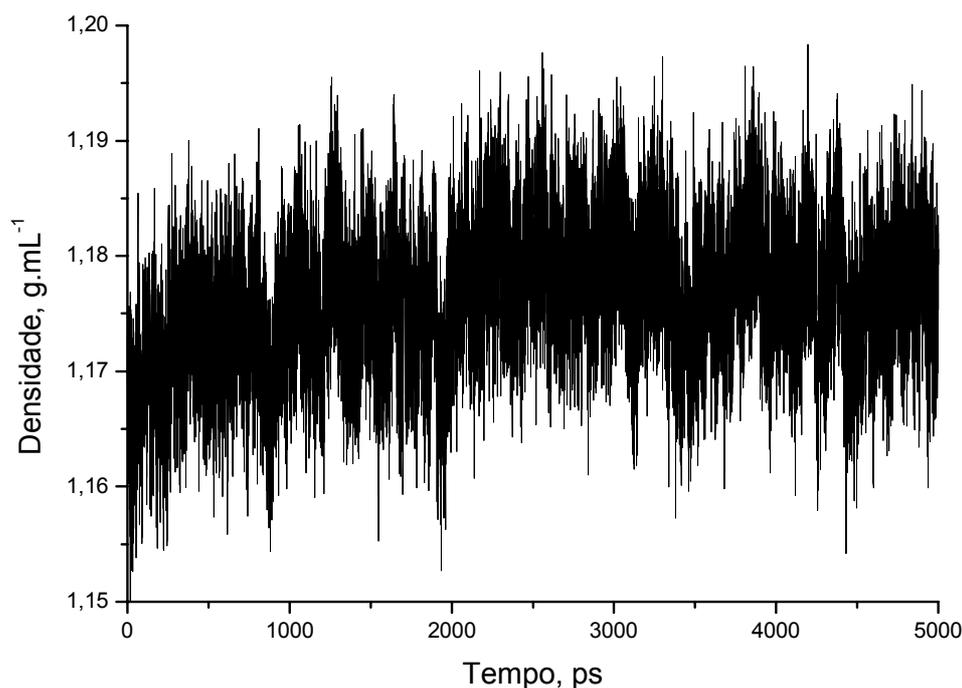
**Figura 5.7: Energia total do líquido iônico [BMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> puro.**

A Figura 5.8 mostra a contribuição das energias intermoleculares no LI, as interações de Lennard-Jones geram uma energia média de  $-8812,14 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , as interações coulômbicas de curta e longa distância produzem energias médias  $-17369,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$  e  $-25565,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , respectivamente. Daí infere-se que a energia proveniente das interações coulômbicas é 4,87 vezes maior que as interações de van der Waals.



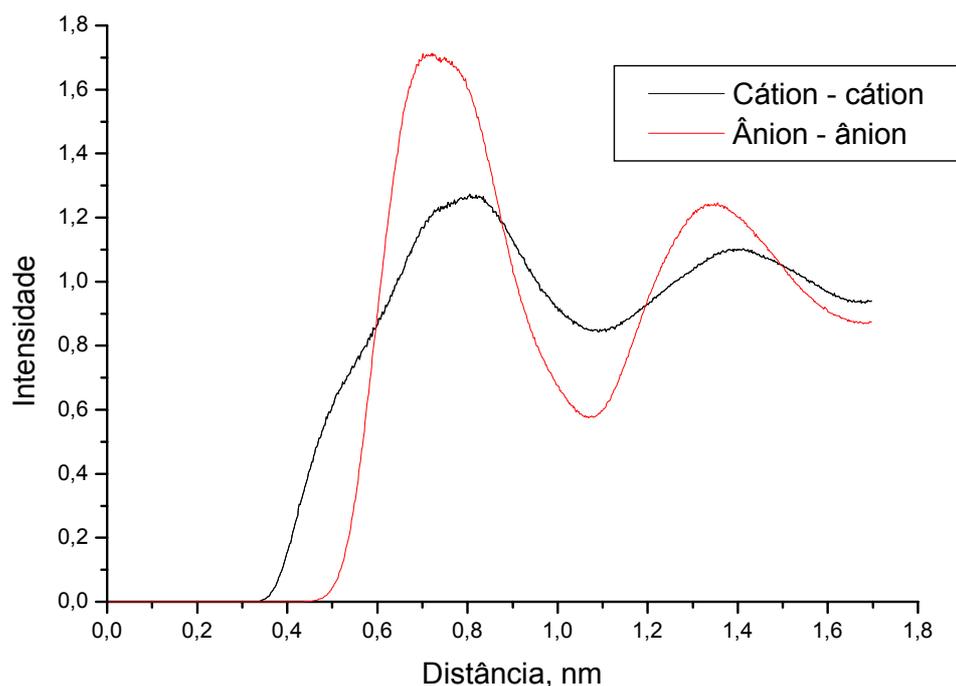
**Figura 5.8:** Comparação das energias de interação de Lennard-Jones e Coulômbicas de curto e longo alcance para o  $[\text{BMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$  puro.

A densidade média obtida para o líquido é de  $1,178 \text{ g.mL}^{-1}$ , **Figura 5.9** e está em excelente concordância com o valor reportado por SUAREZ et al.<sup>117</sup> para este líquido.



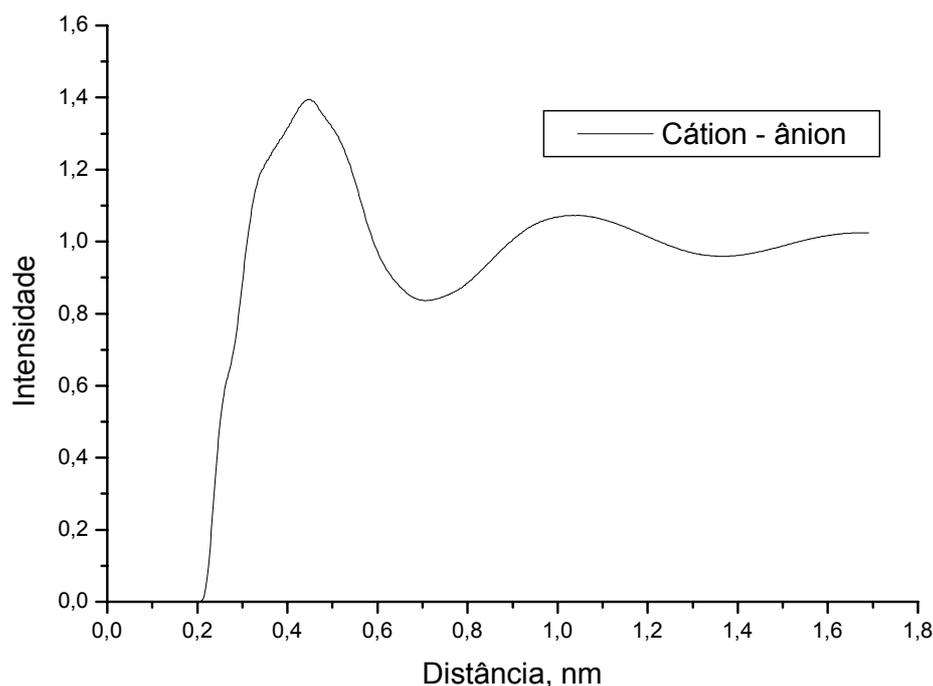
**Figura 5.9:** Evolução temporal da densidade do líquido iônico [BMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>.

A distribuição relativa dos íons pode ser inspecionada utilizando as distribuições radiais de pares, apresentadas a seguir. Os gráficos de distribuição radial de pares apresentam estruturas periódicas que se propagam por toda a caixa de simulação, apresentados na **Figura 5.10**. A distribuição para os cátions apresenta um ‘ombro’ no intervalo de 0,47 a 0,50 nm, perfazendo um pico com máximo na vizinhança de 0,8 nm. Uma segunda banda aparece com máximo próximo de 1,4 nm. A distribuição obtida pra a interação entre anions apresenta um pico com crescimento abrupto no intervalo 0,5-0,6 nm, perfazendo uma primeira banda no intervalo 0,5–1,1 nm. Uma segunda banda aparece no intervalo 1,1-1,7 nm. Os valores de distribuição radial estão em boa concordância com os reportados para o mesmo líquido<sup>62</sup> e outros semelhantes<sup>63,67,71,80</sup>.



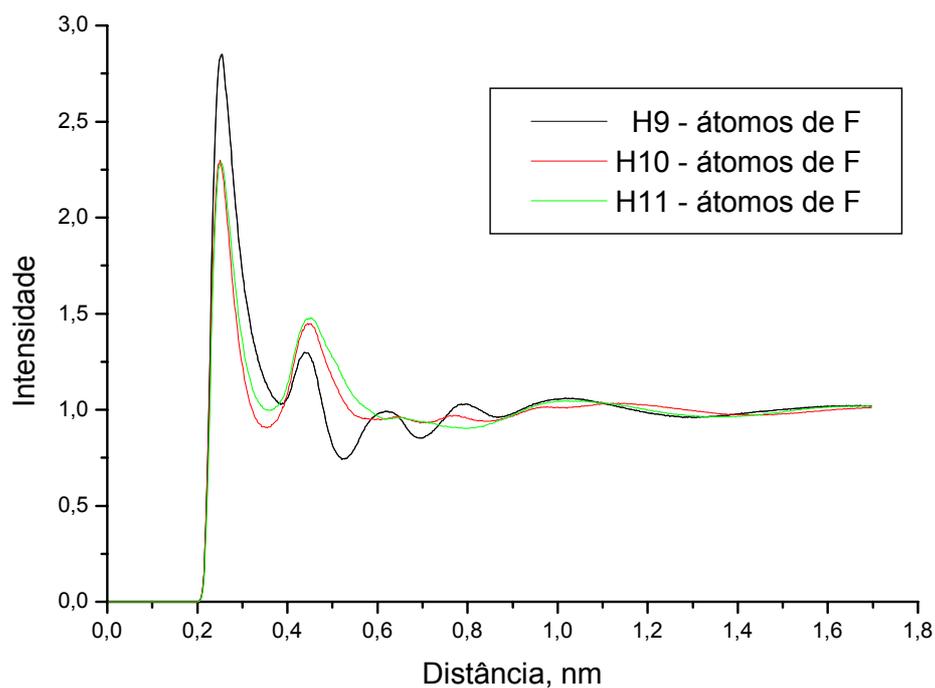
**Figura 5.10:** Distribuição radial de pares, em preto  $[\text{BMIM}]^+ - [\text{BMIM}]^+$  e em vermelho  $[\text{BF}_4]^- - [\text{BF}_4]^-$ .

A distribuição radial de pares para o par iônico também apresentou um comportamento periódico por toda a caixa de simulação, **Figura 5.11**. O primeiro pico está situado em 0,45 nm e há uma outra banda na região de 1 nm. Estes valores também concordam com os disponíveis na literatura<sup>63,67,71,80</sup>. Porém, é digno de nota que os dados de de ANDRADE et al.<sup>62</sup> para o  $[\text{BMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$  estão deslocados 0,5 Å para a direita em relação aos deste trabalho. Essa discrepância está relacionada ao fato de que o presente trabalho adota como referencial para o cálculo da distribuição radial de pares o centro de massa da molécula enquanto aquele trabalho<sup>62</sup> tomou como referência o centro geométrico do anel imidazólio.



**Figura 5.11: Distribuição radial de pares para o par iônico [BMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>.**

A distribuição radial de pares sítio a sítio entre os átomos de hidrogênio do anel imidazólio e os fluores do ânion mostram que estes interagem fortemente com estes hidrogênios, **Figura 5.12**. O primeiro pico ocorre a uma distância de 0,25 nm e corrobora a tese de formação de pontes de hidrogênio alentada em outros trabalhos, tanto de simulação quanto de técnicas experimentais. Note que a maior intensidade é da interação dos átomos de flúor com o hidrogênio H9. Há um segundo pico razoavelmente intenso em 0,44 nm que deve corresponder aos outros átomos de flúor do ânion que não estão diretamente direcionados para o hidrogênio. Para o hidrogênio H9 existem também outros dois picos menos intensos em 0,62 nm e 0,80 nm que indicam a ocorrência de uma segunda camada de ânions bastante correlacionada e mostra a importância deste hidrogênio para a química dos líquidos iônicos derivados do imidazol.



**Figura 5.12: Distribuição radial de pares dos átomos de hidrogênio do anel imidazólio do cátion e os fluores do ânion; em preto H9, vermelho H10 e verde H11.**

Os diedros que compõem a cadeia alquílica lateral do cátion apresentam dois padrões. O diedro C3-N1-C7-C8, **Figura 5.13**, possui duas grandes populações em + e - 120°, já os diedros C7-C8-C12-C13, **Figura 5.15**, e N1-C7-C8-C12, **Figura 5.14**, ficam preferencialmente na posição trans, mas pode-se observar, também, populações em gauche + e - que estão mais pronunciadas no diedro C7-C8-C12-C13 que no N1-C7-C8-C12.

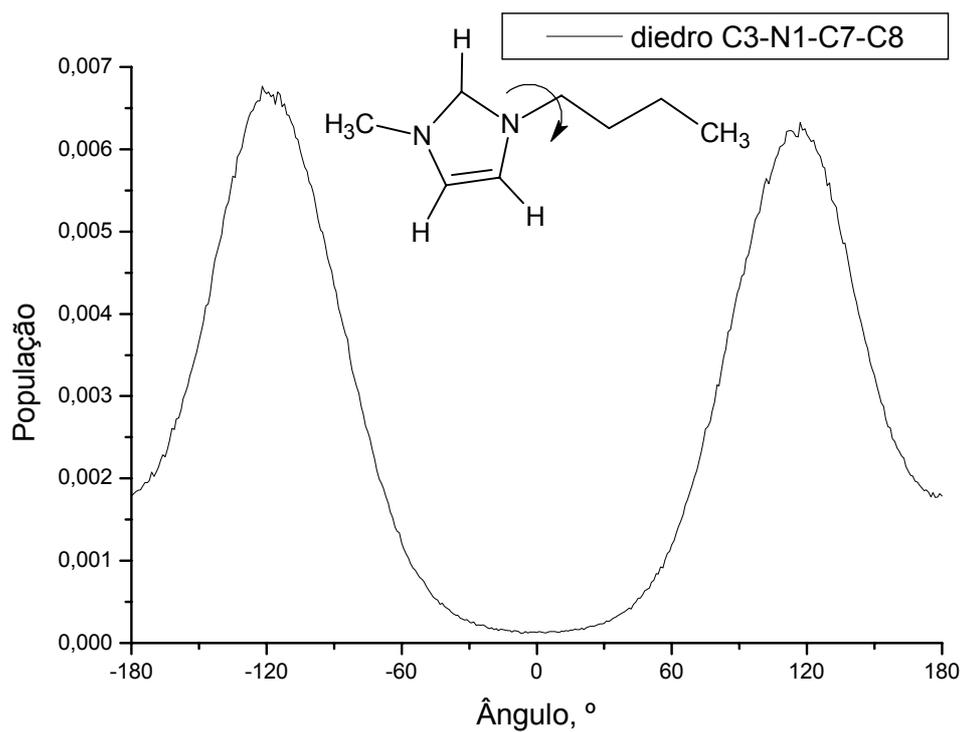


Figura 5.13: Distribuição do ângulo diedral C3-N1-C7-C8 do cátion [BMIM]<sup>+</sup>.

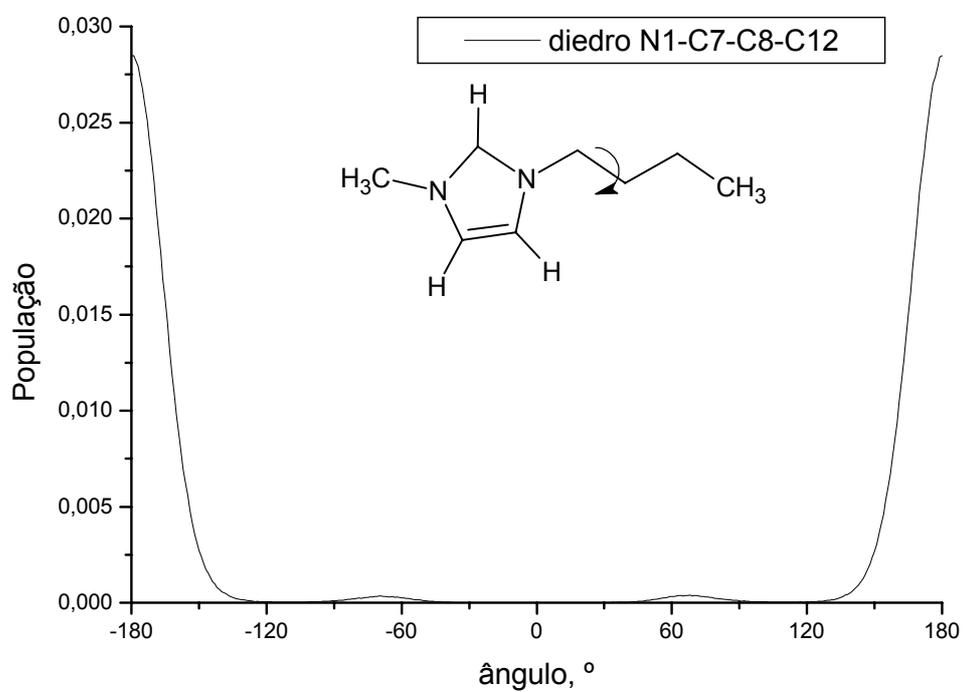
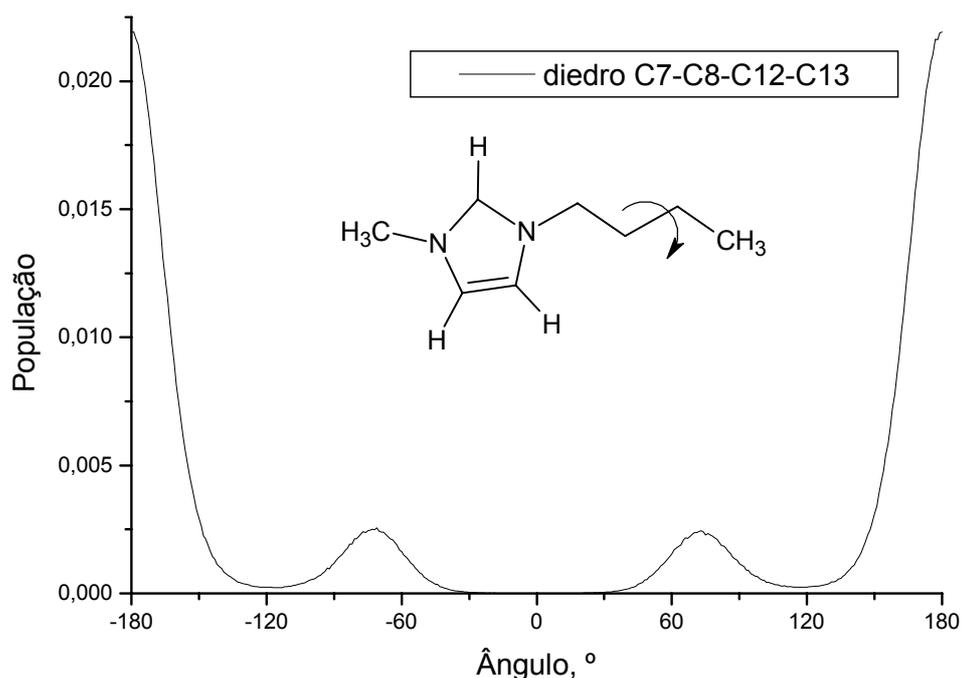


Figura 5.14: Distribuição do ângulo diedral N1-C7-C8-C12 do cátion [BMIM]<sup>+</sup>.



**Figura 5.15: Distribuição dos ângulos diedro C7-C8-C12-C13 do cátion [BMIM]<sup>+</sup>.**

Uma das maneiras de se caracterizar a dinâmica das partículas de um líquido é por de meio do deslocamento quadrático médio, ou MSD – sigla inglesa para “mean square deviation”. Os MSDs do cátion [BMIM]<sup>+</sup> e do ânion [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> estão exibidos na **Figura 5.16**, os deslocamentos observados são muito pequenos quando comparados com o de outros líquidos, mas concordam com os valores disponíveis na literatura para outros líquidos iônicos semelhantes<sup>53,71,85</sup>. Pode-se observar, **Figura 5.17**, que inicialmente os cátions difundem menos que os ânions e que estes começam a difundir efetivamente na faixa dos 25 ps e aqueles após 10 ps. Os cátions, apesar de seu maior tamanho, difundem-se mais que os ânions. Pode-se inferir desse comportamento que o ânion realiza interações mais efetivas e forma “gaiolas” de solvente que acabam por dificultar o deslocamento. Outra hipótese plausível é que, devido à simetria esférica, os ânions podem relaxar sob o efeito de perturbações externas realizando rotações em torno do centro de massa, sem alterar a posição desses.

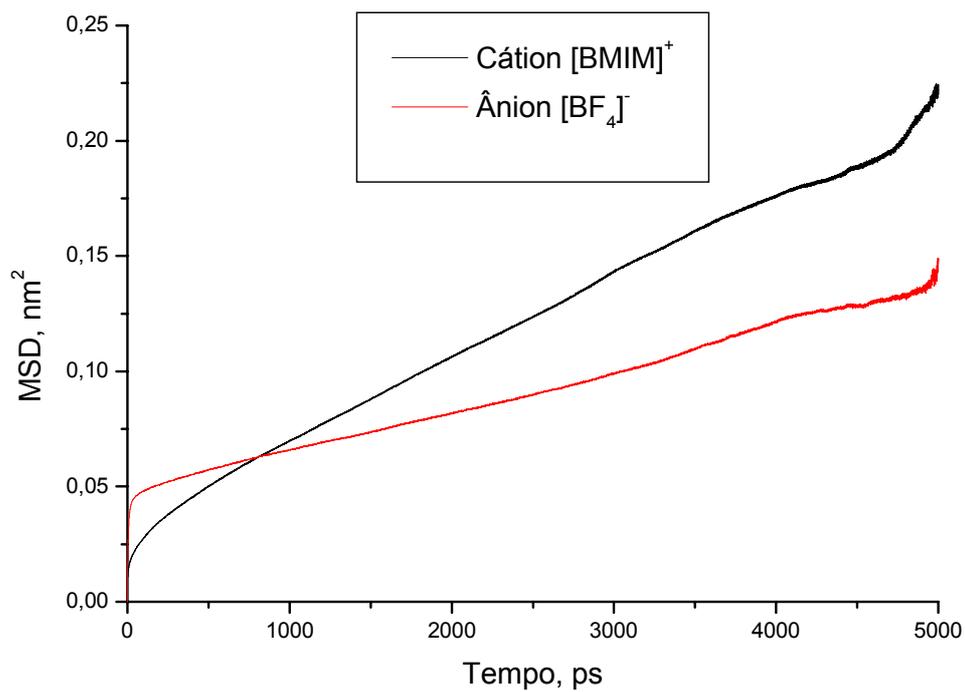


Figura 5.16: Deslocamento quadrático médio, MSD, das espécies  $[\text{BMIM}]^+$  e  $[\text{BF}_4]^-$ .

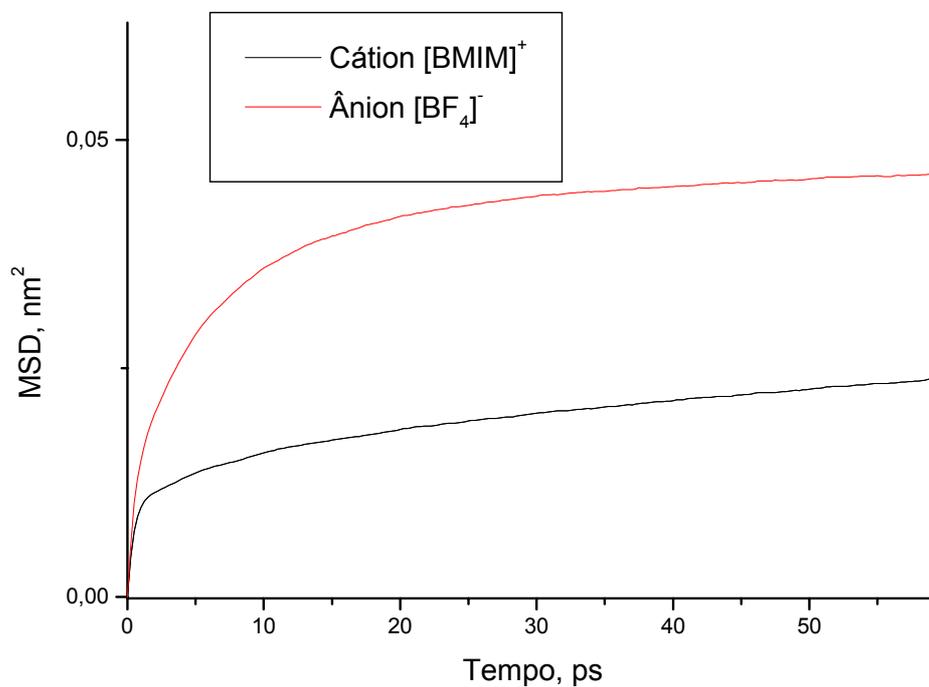
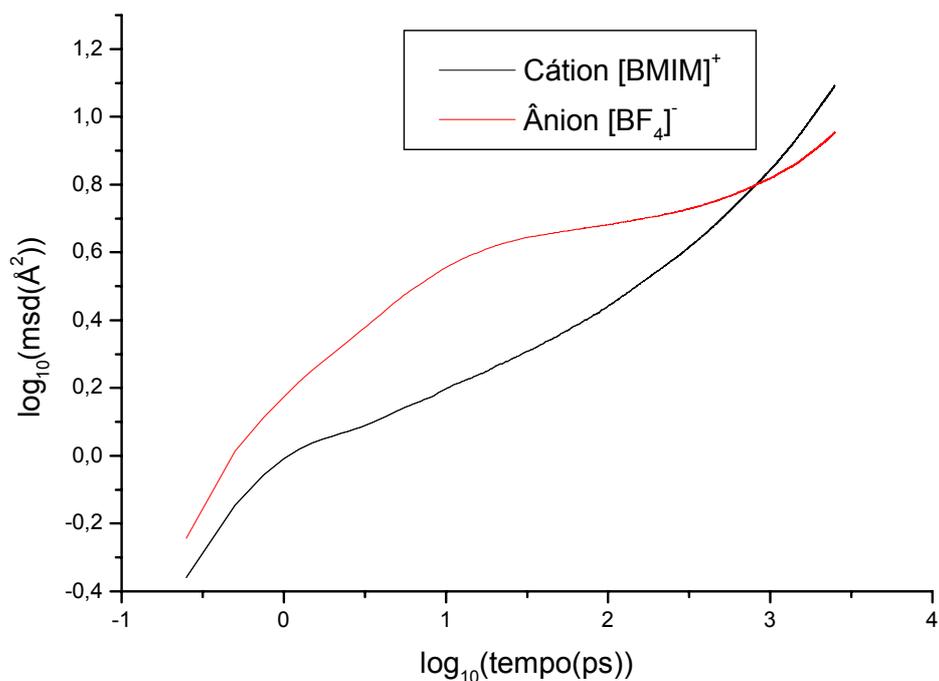


Figura 5.17: Detalhe do deslocamento quadrático médio, MSD, das espécies  $[\text{BMIM}]^+$  e  $[\text{BF}_4]^-$ .

Como discutido alhures na literatura<sup>71,85</sup>, o deslocamento quadrático médio para LI passa, normalmente, por três regimes de difusão distintos: um regime inicial quase balístico na escala de femtossegundos, que pode algumas vezes durar até alguns picossegundos, um processo difusional intermediário e, finalmente, o regime normal de difusão. Na **Figura 5.18**, os MSDs das espécies iônicas estão plotados em escala logarítmica para facilitar a percepção da mudança do primeiro para o segundo regime. No caso do cátion, pode-se notar que o regime quase balístico dura aproximadamente 3,7 ps, e a partir daí inicia-se o processo de difusão intermediário que se estende até a região de 400ps. No resto da simulação observa-se a um regime normal de difusão. Já para o ânion, o regime quase balístico é um pouco mais complexo e apresenta dois pontos de inflexão, o primeiro a 0,5ps e um outro a aproximadamente 30ps. A seguir, tem início um regime de difusão intermediário que após 400ps sofre outra inflexão e resulta em um processo normal de difusão. É interessante comentar que a duração desses regimes está em boa concordância com os valores reportados para outros líquidos iônicos semelhantes<sup>71,85</sup>.



**Figura 5.18:** Deslocamento quadrático médio, MSD, em escala logarítmica das espécies [BMIM]<sup>+</sup> e [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>.

Do deslocamento quadrático médio pode ser calculado o coeficiente de auto-difusão por meio da relação de Einstein. Para o cátion foi encontrado o valor de  $8,2 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Este valor é aproximadamente 30% menor que o obtido por de ANDRADE et al.<sup>62</sup> para o mesmo líquido com o campo de forças AMBER<sup>60</sup> e cargas RESP<sup>61</sup> ( $1,2 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ), mas guarda certa concordância com a auto-difusão reportada<sup>67</sup> para o  $[\text{BMIM}]^+[\text{PF}_6]^-$  com o campo de forças CHARMM 22<sup>68</sup> e cargas CHelpG<sup>69</sup> ( $9,7 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ). Importa comentar, também, que Margulius et al.<sup>71</sup> obtiveram um coeficiente de auto-difusão para o cátion no líquido  $[\text{BMIM}]^+[\text{PF}_6]^-$  muito maior que o obtido neste trabalho ( $1,43 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ), apesar de estarem usando o mesmo campo de forças OPLS-AA<sup>115</sup>, porém com cargas ESP.

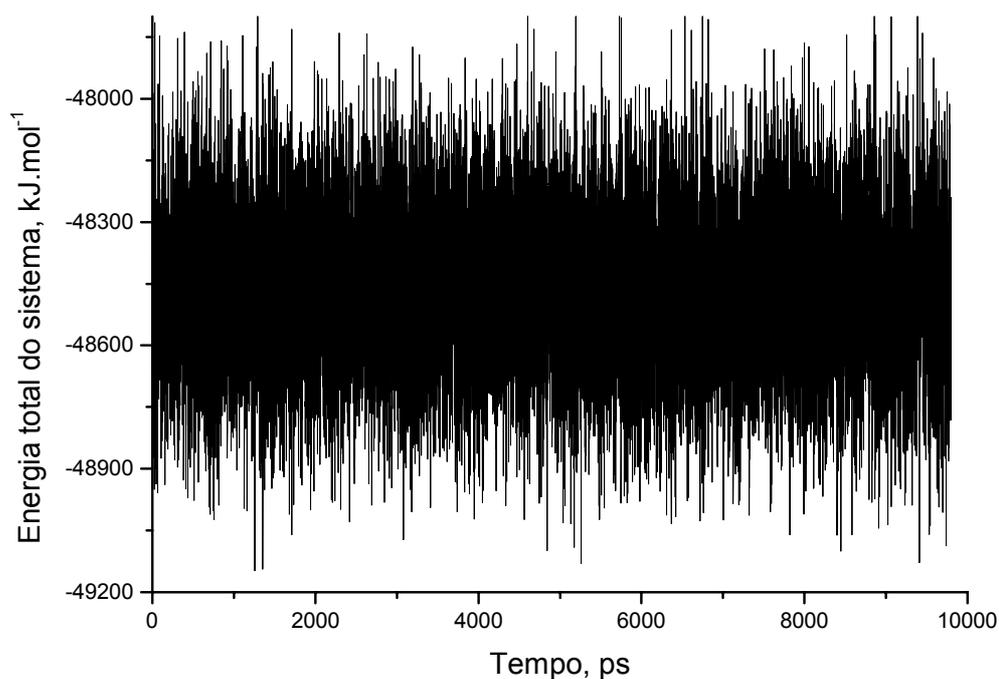
Isso posto, parece haver nesse caso uma relação estreita entre o coeficiente de autodifusão e o conjunto de cargas parciais empregados e, conseqüentemente, a forma e intensidade com que os átomos interagem e empacotam-se. Em relação ao ânion a discrepância obtida é mais severa, enquanto, neste trabalho, foi obtido um coeficiente  $3,0 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , o outro trabalho reportado na literatura<sup>62</sup>, usando o AMBER<sup>60</sup> e cargas RESP<sup>61</sup>, obteve  $1,0 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Portanto, infere-se que o parâmetros utilizados neste trabalho geram uma menor fluidez no líquido iônico.

### **5.3- Par iônico $[\text{BMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$ solvatado em água**

Após o estudo do líquido iônico puro e a constatação de que o campo de forças e as condições de simulação são adequados para a simulação, passou-se para o estudo da solvatação de um par iônico em um solvente polar. Na presente seção será estudado o comportamento de um par do  $[\text{BMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$  solvatado por 1452 moléculas de água spc<sup>119</sup>. Para o estudo foi efetuada uma

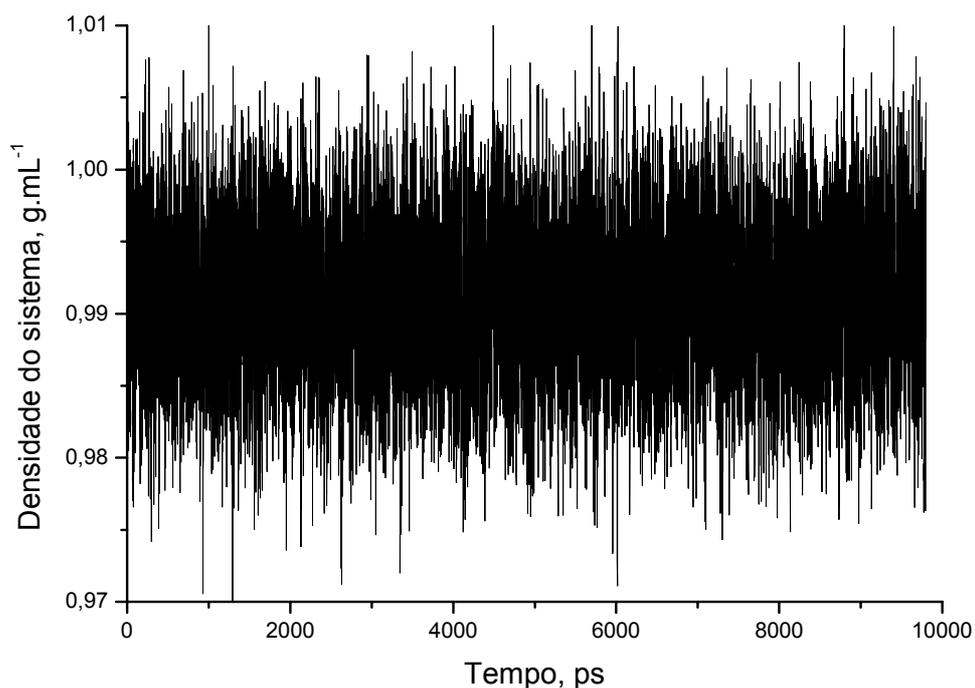
simulação NPT de 10 ns com condições periódicas de contorno e convenção de imagem mínima.

A análise energética do sistema mostrou que a média da energia total deste estacionou em  $-48463,7$ , **Figura 5.19** .



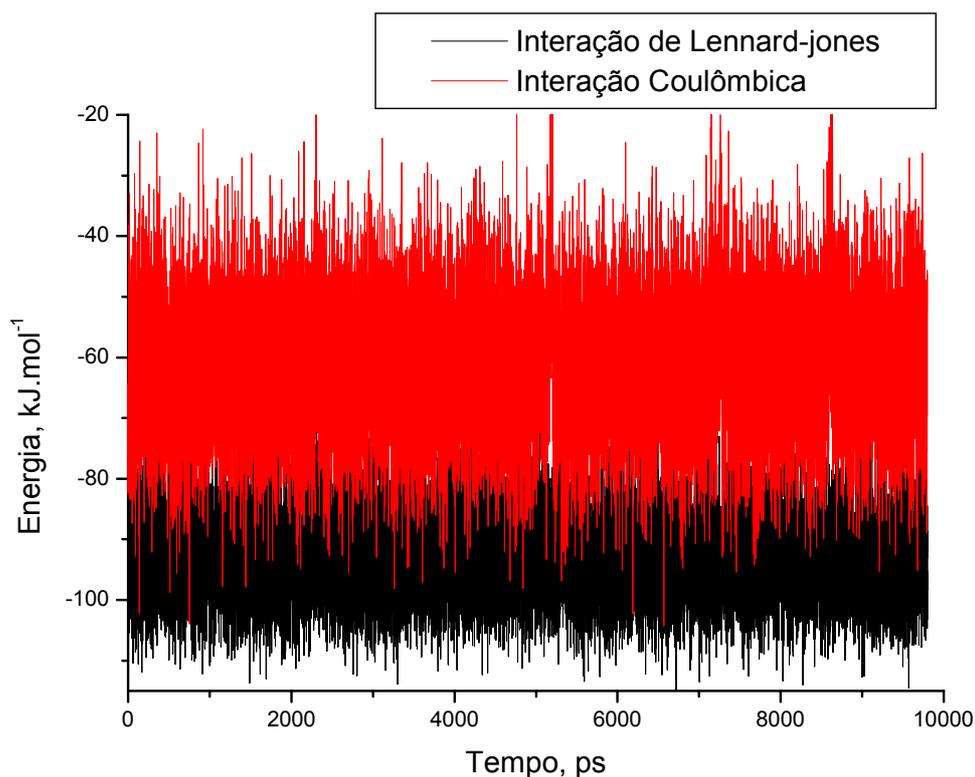
**Figura 5.19:** Energia total do sistema  $[\text{BMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$  solvatado por moléculas de água.

A média da densidade para o sistema é  $0,99 \text{ g.mL}^{-1}$ , **Figura 5.20**, valor próximo obtido para a água pura utilizando o mesmo modelo<sup>119</sup>.



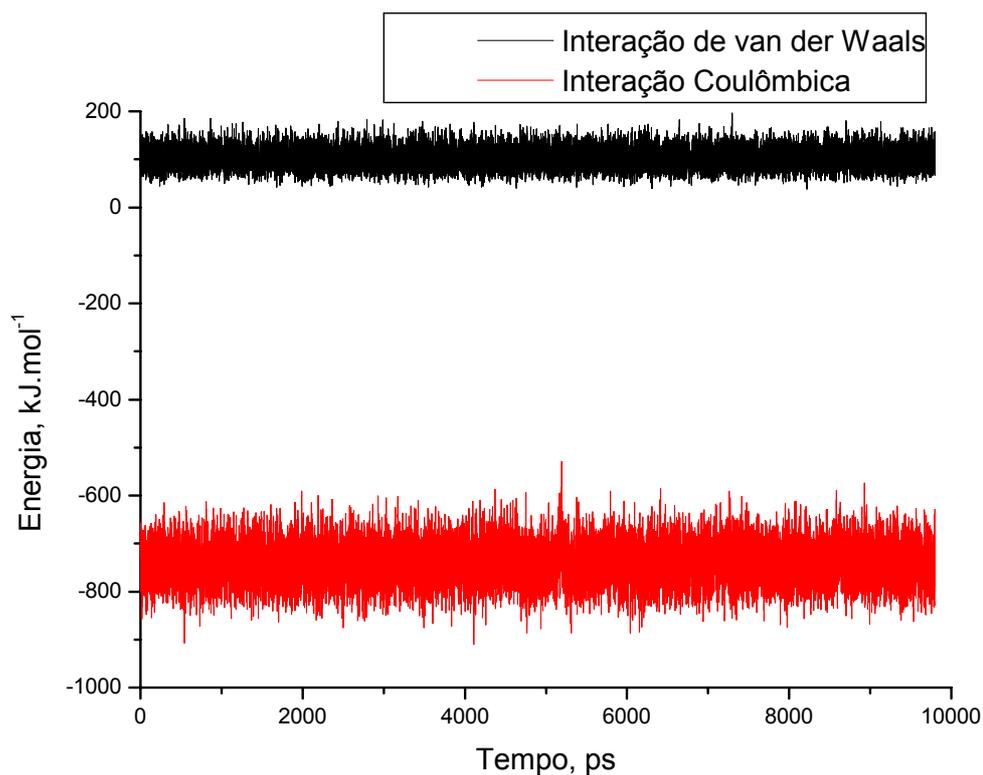
**Figura 5.20: Densidade do sistema [BMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> solvatado em água.**

A decomposição das energias de interação das espécies no sistema mostra um comportamento interessante das espécies iônicas em relação ao solvente. O cátion [BMIM]<sup>+</sup> apresenta um balanço de energia inesperado em que a contribuição das interações de van der Waals (-93,17 kJ.mol<sup>-1</sup>) é uma vez e meia maior que a da energia coulômbica (-61,04 kJ.mol<sup>-1</sup>), **Figura 5.21**.



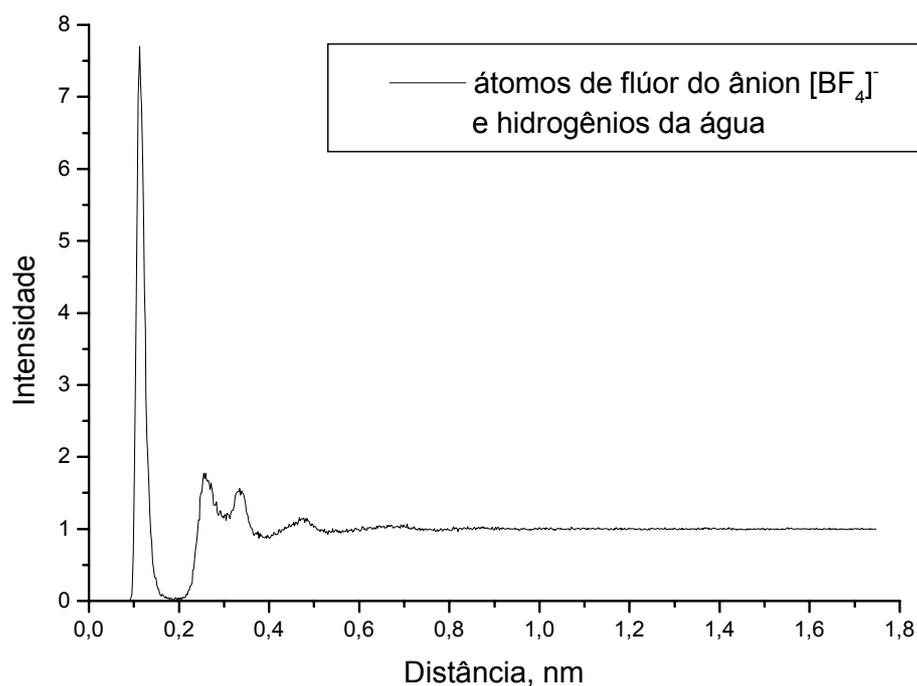
**Figura 5.21: Energia de interação de van der Waals e Coulômbica do cátion [BMIM]<sup>+</sup> e as moléculas de água.**

Para a energia de interação do ânion  $[\text{BF}_4]^-$ , as interações coulômbicas ( $-741,85 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) são muito superiores às interações de van der Waals ( $102,01 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), **Figura 5.22**. É interessante notar que as interações de van der Waals são repulsivas, este comportamento pode ser atribuído à grande intensidade das interações coulômbicas que compensam o caráter positivo das energias de van der Waals.



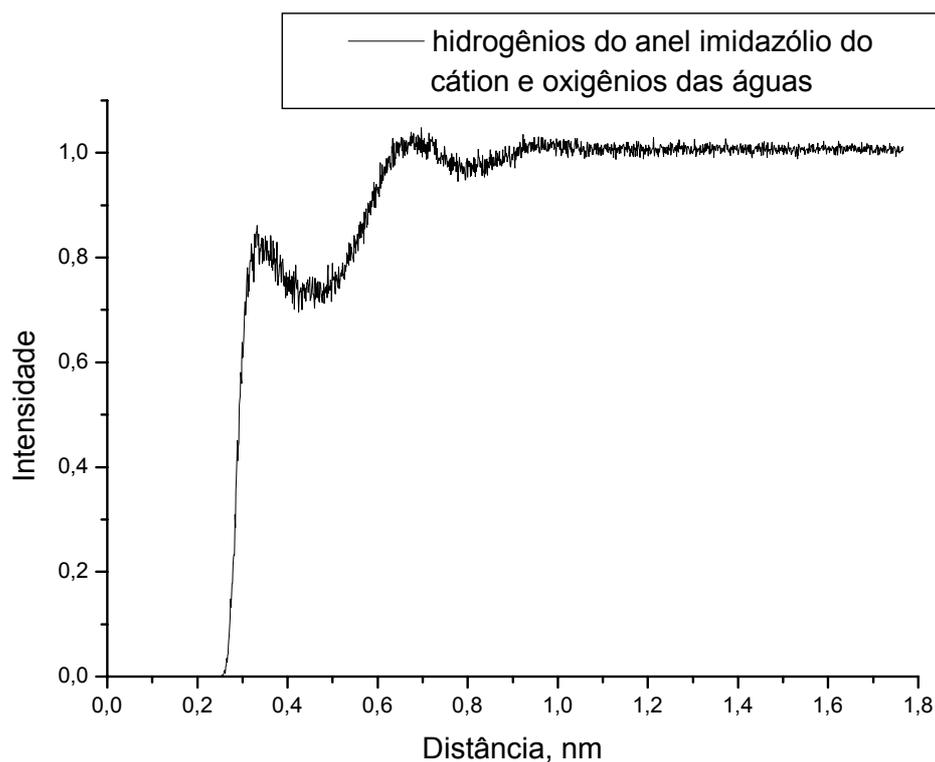
**Figura 5.22:** Energia de interação de van der Waals e Coulômbica do ânion  $[\text{BF}_4]^-$  e as moléculas de água.

Os gráficos de distribuição radial de pares mostram que há uma interação muito forte entre os átomos de flúor do ânion e os hidrogênios da água, **Figura 5.23**. A distância do primeiro pico é de 0,117 nm, o que, praticamente, corresponde a uma ligação química entre eles, de maneira que entre os átomos de flúor do ânion e os hidrogênios da águas formam ligações de hidrogênio muito fortes. O segundo pico em 0,261 nm deve corresponder à interação dos outros átomos de flúor do ânion que está interagindo na primeira camada e o hidrogênio da água que perfaz a ligação de hidrogênio, ou à interação do hidrogênio da água vizinho ao que faz ligação de hidrogênio com o flúor doador de elétrons para essa interação. *Mutatis mutandi*, o terceiro e quarto picos (0,336 nm e 0,481 nm, respectivamente) devem corresponder às interações dos hidrogênios das moléculas de água da segunda camada de solvatação com os átomos de flúor do ânion.



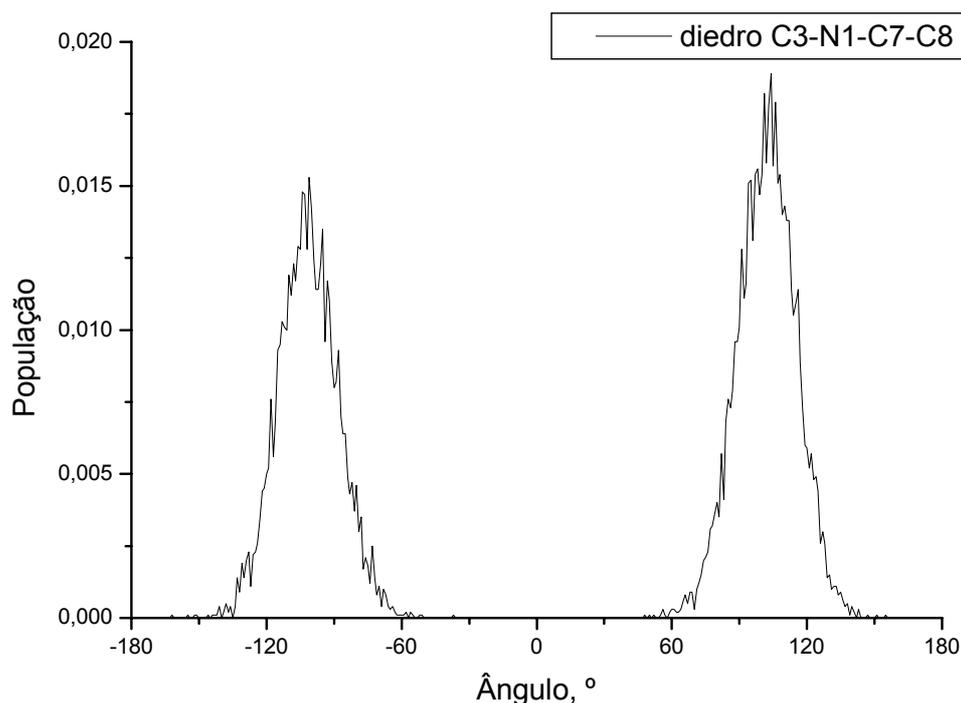
**Figura 5.23:** Distribuição radial de pares dos átomos de flúor do ânion  $[BF_4]^-$  e os hidrogênios da água no sistema  $[BMIM]^+[BF_4]^-$  solvatado por água.

Por sua vez, a distribuição radial de átomos de oxigênios ao redor dos hidrogênios do anel imidazólio do cátion não apresentam estrutura bem definida, **Figura 5.24**.



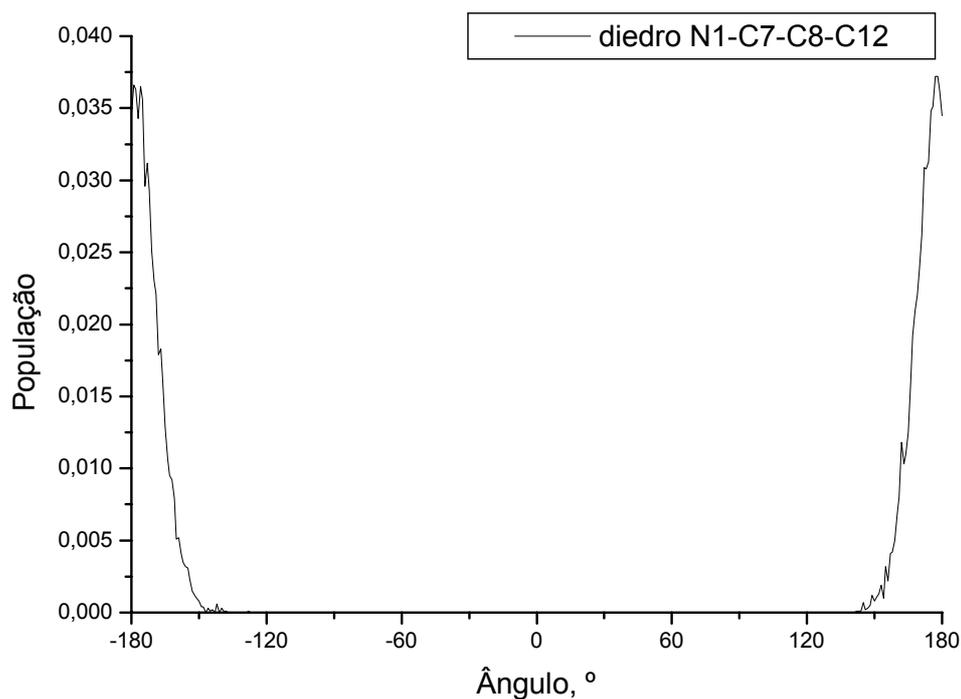
**Figura 5.24:** Distribuição radial de pares para os hidrogênios do anel imidazol do cátion  $[\text{BMIM}]^+$  e os oxigênios das moléculas de água no sistema  $[\text{BMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$  solvatado por água.

As distribuições de ângulos de diedro do cátion em água apresentam pequenas mudanças em relação às observadas no líquido puro. O diedro C3-N1-C7-C8 sofreu uma pequena redução passando a popular a região de  $\pm 100^\circ$ , **Figura 5.25**.



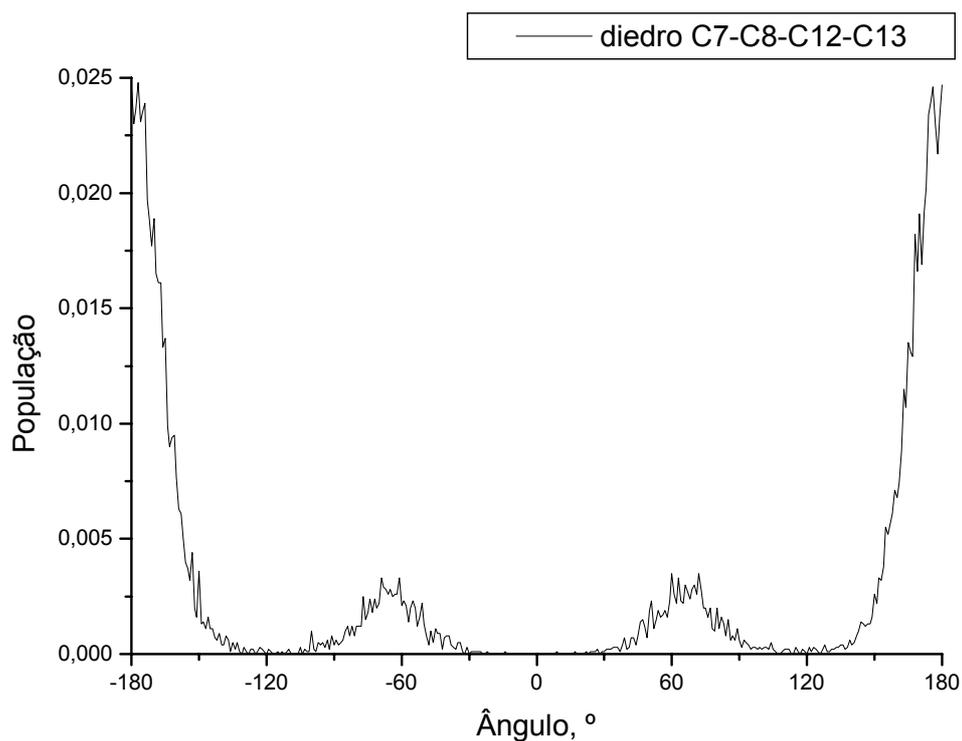
**Figura 5.25:** Distribuição de ângulo diédrico C3-N1-C7-C8 do cátion [BMIM]<sup>+</sup> no sistema [BMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> solvatado em água.

Na distribuição do N1-C7-C8-C12 a principal diferença entre este sistema aquoso e o do líquido puro é a não ocorrência de população diédrica nas posições gauche (+) e gauche (-), **Figura 5.26**, observando-se somente populações na conformação trans. Pode-se inferir que essas duas modificações na distribuição diédrica ocorreram devido à maior facilidade do cátion em encontrar “espaços” no solvente água, comparativamente ao líquido iônico puro, permitindo assim a ocorrência de conformações mais abertas para a cadeia alquílica lateral.



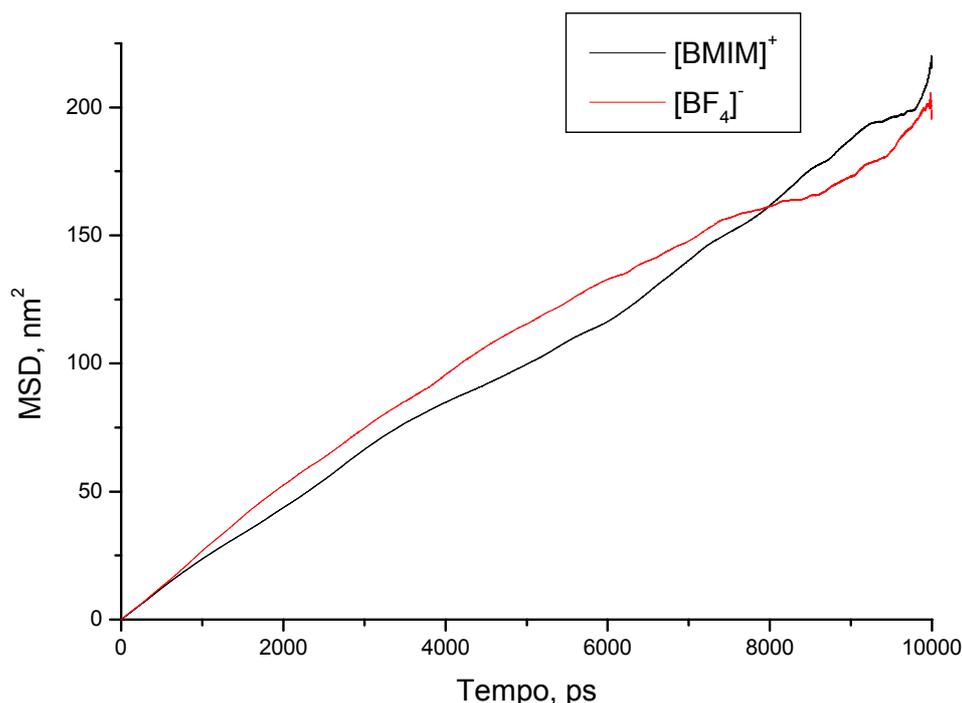
**Figura 5.26: Distribuição do diedro N1-C7-C8-C12 do cátion [BMIM]<sup>+</sup> no sistema [BMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> solvatado em água.**

Já para o diedro C7-C8-C12-C13 não foi observada grandes modificações na distribuição diedral, de maneira que continuou predominando a conformação trans com pequenas populações em gauche (+) e gauche (-), **Figura 5.27**. Por certo, não houve alterações significativas neste ângulo diedral por tratar-se de diedro terminal que pouco influencia no tamanho do cátion e, conseqüentemente, no espaço que ele precisa abrir no solvente para adquirir a conformação.



**Figura 5.27: Distribuição do diedro C7-C8-C12-C13 do cátion [BMIM]<sup>+</sup> no sistema [BMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> solvatado em água.**

As espécies iônicas [BMIM]<sup>+</sup> e [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> apresentam uma boa mobilidade em água. Em média os valores para o deslocamento quadrático médio de ambas as espécies em água é mil vezes maior que o mesmo deslocamento no líquido puro. É interessante observar que a diferença de autodifusão entre os dois íons em água é quase inexistente.



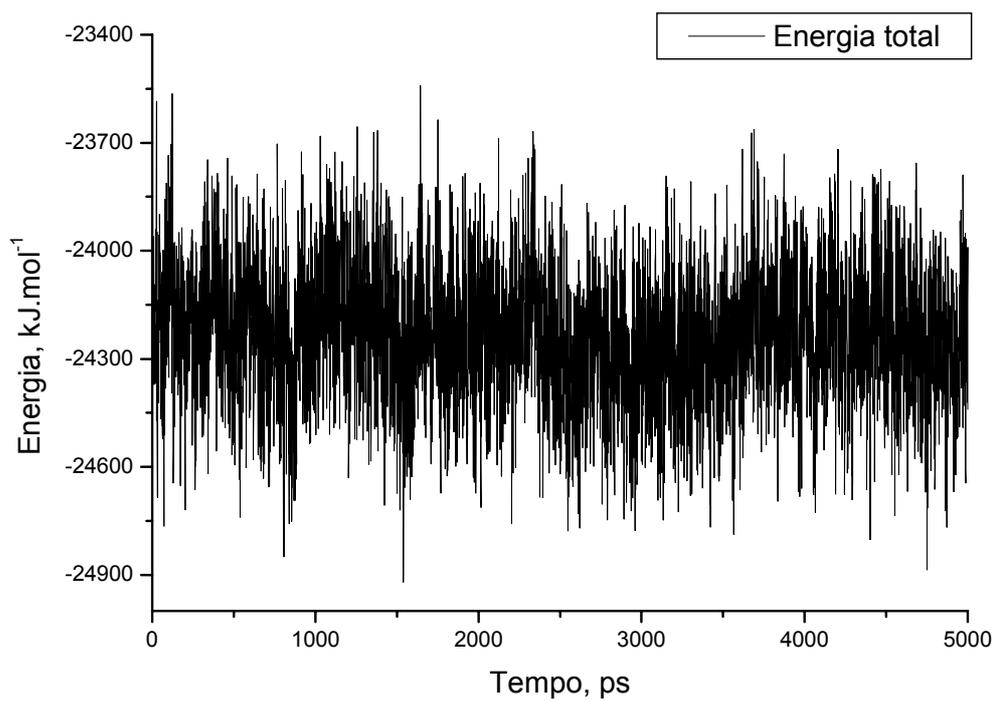
**Figura 5.28:** Deslocamento quadrático médio das espécies  $[BMIM]^+$  e  $[BF_4]^-$  no sistema  $[BMIM]^+[BF_4]^-$  solvatado em água.

O coeficiente de autodifusão para o cátion, obtido pela relação de Einstein do deslocamento quadrático médio, é  $3,26 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  com um erro de  $\pm 0,43 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , já o coeficiente obtido para o ânion é  $3,03 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  com um erro associado ao valor calculado de  $\pm 1,3 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

#### **5.4- Par iônico KCl dissolvido no líquido $[BMIM]^+[BF_4]^-$**

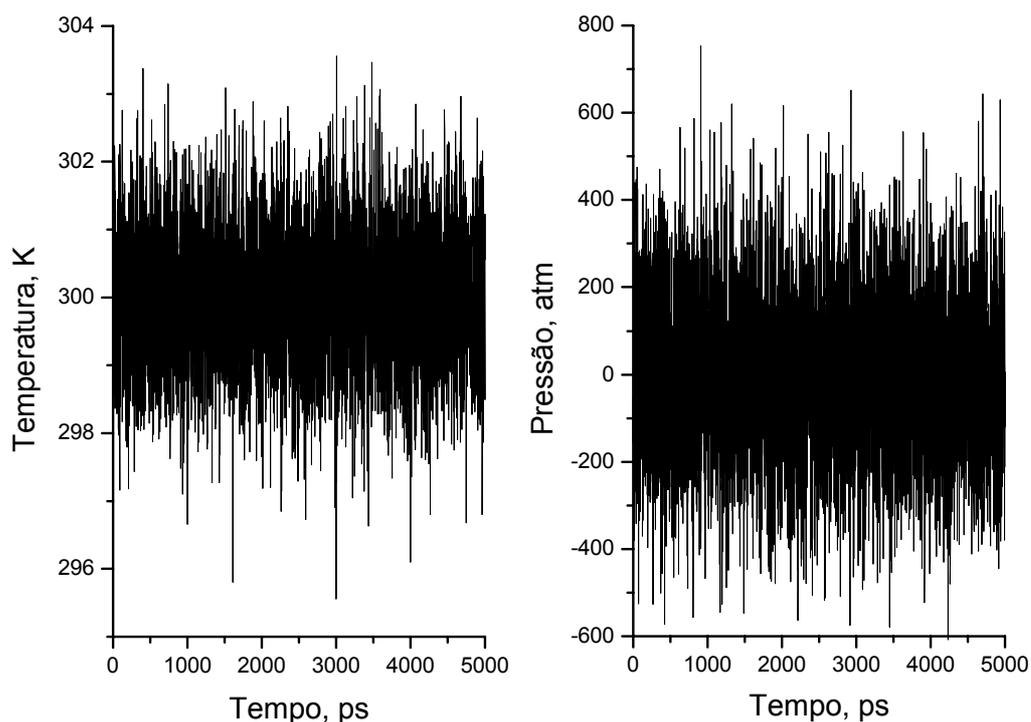
Uma simulação NPT, segundo o protocolo discutido na seção 4.4-, foi efetuada para calcular uma trajetória de 5 ns para o par iônico do sal KCl dissolvido em 125 pares do líquido  $[BMIM]^+[BF_4]^-$ .

A energia total equilibrou em  $-24234 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , como mostra a **Figura 5.29**.



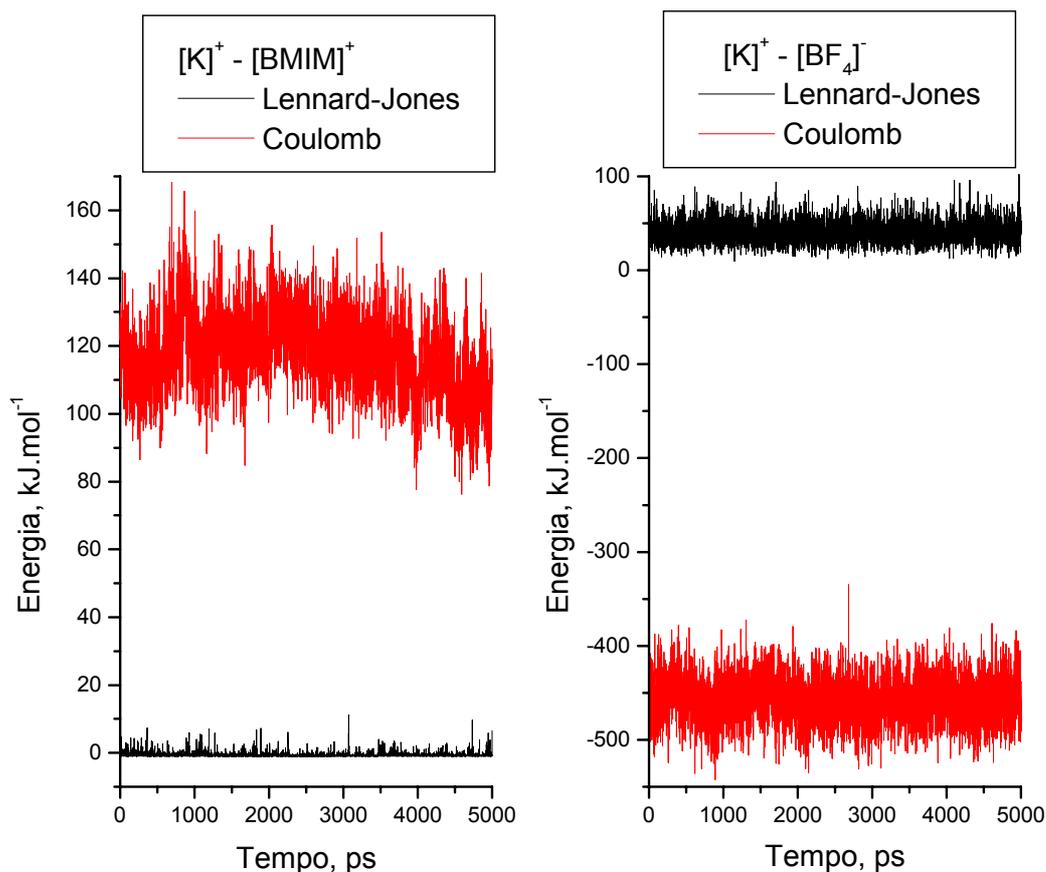
**Figura 5.29:** Energia total do sistema  $[K]^+[Cl]^-$  dissolvido em  $[BMIM]^+[BF_4]^-$ .

A temperatura e a pressão também comportaram-se da maneira convencional, **Figura 5.30**.



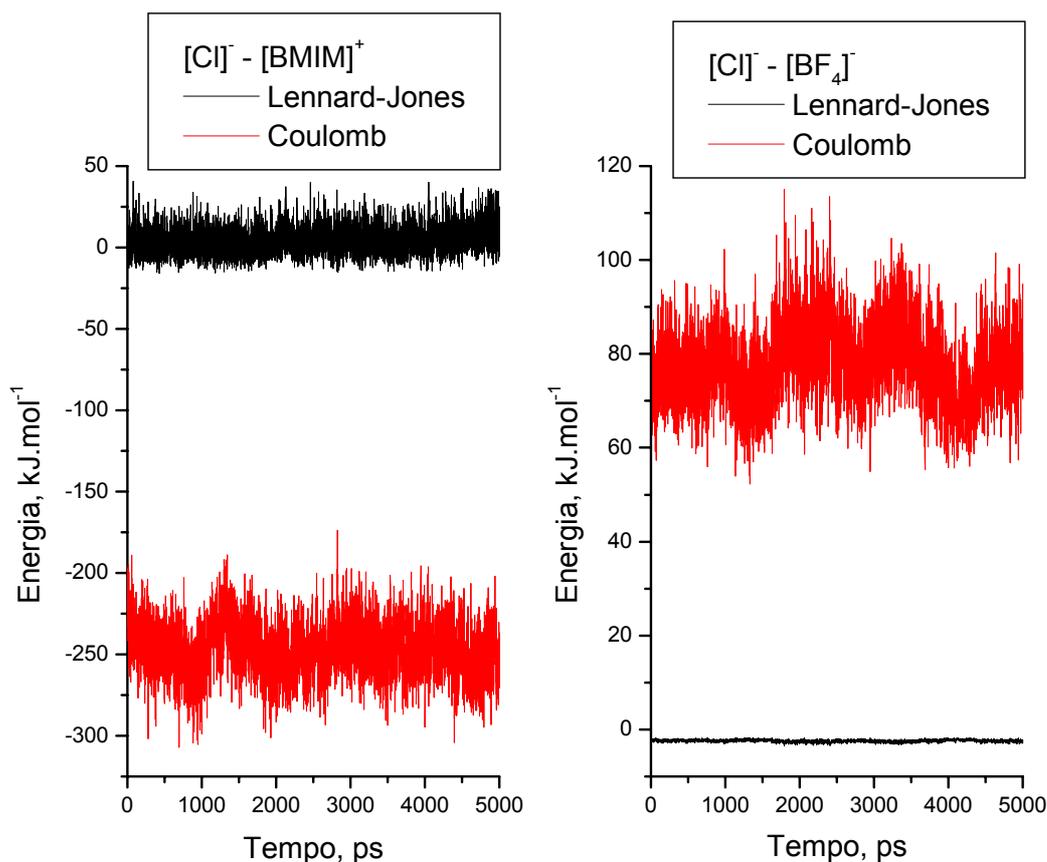
**Figura 5.30: Temperatura e pressão do sistema  $[K]^+[Cl]^-$  dissolvido em  $[BMIM]^+[BF_4]^-$ .**

Na energia de interação entre o cátion  $[K]^+$  e as espécies que compõem o líquido iônico prevaleceram as interações Coulômbicas, **Figura 5.31**. Na interação cátion-cátion a média da energia das interações de van der Waals é  $-0,604 \text{ kJ.mol}^{-1}$  e a média das interações Coulômbicas é  $117,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Observe que a energia de interação de van der Waals é atrativa, pode-se inferir deste fato que as interações Coulômbicas são tão fortes que mantêm as moléculas suficientemente afastadas umas das outras de maneira que a distância entre elas compreenda os pontos de energia negativa da curva atrativa da função de Lennard-Jones. Na interação cátion-ânion a média de energia proveniente da interação de van der Waals é  $40,28 \text{ kJ.mol}^{-1}$  e a média das interações Coulômbicas é  $-457,56 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Pode-se atribuir o caráter repulsivo da interação de van der Waals à forte interação Coulômbica. Por fim, pode-se observar flutuações na interação Coulômbica cátion-cátion.



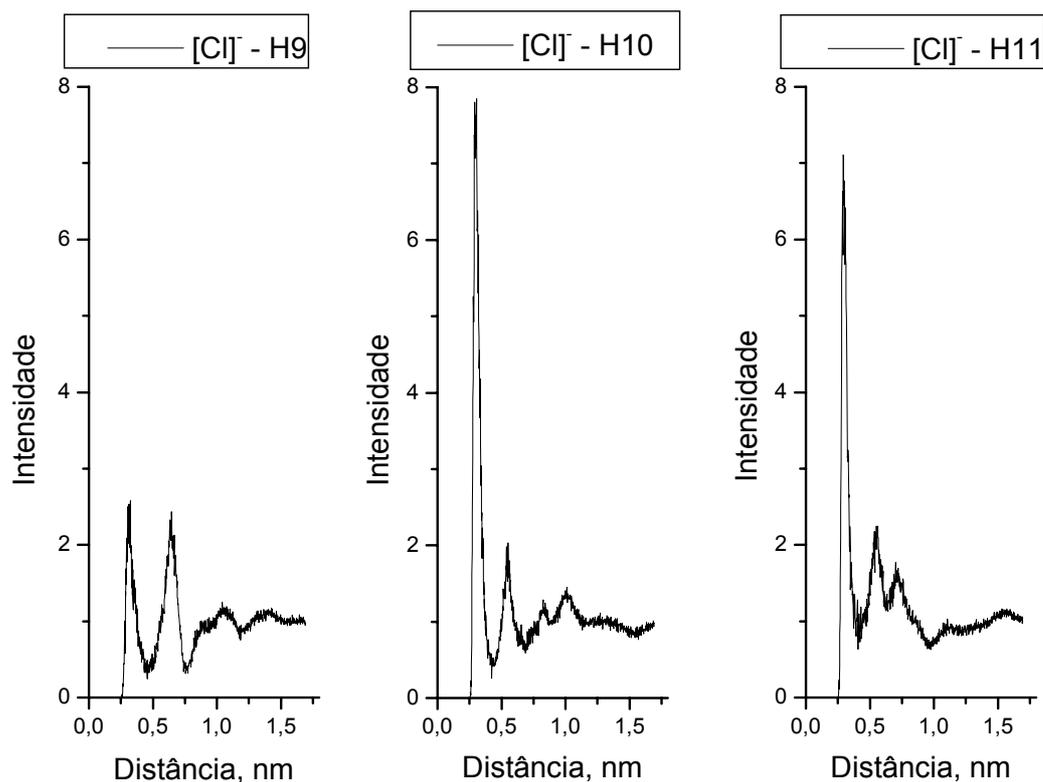
**Figura 5.31:** Energia de interação de van der Waals e Coulômbica para o cátion  $[K]^+$  frente aos íons:  $[BMIM]^+$  à esquerda e  $[BF_4]^-$  à direita.

A predominância das interações Coulômbicas também ocorre no caso das interações do ânion  $[Cl]^-$  com os demais íons que formam o líquido iônico, **Figura 5.32**. A média de energia de van der Waals da interação ânion-cátion é  $3,93 \text{ kJ.mol}^{-1}$  e das interações Coulômbicas é  $-247,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Já a média da energia de interação de van der Waals ânion-ânion é  $-2,41 \text{ kJ.mol}^{-1}$  e das interações Coulômbicas é  $77,54 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Pode-se atribuir a razão para a energia repulsiva para a interação de van der Waals ânion-cátion e da energia atrativa para a interação de van der Waals ânion-ânion são, *mutatis mutandi*, as mesmas dadas para as interações de van der Waals do líquido iônico com o cátion  $[K]^+$ .



**Figura 5.32:** Energia de interação de van der Waals e Coulômbica para o ânion  $[\text{Cl}]^-$  frente aos íons:  $[\text{BMIM}]^+$  à esquerda e  $[\text{BF}_4]^-$  à direita.

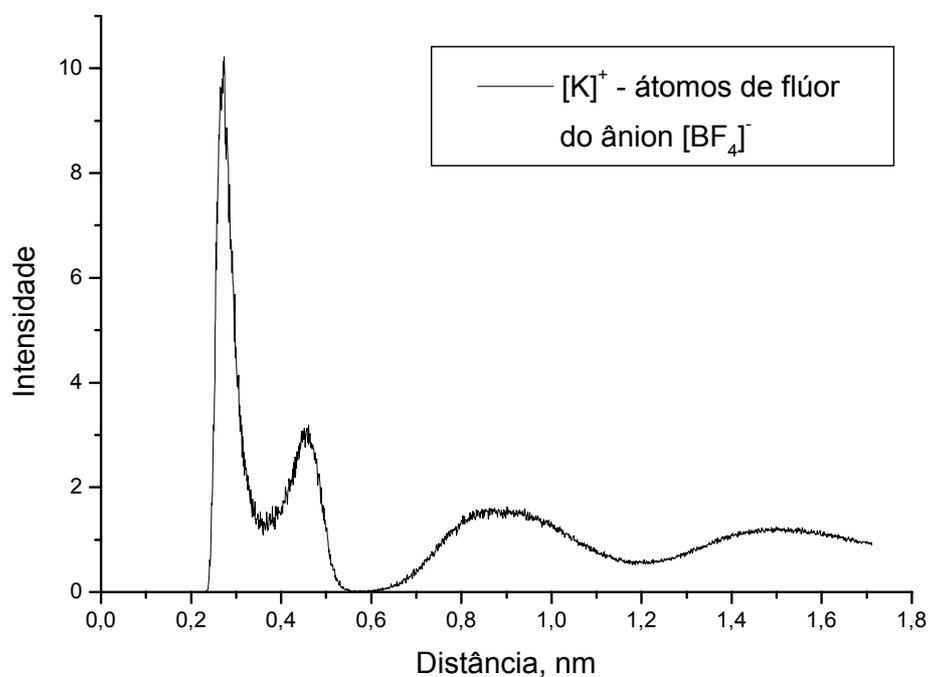
O ânion  $[\text{Cl}]^-$  interage moderadamente com o hidrogênio H9 do cátion  $[\text{BMIM}]^+$  (em comparação com as intensidades dos outros hidrogênios do anel imidazólio), forma um primeiro pico em 0,32 nm e um segundo menos intenso em 0,65 nm, **Figura 5.33**. Já a interação do ânion com os hidrogênios H10 e H11 são mais intensas e indica uma estrutura mais bem definida. O primeiro pico, em 0,30 nm, coincide nos dois hidrogênios e quanto ao segundo pico diferem em 0,01nm, ocorrendo para o H10 em 0,55 nm e H11 em 0,56nm. Como há apenas um ânion cloreto, os dois picos devem corresponder, cada um, a uma molécula do cátion na região do ânion.



**Figura 5.33:** Distribuição radial de pares do ânion cloro e os hidrogênios do anel imidazólio do cátion  $[\text{BMIM}]^+$ , à esquerda  $[\text{Cl}]^-$  - H9, ao meio  $[\text{Cl}]^-$  - H10 e à direita  $[\text{Cl}]^-$  - H11.

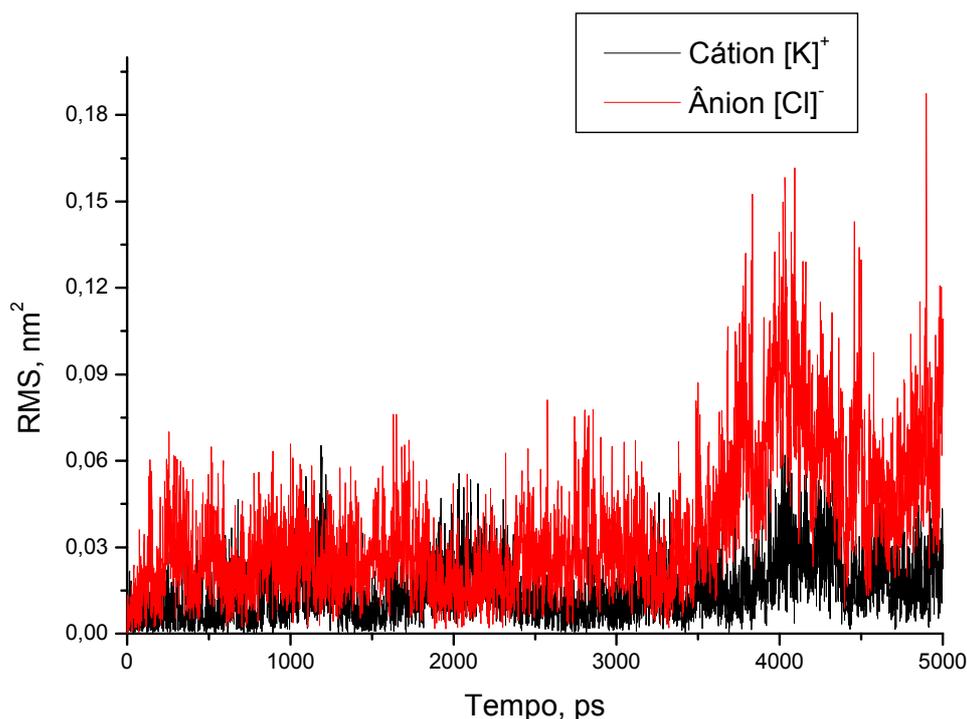
A distribuição radial de pares entre o cátion  $[\text{K}]^+$  e os átomos de flúor do ânion  $[\text{BF}_4]^-$  mostram uma interação bastante forte entre os sítios, **Figura 5.34**, com um pico mais intenso em 0,27 nm e um segundo pico em 0,46 nm. Este segundo pico deve corresponder aos outros átomos de flúor dos vértices do tetraedro do ânion  $[\text{BF}_4]^-$ . Pode-se observar que há uma região em 0,58 nm cuja probabilidade do cátion  $[\text{K}]^+$  interagir com os átomos de flúor é praticamente nula e outra em 1,2 nm em que esta interação deixa a de ser a típica de um “bulk” de solvente para uma situação de baixa probabilidade de ocorrência. Note ainda, que a periodicidade destas regiões de mínima probabilidade é de aproximadamente 0,6 nm o que nos permite formular uma imagem mental em que o cátion  $[\text{K}]^+$  está envolto por esferas concêntricas ora carregadas negativamente (ocorrência de ânions o que significa interação, ou seja, intensidade na distribuição radial de pares maior que um), ora positivamente

(predominância de cátions e daí intensidade da distribuição radial de pares menor que um).



**Figura 5.34:** Distribuição radial de pares do cátion  $[K]^+$  e os átomos de flúor do ânion  $[BF_4]^-$ .

Quanto a mobilidade dos íons  $[K]^+$  e  $[Cl]^-$  no líquido iônico é muito baixa, resumindo a vibrar em um a posição de equilíbrio, sem conseguir se desvencilhar das interações coulômbicas a que estão submetidos, **Figura 5.35**. É interessante notar que a mobilidade do ânion é um pouco superior à mobilidade do cátion. Este comportamento está em acordo com o fato da mobilidade do cátion componente do líquido iônico ser maior, do que se pode inferir um “arraste” do ânion cloreto pelos cátions do líquido iônico.

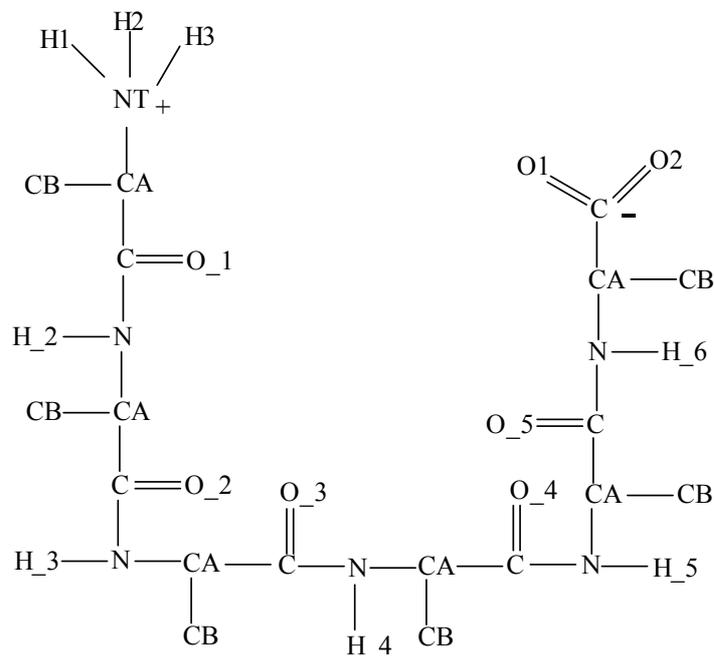


**Figura 5.35:** Deslocamento quadrático médio das espécies  $[K]^+$  (linha preta) e  $[Cl]^-$  (linha vermelha) solvatadas em  $[BMIM]^+[BF_4]^-$ .

### **5.5- Oligopeptídeo solvatado em líquido iônico $[BMIM]^+[BF_4]^-$**

Após o estudo preliminar de Dinâmica Molecular do líquido iônico  $[BMIM]^+[BF_4]^-$  puro, e do mesmo líquido solvatando um pequeno par iônico de KCl, investigou-se a dissolução de um oligopeptídeo com 6 alaninas, **Figura 5.36**, de agora em diante, simplesmente, oligopeptídeo, no líquido iônico com e sem a presença de moléculas de água na circunvizinhança do oligopeptídeo. Os estudos foram efetuados em duas temperaturas diferentes, 300K e 400K. Também foi realizada uma análise do comportamento deste oligopeptídeo dissolvido em água que serviu para comparação com os dados obtidos em líquido iônico. Por ser o líquido iônico uma classe de solvente tão singular e propiciar um ambiente químico tão diverso ao dos sistemas biológicos, foi

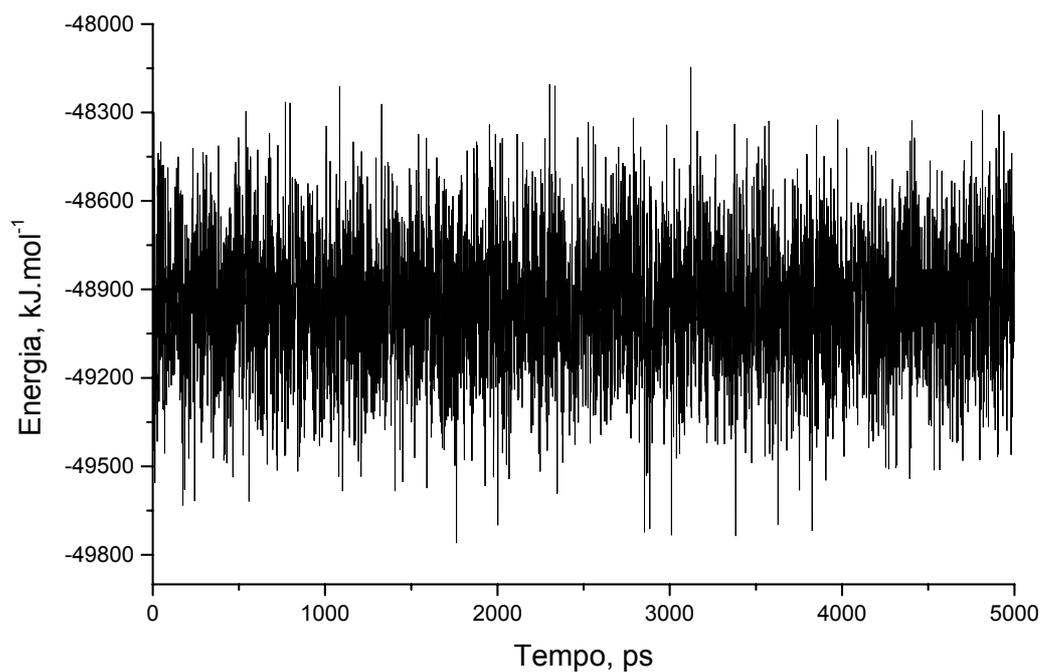
conveniente simular o comportamento do oligopeptídeo em um sistema mais parecido com o meio natural.



**Figura 5.36: Representação esquemática do oligopeptídeo com 6 alaninas.**

### **5.6- Oligopeptídeo dissolvido em água.**

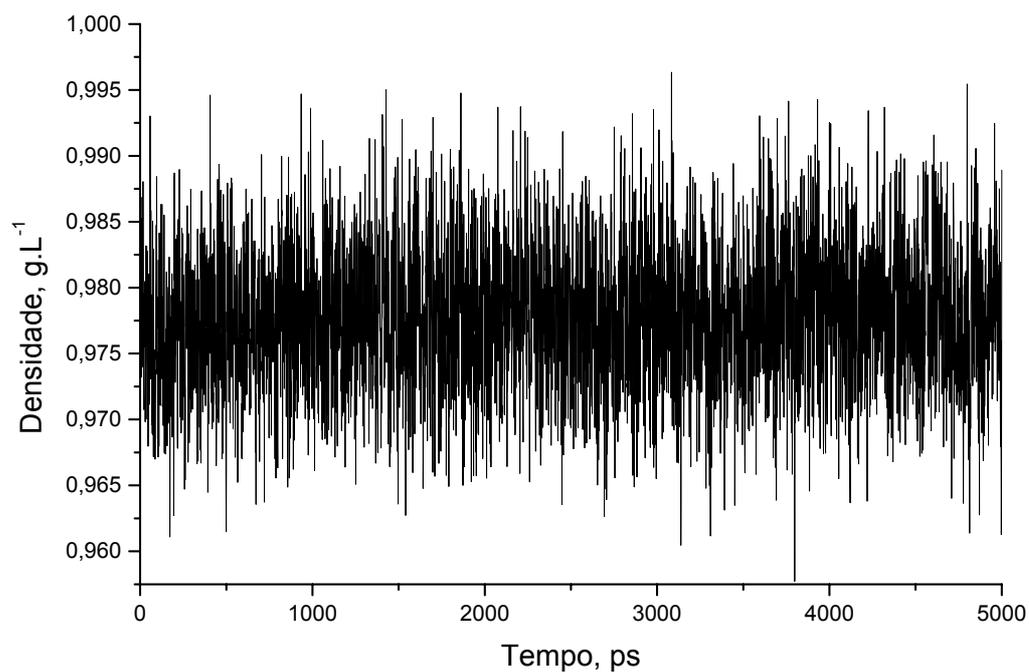
O oligopeptídeo foi solvatado em sistema com 1408 moléculas de água spc<sup>119</sup>. A estrutura de partida para a oligopeptídeo foi fornecida pelo programa Molden 4.4. Esta estrutura foi mantida inalterada em todas as etapas preparatórias, desde a minimização do sistema até o relaxamento das moléculas de água ao redor do peptídeo. Na Figura 5.37 pode-se observar a energia total para o sistema. Depreende-se que a energia do sistema está satisfatoriamente equilibrada, o valor médio para esta é de  $-48950,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .



**Figura 5.37: Energia total obtida com a simulação do oligopeptídeo solvatado por 1408 moléculas de água spc<sup>119</sup> a 300K.**

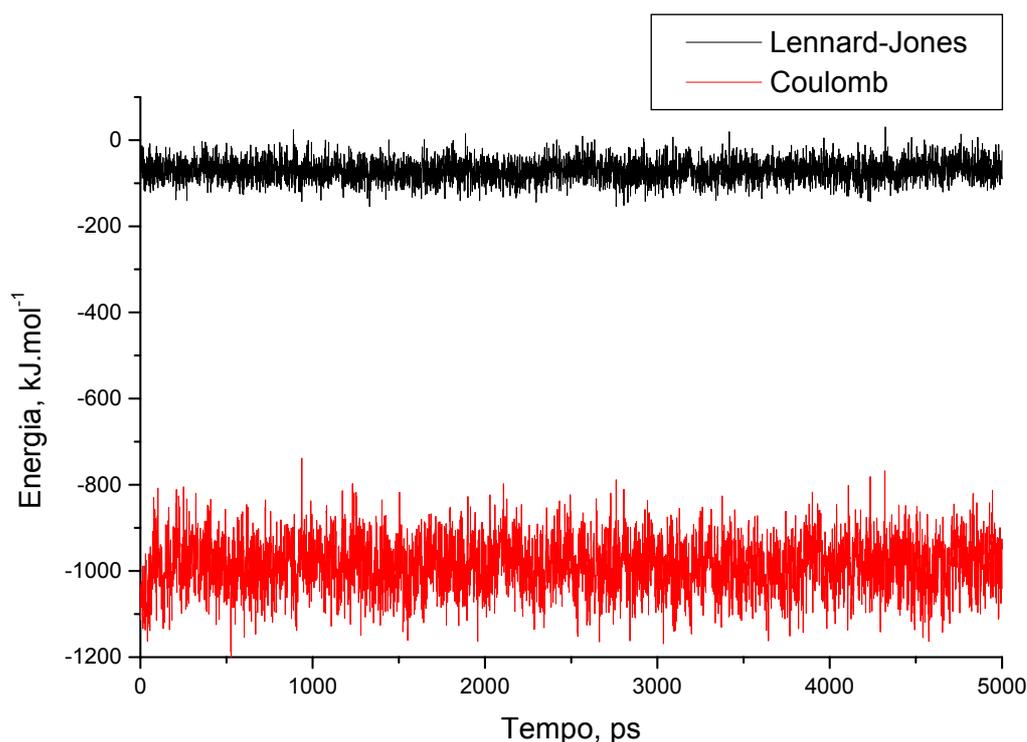
A densidade média encontrada para o sistema foi de 0,98 g.mL<sup>-1</sup>,

**Figura 5.38.**



**Figura 5.38: Densidade do sistema oligopeptídeo solvatado em água spc a 300K.**

Em relação às componentes de energia, na **Figura 5.39** pode-se observar que as interações Coulômbicas são predominantes,  $-985,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , enquanto as interações de van der Waals correspondem a menos de 10% do valor da interação Coulômbica,  $-71,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .



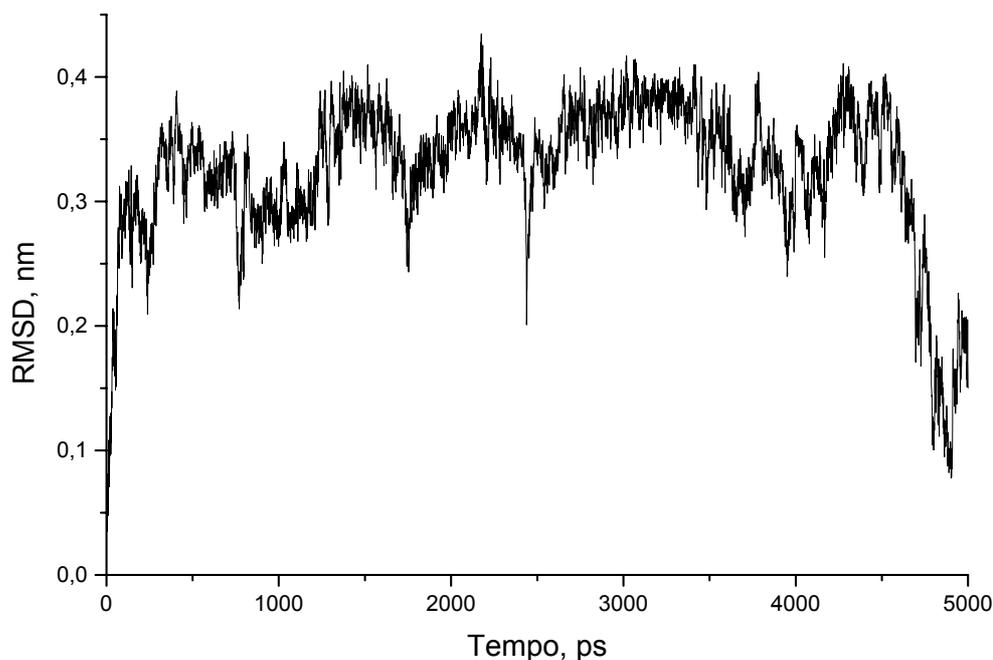
**Figura 5.39:** Energia intermolecular de Lennard-Jones (em preto) e Coulômbica (em preto) do sistema oligopeptídico solvatado em água spc a 300K.

### 5.6.1- Estrutura intramolecular do oligopeptídico

Analisar o comportamento conformacional do oligopeptídico no tempo é uma das etapas mais relevantes para este estudo de tese. Novamente, o comportamento do oligopeptídico em água spc<sup>119</sup> tem como propósito servir de comparação para o mesmo soluto em um ambiente tão *sui generis* quanto o dos líquidos iônicos.

Este estudo conformacional baseou-se, em um primeiro momento, na análise dos deslocamentos quadráticos médios, RMSD (da sigla inglesa para root means square deviation) tomando como referência a configuração inicial do soluto. Pode-se observar, Figura 5.40, que durante quase toda a simulação a discrepância entre a configuração inicial e as outras configurações assumidas é,

em média, da ordem de 0,33 nm, daí se pode inferir que há uma razoável dessemelhança conformacional entre as configurações preferidas pelo soluto em água e a conformação inicial. É interessante notar que a diminuição do RMSD ao fim da trajetória não significa um retorno do oligopeptídeo à estrutura inicial, mas uma simples variação estrutural.



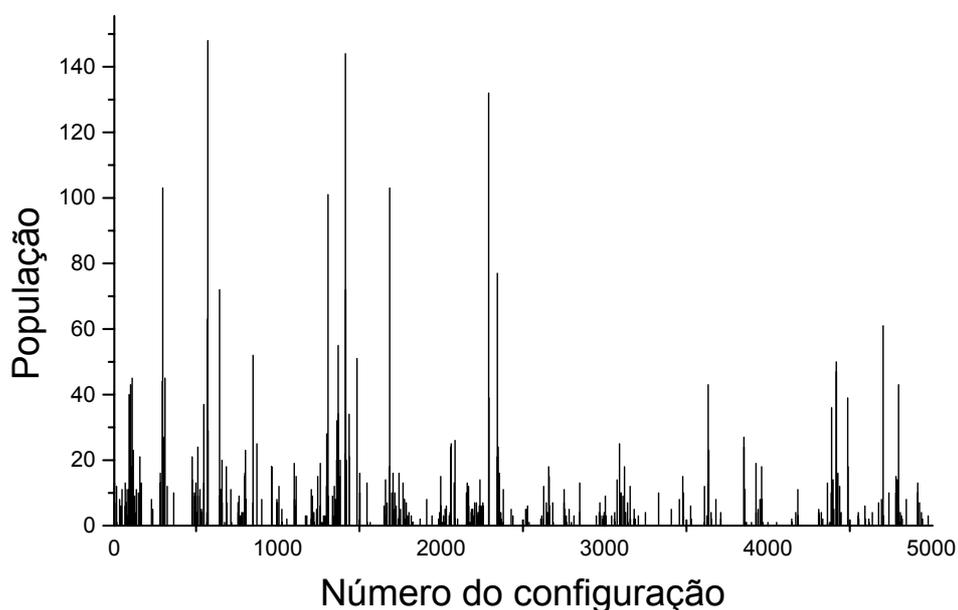
**Figura 5.40: Desvio quadrático médio, RMSD, do oligopeptídeo solvatado em água a 300K em relação a sua configuração inicial.**

Para aprofundar esta análise do RMSD foi construído um histograma das conformações assumidas pelo oligopeptídeo. Foi estabelecido o valor limite de RMSD, 1,0 nm, dentro do qual duas configurações distintas foram consideradas como pertencentes a uma mesma população. O valor de 1,0 nm foi selecionado porque após vários testes este se mostrou o que melhor serviu como parâmetro de comparação do sistema com água em relação aos sistemas com líquido iônico.

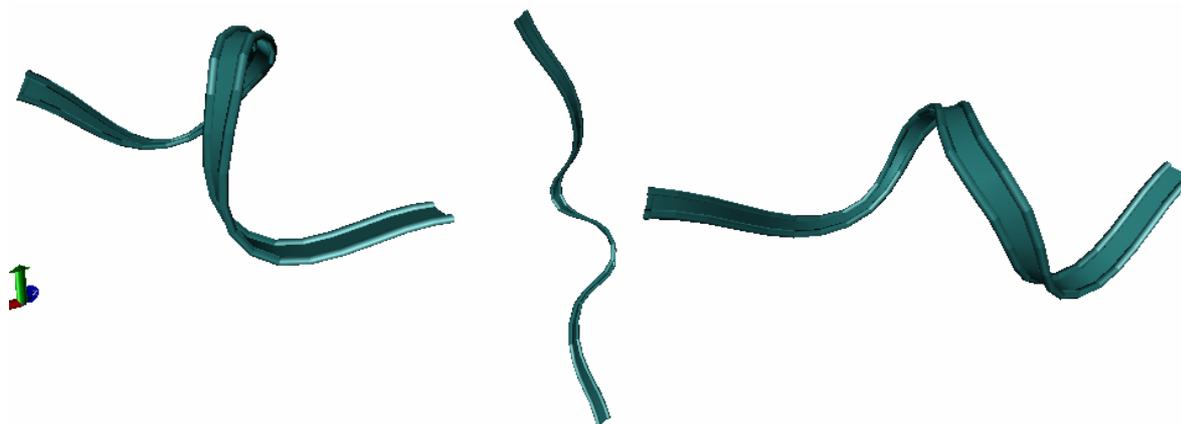
Primeiramente foi realizado um ciclo cálculos de RMSD com a configuração inicial como referência em relação às configurações dos outros tempos de simulação. Todas as configurações que resultaram em RMSD igual

ou inferior a 1,0 nm foram contadas no histograma e excluídas dos futuros ciclos de cálculo. Assim, no segundo ciclo, foram calculados os RMSD da segunda configuração em relação às demais, excetuando-se as que foram eliminadas na etapa anterior, e, novamente, os valores obtidos iguais ou inferiores a 1,0nm foram contados e estas configurações foram adicionadas àquelas que foram excluídas na análise anterior. Este procedimento foi repetido para todas as outras configurações da trajetória.

Na Figura 5.37, pode-se analisar o histograma obtido. O grande número de populações encontradas por toda a trajetória implica que o oligopeptídeo visita um número muito grande de configurações diferentes entre si. Isto significa que o oligopeptídeo possui grande liberdade conformacional no sistema aquoso. A Figura 5.42 dá idéia da diversidade conformacional do oligopeptídeo ao apresentar três das configurações mais visitadas pelo soluto. Repare a enorme dessemelhança entre elas.



**Figura 5.41: Configurações visitadas pelo oligopeptídeo solvatado em água. Estruturas com RMSD inferior ou igual a 1Å foram consideradas como pertencentes a uma mesma população.**

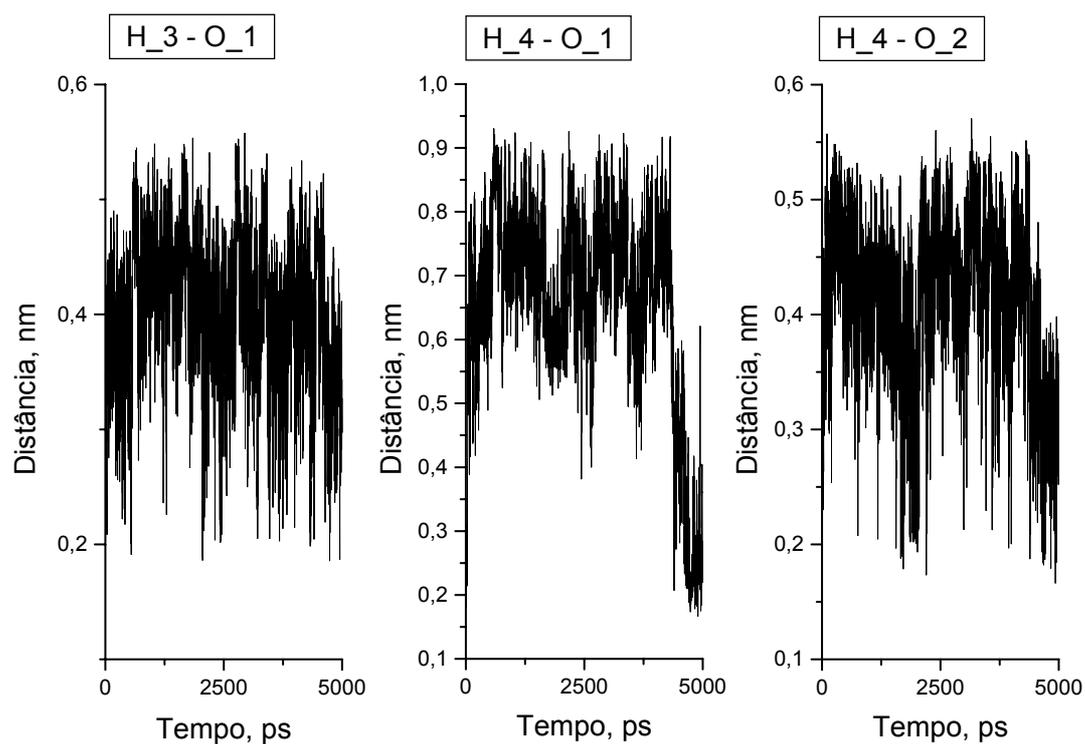


**Figura 5.42: Representação pelo modelo de fita de algumas configurações assumidas pelo oligopeptídeo em água.**

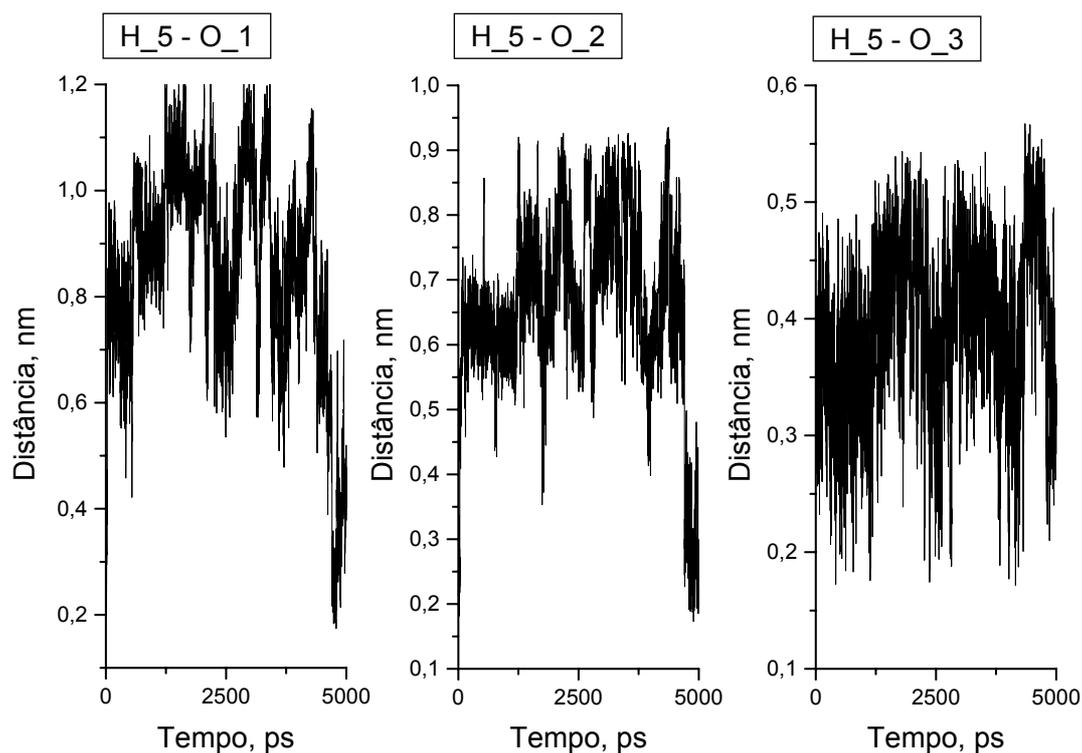
### **5.6.2- Ligações intramoleculares de Hidrogênio**

Nesta seção foi realizado o estudo das interações intramoleculares do oligopeptídeo. Foi considerada como ligação de hidrogênio toda a interação entre um hidrogênio de amina ou água com um oxigênio cuja distância de interação foi menor ou igual a  $2,0\text{\AA}$ . Em alguns casos, nas seções posteriores, os ângulos de ligação serão mostrados somente para a discussão da direcionalidade da interação.

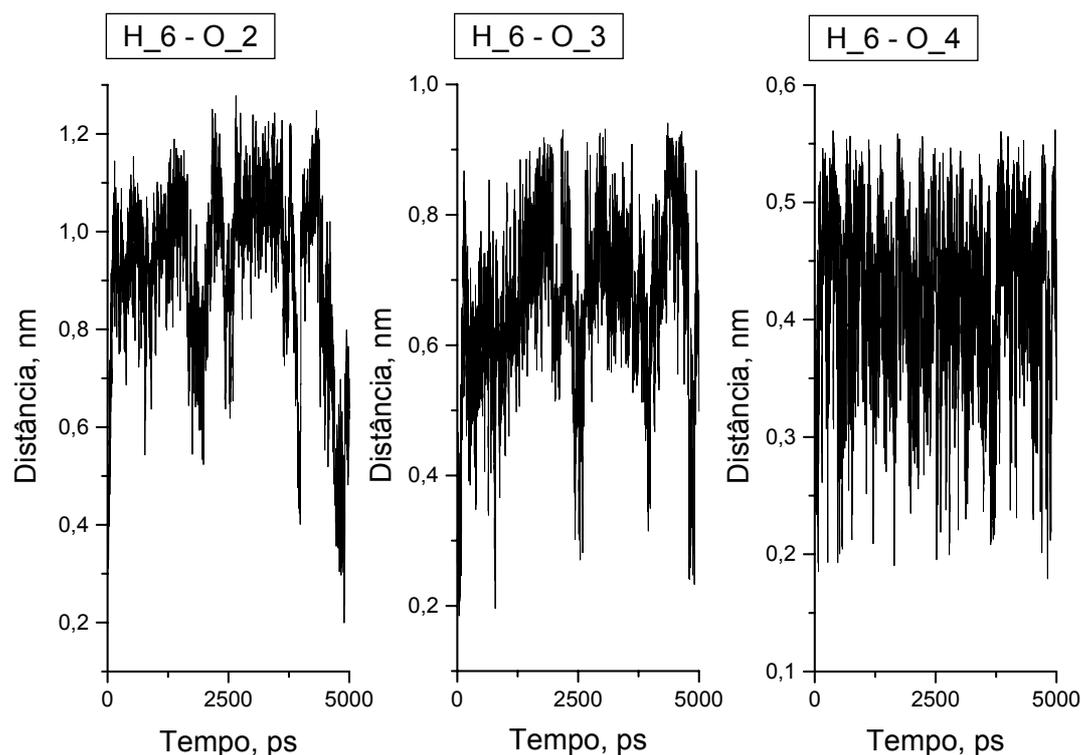
Nas figuras abaixo estão apresentadas as distâncias entre hidrogênios de amina e oxigênios de carbonila também da parte interna do oligopeptídeo. Dois aspectos são relevantes nesses gráficos, primeiramente, a eventualidade das interações que resultam da pouca significação das interações intramoleculares para a definição das conformações do oligopeptídeo. Por último, a ausência de interações intramoleculares com as regiões mais eletricamente carregadas da molécula zwitteriônica, a saber: a amina e a carbonila terminais.



**Figura 5.43:** À esquerda, distância entre o hidrogênio da amina do terceiro resíduo e o oxigênio carboxílico do primeiro resíduo. No centro, distância entre o hidrogênio da amina do quarto resíduo e o oxigênio carboxílico do primeiro resíduo. À direita, distância entre o hidrogênio da amina do quarto resíduo e o oxigênio carboxílico do segundo resíduo.



**Figura 5.44:** À esquerda, distância entre o hidrogênio da amina do quinto resíduo e o oxigênio carboxílico do primeiro resíduo. No centro, distância entre o hidrogênio da amina do quinto resíduo e o oxigênio carboxílico do segundo resíduo. À direita, distância entre o hidrogênio da amina do quinto resíduo e o oxigênio carboxílico do terceiro resíduo.

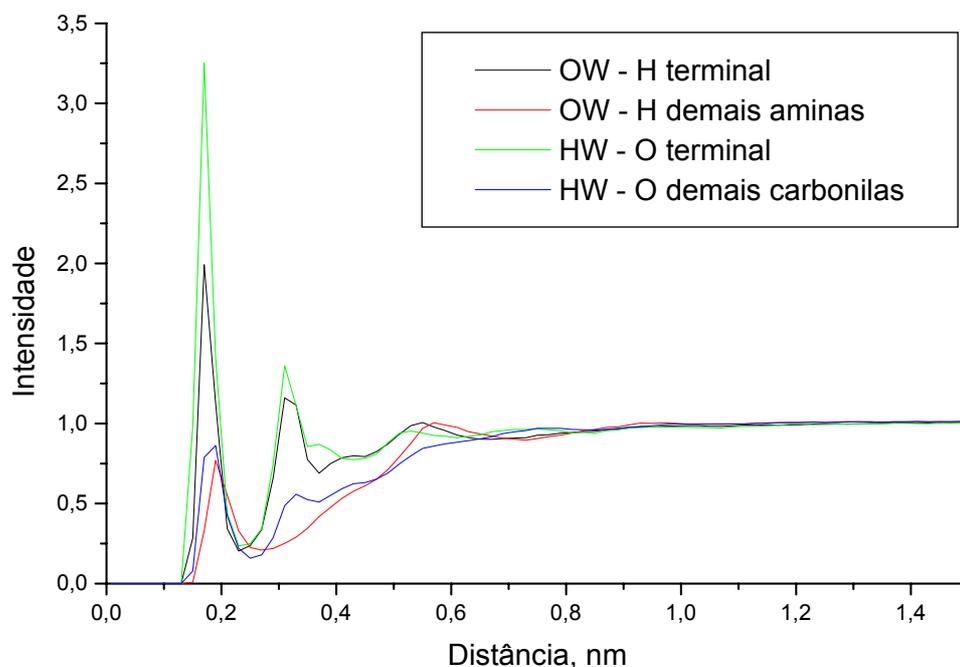


**Figura 5.45:** À esquerda, distância entre o hidrogênio da amina do sexto resíduo e o oxigênio carboxílico do segundo resíduo. No centro, distância entre o hidrogênio da amina do sexto resíduo e o oxigênio carboxílico do terceiro resíduo. À direita, distância entre o hidrogênio da amina do sexto resíduo e o oxigênio carboxílico do quarto resíduo.

### 5.6.3- Ligações intermoleculares de Hidrogênio

As distribuições radiais de pares tanto entre os hidrogênios de amina e os oxigênios da água quanto dos oxigênios da carbonila e os hidrogênios da água mostram que as estruturas das moléculas de água ao redor desses sítios guardam muitas semelhanças entre si, **Figura 5.46**. Observa-se que nas interações analisadas há um primeiro pico em 0,17 nm para os sítios da extremidade e 0,19 nm para os do meio do oligopeptídeo. É evidente que a interação com as regiões terminais do oligopeptídeo é mais intensa, o que justifica a quase inexistência de interações intramoleculares envolvendo a amina ou a carbonila terminal. Há também a ocorrência de um segundo pico em 0,31

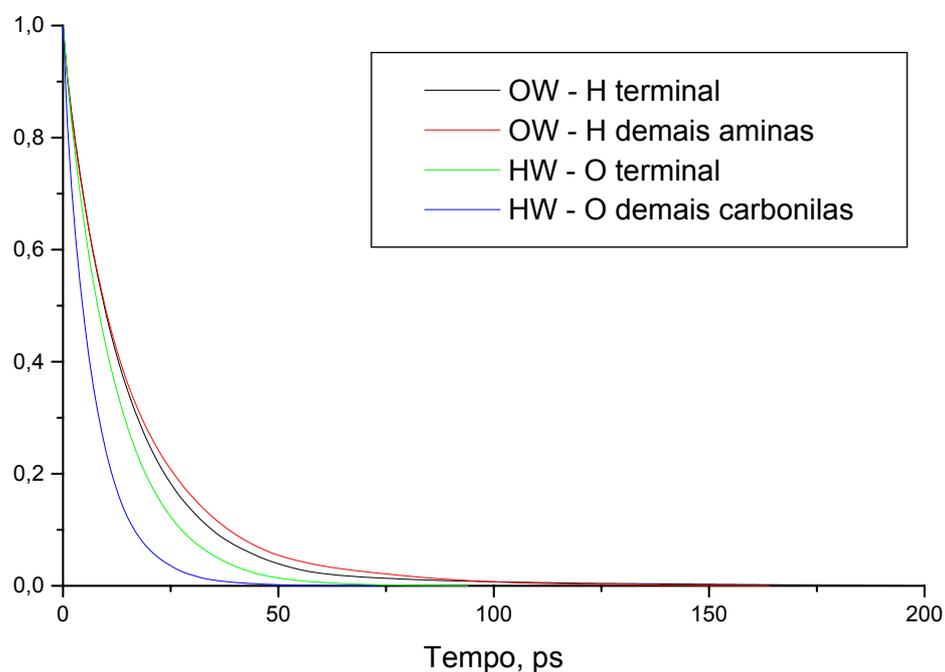
nm interações com os sítios terminais. O número de coordenação, integrando a função radial de pares até o ponto de mínimo de cada um dos picos analisados, para a primeira camada de solvatação de moléculas de água ao redor do hidrogênios da amina terminal é de 3,13 moléculas e para a segunda camada, 18,9 moléculas. O número de coordenação das moléculas de água com os outros hidrogênios de amina do oligopeptídeo é um pouco menor, 1,46 moléculas. A primeira camada de solvatação do solvente ao redor dos oxigênios da carbonila terminal coordena 0,97 moléculas e na segunda camada, 4,8 moléculas. O número de coordenação das moléculas de água em relação aos demais oxigênios do oligopeptídeo é 0,77 moléculas.



**Figura 5.46: Funções de distribuição radial de pares entre os sítios: linha em preto, oxigênios das moléculas de água e hidrogênios da amina terminal; em vermelho, oxigênios da água e os hidrogênios de amina dos demais resíduos; em verde, hidrogênios das moléculas de água e oxigênios da carbonila terminal; em azul, hidrogênios da água e oxigênios carbonílicos dos demais resíduos.**

Na **Figura 5.47** estão representadas as funções de autocorrelação entre os as moléculas de água e os hidrogênios de amina e oxigênios de carbonila do oligopeptídeo. Pode-se observar que as moléculas de água passam

mais tempo na vizinhança dos hidrogênios de amina do que na proximidade dos oxigênios de carbonila.



**Figura 5.47:** Funções de autocorrelação dos sítios: linha em preto, oxigênios das moléculas de água e hidrogênios da amina terminal; em vermelho, oxigênios da água e os hidrogênios de amina dos demais resíduos; em verde, hidrogênios das moléculas de água e oxigênios da carbonila terminal; em azul, hidrogênios da água e oxigênios carbonílicos dos demais resíduos.

Os tempos de residência da molécula de água estão reportados na **Tabela 5.1**. Como podem ser observado, os maiores tempos de residência referem-se à interação dos oxigênios da água com os hidrogênios das aminas, isto é, as interações das moléculas de água com as aminas são mais duradouras do que com os oxigênios carbonílicos.

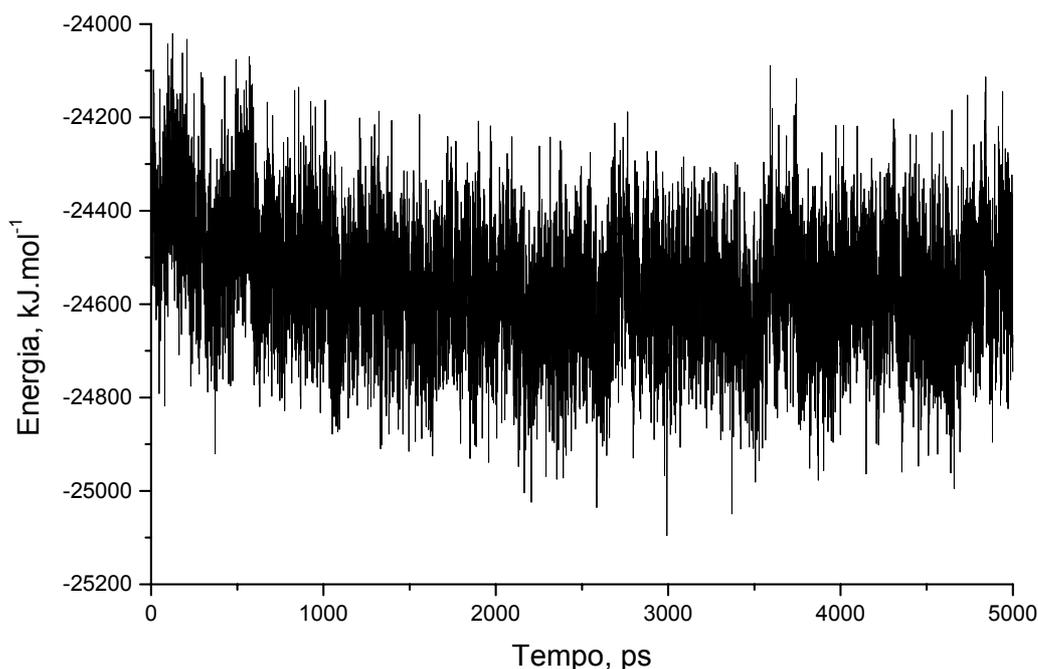
**Tabela 5.1: Tempos de residência para as moléculas de água da primeira e segunda camada de solvatação dos hidrogênios de amina e oxigênios carbonílicos.**

	Tempo de residência, ps	
	1º Camada de solvatação	2º Camada de solvatação
OW – H terminal	15,5	13,6
OW – H demais aminas	16,6	-
HW – O terminal	12,3	15,6
HW – O demais resíduos	7,5	-

### **5.7- Oligopeptídeo solvatado em líquido iônico [BMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> a 300K.**

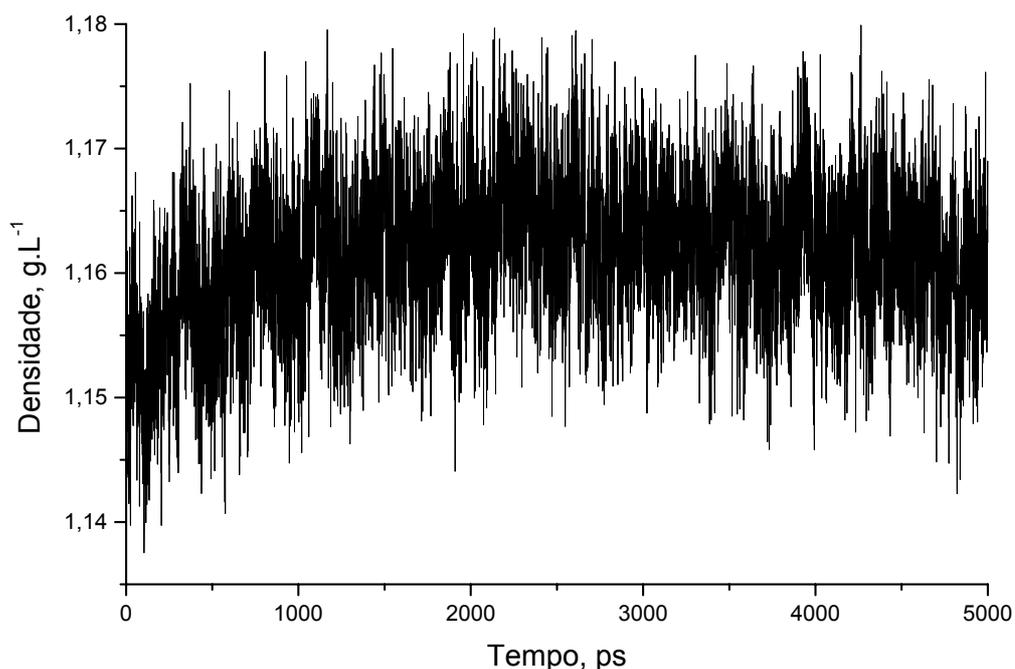
A mesma estrutura de partida do oligopeptídeo utilizada no sistema com água foi, neste estudo, dissolvida em 125 pares de líquido iônico [BMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> a 300K. À semelhança do sistema anterior, a molécula do oligopeptídeo foi mantida inalterada nas etapas preliminares, de modo a obter a relaxação das moléculas do solvente sem, contudo, deformar o oligopeptídeo e, assim, permitir a observação das modificações conformacionais do soluto no solvente já equilibrado.

Na Figura 5.48 pode-se observar o comportamento da energia total. Note que no primeiro nanossegundo a energia ainda não estabilizou e apresenta um coeficiente angular negativo. Diferente do que foi observado para o oligopeptídeo em água, em líquido iônico a relaxação foi mais lenta, o que já demonstra a menor mobilidade do oligopeptídeo neste solvente. A energia total média observada para o sistema após o equilíbrio (foi considerado o trecho da simulação entre 2 a 5ns) foi de -24584,9 kJ.mol<sup>-1</sup>



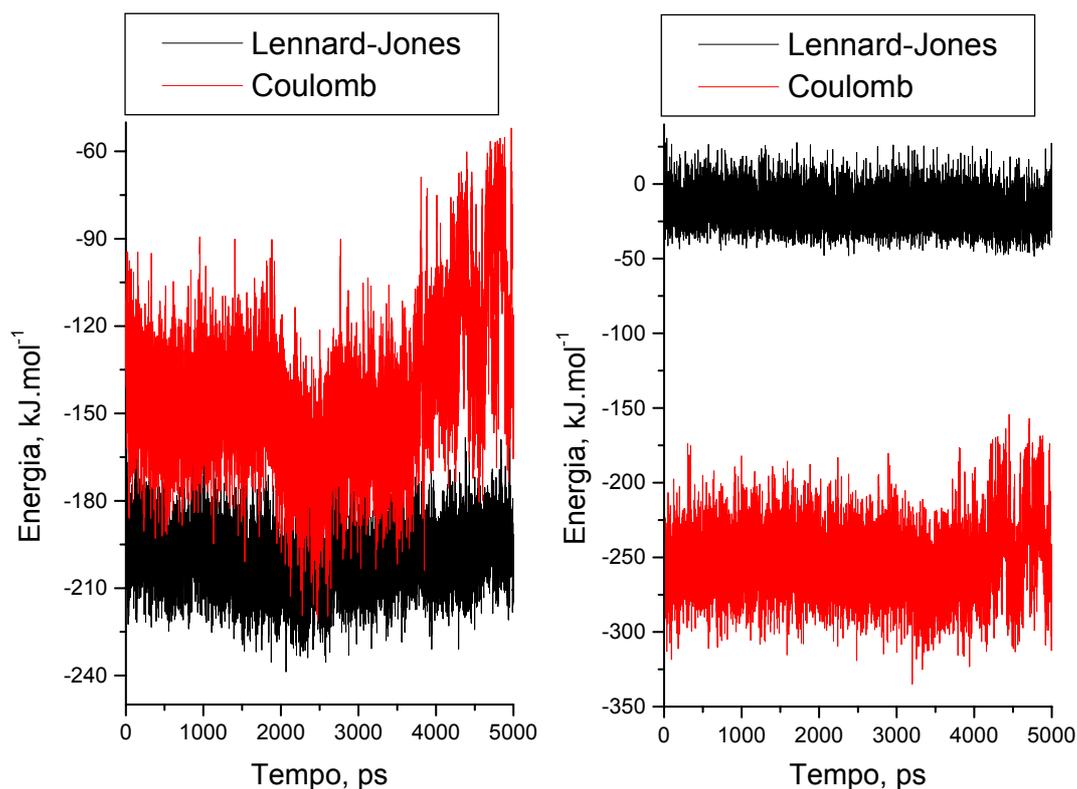
**Figura 5.48: Energia total do sistema oligopeptídeo solvatado por 125 pares do líquido iônico [BMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> a 300K.**

O gráfico da densidade do sistema, Figura 5.49, também apresentou, no primeiro nanossegundo, uma ligeira alteração no valor desta propriedade. Deste pequeno incremento da densidade pode-se inferir que a estrutura do oligopeptídeo relaxada requer uma menor cavidade que a oferecida inicialmente. A densidade média do sistema no intervalo de 2ns a 5ns foi de 1,16 g.mL<sup>-1</sup>.



**Figura 5.49: Densidade do sistema oligopeptídeo solvatado em 125 pares de líquido iônico [BMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> a 300K.**

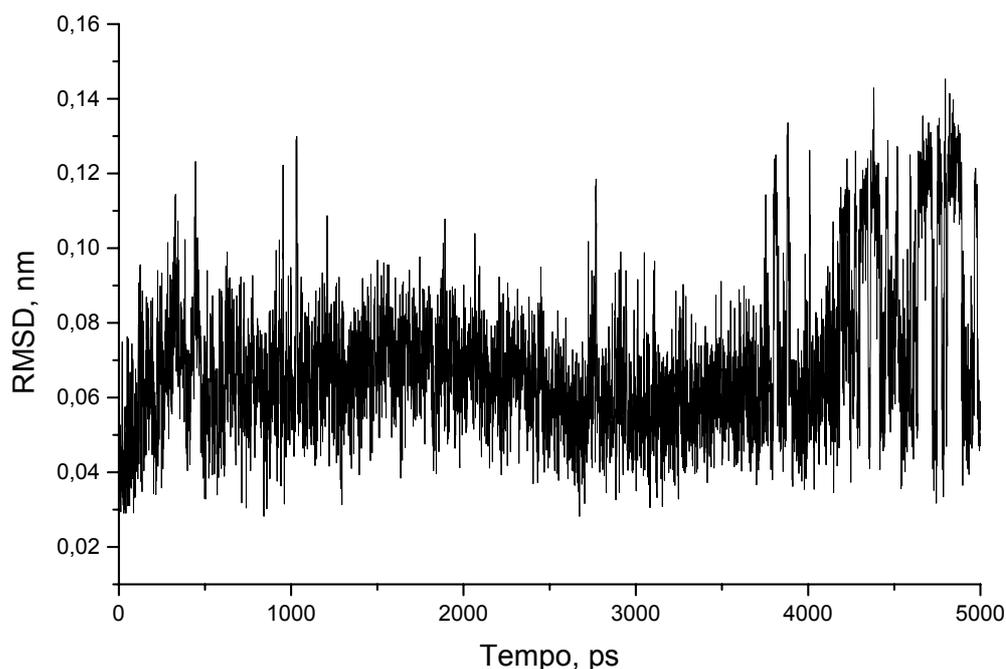
Com relação às energias de interação solvente/soluto há um dado interessante, na interação do [BMIM]<sup>+</sup> com o oligopeptídeo ocorre a predominância das interações de van der Waals, Figura 5.50, enquanto na relação do ânion [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> com o soluto prevalece as interações coulômbicas. Note, ainda, que a energia de interação coulômbica para o cátion e o soluto apresenta um perfil bastante instável o que pode ser atribuído a uma certa independência de movimentos dos cátions em relação ao oligopeptídeo e/ou uma maior dependência dos cátions na vizinhança do oligopeptídeo com uma rede cátions formada pelos outros cátions do líquido. A energia média observada para as interações de van der Waals e coulômbica para a interação do cátion [BMIM]<sup>+</sup> com o oligopeptídeo foi de  $-200,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$  e  $-143,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , respectivamente. Já as energias de interação de van der Waals e coulômbica observadas para o [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> e o oligopeptídeo foram  $-17,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$  e  $-252,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Portanto, a energia de interação coulômbica é cerca de 15 vezes maior que a da interação de van der Waals.



**Figura 5.50:** Energia intermolecular de Lennard-Jones (em preto) e Coulômbica (em vermelho) do sistema oligopeptídico solvatado em líquido iônico  $[\text{BMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$  a 300K. À esquerda, interação entre o oligopeptídico e o cátion  $[\text{BMIM}]^+$  e, à direita, interação do oligopeptídico com o ânion  $[\text{BF}_4]^-$ .

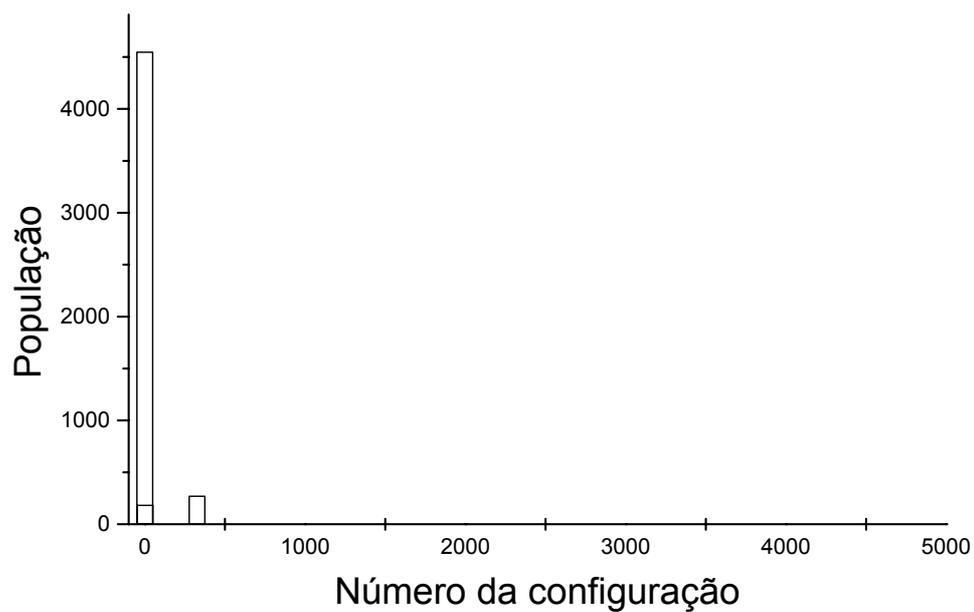
### 5.7.1- Estrutura interna do oligopeptídico

A análise do RMSD para o oligopeptídico em líquido iônico, Figura 5.51, indicou uma maior rigidez conformacional do oligopeptídico neste solvente. O desvio quadrático médio da configuração inicial em relação às outras configurações apresenta uma média de 0,07 nm, ou seja, o RMSD do oligopeptídico em líquido iônico é quase cinco vezes menor que o observado para esta molécula em água sob as mesmas condições de simulação.

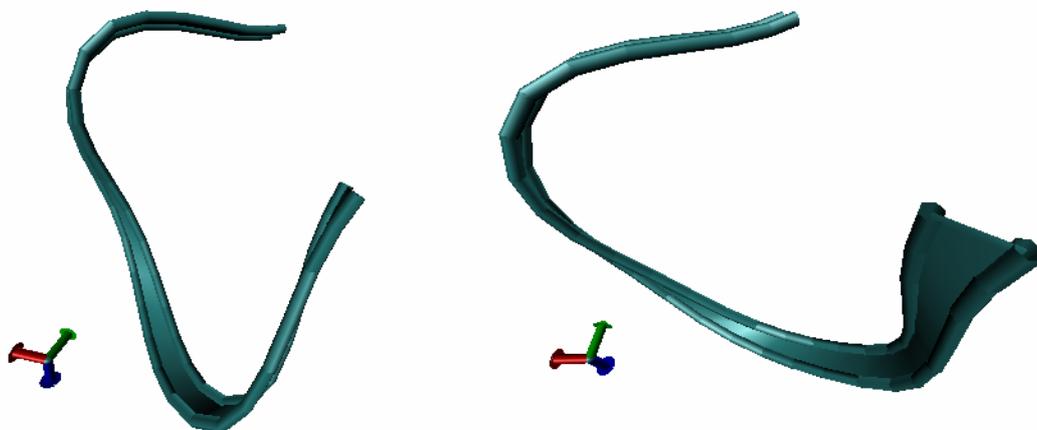


**Figura 5.51: Desvio quadrático médio, RMSD, do oligopeptídeo solvatado em líquido iônico [BMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> a 300K em relação a sua configuração inicial.**

O histograma das conformações visitadas pelo oligopeptídeo durante a simulação mostrou que somente três configurações são assumidas em toda a trajetória, Figura 5.52, e destas populações de configuração uma delas sobrepõe largamente as demais porque reuniu mais de 4500 conformações das 5001 presentes nos 5ns de simulação. Disto pode-se inferir que a solvatação do oligopeptídeo conferiu-lhe uma maior rigidez conformacional. Este aspecto é muito importante para a compreensão do comportamento conformacional de enzimas e proteínas e das reações enzimáticas neste solvente. De fato, a comparação da configuração inicial e da segunda configuração mostrou que ambas resultam em conformações muito parecidas ( e por essa razão a segunda conformação não foi representada na Figura 5.53 ), e mesmo a população 326 apresentou conformações muito semelhantes, Figura 5.53.



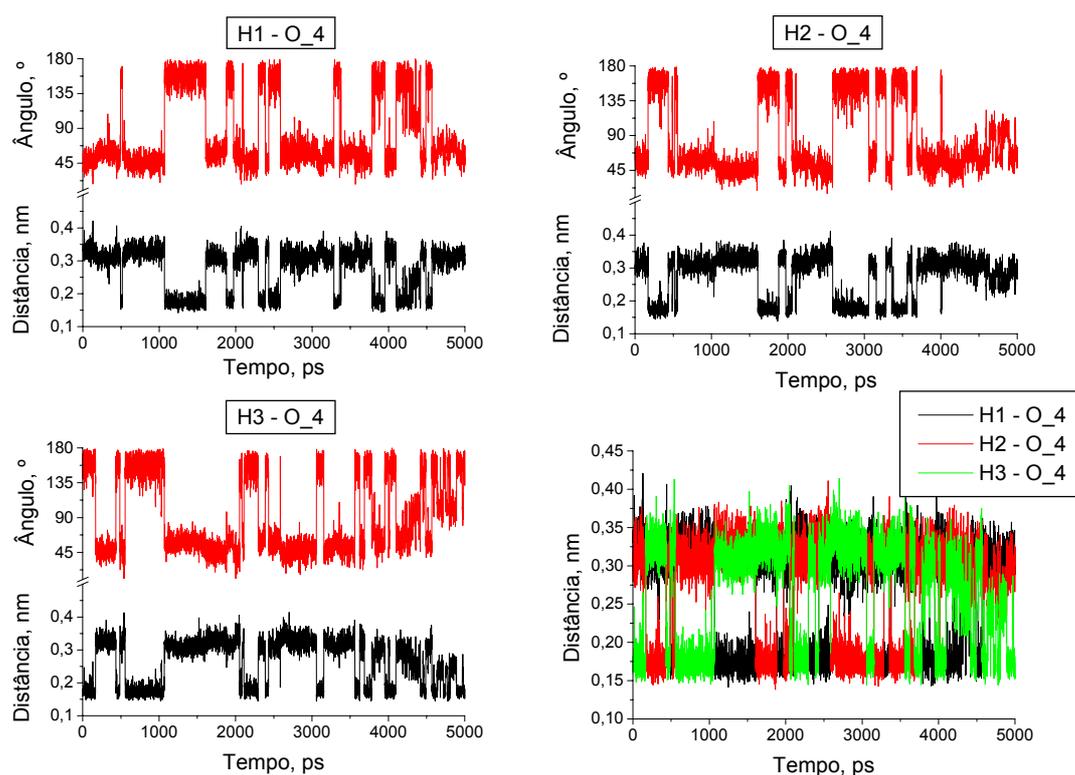
**Figura 5.52:** Configurações visitadas pelo oligopeptídeo solvatado no líquido iônico [BMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> a 300K. Estruturas com RMSD inferior ou igual a 1Å foram consideradas como pertencentes a uma mesma população.



**Figura 5.53:** Representação pelo modelo de fita de algumas configurações assumidas pelo oligopeptídeo em líquido iônico a 300K.

## 5.7.2- Ligações intramoleculares de Hidrogênio

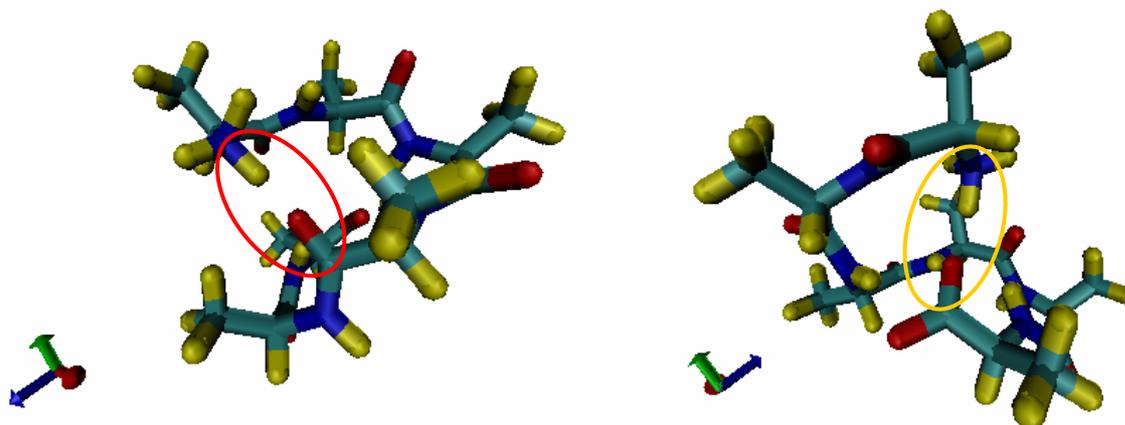
Os hidrogênios da amina terminal interagiram, alternadamente, durante toda a simulação, com o oxigênio do quarto resíduo, conforme a Figura 5.54. Note que os ângulos N-H-O no momento das interações de hidrogênio estão próximos de  $180^\circ$ , demonstrando a direcionalidade destas interações. É interessante frisar que estas interações intramoleculares envolvendo a amina terminal não foram observadas para o sistema formado pelo oligopeptídeo em água, neste o referido sítio ficou reservado para as interações intermoleculares com a água.



**Figura 5.54:** Em preto, distâncias entre os hidrogênios da amina terminal do oligopeptídeo e os oxigênios do quarto resíduo; em vermelho, ângulos N-H-O do nitrogênio e hidrogênios da amina terminal e oxigênio do quarto resíduo. Parte superior: à esquerda, interação entre o hidrogênio H1 da amina terminal e o oxigênio do quarto resíduo; à direita interação entre o hidrogênio H2 da amina terminal e o oxigênio do quarto resíduo. Parte inferior: à esquerda, interação entre o hidrogênio H3 da amina

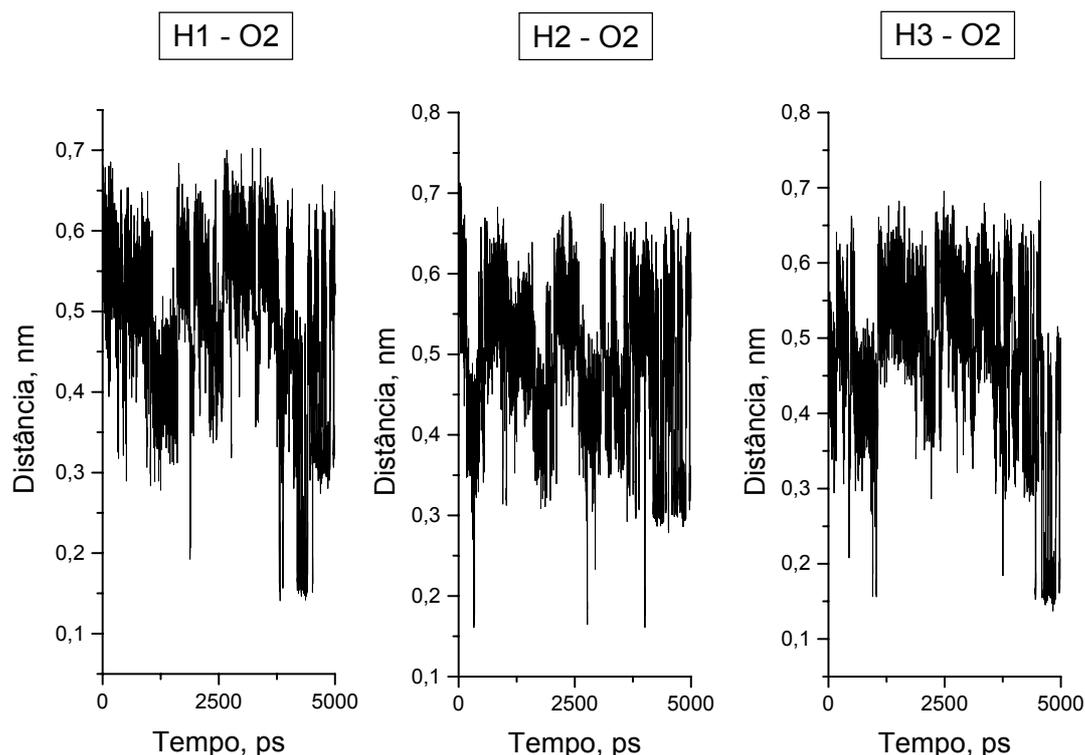
terminal e o oxigênio do quarto resíduo; à direita, sobreposição das distâncias observadas para os três hidrogênios da amina terminal e o oxigênio do quarto resíduo.

Na primeira molécula da Figura 5.55 está representada a ligação de hidrogênio da amina terminal com o oxigênio do quarto resíduo, detalhe em vermelho.



**Figura 5.55:** Representação das interações intermoleculares do oligopeptídeo solvatado por líquido iônico a 300K. Ligações de hidrogênio da amina terminal com: à esquerda, o oxigênio do quarto resíduo (detalhe em vermelho); à direita, oxigênio da carbonila terminal (detalhe amarelo).

As ligações de hidrogênio da amina terminal com o oxigênio O2 da amina terminal ocorrem, mas com frequência esporádica e em especial na parte final da trajetória, Figura 5.56. Esta interação está representada na Figura 5.55, à direita, detalhe em amarelo.

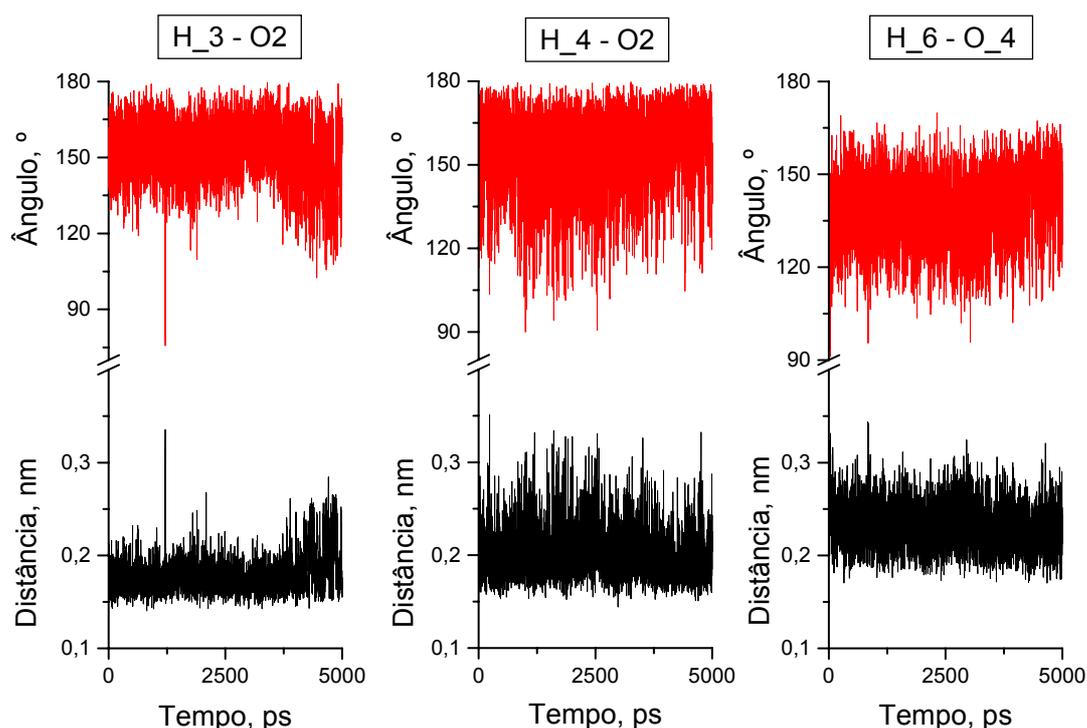


**Figura 5.56:** À esquerda, distância entre o hidrogênio H1 da amina terminal e o oxigênio O2 da carboxila terminal. No centro, distância entre o hidrogênio H2 da amina terminal e o oxigênio O2 carboxila terminal. À direita, distância entre o hidrogênio H3 da amina terminal e o oxigênio O2 carboxila terminal.

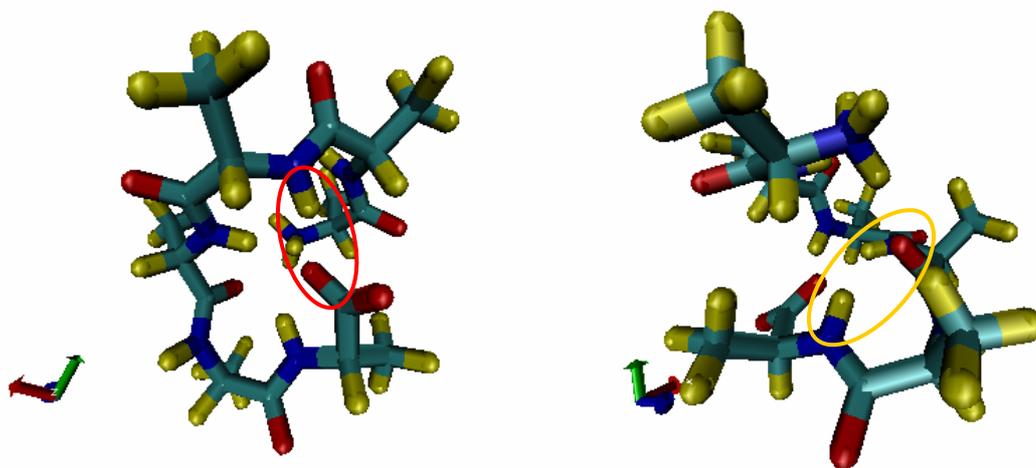
A Figura 5.57 mostra que o oxigênio O2 da carbonila terminal prefere ligar-se aos hidrogênios de amina do terceiro e quarto resíduo a ligar-se aos hidrogênios da amina terminal. Essa interação da carbonila terminal com as aminas do interior do oligopeptídeo perduram por toda a simulação. Novamente, esta informação contrasta com o comportamento da carbonila terminal do oligopeptídeo em água a 300K que reservou este sítio para interações intermoleculares com as moléculas de água. À esquerda na Figura 5.58 está representada a interação do hidrogênio de amina do terceiro resíduo com o oxigênio O2 da carbonila terminal.

Pode-se observar também a interação do hidrogênio de amina do sexto resíduo com o oxigênio do quarto resíduo que dura toda a simulação. Note que o ângulo de interação N-H-O é pouco menor o que denota diminuição da direcionalidade da interação. É importante lembrar que esse oxigênio do quarto

resíduo também interage com os hidrogênios da amina terminal e deve ser desta competição de interações que resulta a menor direcionalidade da interação do citado oxigênio com o hidrogênio de amina do sexto resíduo. Uma representação dessa interação está à direita na Figura 5.58.

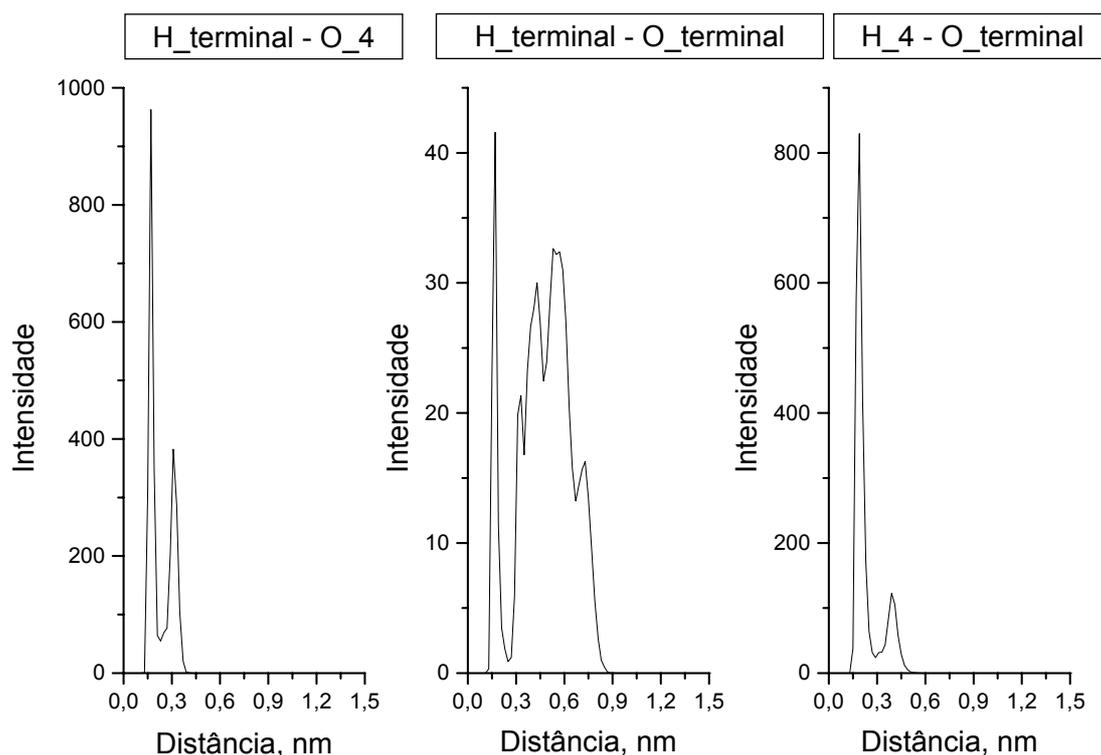


**Figura 5.57:** Em preto, distâncias entre os hidrogênios de amina do oligopeptídeo e oxigênios carboxílicos; em vermelho, ângulos N-H-O do nitrogênio e hidrogênios de amina e oxigênio carboxílico. À esquerda, interação entre o hidrogênio da amina do terceiro resíduo e o oxigênio O2 da carboxila terminal; no centro, interação entre o hidrogênio da amina do quarto resíduo e o oxigênio O2 carboxila terminal; à direita, interação entre o hidrogênio da amina do sexto resíduo e o oxigênio do quarto resíduo.



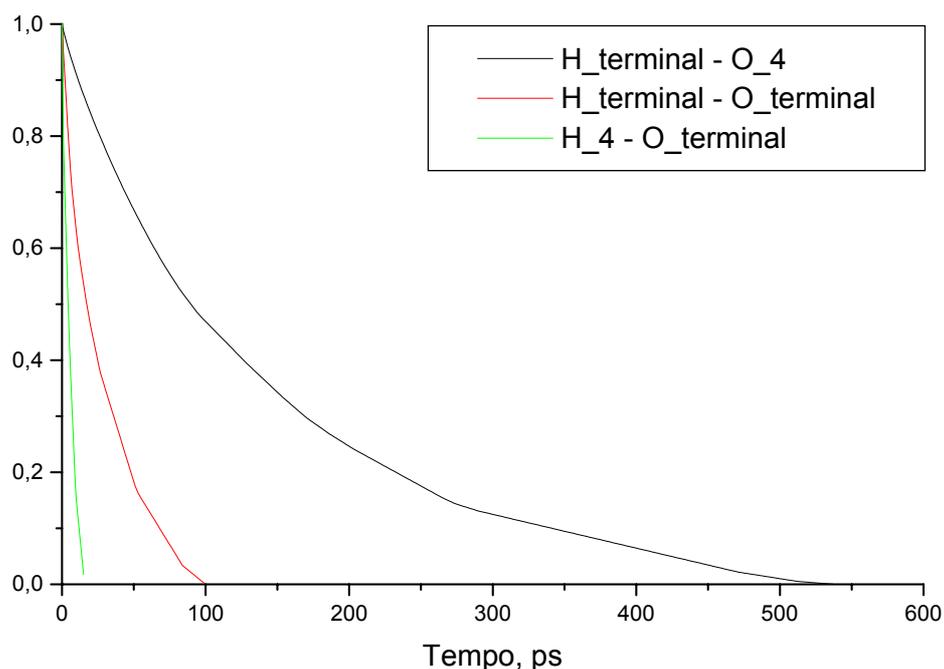
**Figura 5.58:** Representação das interações intermoleculares do oligopeptídeo solvatado por líquido iônico a 300K. À esquerda, ligação de hidrogênio do oxigênio da carbonila e o hidrogênio de amina do terceiro resíduo (detalhe em vermelho); à direita, oxigênio da carbonila do quarto resíduo com o hidrogênio de amina do sexto resíduo (detalhe amarelo).

Para reforçar a tese de que as interações intramoleculares do oligopeptídeo no líquido iônico são mais intensas que em água, as funções radiais de pares das principais interações intramoleculares da biomolécula estão apresentadas na **Figura 5.59**. Pode-se observar a presença de picos bastante intensos e estreitos nas interações dos hidrogênios da amina terminal com o oxigênio do quarto resíduo, intra 1-4, e do hidrogênio do quarto resíduo com o oxigênio da carbonila terminal, intra 4-6, em 0,17nm e 0,19nm, respectivamente. Há a ocorrência de um segundo pico nessas duas interações em 0,31nm e 0,39nm. Já a interação entre os hidrogênios da amina terminal e o oxigênio da carbonila terminal, intra 1-6, apresenta um pico bem definido, porém menos intenso que o das interações intramoleculares intra 1-4 e intra 4-6, em 0,17nm. Há, em seguida, a formação de uma banda bastante larga e com pequenas cristas que permitem supor a existência de posições preferenciais relativas entre as pontas do oligopeptídeo, sem, contudo, revelar uma estrutura bem definida.



**Figura 5.59: Funções de distribuição radial de pares das interações intramoleculares, da esquerda para a direita: interação entre os hidrogênios da amina terminal e o oxigênio do quarto resíduo; hidrogênios da amina terminal e o oxigênio da carbonila terminal; hidrogênio da amina do quarto resíduo e oxigênio da carbonila terminal.**

O gráfico com as funções de autocorrelação dessas interações intramoleculares, **Figura 5.60**, mostra que a interação intra 1-4 possui o maior tempo de relaxação. É interessante notar que apesar de uma estrutura bem definida, a interação intra 4-6 apresenta o menor tempo de relaxação, o que significa que esses sítios perfazem muitas interações de curta duração, como também sugere a **Figura 5.57**.



**Figura 5.60: Funções de autocorrelação: linha em preto, interação entre os hidrogênios da amina terminal e o oxigênio do quarto resíduo; em vermelho, hidrogênios da amina terminal e o oxigênio da carbonila terminal; em verde, hidrogênio da amina do quarto resíduo e oxigênio da carbonila terminal.**

Na Tabela 5.2 estão apresentados os tempos de relaxação das três interações intramoleculares discutidas acima. Como se pode ver, a duração média das interações intra 1-4 são cinco vezes maiores que as das interações intra 1-6 e mais de vinte vezes maiores as das interações 4-6. Contudo, os tempos de relaxação para as interações intra1-4 devem estar sobreestimados, pois como pode ser observado na Figura 5.60 a função de autocorrelação para esta interação apresenta um comportamento não-exponencial após 250ps. Esse desvio do perfil exponencial está associado a uma amostragem pobre de interações de mais longa duração e indica a necessidade de uma trajetória de simulação mais longa para se obter o relaxamento adequando dessa interação. Da forma como está essas poucas interações mais longas majoram o relaxamento da interação o que se reflete em um tempo superestimado.

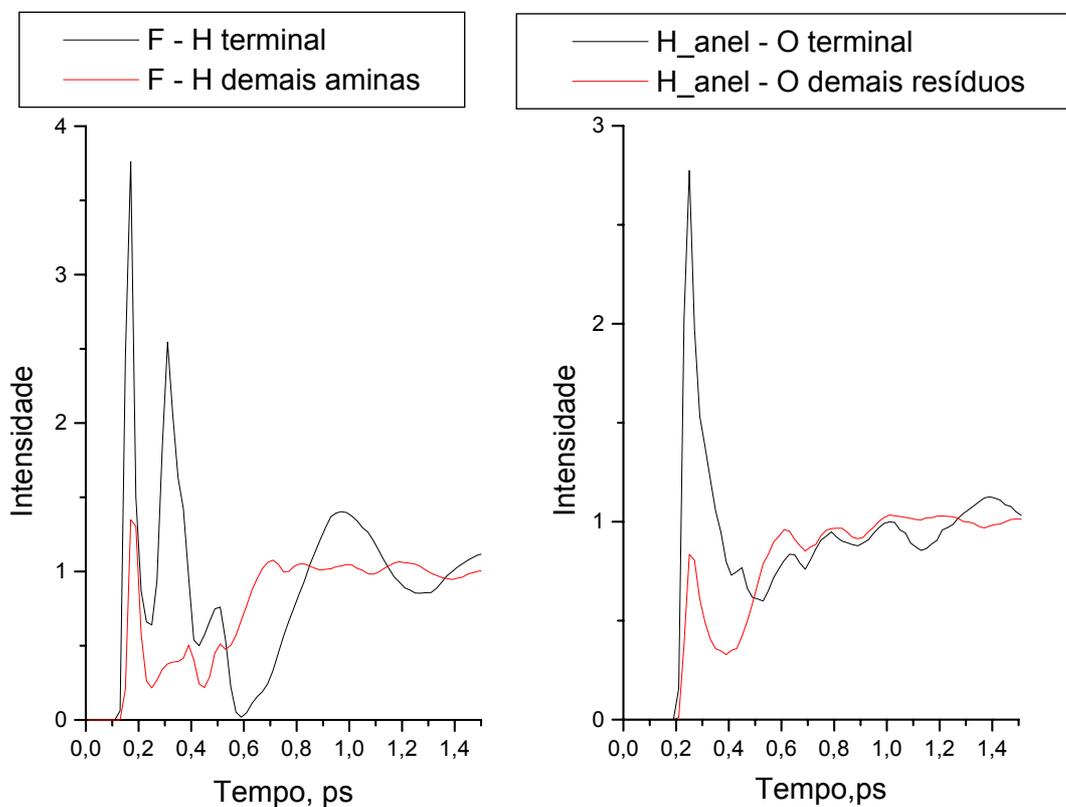
**Tabela 5.2: Tempos de relaxação para as interações intramoleculares efetuadas entre: os hidrogênios da amina terminal e o oxigênio do quarto resíduo, hidrogênios da amina terminal e o oxigênio da amina terminal, hidrogênio da amina do quarto resíduo e oxigênio da carbonila terminal.**

	Tempo de relaxação, ps	
	Primeiro pico	Segundo pico
Intra 1-4	135,0	262,7
Intra 1-6	27,0	-
Intra 4-6	5,7	4,4

### 5.7.3- Ligações intermoleculares de Hidrogênio

Na **Figura 5.61** estão apresentadas as distribuições radiais de pares dos fluorees do ânion  $[\text{BF}_4]^-$  com os hidrogênios de amina e dos hidrogênios do anel imidazol do cátion  $[\text{BMIM}]^+$  com os oxigênios de carbonila. Pode-se notar que as interações dos íons do LI com as pontas do oligopeptídeo apresentam uma intensidade maior que para os sítios do interior da biomolécula. Na interação dos átomos de flúor com os hidrogênios da amina terminal ocorrem dois picos principais, o primeiro bem definido em 0,17nm e outro menos intenso, mas bem definido, em 0,31nm. Pode-se notar que o perfil dessa função de distribuição radial de pares é periódica, com a existência de outros picos mais largos e menos intensos por toda a extensão da caixa de simulação. Esse efeito, porém, não deve estar sendo induzido pelos hidrogênios da amina terminal, mas, possivelmente, está relacionado à própria estrutura dos ânions  $[\text{BF}_4]^-$  no líquido iônico. Também na interação dos átomos de flúor com os hidrogênios de amina dos demais resíduos do oligopeptídeo ocorre um pico bem definido, contudo menos intenso do que o observado nas interações com os hidrogênios terminais, em 0,17nm. A distribuição radial de pares dos hidrogênios do anel imidazol com os oxigênios da carbonila terminal e com os oxigênios dos outros resíduos

mostrou em ambos um pico em 0,25nm. Observa-se, portanto, que os cátions estão posicionados a uma maior distância do oligopeptídeo do que os ânions.



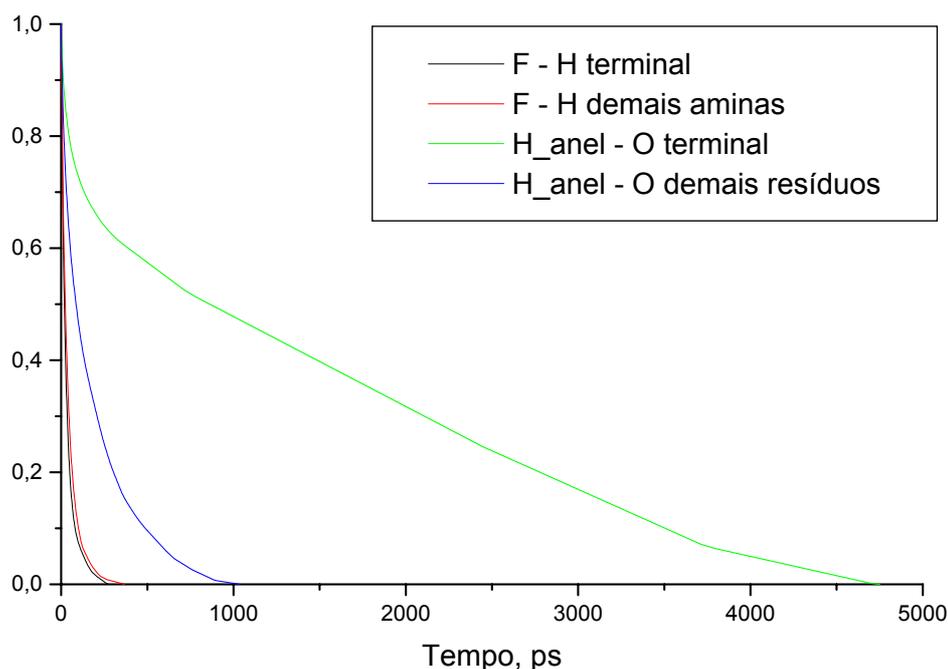
**Figura 5.61: Funções de distribuição radial de pares entre os sítios: à esquerda, átomos de flúor do ânion  $[\text{BF}_4]^-$  com os hidrogênios da amina terminal (em preto) e os hidrogênios das aminas dos outros resíduos (em vermelho); à direita, átomos de hidrogênio do anel imidazólio do cátion  $[\text{BMIM}]^+$  com os oxigênios da carbonila terminal (em preto) e demais oxigênios do oligopeptídeo (em vermelho).**

Os números de coordenação para as interações discutidas acima estão apresentados na **Tabela 5.3**.

**Tabela 5.3: Números de coordenação da primeira e segunda camada de solvatação nas interações dos átomos de flúor do ânion com os hidrogênios da amina terminal e hidrogênios das aminas dos demais resíduos e interações dos hidrogênios do anel imidazólio do cátion com os oxigênios da carbonila terminal e oxigênios das carbonilas dos outros resíduos.**

	Número de coordenação	
	1º Camada de solvatação	2º Camada de solvatação
F – H terminais	0,9	5,2
F – H demais resíduos	0,4	1,8
H anel – O terminal	4,9	-
H anel – O outros resíduos	0,9	-

É interessante observar que as interações dos íons com as extremidades do oligopeptídeo são as mais intensas — o que implica haver maior probabilidade de se encontrar estas interações comparativamente aos hidrogênios de amina e oxigênios de carbonila da porção interna do oligopeptídeo. Entretanto, as funções de autocorrelação mostram que as interações dos hidrogênios das aminas internas com os átomos de flúor são mais duradouras que as interações destes com os hidrogênios da amina terminal, **Figura 5.62**. Pode-se observar também, nesta figura, que a relaxação da interação entre os hidrogênios do anel imidazólio com os oxigênios terminais excedem em muito a relaxação observada para as outras interações intermoleculares. Uma análise mais minuciosa desta função de autocorrelação, porém, revela que o decaimento exponencial durou até, aproximadamente, 500ps, o restante do tempo de relaxação é devido a algumas interações de maior duração que não apresentam uma população suficientemente grande para permitir uma descrição estatística mais adequada, isto é, sendo necessário uma simulação maior (maior amostragem dessas interações mais longas) para que se consiga obter o relaxamento para essa interação.



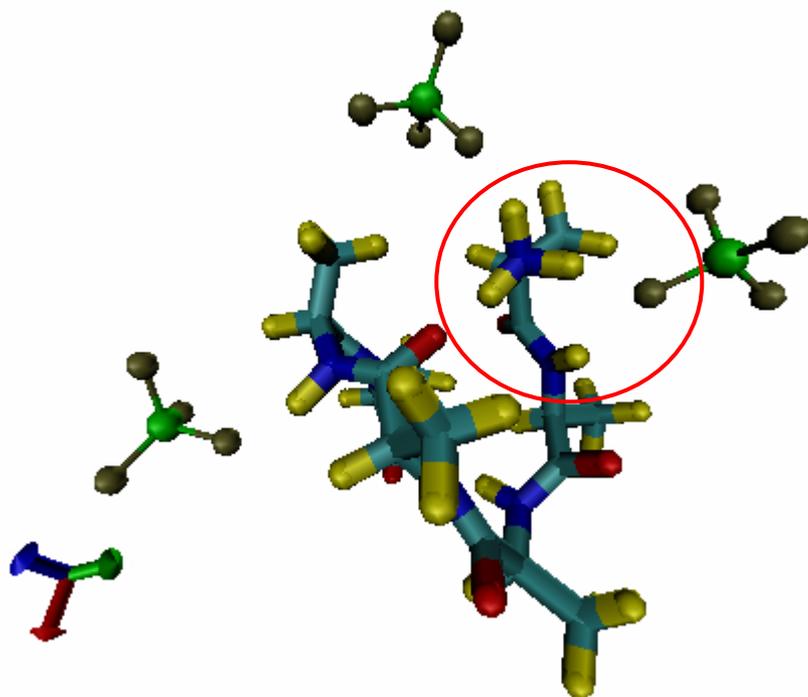
**Figura 5.62:** Funções de autocorrelação das interações dos átomos de flúor do ânion com os hidrogênios da amina terminal e hidrogênios das aminas dos demais resíduos e das interações dos hidrogênios do anel imidazólio do cátion com os oxigênios da carbonila terminal e oxigênios das carbonilas dos outros resíduos.

Os tempos de residência dos íons na vizinhança dos respectivos sítios do oligopeptídeo estão apresentados na **Tabela 5.4**. Pode-se observar que os tempos de relaxação dos íons são muito maiores que os observados para a água, isto é, as espécies do líquido iônico permanecem, em média, mais tempo interagindo com o oligopeptídeo do que as moléculas de água. O tempo de relaxamento para a interação dos hidrogênios do anel imidazólio do cátion com os oxigênios da carbonila terminal está reportado entre parênteses porque, como discutido na acima, as populações de longa duração, e mal amostradas, influenciam no valor do tempo de relaxação, obtido pela integração da curva de autocorrelação, tornando-o demasiadamente maior.

**Tabela 5.4: Tempos de relaxação da primeira e segunda camada de solvatação nas interações dos átomos de flúor do ânion com os hidrogênios da amina terminal e hidrogênios das aminas dos demais resíduos e interações dos hidrogênios do anel imidazólio do cátion com os oxigênios da carbonila terminal e oxigênios das carbonilas dos outros resíduos.**

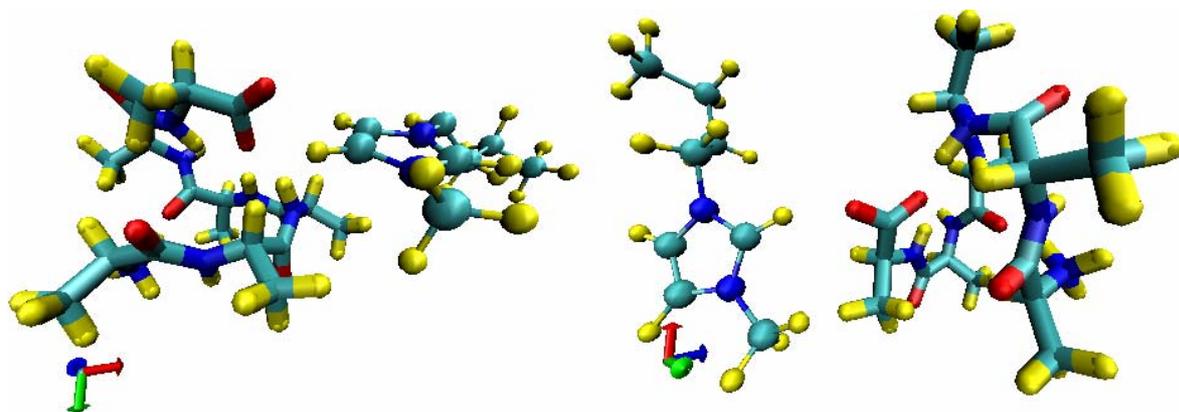
	<b>Tempos de relaxação, ps</b>	
	1º Camada de solvatação	2º Camada de solvatação
F – H terminais	34,2	78,0
F – H demais resíduos	42,0	140,6
H anel – O terminal	(1354,3)	-
H anel – O outros resíduos	173,7	-

Na Figura 5.63 está representado as interações dos ânions  $[\text{BF}_4]^-$  com os hidrogênios das aminas, no detalhe em vermelho observa-se um ânion  $[\text{BF}_4]^-$  que interage simultaneamente com hidrogênio da amina terminal e o do segundo resíduo. Observe também que a amina terminal está interagindo ao mesmo tempo com dois ânions.



**Figura 5.63:** Representação das ligações de hidrogênio dos ânions  $[\text{BF}_4]^-$  com os hidrogênios de amina do oligopeptídeo. No detalhe em vermelho a interação de um ânion, simultaneamente, com um hidrogênio da amina terminal e do segundo resíduo.

Na Figura 5.64 estão representadas interações dos cátions  $[\text{BMIM}]^+$  com o oxigênio da carbonila terminal.



**Figura 5.64:** Representação das ligações de hidrogênio dos hidrogênios entre o anel imidazólio do cátion  $[\text{BMIM}]^+$  e o oxigênio da carbonila terminal.

Na Figura 5.65 estão representadas interações dos cátions  $[\text{BMIM}]^+$  com o oxigênios da carbonila do interior do oligopeptídeo. Da esquerda para direita, interação do cátion com o quinto, primeiro e terceiro resíduo.

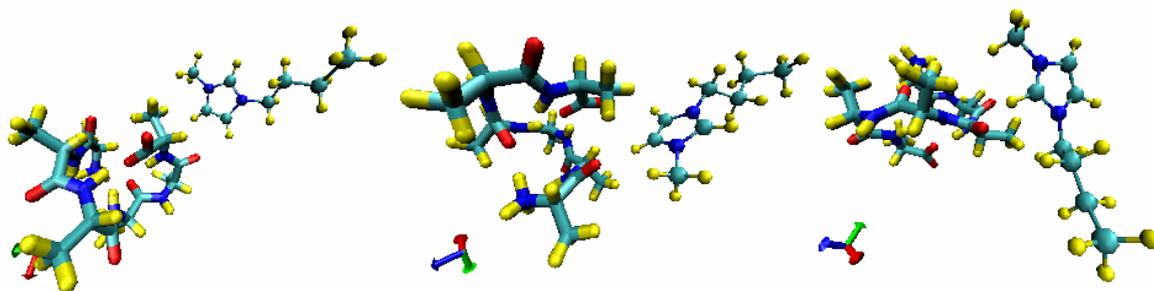
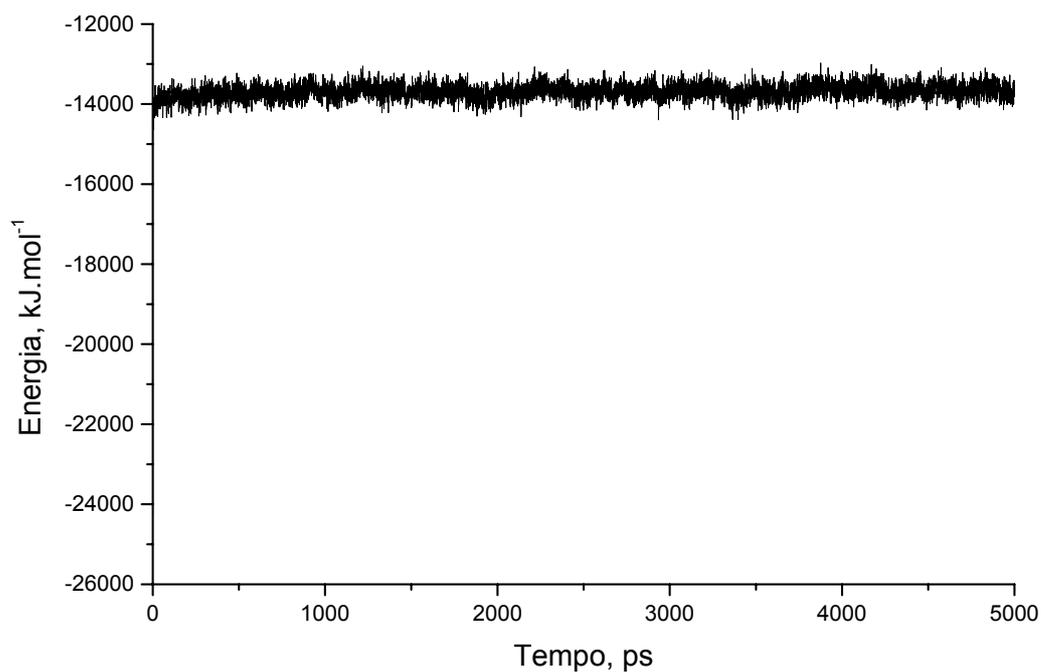


Figura 5.65: Representação das ligações de hidrogênio dos hidrogênios entre o anel imidazólio do cátion  $[BMIM]^+$  e o oxigênio da carbonila do interior do oligopeptídeo. Da esquerda para direita, interação do cátion com o oxigênio do quinto, primeiro e terceiro resíduo.

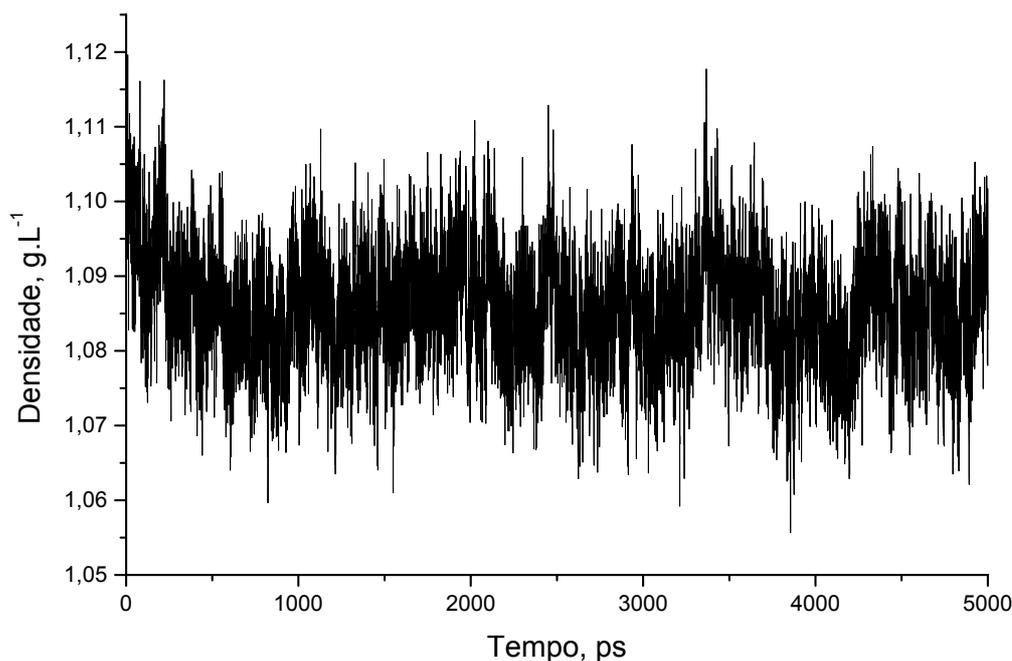
### 5.8- Oligopeptídeo solvatado no líquido iônico $[BMIM]^+[BF_4]^-$ a 400K

Visando estudar a influência da temperatura nas conformações do oligopeptídeo em líquido iônico, a mesma estrutura de partida do peptídeo nos outros sistemas foi solvatado por 125 pares do líquido iônico  $[BMIM]^+[BF_4]^-$ , a uma temperatura de 400K. Devido a maior energia cinética, a energia total para o sistema relaxou mais rapidamente que para o sistema a 300K, Figura 5.66. A energia média foi de  $-13692,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .



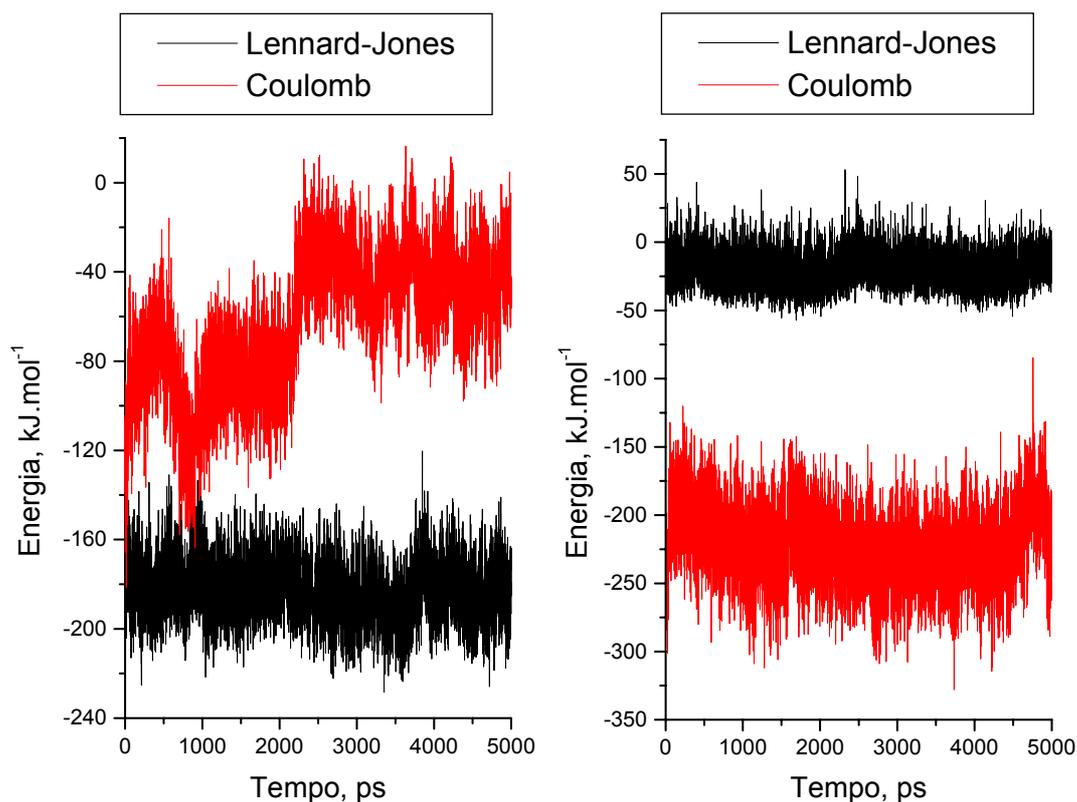
**Figura 5.66: Energia total do sistema oligopeptídeo solvatado por 125 pares do líquido iônico [BMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> a 400K.**

A densidade total do sistema, no primeiro nanossegundo tendeu a uma pequena redução no valor da propriedade, Figura 5.67. A densidade média no intervalo de 2ns a 5ns foi de 1,09 g.mL<sup>-1</sup>



**Figura 5.67: Densidade do sistema oligopeptídeo solvatado em líquido iônico [BMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> a 400K.**

Na Figura 5.68, pode-se observar o perfil das energias de interação de van der Waals e coulômbica entre os íons e o soluto. Novamente, no caso da relação cátions/soluto a interação de van der Waals predomina sobre a interação coulômbica e esta mantém um padrão instável e só estabiliza após 2,5ns. A energia coulômbica média após a metade da simulação é  $-42,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$  e a de van der Waals é  $-183,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , isto significa que esta interação é mais de quatro vezes maior que aquela. Para a interação dos ânions com o oligopeptídeo a energia coulômbica predomina. As energias médias de interação de Lennard-Jones e coulômbica são, respectivamente,  $-20,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$  e  $-222,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , a interação de van der Waals é apenas 10% do valor da interação eletrostática.

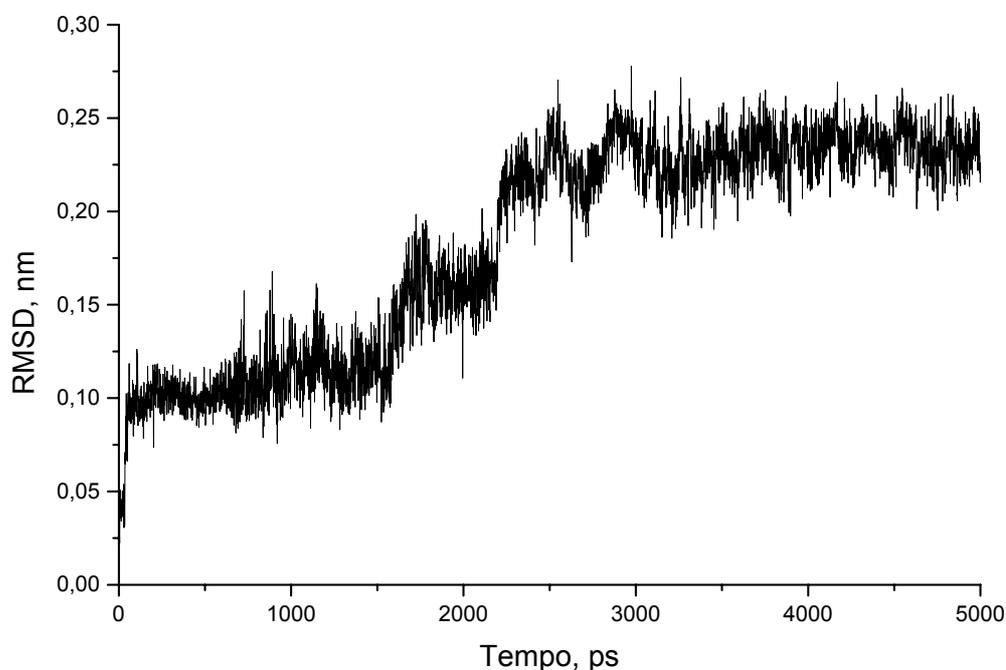


**Figura 5.68:** Energia intermolecular de Lennard-Jones (em preto) e Coulômbica (em vermelho) do sistema oligopeptídeo solvatado em líquido iônico [BMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> a 400K. À esquerda, interação entre o oligopeptídeo e o cátion [BMIM]<sup>+</sup> e, à direita, interação do oligopeptídeo com o ânion [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>.

### 5.8.1- Estrutura interna do oligopeptídeo

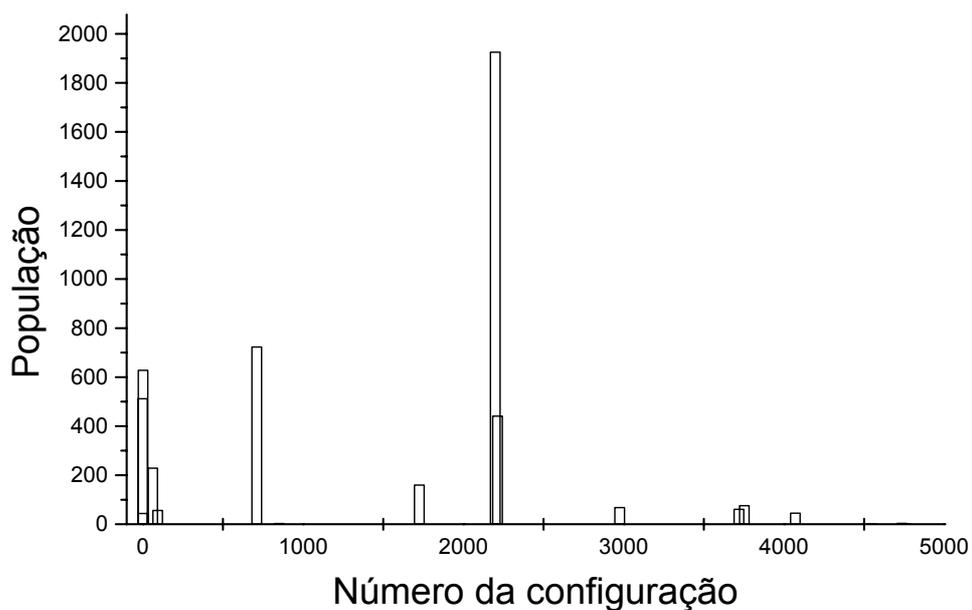
O RMSD para o oligopeptídeo solvatado em líquido iônico [BMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> a 400K pode ser dividido em duas regiões que coincidem com o meio da trajetória. Ambas apresentaram um desvio quadrático médio maior que o observado para o sistema a 300K, sendo que na primeira metade o RMSD médio foi de 0,13nm e na parte final 0,23nm. Esta maior mobilidade do oligopeptídeo em [BMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> a 400K deve estar relacionada a maior mobilidade das espécies que compõem o solvente o que permite a formação de

cavidades maiores ao redor do soluto que resulta em uma maior flexibilidade deste.



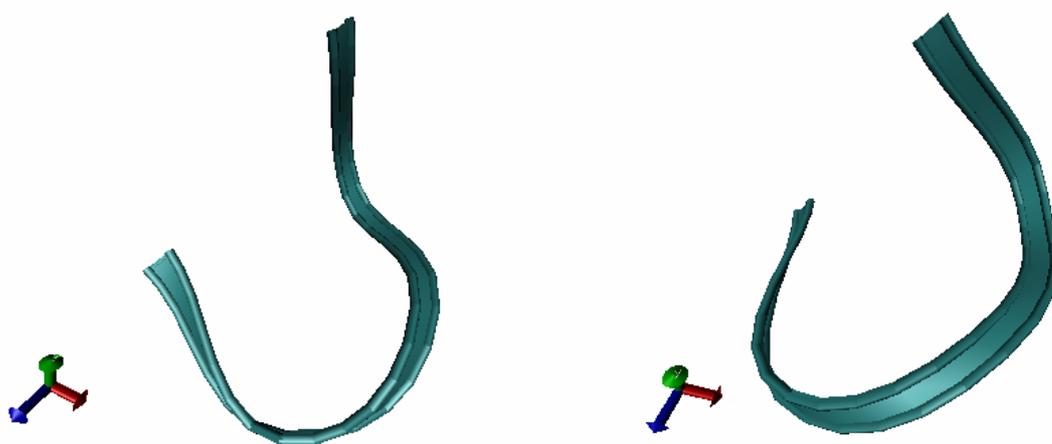
**Figura 5.69: Desvio quadrático médio, RMSD, do oligopeptídeo solvatado em líquido iônico [BMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> a 400K em relação a sua configuração inicial.**

O histograma de populações de conformação para o sistema a 400K, Figura 5.70, apresentou uma maior variedade de conformações que a observada para o sistema a 300K. A maior das populações encontradas reúne mais de 2000 configurações e o seu ponto de partida coincide com a mudança de patamar observada no gráfico de RMSD. Há ainda outras quatro configurações cada uma contando com mais de 500 conformações.



**Figura 5.70:** Conformações visitadas pelo oligopeptídeo solvatado no líquido iônico [BMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> a 400K. Estruturas com RMSD inferior ou igual a 1Å foram consideradas como pertencentes a uma mesma população.

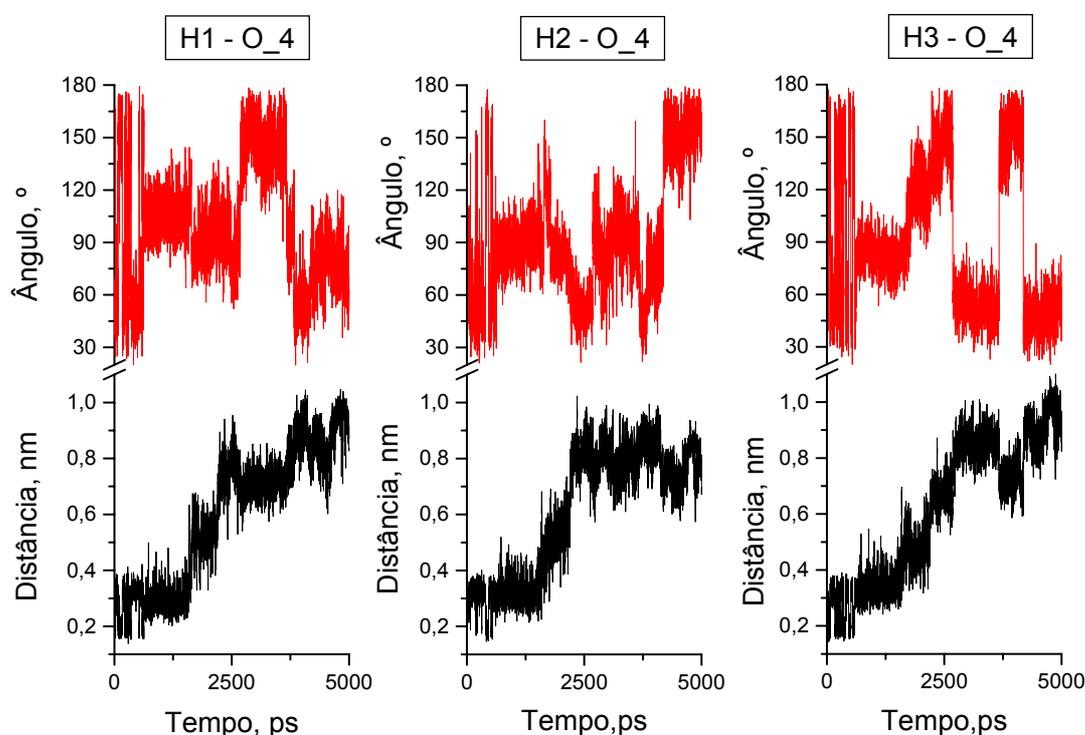
Na Figura 5.71 estão representadas duas das conformações mais visitadas pelo oligopeptídeo, repare que a diferença entre as conformações apresentadas é bastante tênue.



**Figura 5.71:** Representação pelo modelo de fita de algumas conformações assumidas pelo oligopeptídeo em líquido iônico a 400K.

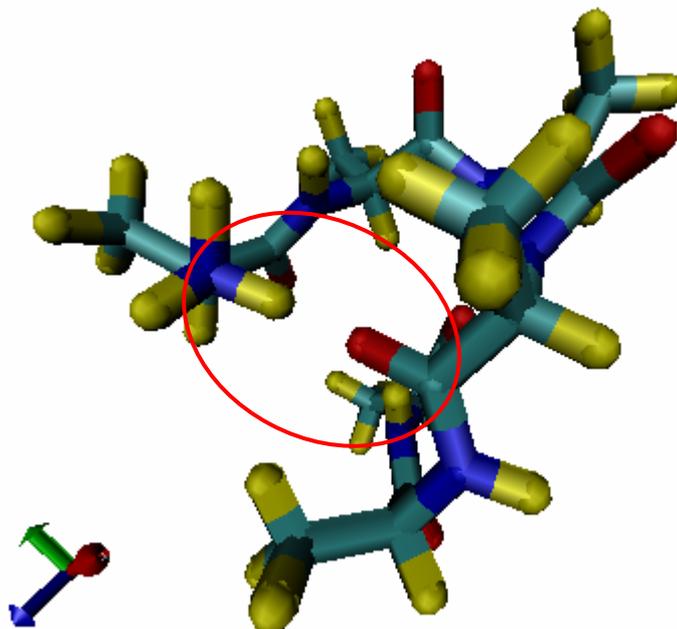
### 5.8.2- Ligações intramoleculares de Hidrogênio

Pode-se observar que somente durante os primeiros 650 ps ocorreu a interação dos hidrogênios da amina terminal e o oxigênio da carbonila do quarto resíduo, Figura 5.72, que é a interação preferencial dos hidrogênios da referida amina a 300K.



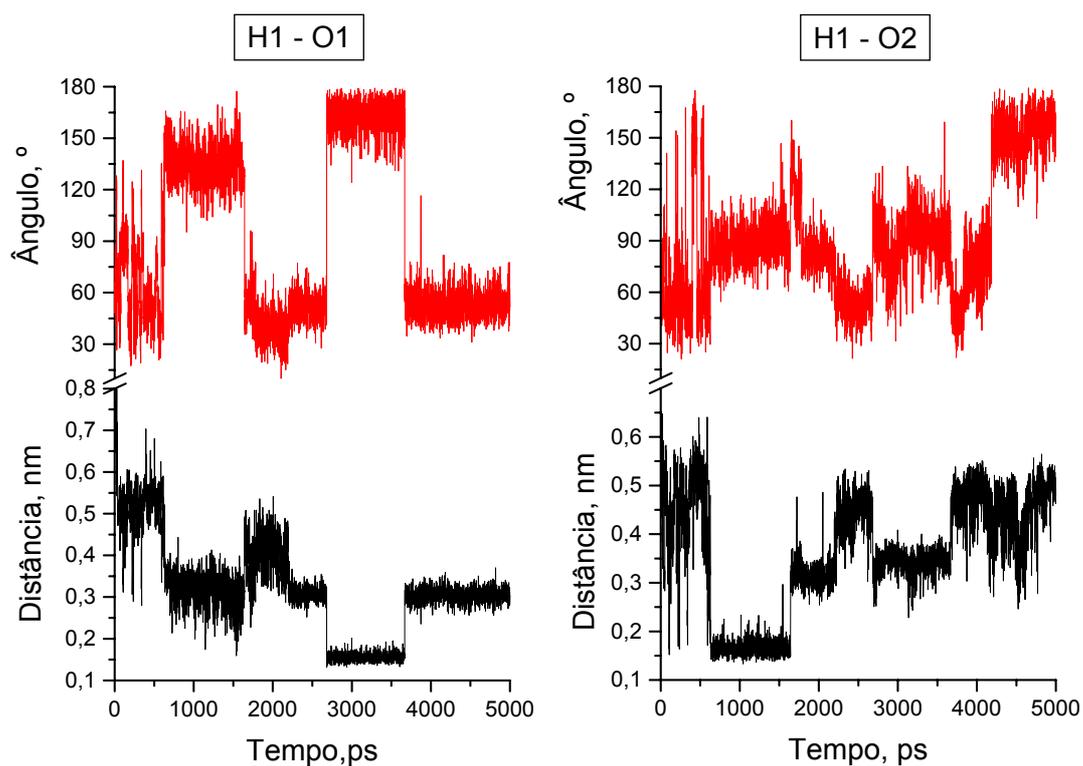
**Figura 5.72:** Em preto, distância entre hidrogênio da amina terminal e oxigênio do quarto resíduo; em vermelho, ângulo N-H-O do nitrogênio e hidrogênio da amina terminal e o oxigênio do quarto resíduo. À esquerda, interação entre o hidrogênio H1 da amina terminal e o oxigênio do quarto resíduo; no centro, interação entre o hidrogênio H2 da amina terminal e o oxigênio do quarto resíduo; à direita, interação entre o hidrogênio H3 da amina terminal e o oxigênio do quarto resíduo.

No círculo em vermelho da Figura 5.73 está representada a interação da amina terminal com o oxigênio da carbonila do quarto resíduo.

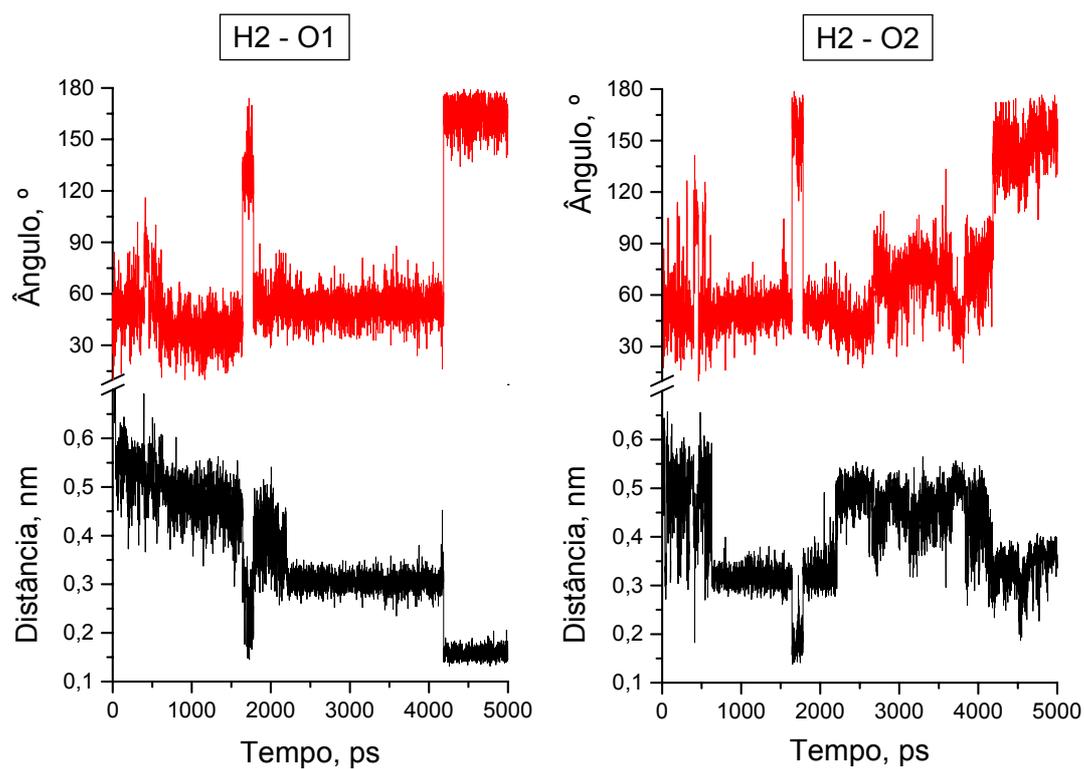


**Figura 5.73: Representação da ligação de hidrogênio intramolecular do oligopeptídeo solvatado em líquido iônico a 400K. No detalhe em vermelho, interação entre a amina terminal e o oxigênio do quarto resíduo.**

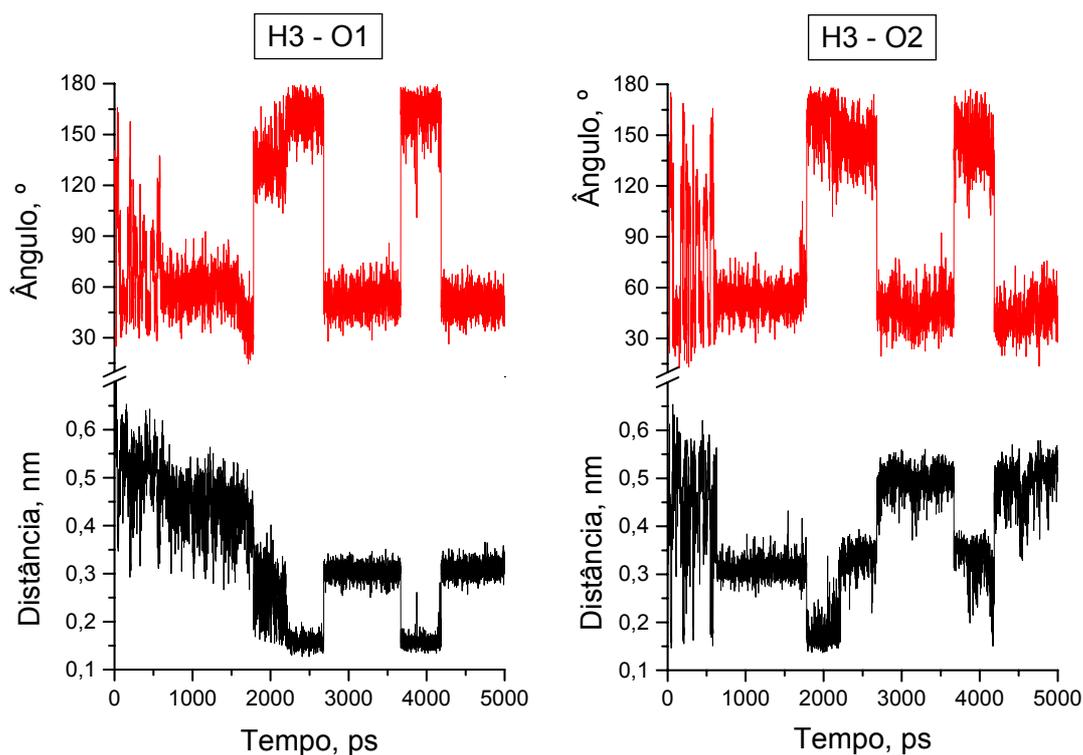
Depois dos primeiros 650 ps de simulação, a amina terminal passa a interagir com os oxigênios da carbonila terminal, como atesta a Figura 5.74, Figura 5.75 e Figura 5.76. É importante observar que nesta temperatura de 400K os dois oxigênios da carbonila terminal participam das ligações de hidrogênio intramolecular, em contraste com o sistema a 300K em que somente um dos oxigênios realizava interações intramoleculares.



**Figura 5.74:** Em preto, distância entre hidrogênio da amina terminal e oxigênio da carboxila terminal; em vermelho, ângulo N-H-O do nitrogênio e hidrogênio da amina terminal e o oxigênio da carboxila terminal. À esquerda, interação entre o hidrogênio H1 da amina terminal e o oxigênio O1 da carboxila terminal; à direita, interação entre o hidrogênio H1 da amina terminal e o oxigênio O2 da carboxila terminal.

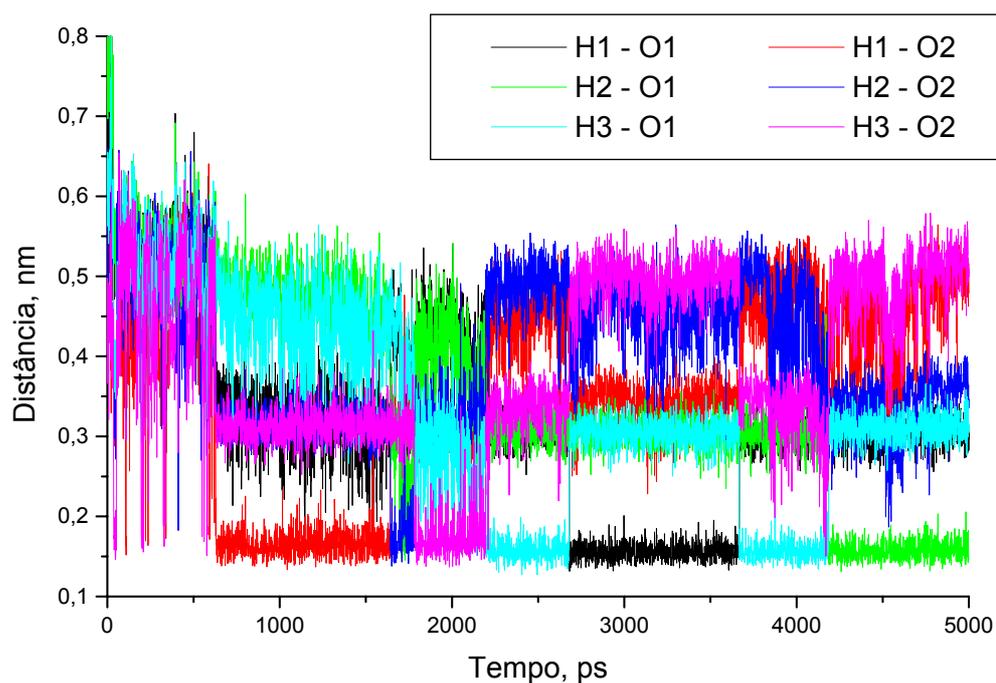


**Figura 5.75:** Em preto, distância entre hidrogênio da amina terminal e oxigênio da carboxila terminal; em vermelho, ângulo N-H-O do nitrogênio e hidrogênio da amina terminal e o oxigênio da carboxila terminal. À esquerda, interação entre o hidrogênio H2 da amina terminal e o oxigênio O1 da carboxila terminal; à direita, interação entre o hidrogênio H2 da amina terminal e o oxigênio O2 da carboxila terminal.



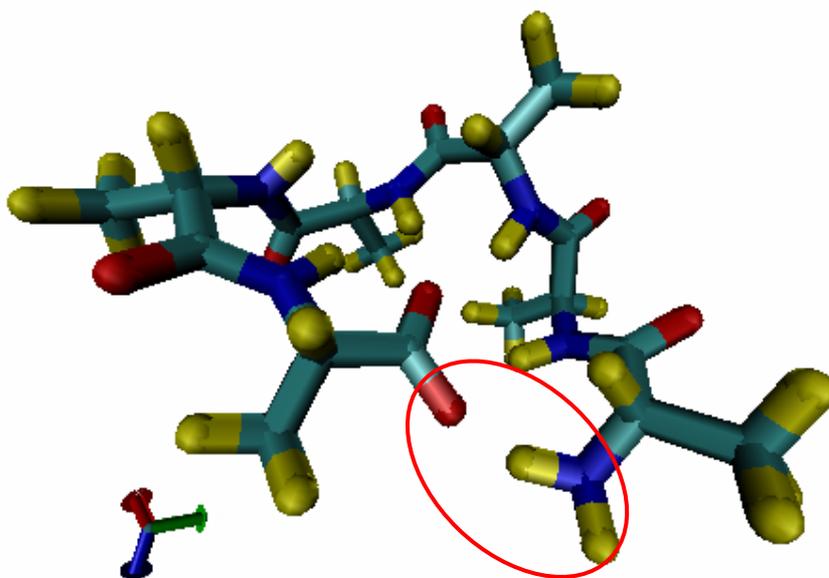
**Figura 5.76:** Em preto, distância entre hidrogênio da amina terminal e oxigênio da carboxila terminal; em vermelho, ângulo N-H-O do nitrogênio e hidrogênio da amina terminal e o oxigênio da carboxila terminal. À esquerda, interação entre o hidrogênio H3 da amina terminal e o oxigênio O1 da carboxila terminal; à direita, interação entre o hidrogênio H3 da amina terminal e o oxigênio O2 da carboxila terminal.

Na sobreposição das distâncias de interação dos hidrogênios da amina em relação aos oxigênios da carbonila, Figura 5.77, fica claro que após a mudança de conformação em que os hidrogênios da amina terminal trocam as interações com os oxigênios do quarto resíduo pelas dos oxigênios da carbonila terminal, ocorre uma alternância entre os átomos das duas extremidades de maneira que no restante da simulação as duas pontas do oligopeptídeo permaneceram interagindo continuamente.



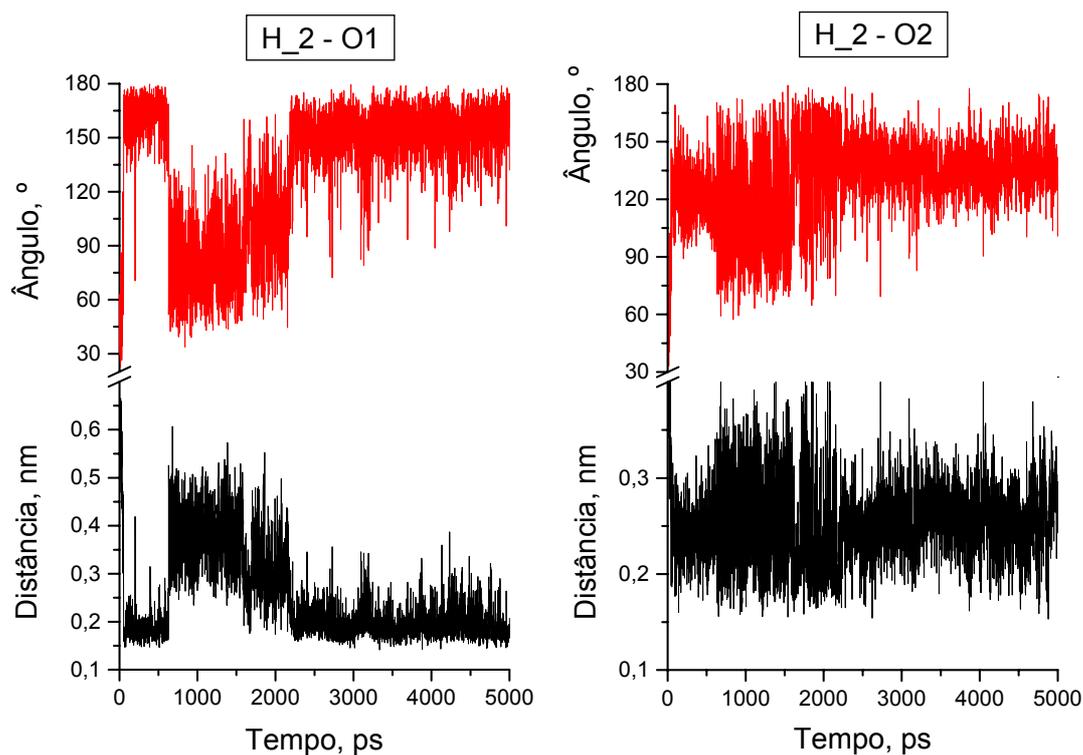
**Figura 5.77:** Sobreposição das distâncias de interação dos hidrogênios da amina terminal com os oxigênios da carbonila terminal.

No detalhe em vermelho da Figura 5.78 está representada a ligação de hidrogênio de um hidrogênio da amina terminal com um oxigênio da carbonila terminal.

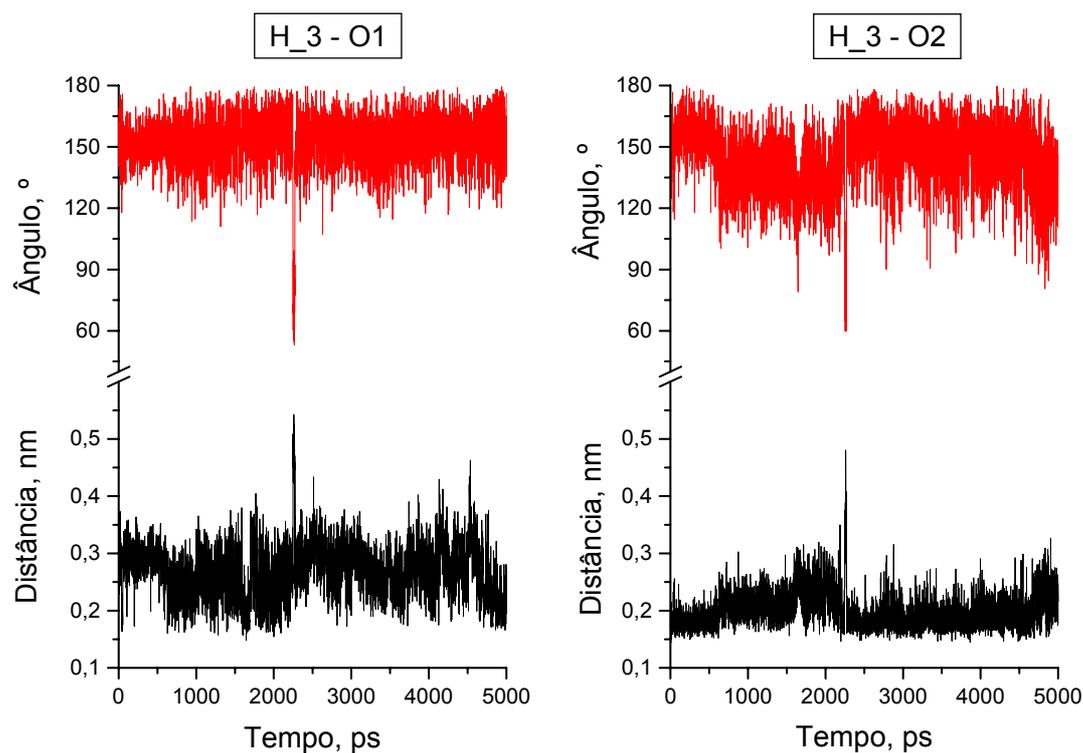


**Figura 5.78:** Representação da ligação de hidrogênio intramolecular do oligopeptídeo solvatado em líquido iônico a 400K. No detalhe em vermelho, interação entre a amina terminal e a carbonila terminal.

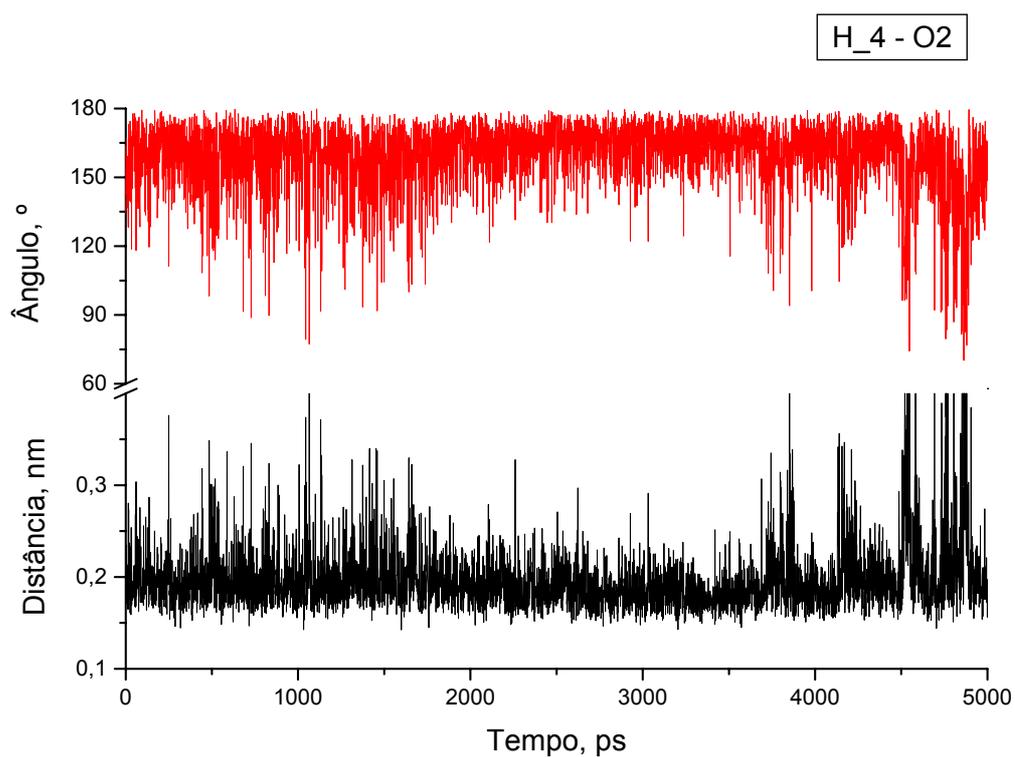
Os oxigênios da carbonila terminal além das ligações de hidrogênio com a amina terminal também efetuam interações com o hidrogênios de amina do segundo, terceiro e quarto resíduos, respectivamente Figura 5.79, Figura 5.80 e Figura 5.81.



**Figura 5.79:** Em preto, distância entre hidrogênio da amina do segundo resíduo e oxigênio da carboxila terminal; em vermelho, ângulo N-H-O do nitrogênio e hidrogênio da amina do segundo resíduo e o oxigênio da carboxila terminal. À esquerda, interação entre o hidrogênio da amina do segundo resíduo e o oxigênio O1 da carboxila terminal; à direita, interação entre o hidrogênio da amina do segundo resíduo e o oxigênio O2 da carboxila terminal.

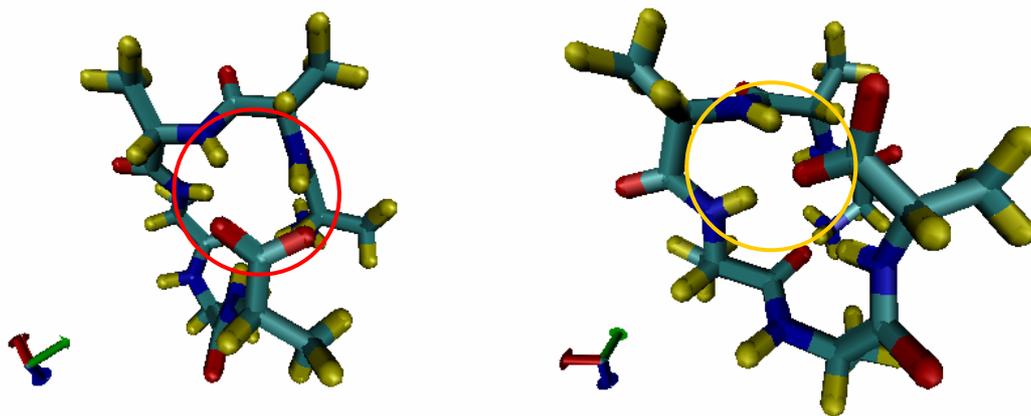


**Figura 5.80:** Em preto, distância entre hidrogênio da amina do terceiro resíduo e oxigênio da carboxila terminal; em vermelho, ângulo N-H-O do nitrogênio e hidrogênio da amina do terceiro resíduo e o oxigênio da carboxila terminal. À esquerda, interação entre o hidrogênio da amina do terceiro resíduo e o oxigênio O1 da carboxila terminal; à direita, interação entre o hidrogênio da amina do terceiro resíduo e o oxigênio O2 da carboxila terminal.



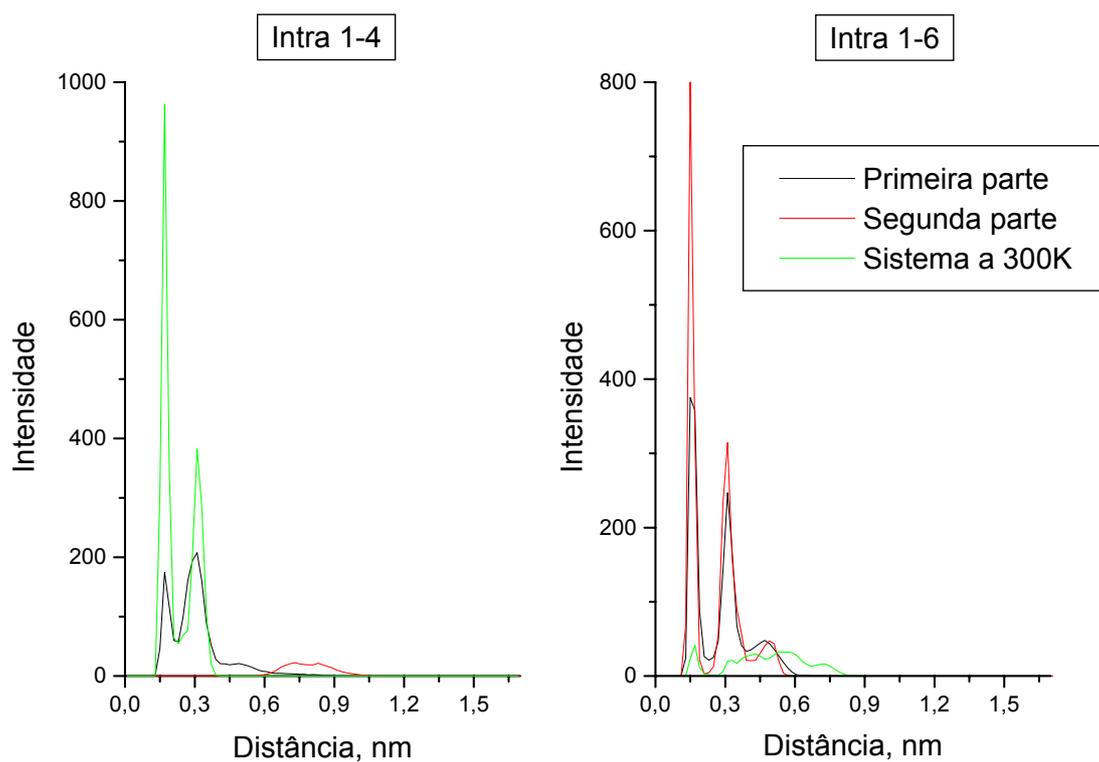
**Figura 5.81:** Em preto, distância entre hidrogênio da amina do quarto resíduo e oxigênio O2 da carboxila terminal; em vermelho, ângulo N-H-O do nitrogênio e hidrogênio da amina do quarto resíduo e o oxigênio da carboxila terminal.

Na Figura 5.82 estão representadas as interações intramoleculares dos oxigênios da carbonila terminal com os hidrogênios de amina do segundo, terceiro e quarto resíduo.



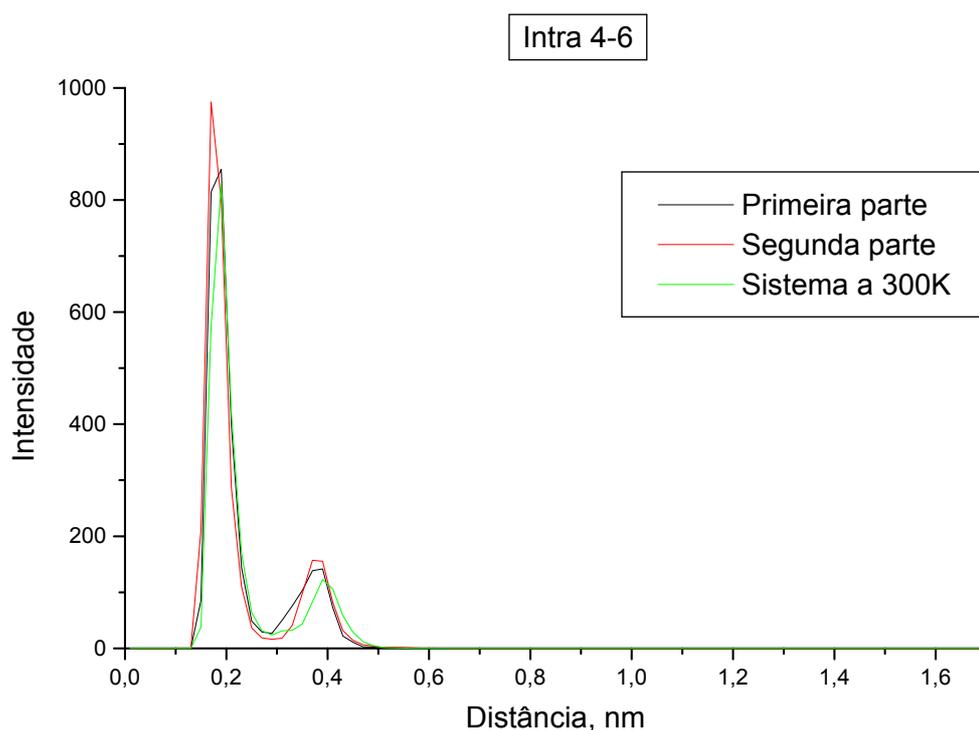
**Figura 5.82:** Representação das ligações de hidrogênio intramoleculares do oligopeptídeo solvatado por líquido iônico  $[\text{BMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$  a 400K. Na figura à esquerda, o detalhe em vermelho ressalta as interações dos oxigênios da carbonila terminal com os hidrogênios das aminas do segundo, terceiro e quarto resíduos. Na figura à direita, o círculo em amarelo destaca a ligação de hidrogênio de um oxigênio da carbonila terminal com os hidrogênios das aminas do terceiro e quarto resíduo.

Os gráficos de distribuição radial de pares para as interações intramoleculares mostram de modo ainda mais claro de que modo o aumento da temperatura altera a estrutura interna do oligopeptídeo, **Figura 5.83** e **Figura 5.84**. Devido à mudança estrutural mais acentuada do oligopeptídeo após a metade da simulação foram calculadas distribuições radiais de pares para cada uma das duas partes da simulação. Pode-se observar que a interação intra 1-4 na primeira metade da simulação é muito semelhante à estrutura obtida para esta interação no oligopeptídeo em líquido iônico a 300K. Na segunda parte da simulação, contudo, não se observa uma estrutura definida dessas interações. Ao contrário, a interação 1-6 no sistema a 300K não apresenta uma estrutura com picos bem definidos e intensos, já no sistema a 400K, pode-se notar que não há mudança estrutural dessa interação nas duas partes da simulação, mas a intensidade da interação aumenta quando se passa da primeira para a segunda parte da trajetória. Reforça, dessa maneira, a idéia de que está ocorrendo uma mudança conformacional a partir da metade simulação, redução das interações intra 1-4 e prevalência das interações 1-6.



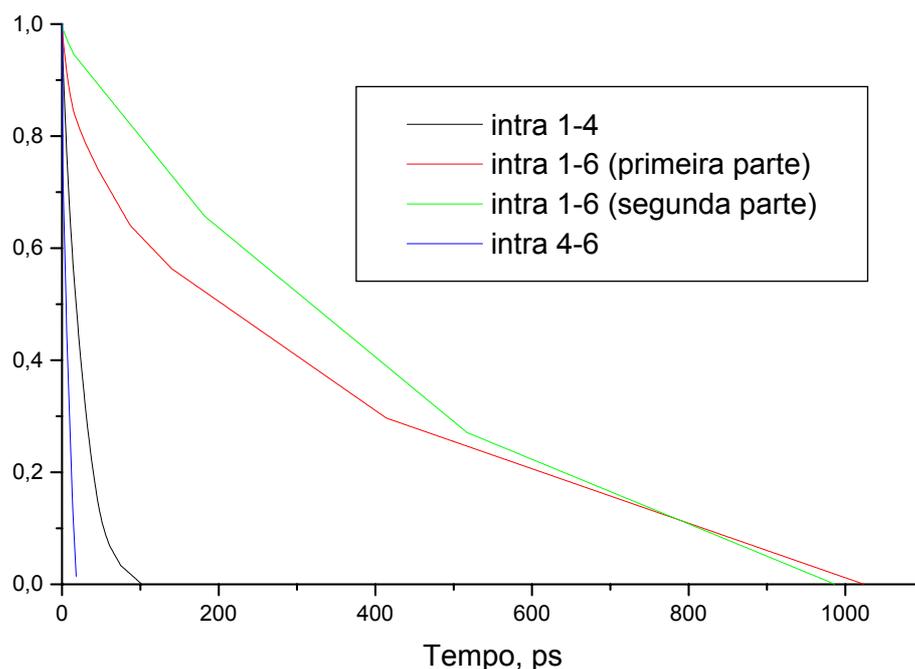
**Figura 5.83: Funções de distribuição radial de pares para : à esquerda, interação intramolecular dos hidrogênios da amina terminal com o oxigênio do quarto resíduo; à direita, interação intramolecular dos hidrogênios da amina terminal com os oxigênios da carbonila terminal.**

Como pode ser comprovado na **Figura 5.84** a estrutura da interação intra 4-6 praticamente não sofreu interferência com o aumento da temperatura.



**Figura 5.84: Função de distribuição radial de pares para a interação intramolecular do hidrogênio da amina do quarto resíduo e o oxigênio da carbonila terminal.**

As funções de autocorrelação apresentadas na **Figura 5.85** confirmam a inversão conformacional do oligopeptídeo com o aumento da temperatura. Diferente do que ocorre no sistema a 300K, as interações intra 1-6 demoram mais tempo para relaxar que as interações intra 1-4. É importante salientar que as funções de autocorrelação para as interações intra 1-6 foram calculadas, separadamente, para a primeira e segunda metade da simulação. Isso implica menor quantidade de interações amostradas em cada uma das funções, o que se reflete em curva exponencial pouco suave e repleta de inflexões acentuadas. E como discutido para o sistema anterior, a amostragem pobre dessas interações resulta em majoração do tempo de relaxamento.



**Figura 5.85: Funções de autocorrelação: linha em preto, interação entre os hidrogênios da amina terminal e o oxigênio do quarto resíduo; em vermelho, interação entre os hidrogênios da amina terminal e o oxigênio da carbonila terminal que ocorrem na primeira metade da simulação; em verde, interação entre os hidrogênios da amina terminal e o oxigênio da carbonila terminal que ocorrem na segunda metade da simulação; em azul, hidrogênio da amina do quarto resíduo e oxigênio da carbonila terminal.**

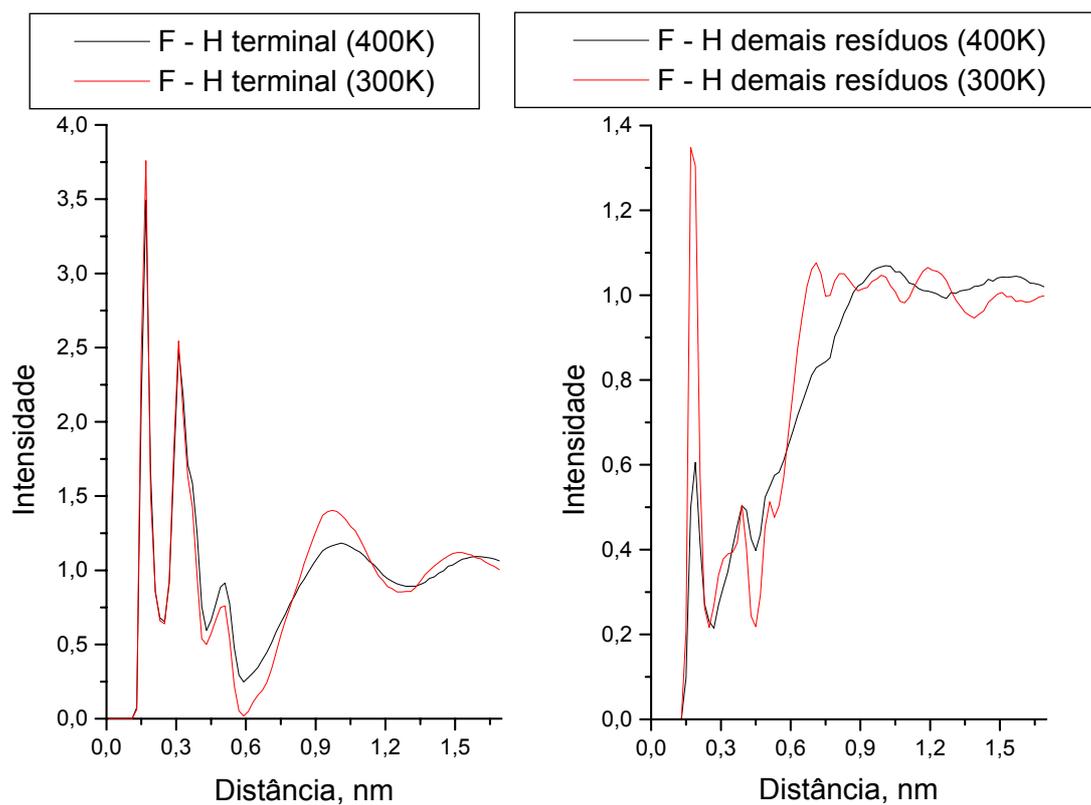
Os tempos de relaxação para as interações intramoleculares discutidas acima estão reportados na Tabela 5.5. É interessante observar que o incremento da temperatura provocou um aumento dos tempos de relação, essa inferência é válida mesmo considerando que esses valores estão um pouco superestimados.

**Tabela 5.5: Tempos de relaxação para as interações intramoleculares efetuadas entre: os hidrogênios da amina terminal e o oxigênio do quarto resíduo, hidrogênios da amina terminal e o oxigênio da amina terminal, hidrogênio da amina do quarto resíduo e oxigênio da carbonila terminal.**

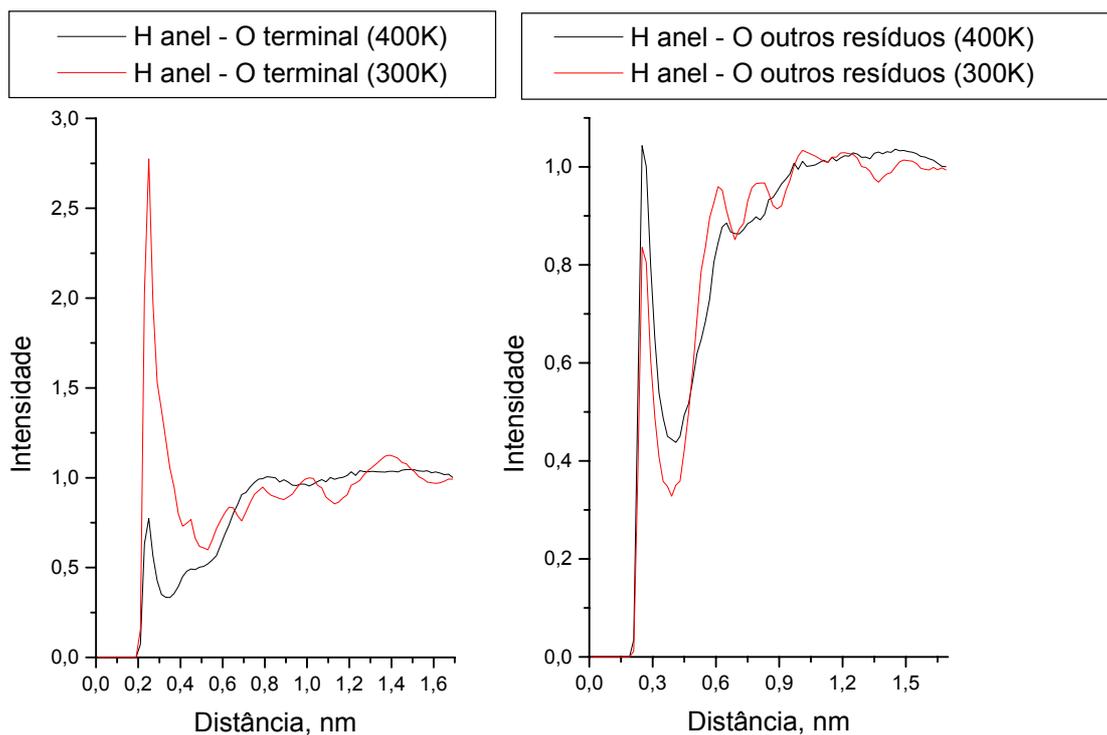
		Tempos de relaxação, os	
		1º Camada de solvatação	2º Camada de solvatação
Intra 1-4		24,2	395,0
Intra 1-6	1º Parte	307,0	326,0
	2º Parte	368,0	477,2
Intra 4-6		6,9	13,3

### 5.8.3- Ligações intermoleculares de Hidrogênio

O aumento da temperatura não alterou totalmente a estrutura dos cátions e ânions do líquido iônico em torno do oligopeptídeo, de modo que a posição dos picos em todas as interações comparadas manteve-se na mesma posição diferenciando-se somente na intensidade, como mostra a **Figura 5.86** e **Figura 5.87**. A estrutura das duas primeiras camadas de solvatação dos átomos de flúor na vizinhança dos hidrogênios da amina terminal é, praticamente, idêntica. A posição do terceiro e quarto picos também foram coincidentes. Nas interações dos fluores com os hidrogênios das aminas do interior do oligopeptídeo e a interação dos hidrogênios do anel imidazólio do cátion com os oxigênios da carbonila terminal os picos estão localizados na mesma distância nas duas temperaturas, porém a intensidade destes a 300K é maior. O contrário é observado para a interação dos hidrogênios do anel imidazol do cátion com os oxigênios das demais carbonilas do oligopeptídeo em que a intensidade a 400K é maior.

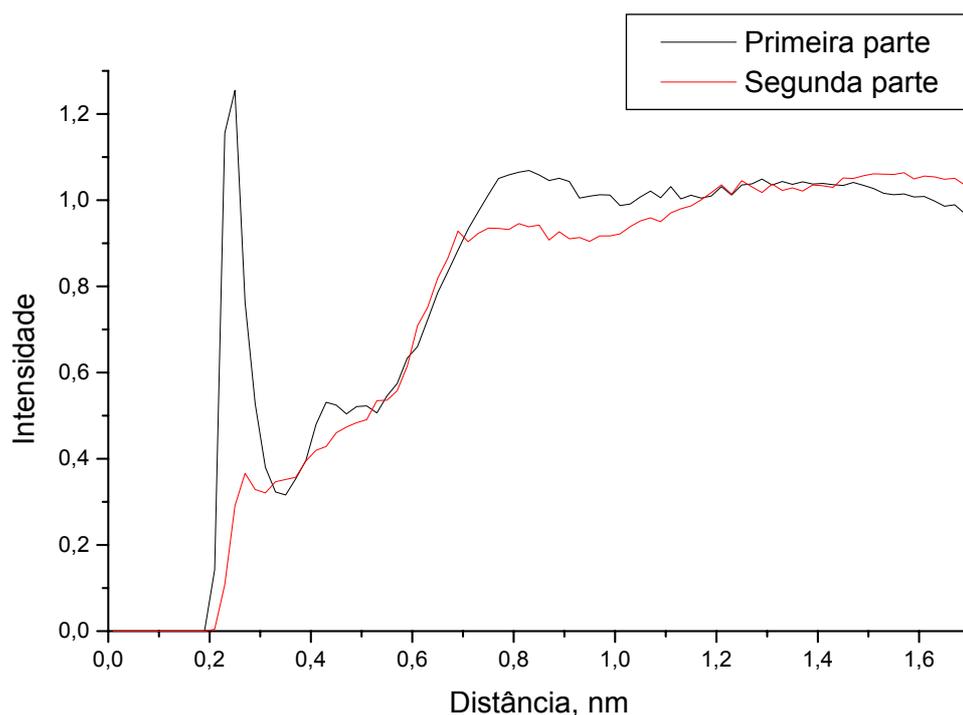


**Figura 5.86: Funções de distribuição radial de pares de interações intermoleculares. À esquerda, átomos de flúor do ânion com os hidrogênios da amina terminal: linha em preto sistema a 400K e linha em vermelho sistema a 300K. À direita, átomos de flúor do ânion com os hidrogênios das aminas do interior do oligopeptídeo: linha em preto sistema a 400K e linha em vermelho sistema a 300K.**



**Figura 5.87: Funções de distribuição radial de pares de interações intermoleculares. À esquerda, átomos de hidrogênio do anel imidazol do cátion com os oxigênios da carbonila terminal: linha em preto sistema a 400K e linha em vermelho sistema a 300K. À direita, átomos de hidrogênio do anel imidazol do cátion com os oxigênios das carbonilas do interior do oligopeptídeo: linha em preto sistema a 400K e linha em vermelho sistema a 300K.**

A análise da distribuição radial de pares da interação dos hidrogênios do anel imidazol do cátion com os oxigênios da carbonila terminal, considerando-se a mudança estrutural sofrida pelo oligopeptídeo após a metade da simulação, revelou a perda de estrutura dessa interação na última parte da trajetória, **Figura 5.88**. Essa mudança de comportamento estrutural está associada a mudança conformacional do oligopeptídeo, uma vez que na segunda metade da simulação os oxigênios da carbonila terminal passam a interagir mais intensamente com a amina terminal.



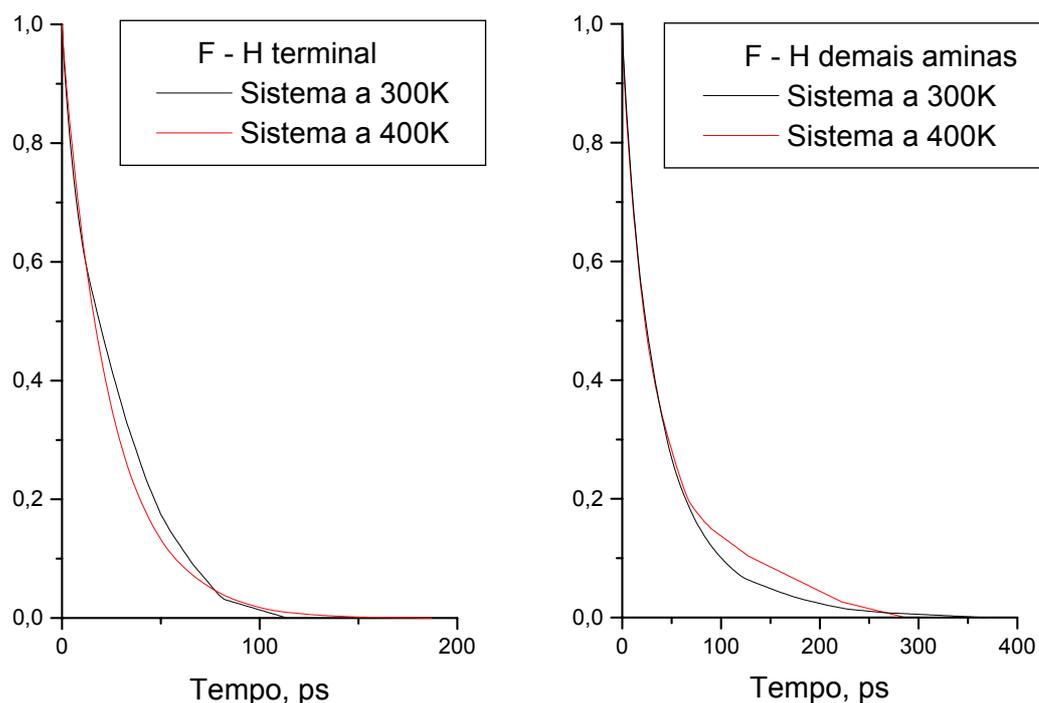
**Figura 5.88:** Funções de distribuição radial de pares para a interação intermolecular dos hidrogênios do anel imidazol do cátion [BMIM]<sup>+</sup> com os oxigênios da carbonila terminal. A linha em preto representa a interação na primeira metade da simulação e a linha em vermelho a interação na segunda metade da trajetória.

Os números de coordenação das interações intermoleculares acima estão apresentados na Tabela 5.6. Pode-se observar que não houve grandes modificações da quantidade de espécies coordenadas comparativamente com o sistema a 300K. Cabe ressaltar que o número de coordenação mostrado para hidrogênios do anel imidazólio do cátion na vizinhança dos oxigênios da carbonila terminal está considerando somente a primeira metade da trajetória de simulação.

**Tabela 5.6: Números de coordenação da primeira e segunda camada de solvatação nas interações dos átomos de flúor do ânion com os hidrogênios da amina terminal e hidrogênios das aminas dos demais resíduos e interações dos hidrogênios do anel imidazólio do cátion com os oxigênios da carbonila terminal e oxigênios das carbonilas dos outros resíduos.**

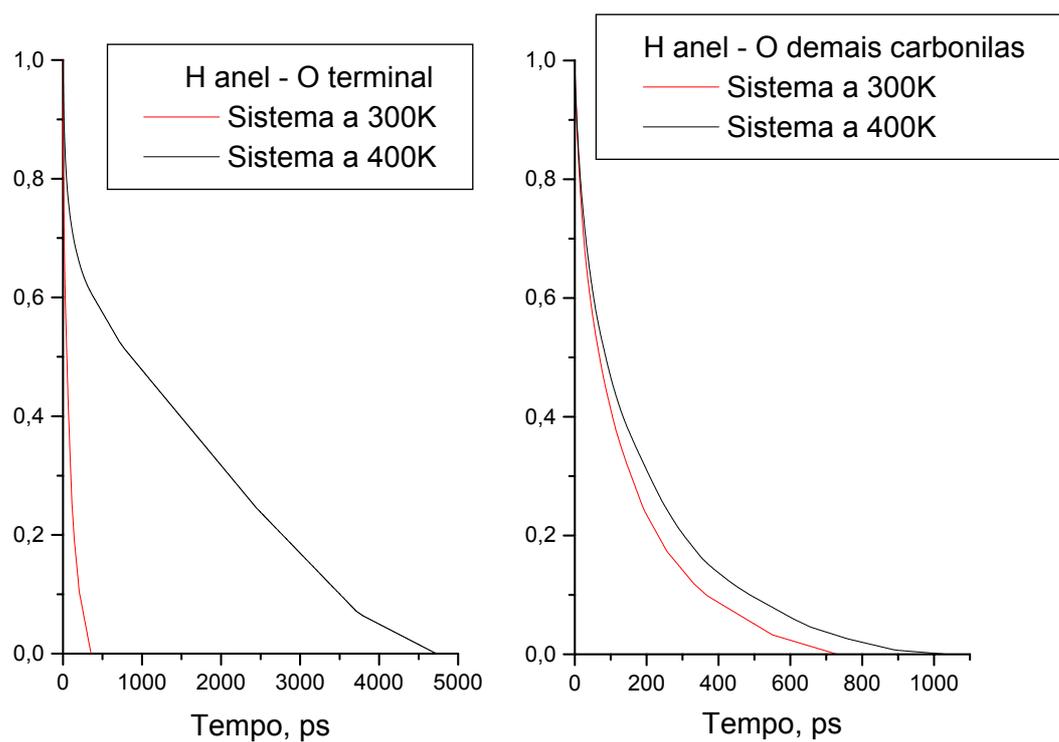
	<b>Número de coordenação</b>	
	1º Camada de solvatação	2º Camada de solvatação
F – H amina terminal	0,8	5,1
F – H aminas demais resíduos	0,3	1,6
H anel – O carbonila terminal	0,7	-
H anel – O carbonila demais resíduos	1,2	-

As funções de autocorrelação para as interações intermoleculares discutidas acima está representada na **Figura 5.89** e **Figura 5.90**. A interação dos átomos de flúor com os hidrogênios da amina, tanto terminal quanto dos outros resíduos, mostram que o tempo de relaxação das moléculas praticamente não se alterou nas duas temperaturas estudadas, **Figura 5.89**.



**Figura 5.89: Funções de autocorrelação de interações intermoleculares. À esquerda, interação entre os átomos de flúor do ânion e os hidrogênios da amina terminal, em preto sistema a 300K e em vermelho sistema a 400K. À direita, interação entre os átomos de flúor do ânion e os hidrogênios das outras aminas do oligopeptídeo, em preto sistema a 300K e em vermelho sistema a 400K.**

A comparação das funções de autocorrelação das interações dos hidrogênios do anel imidazólio do cátion com os oxigênios da carbonila terminal ficou muito prejudicada pela superestimação dos tempos de relaxação do sistema a 300K, **Figura 5.90**. Já para a relaxação das funções de autocorrelação dos hidrogênios do anel imidazólio do cátion  $[BMIM]^+$  com os átomos de oxigênios das outras carbonilas do oligopeptídeo, observou-se uma diminuição do tempo de relaxação para o sistema a 400K, **Figura 5.90**.



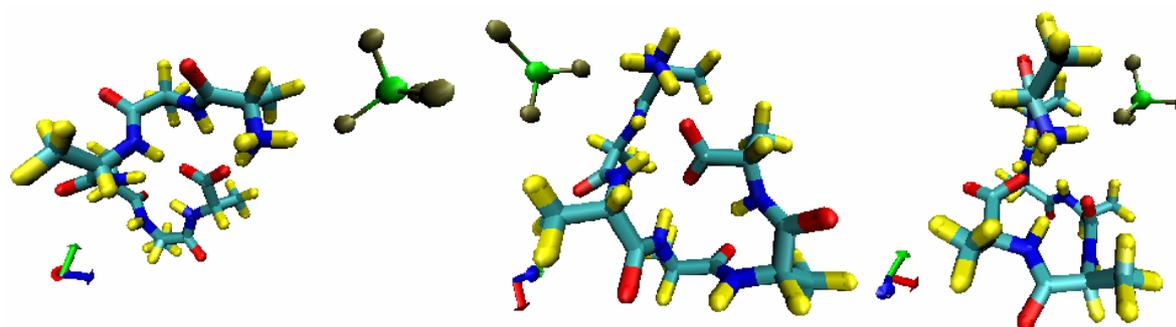
**Figura 5.90: Funções de autocorrelação de interações intermoleculares. À esquerda, interação entre os hidrogênios do anel imidazólio do cátion e os oxigênios da carbonila terminal, em preto sistema a 300K e em vermelho sistema a 400K. À direita, interação entre os hidrogênios do anel imidazólio do cátion e os oxigênios da carbonila dos demais resíduos, em preto sistema a 300K e em vermelho sistema a 400K.**

Os tempos de residência das espécies iônicas na circunvizinhança do oligopeptídeo do sistema a 400K são ligeiramente maiores que os obtidos para o sistema a 300K, **Tabela 5.7.**

**Tabela 5.7: Tempo de residência da primeira e segunda camadas de solvatação nas interações dos átomos de flúor do ânion com os hidrogênios da amina terminal e hidrogênios das aminas dos demais resíduos e interações dos hidrogênios do anel imidazólio do cátion com os oxigênios da carbonila terminal e oxigênios das carbonilas dos outros resíduos.**

	Tempo de residência, ps	
	1º Camada de solvatação	2º camada de solvatação
F – H amina terminal	26,9	107,6
F – H amina demais resíduos	46,5	160,5
H anel – O carbonila terminal	80,3	-
H anel – O carbonila demais resíduos	133,6	-

Na Figura 5.91, Figura 5.92, Figura 5.93 e Figura 5.94 estão representados, respectivamente, as interações dos ânions  $[\text{BF}_4]^-$  com os hidrogênios da amina terminal, ânions  $[\text{BF}_4]^-$  com os hidrogênios de amina do interior do oligopeptídeo, hidrogênios do anel imidazólio dos cátions  $[\text{BMIM}]^+$  com os oxigênios da carbonila terminal e hidrogênios do anel imidazólio dos cátions  $[\text{BMIM}]^+$  com os oxigênios das carbonilas do interior do oligopeptídeo.



**Figura 5.91: Representação das ligações de hidrogênio dos ânions  $[\text{BF}_4]^-$  com os hidrogênios da amina terminal do oligopeptídeo.**

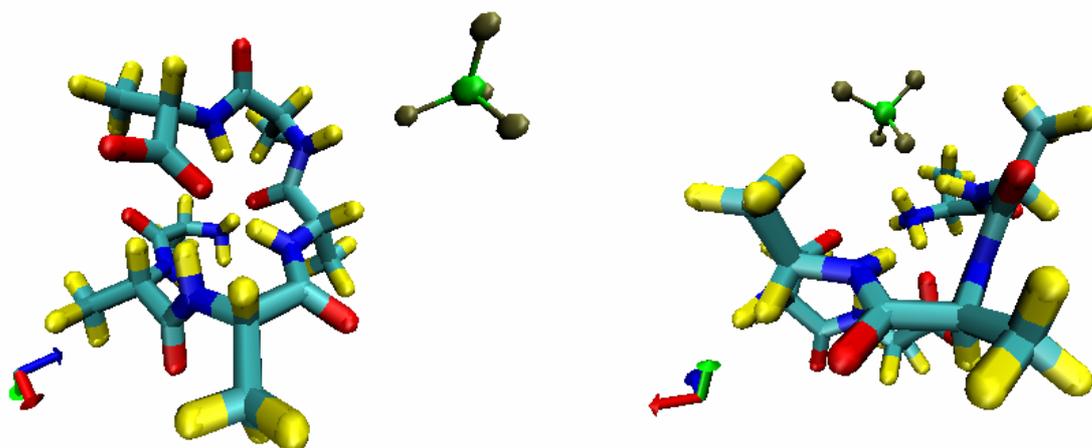


Figura 5.92: Representação das ligações de hidrogênio dos ânions  $[\text{BF}_4]^-$  com os hidrogênios das aminas do interior do oligopeptídeo.

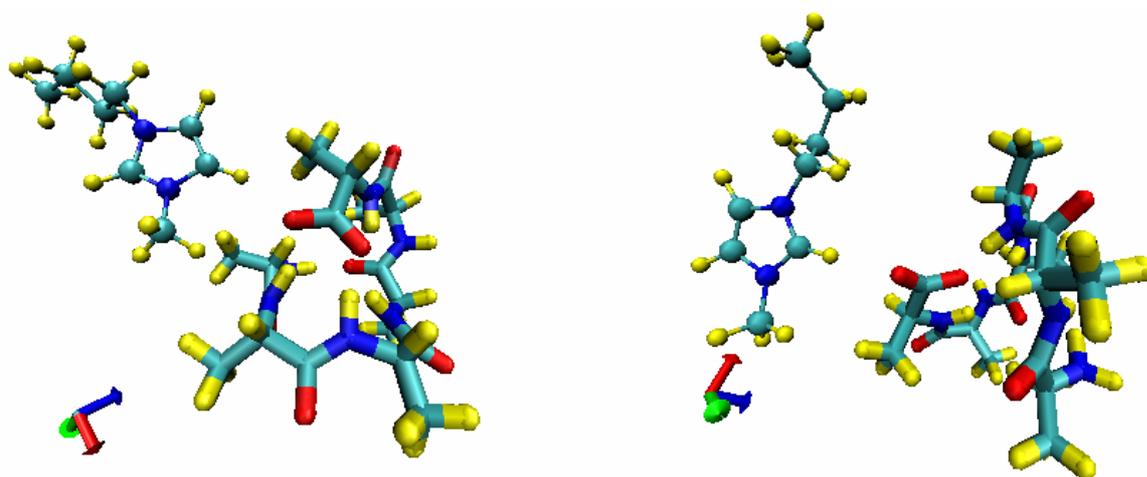


Figura 5.93: Representação das ligações de hidrogênio dos hidrogênios entre o anel imidazólico do cátion  $[\text{BMIM}]^+$  e os oxigênios da carbonila terminal.

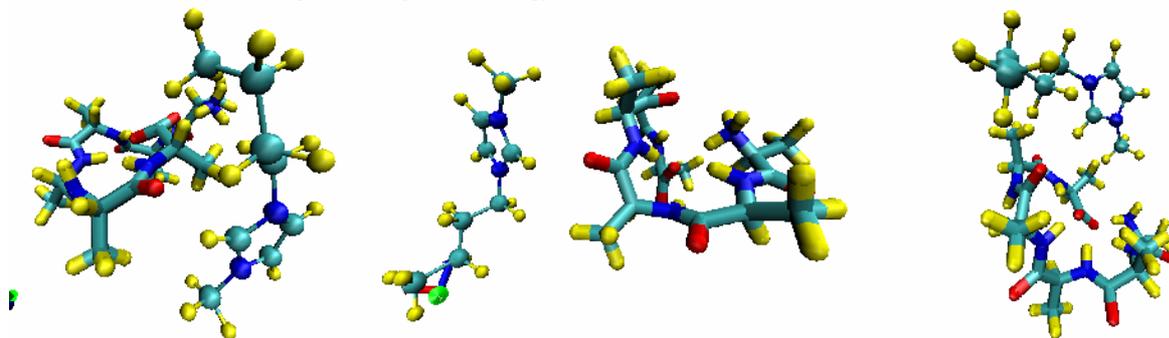


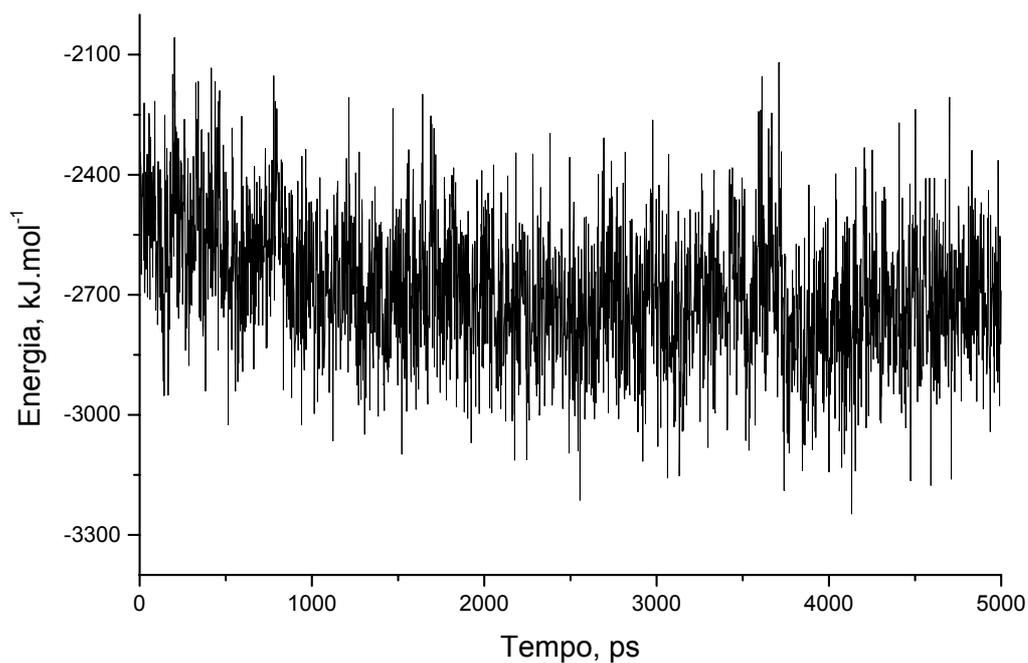
Figura 5.94: Representação das ligações de hidrogênio dos hidrogênios entre o anel imidazólico do cátion  $[\text{BMIM}]^+$  e os oxigênios das carbonilas do interior do oligopeptídeo.

**5.9- Oligopeptídeo envolvido inicialmente por uma camada de 37 moléculas de água spc e solvatado por 79 pares do líquido iônico [BMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> a 300K**

Com o objetivo de aprimorar a compreensão do comportamento do oligopeptídeo no líquido iônico foram adicionadas 37 moléculas de água ao redor do soluto e este soluto hidratado foi solvatado por 79 pares iônicos [BMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>. Pretende-se com a adição dessa camada de água comparar a preferência de interação intermolecular do oligopeptídeo no líquido iônico e também compreender de que modo a presença de algumas moléculas de água no oligopeptídeo modificam o comportamento conformacional do soluto, haja vista ser o líquido iônico [BMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> um líquido hidrofílico.

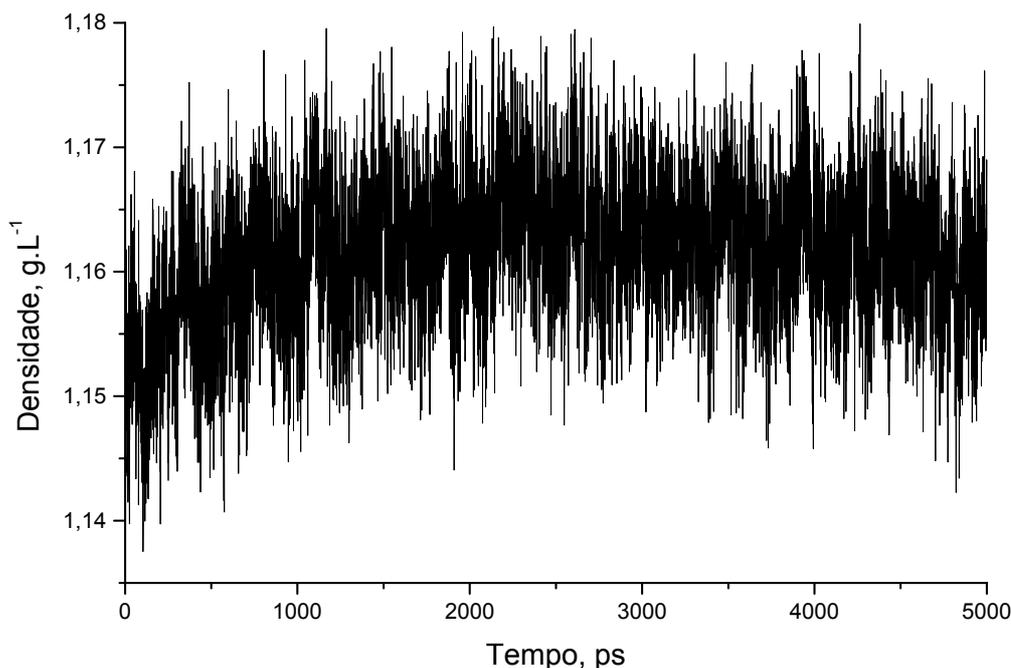
A estrutura de partida utilizada nos sistemas anteriores foi mantida constante nas etapas preliminares, em um primeiro momento as moléculas de água também foram mantidas estáticas para o relaxamento do líquido iônico ao redor do soluto hidratado. Depois, as espécies do líquido iônico foram paralisadas e as moléculas de água foram liberadas para se obter um relaxamento destas moléculas em relação ao soluto e com o líquido iônico. Em seguida, as moléculas de água foram novamente mantidas estáticas e os íons do líquido iônico foram liberados para um novo relaxamento. Somente na etapa de produção todas as espécies do sistema foram liberadas.

Também no caso deste sistema, a energia total apresenta um pequeno decréscimo de valor no primeiro nanossegundo que corresponde ao relaxamento das moléculas de água e do oligopeptídeo, Figura 5.95. A energia total média do sistema, após a estabilização (de 2ns a 5ns), foi de - 2726,2 kJ.mol<sup>-1</sup>.



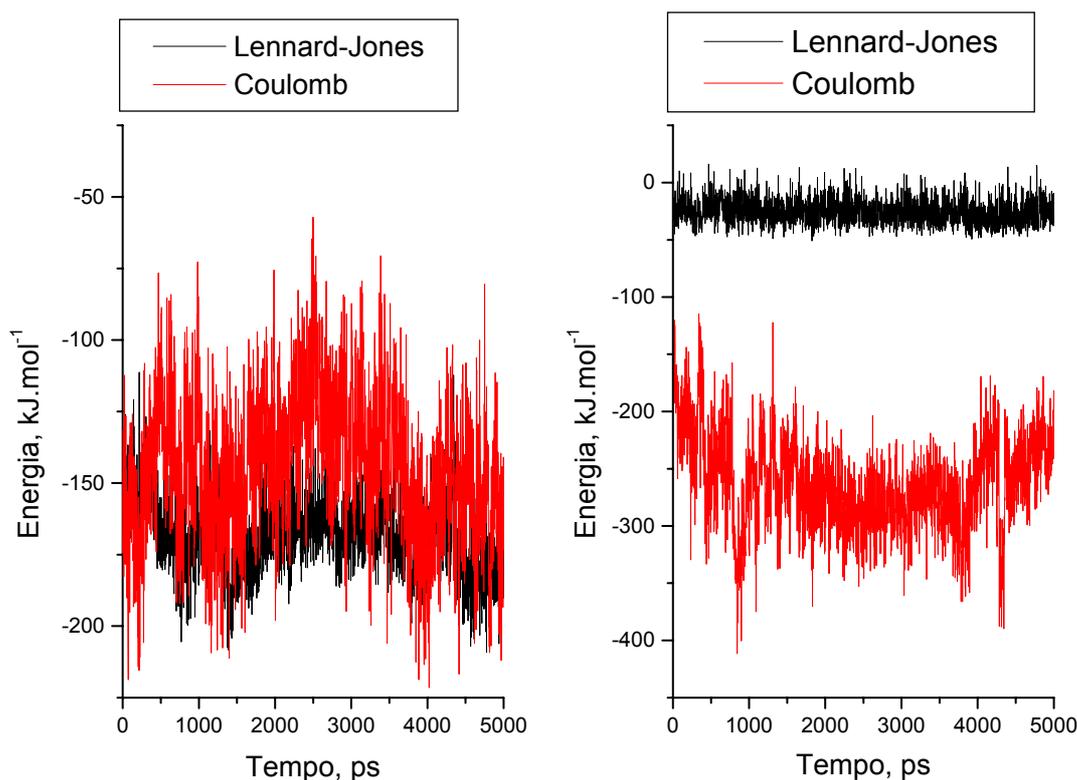
**Figura 5.95: Energia total do sistema oligopeptídico envolvido, inicialmente, por uma camada de 37 moléculas de água solvatados por 79 pares do líquido iônico [BMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> a 300K.**

Na Figura 5.96 pode-se analisar a densidade do sistema, a relaxação do sistema implicou em um pequeno aumento da densidade no primeiro nanossegundo, resultado do melhor empacotamento das moléculas de água ao redor do soluto e na rede de íons do líquido iônico. O valor médio da densidade após 2ns de simulação foi de  $1,19 \text{ g.mL}^{-1}$ .



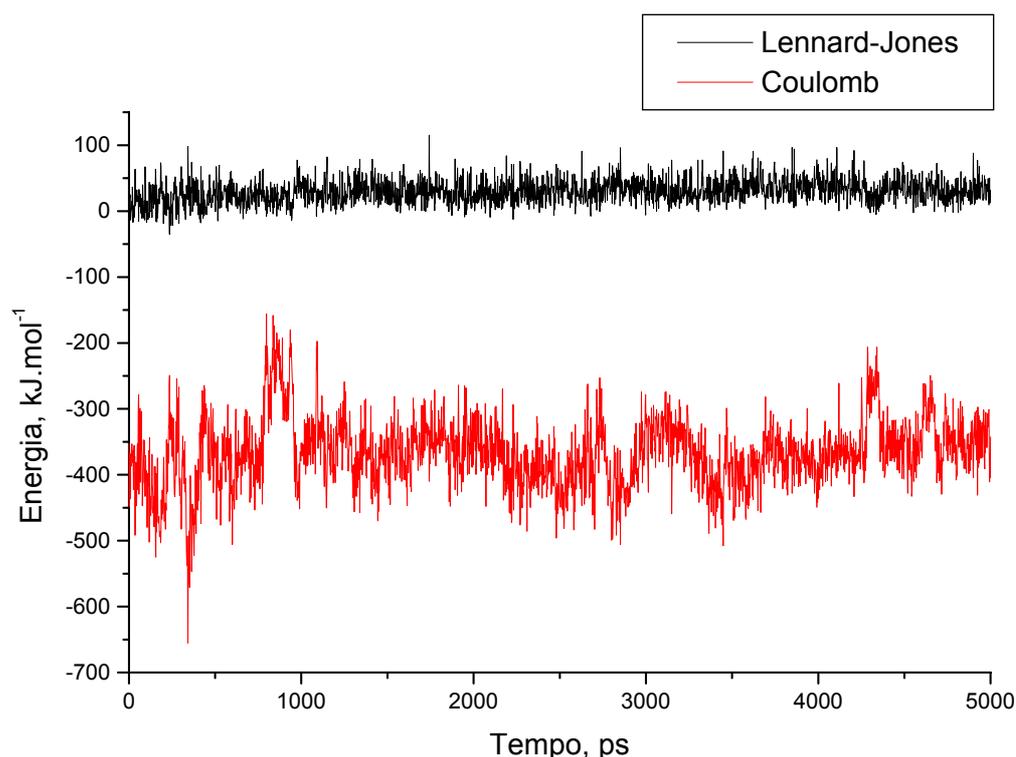
**Figura 5.96: Densidade do sistema oligopeptídico envolvido, inicialmente, por 37 moléculas de água spc solvatados por 79 pares iônico do  $[\text{BMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$  a 300K.**

Na interação intermolecular dos íons do líquido iônico com o soluto pode-se notar, na Figura 5.97, que o perfil dos sistemas sem adição de água foi mantido. No caso do cátion  $[\text{BMIM}]^+$  a interação predominante é o Lennard-Jones que se apresentou bastante instável, contudo, diferente dos sistemas anteriores, a diferença da energia desta interação com o da energia coulômbica é muito pequena. A energia de interação média do oligopeptídico com o cátion e com o ânion foi respectivamente de  $-169,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$  e  $-143,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Na interação do ânion com o oligopeptídico prevaleceram sobremaneira as forças eletrostáticas, mas para este sistema os ânions levaram aproximadamente 1ns para se organizarem com uma energia mais favorável ao redor do soluto hidratado. A energia média de interação para estas espécies foi de  $-26,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$  para as interações de van der Waals e  $-269,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$  para a coulômbica, ou seja, a energia daquela interação correspondeu a cerca de 10% do valor desta.



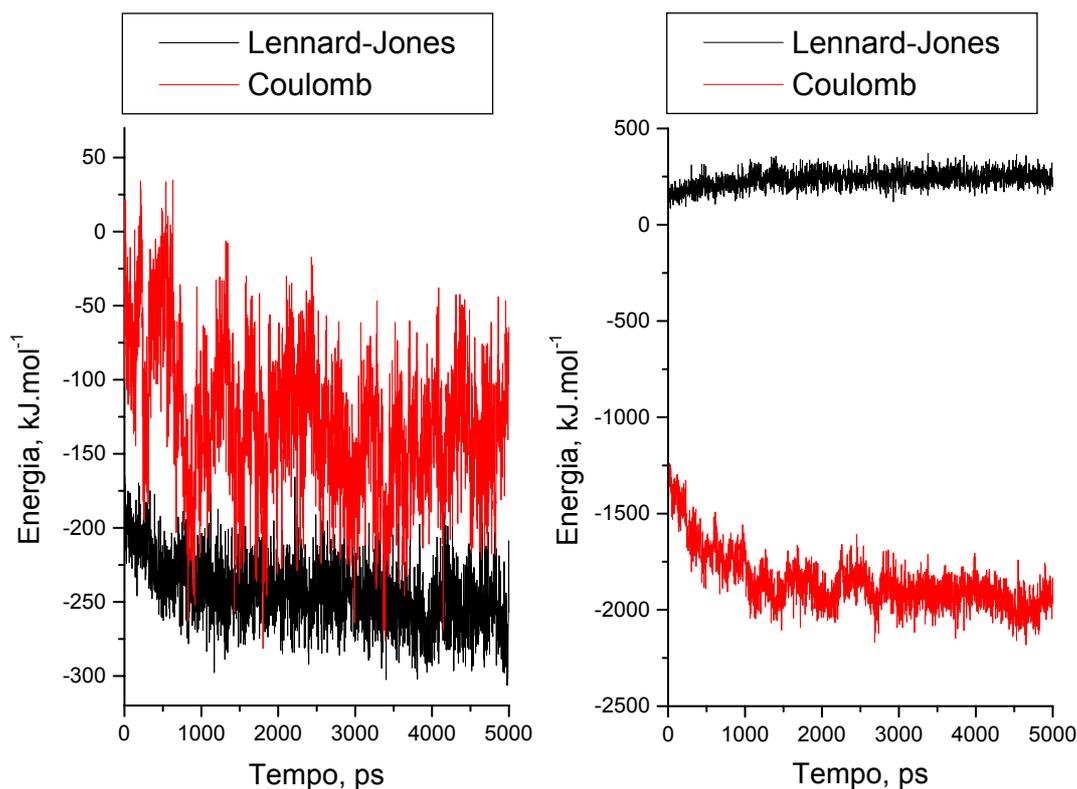
**Figura 5.97: Energia de interação intermolecular do oligopeptídeo com o líquido iônico [BMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> a 300K, em preto Lennard-Jones, em vermelho Coulômbica. À esquerda, interação do oligopeptídeo com o cátion [BMIM]<sup>+</sup>, à direita, interação do oligopeptídeo com o ânion [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>.**

A interação das moléculas de água com o oligopeptídeo são majoritariamente coulômbicas. A energia média observada para o van der Waals foi de +29,4 kJ.mol<sup>-1</sup> e a coulômbica foi de -366,6 kJ.mol<sup>-1</sup>. É interessante notar que a interação de van der Waals tem um caráter repulsivo que poder ser atribuído à grande intensidade das interações coulômbicas. Também vale ressaltar que o valor da interação coulômbica supera em muito o valor observado para as interações do oligopeptídeo com o líquido iônico.



**Figura 5.98: Energia de interação intermolecular do oligopeptídeo com as moléculas de água spc a 300K, em preto Lennard-Jones, em vermelho Coulômbica.**

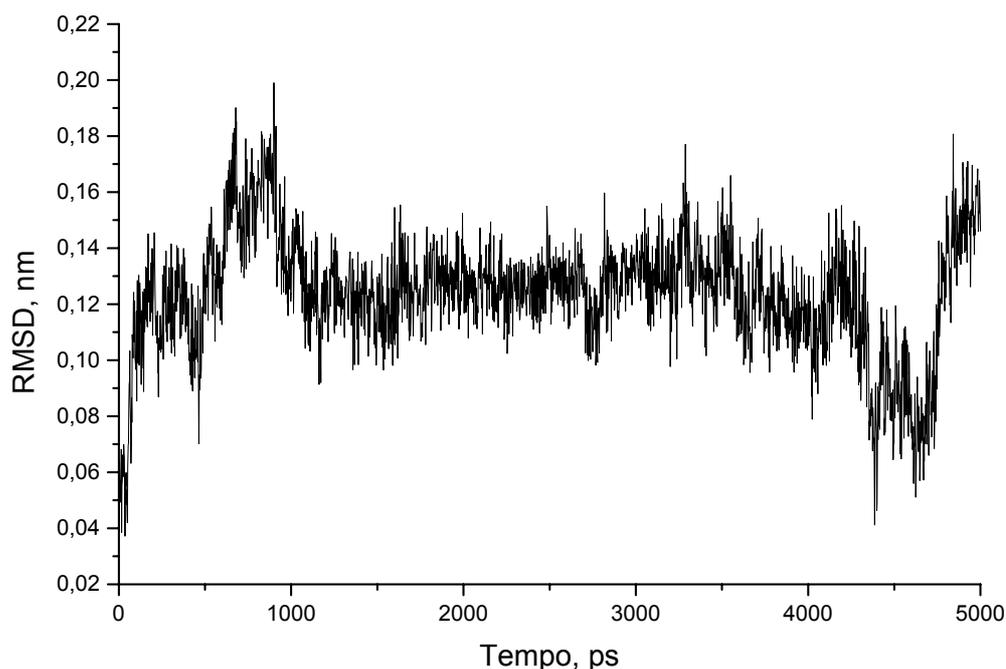
A interação das moléculas de água com os íons do líquido  $[\text{BMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$  podem ser analisadas na Figura 5.99. Também na interação dos cátions  $[\text{BMIM}]^+$  com as moléculas de água prevalecem as interações de van der Waals. O valor médio destas interações foi de  $-249,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$  e o da interação coulômbica foi de  $-138,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Na interação do ânion  $[\text{BF}_4]^-$  com as moléculas de água prevaleceram as interações coulômbicas, de modo que o valor médio observado para estas interações foi de  $-1918,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , enquanto a média encontrada para as interações de van der Waals foi repulsiva,  $+247,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Perceba que a relaxação das componentes de energia da interação das moléculas de água ao redor do oligopeptídeo ocorreu mais rapidamente que as energias de interação com o líquido iônico.



**Figura 5.99:** Energia de interação intermolecular das moléculas de água spc com o líquido iônico  $[\text{BMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$  a 300K, em preto Lennard-Jones, em vermelho Coulômbica. À esquerda, interação da água com o cátion  $[\text{BMIM}]^+$ , à direita, interação da água com o ânion  $[\text{BF}_4]^-$ .

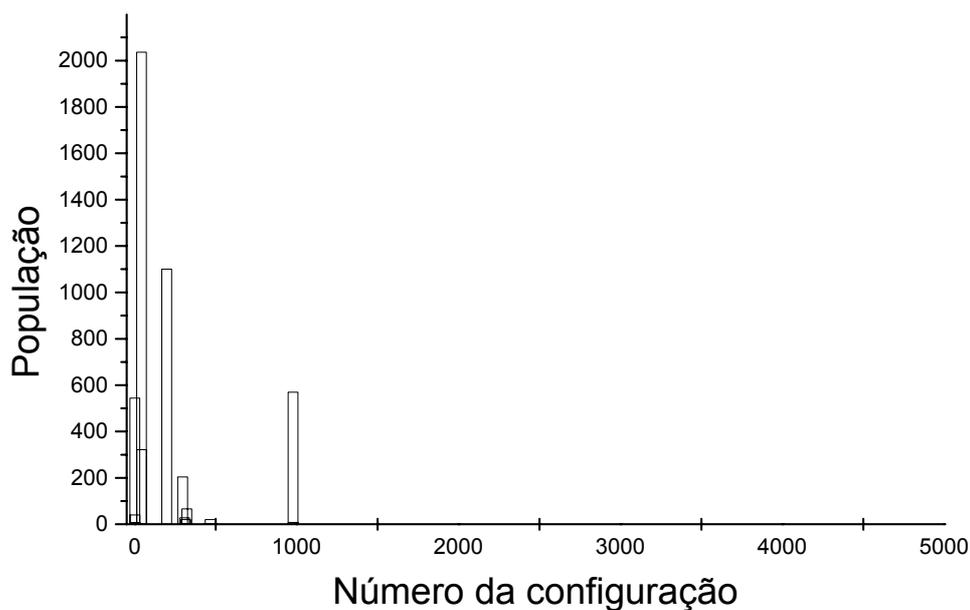
### 5.9.1- Estrutura interna do oligopeptídeo

A introdução das moléculas de água na vizinhança do soluto resultou em uma maior flexibilidade deste. Na Figura 5.100 pode-se observar o RMSD do oligopeptídeo tomando como referência a primeira configuração, o valor médio obtido foi de 0,12 nm, isto é, quase o dobro do RMSD do oligopeptídeo em líquido iônico não-hidratado na mesma temperatura. Se comparado com o RMSD do oligopeptídeo do sistema de líquido iônico não-hidratado a 400K, pode-se observar que há semelhança de valores encontrados na primeira metade da referida simulação.



**Figura 5.100: Desvio quadrático médio, RMSD, do oligopeptídeo envolto por moléculas de água spc e solvatado em líquido iônico [BMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> a 300K em relação a sua configuração inicial.**

A análise populacional revelou que o soluto visitou um número maior de conformações que o observado para o sistema não-hidratado na mesma temperatura. Além disso, diferente do que ocorreu com o oligopeptídeo, no sistema não-hidratado a 300K, em que somente uma das três conformações predominou, neste há no mínimo quatro conformações que reúnem mais 500 configurações e, portanto, contribuem muito para o comportamento do oligopeptídeo neste sistema.



**Figura 5.101:** Configurações visitadas pelo oligopeptídeo envolto por águas spc e solvatado no líquido iônico  $[\text{BMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$  a 300K. Estruturas com RMSD inferior ou igual a  $1\text{\AA}$  foram consideradas como pertencentes a uma mesma população.

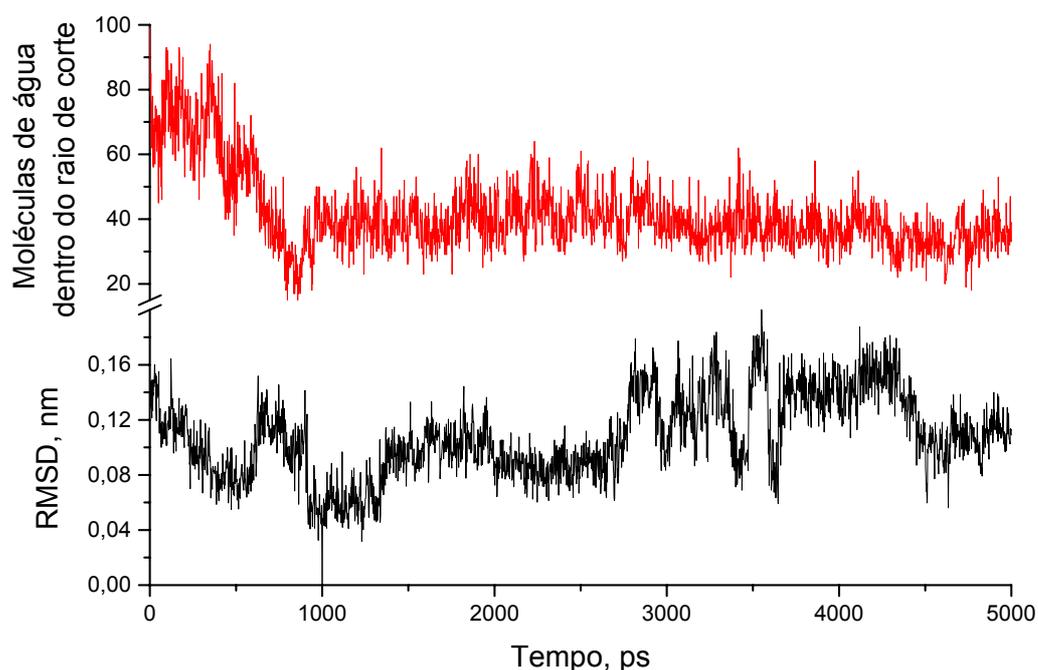
O aumento da quantidade de conformações visitadas e dos valores de RMSD não resultaram em estruturas muito diferentes entre si, conforme mostrado na Figura 5.102.



**Figura 5.102:** Representação pelo modelo de fita de algumas configurações assumidas pelo oligopeptídeo envolto por moléculas de água solvatados em líquido iônico a 300K.

Foi testada a relação da flexibilidade do oligopeptídeo, dado pelo RMSD, com a presença de moléculas de água dentro de um raio de corte de 3Å dos átomos do soluto, Figura 5.103. Pode-se observar que no primeiro nanossegundo à medida que diminuíram as moléculas de água ao redor do oligopeptídeo, reduziu também o valor obtido para RMSD. Essa tendência será melhor observada na próxima seção, com o líquido iônico hidratado a 400K.

Essa maior flexibilidade do oligopeptídeo deve estar associada ao menor tamanho das moléculas de água bem como à maior mobilidade destas. Ao redor do oligopeptídeo são formadas cavidades mais facilmente que no líquido iônico, e, desta forma, o soluto pode assumir um maior número de conformações.

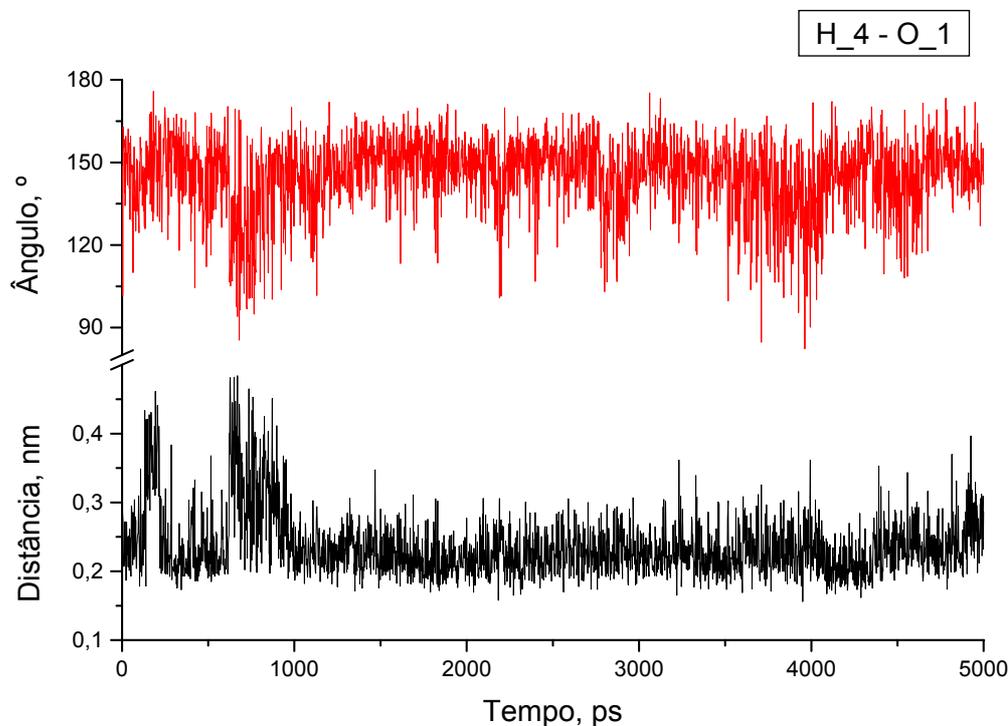


**Figura 5.103: Comparação do desvio quadrático médio (em preto), tomando como referência a configuração correspondente a 1ns, com o número de moléculas de água contidas dentro de um raio de corte de 3Å dos átomos do oligopeptídeo.**

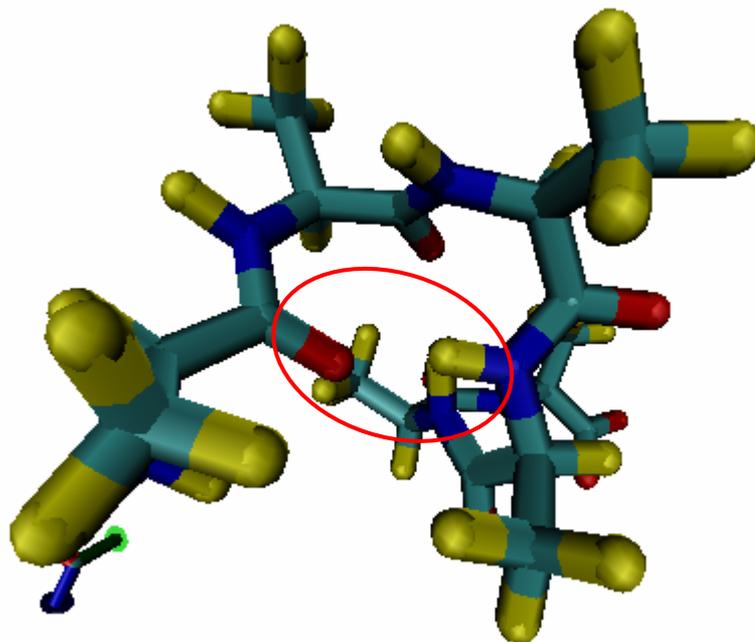
### 5.9.2- Ligações intramoleculares de Hidrogênio

O primeiro aspecto a ser ressaltado nas interações intramoleculares deste sistema é que, diferente dos sistemas não-hidratados, os hidrogênios da amina terminal e os oxigênios da carbonila terminal não efetuam ligações de hidrogênio intramolecular. Como será visto na próxima seção, estes sítios terminais ficarão reservados às interações intramoleculares com o líquido iônico e, principalmente, com as moléculas de água.

Na Figura 5.104 pode-se observar as interações do hidrogênio da amina do quarto resíduo com o oxigênio do primeiro resíduo. Os ângulos destas interações, porém, indicaram uma menor direcionalidade nessas interações. A representação dessa interação pode ser observada no círculo em vermelho da Figura 5.105.

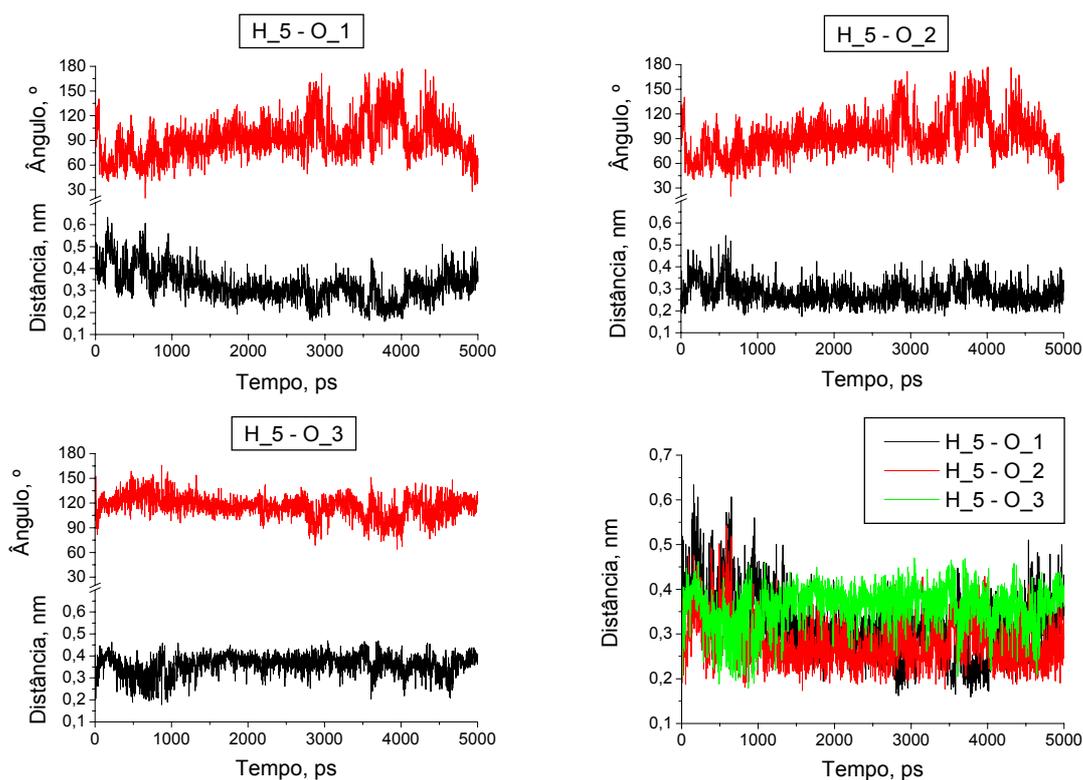


**Figura 5.104:** Em preto, distância entre hidrogênio da amina do quarto resíduo e oxigênio da carboxila do primeiro resíduo; em vermelho, ângulo N-H-O do nitrogênio e hidrogênio da amina do quarto resíduo e o oxigênio da carboxila primeiro resíduo.

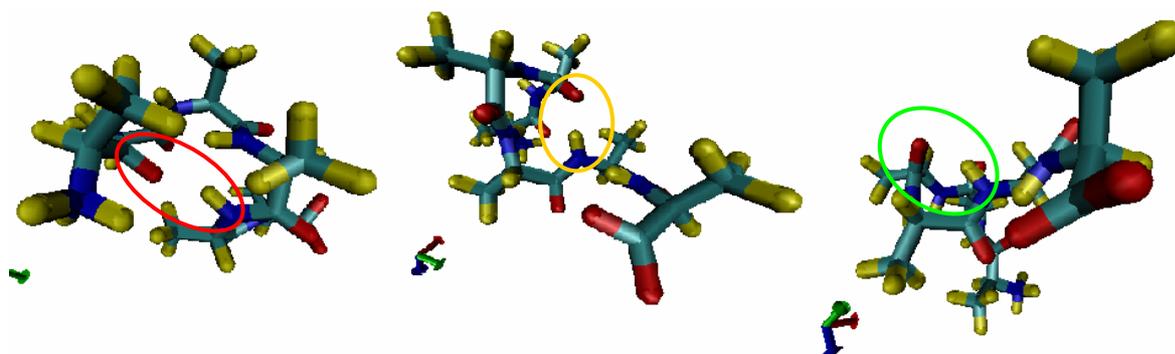


**Figura 5.105: Representação da interação intramolecular do oligopeptídeo envolvido por moléculas de água solvatado por líquido iônico a 300K. No detalhe em vermelho, ligação de hidrogênio entre o hidrogênio de amina do quarto resíduo com o oxigênio de carbonila do primeiro resíduo.**

O hidrogênio da amina do quinto resíduo interage, alternadamente, com os oxigênios do primeiro, segundo e terceiro resíduos, Figura 5.106. Note que os ângulos de interação variam muito e na maioria dos casos esse ângulo não sugere direcionalidade na interação. A sobreposição dessas interações mostrou que o hidrogênio de amina do quinto resíduo interagiu praticamente durante toda a trajetória de simulação. Na Figura 5.107 pode ser observada as representações dessas interações.

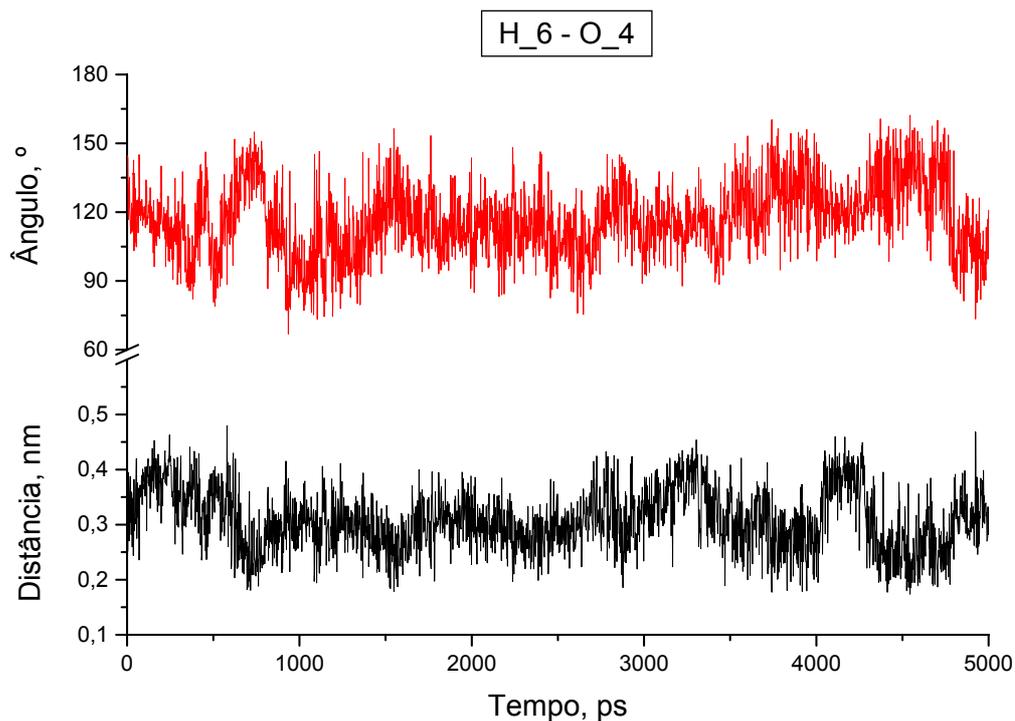


**Figura 5.106:** Em preto, distâncias entre os hidrogênios da amina do quinto resíduo do oligopeptídeo e oxigênios carboxílicos do primeiro, segundo e terceiro resíduos; em vermelho, ângulos N-H-O do nitrogênio e hidrogênios da amina do quinto resíduo e oxigênio do primeiro, segundo e terceiro resíduos. Parte superior: à esquerda, interação entre o hidrogênio da amina do quinto resíduo e o oxigênio do primeiro resíduo; à direita interação entre o hidrogênio da amina do quinto resíduo e o oxigênio do segundo resíduo. Parte inferior: à esquerda, interação entre o hidrogênio da amina do quinto resíduo e o oxigênio do terceiro resíduo; à direita, sobreposição das distâncias observadas para o hidrogênio da amina do quinto resíduo e o oxigênio do primeiro, segundo e terceiro resíduos.

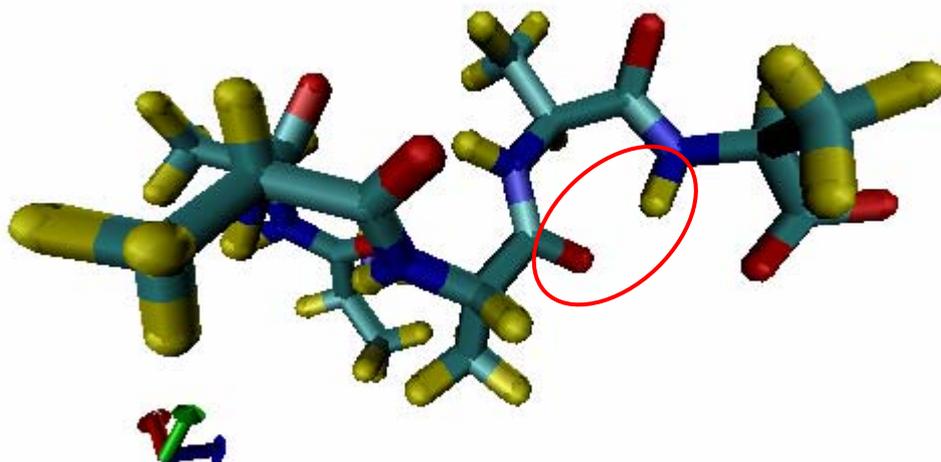


**Figura 5.107:** Representação da interação intramolecular do oligopeptídeo envolvido por moléculas de água solvatado por líquido iônico a 300K. Interação entre o hidrogênio de amina do quinto resíduo e: o oxigênio de carbonila do primeiro resíduo (em vermelho), oxigênio da carbonila do segundo resíduo (em amarelo), oxigênio da carbonila do terceiro resíduo (em verde).

Observou-se também interações entre o hidrogênio de amina do sexto resíduo e o oxigênio do quarto resíduo, Figura 5.108. Novamente, os ângulos de interação foram da ordem de  $120^\circ$ , indicando a pouca direcionalidade nessas interações intramoleculares. Na Figura 5.109 está representada a interação intramolecular desses dois sítios.

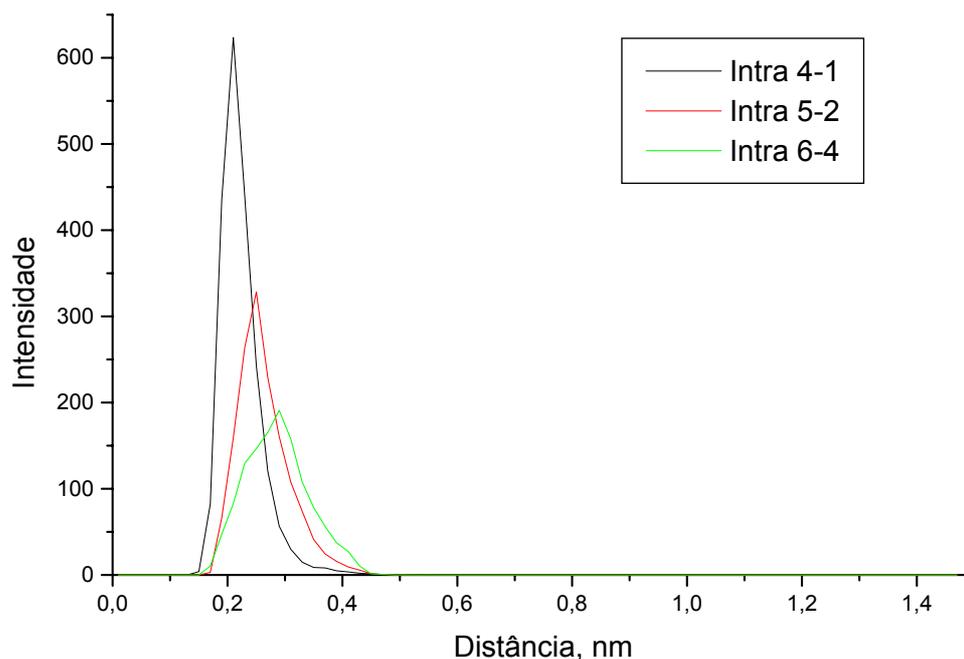


**Figura 5.108:** Em preto, distância entre hidrogênio da amina do sexto resíduo e oxigênio da carboxila do quarto resíduo; em vermelho, ângulo N-H-O do nitrogênio in e hidrogênio da amina do sexto resíduo e o oxigênio da carboxila do quarto resíduo.



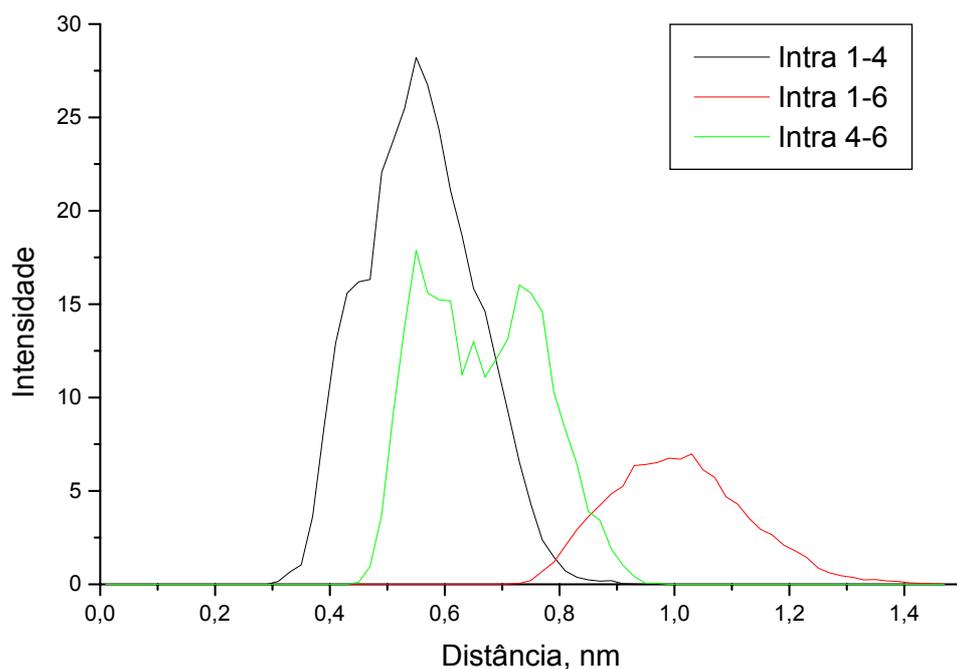
**Figura 5.109:** Representação da interação intramolecular do oligopeptídeo envolvido por moléculas de água solvatado por líquido iônico a 300K. No detalhe em vermelho, ligação de hidrogênio entre o hidrogênio de amina do sexto resíduo com o oxigênio de carbonila do quarto resíduo.

As distribuições radiais de pares das interações intramoleculares discutidas acima, **Figura 5.110**, dão uma idéia mais clara da contribuição de cada uma dessas interações para a estrutura interna do oligopeptídeo. A interação entre o hidrogênio da amina do quarto resíduo e o oxigênio do primeiro resíduo, intra 4-1 é a que apresentou o pico mais bem definido, a uma distância de 0,21nm. A interação entre o hidrogênio da amina do quinto resíduo e o oxigênio do segundo resíduo, intra 5-2, apresentou um pico em 0,25nm e a interação entre o hidrogênio do sexto resíduo e o oxigênio do quarto resíduo, intra 6-4, revelaram um pico que denota uma menor estrutura, com um máximo em 0,29nm.



**Figura 5.110: Funções de distribuição radial de pares de interações intramoleculares: linha em preto, hidrogênio da amina do quarto resíduo com o oxigênio do primeiro resíduo; em vermelho, hidrogênio de amina do quinto resíduo com o oxigênio do segundo resíduo; em verde, hidrogênio da amina do sexto resíduo com o oxigênio do quarto resíduo.**

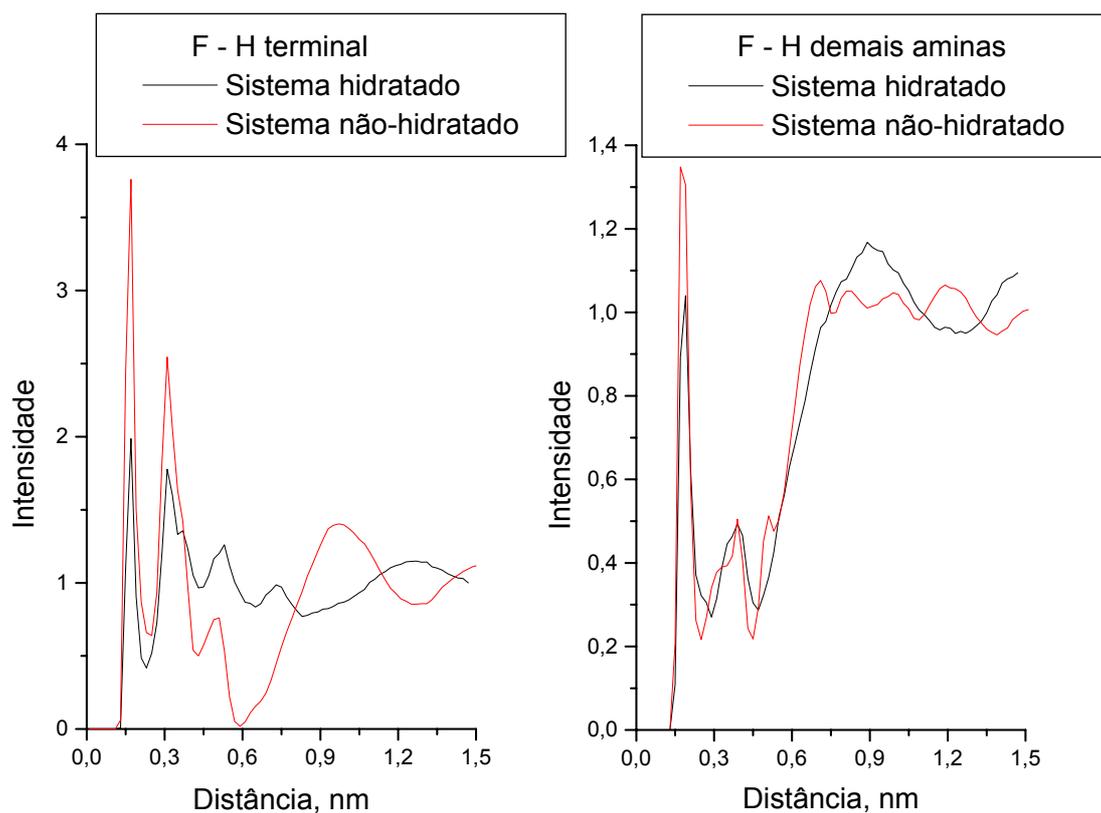
Já para as interações intramoleculares com as funções terminais do oligopeptídeo, **Figura 5.111**, que são predominantes no oligopeptídeo solvatado em líquido iônico não-hidratado, as funções radiais de pares indicaram a pouca estrutura dessas interações. Pode-se inferir, portanto, que a água provocou a quebra das interações intermoleculares responsáveis pela estrutura de alfa-hélice do oligopeptídeo.



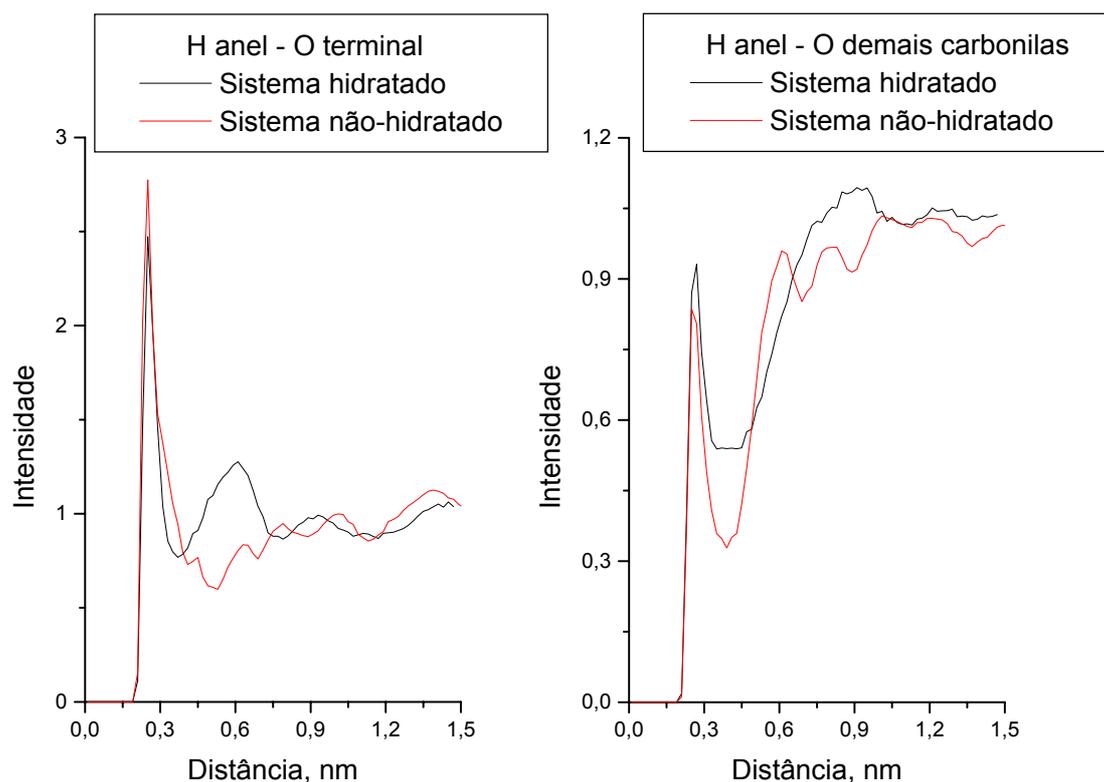
**Figura 5.111: Funções de distribuição radial de pares de interações intramoleculares: linha em preto, hidrogênios da amina terminal com o oxigênio do quarto resíduo; em vermelho, hidrogênios da amina terminal com o oxigênio da carbonila terminal; em verde, hidrogênio da amina do quarto resíduo com o oxigênio carbonila terminal.**

### 5.9.3- Ligações intermoleculares de Hidrogênio

Pode-se observar das funções radiais de pares, **Figura 5.112** e **Figura 5.113**, que a estrutura das espécies iônicas ao redor do oligopeptídeo não se modificou muito com a inclusão de moléculas de água ao sistema. Os picos em ambos os sistemas estão localizados às mesmas distâncias, diminuindo, contudo, a intensidade dos picos do sistema hidratado, isso indica uma estrutura mais débil do líquido iônico na vizinhança do oligopeptídeo.



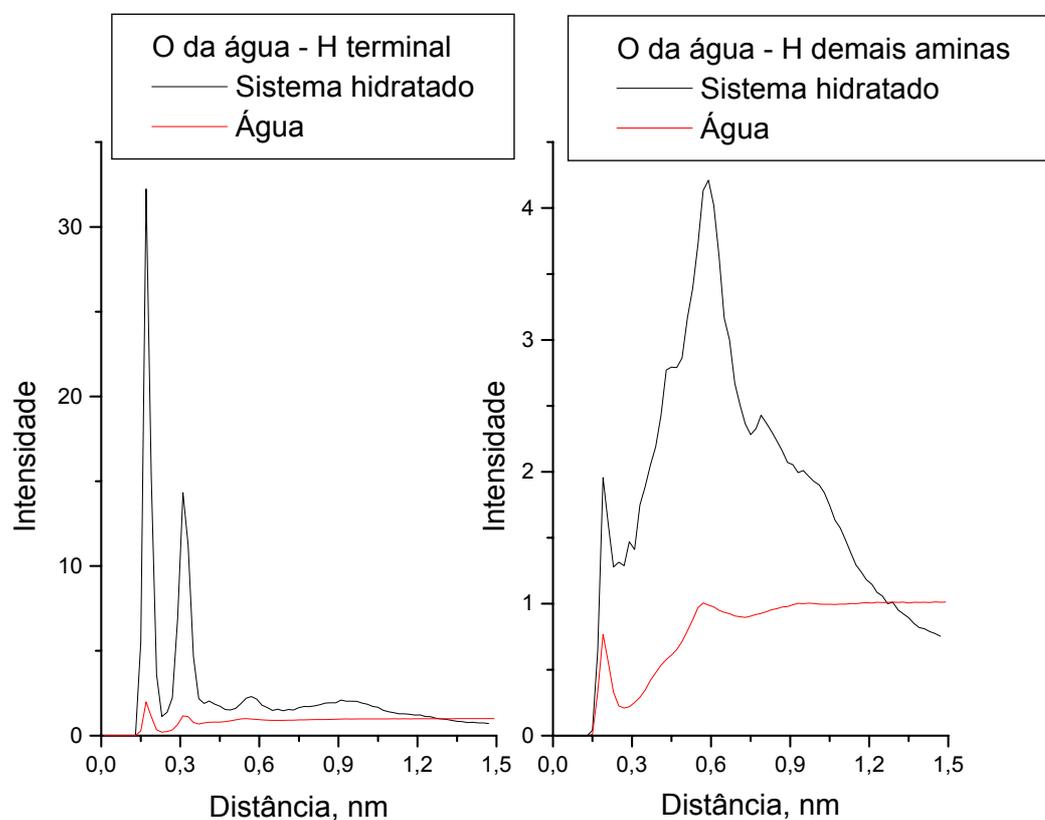
**Figura 5.112: Funções de distribuição radial de pares de interações intermoleculares. À esquerda, átomos de flúor do ânion com os hidrogênios da amina terminal: linha em preto sistema hidratado e linha em vermelho sistema não-hidratado a 300K. À direita, átomos de flúor do ânion com os hidrogênios das aminas do interior do oligopeptídeo: linha em preto sistema hidratado e linha em vermelho sistema não-hidratado a 300K.**



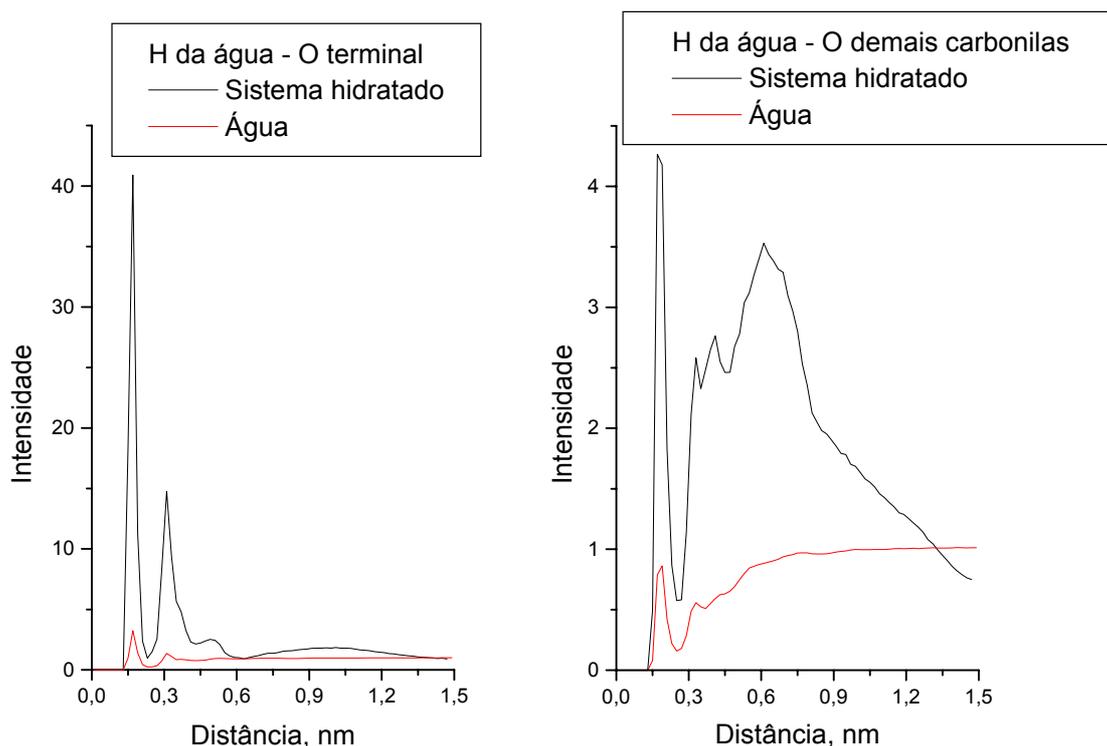
**Figura 5.113: Funções de distribuição radial de pares de interações intermoleculares. À esquerda, átomos de hidrogênio do anel imidazólio do cátion com os oxigênios da carbonila terminal: linha em preto sistema hidratado e linha em vermelho sistema não-hidratado a 300K. À direita, átomos de hidrogênio do anel imidazólio do cátion com os oxigênios das carbonilas do interior do oligopeptídeo: linha em preto sistema hidratado e linha em vermelho sistema não-hidratado a 300K.**

As distribuições radiais de pares apresentadas na **Figura 5.114** revelaram a existência de uma estrutura bem definida das moléculas de água ao redor do oligopeptídeo. A localização dos picos mais intensos coincide com as distâncias observadas para essas interações no sistema oligopeptídeo solvatado em água a 300K. Porém, a intensidade das interações encontradas para este sistema é maior que para a biomolécula em água. Esse comportamento pode ser associado ao aprisionamento das moléculas de água ao redor do oligopeptídeo pelo líquido iônico o que resulta na maior intensidade das interações da água com o oligopeptídeo. É interessante destacar a maior estruturação da segunda camada de solvatação de moléculas de água ao redor das extremidades do

oligopeptídeo, com um pico em 0,31 nm tanto para a amina terminal quanto para a carbonila terminal.

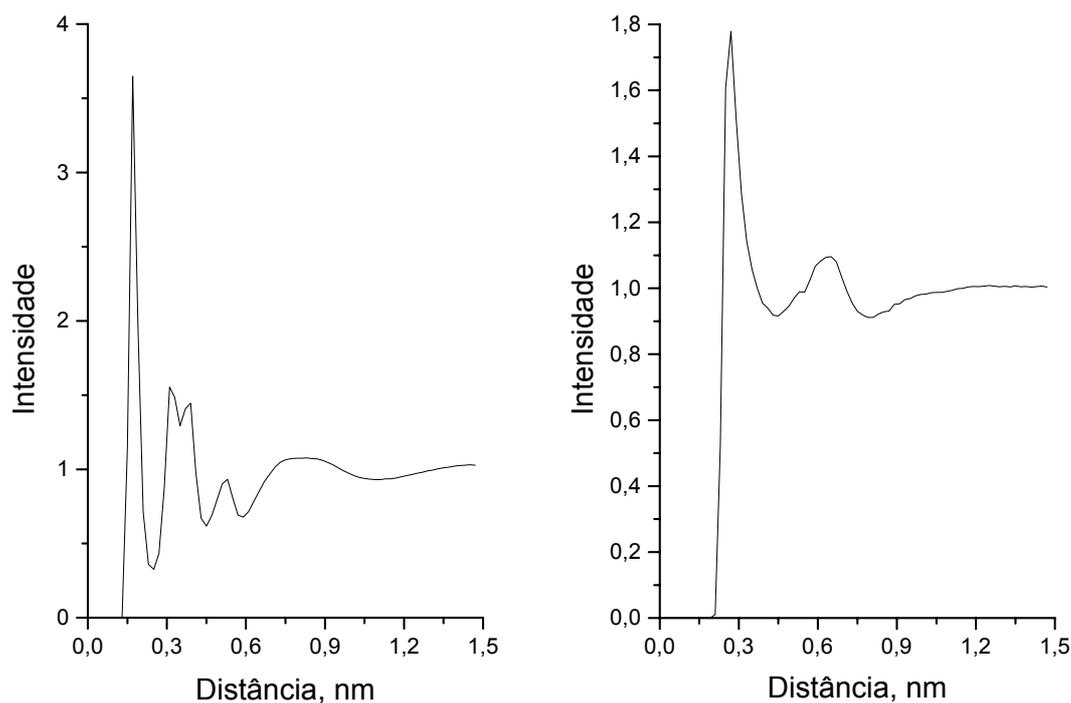


**Figura 5.114: Funções de distribuição radial de pares de interações intermoleculares. À esquerda, oxigênios da água com os hidrogênios da amina terminal: linha em preto sistema hidratado e linha em vermelho oligopeptídeo em água a 300K. À direita, oxigênios da água com os hidrogênios das demais aminas: linha em preto sistema hidratado e linha em vermelho oligopeptídeo em água a 300K.**



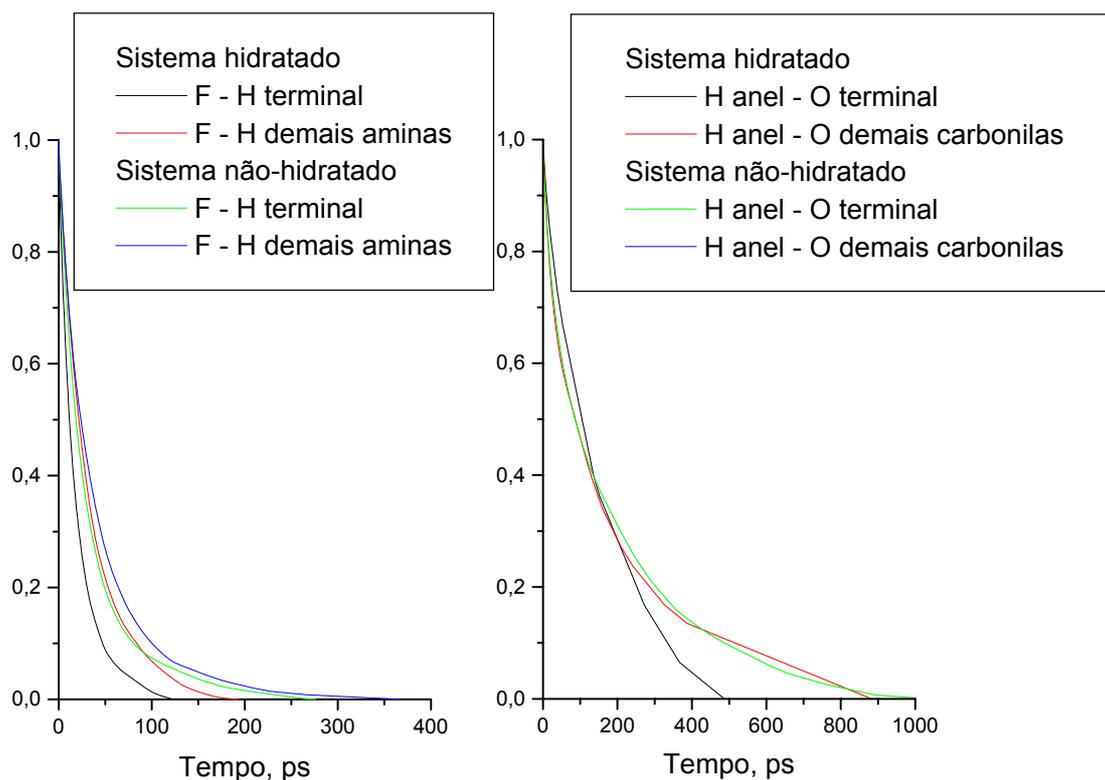
**Figura 5.115: Funções de distribuição radial de pares de interações intermoleculares. À esquerda, hidrogênios da água com os oxigênios da carbonila terminal: linha em preto sistema hidratado e linha em vermelho oligopeptídeo em água a 300K. À direita, hidrogênios da água com os oxigênios das demais carbonilas: linha em preto sistema hidratado e linha em vermelho oligopeptídeo em água a 300K.**

Na distribuição radial de pares dos átomos de flúor do ânion  $[\text{BF}_4]^-$  com os oxigênios das moléculas de água, **Figura 5.116**, aparece um pico bem definido em 0,17nm, além de outros três picos, dois deles em 0,31 e 0,39nm, cujas bases se sobrepõem, e um último pico mais alargado e menos intenso em 0,53nm. Na distribuição radial de pares dos hidrogênios do anel imidazólio do cátion  $[\text{BMIM}]^+$  com os hidrogênios das moléculas de água ocorreram dois picos, o primeiro em 0,27nm e outro pouco definido em 0,64nm.



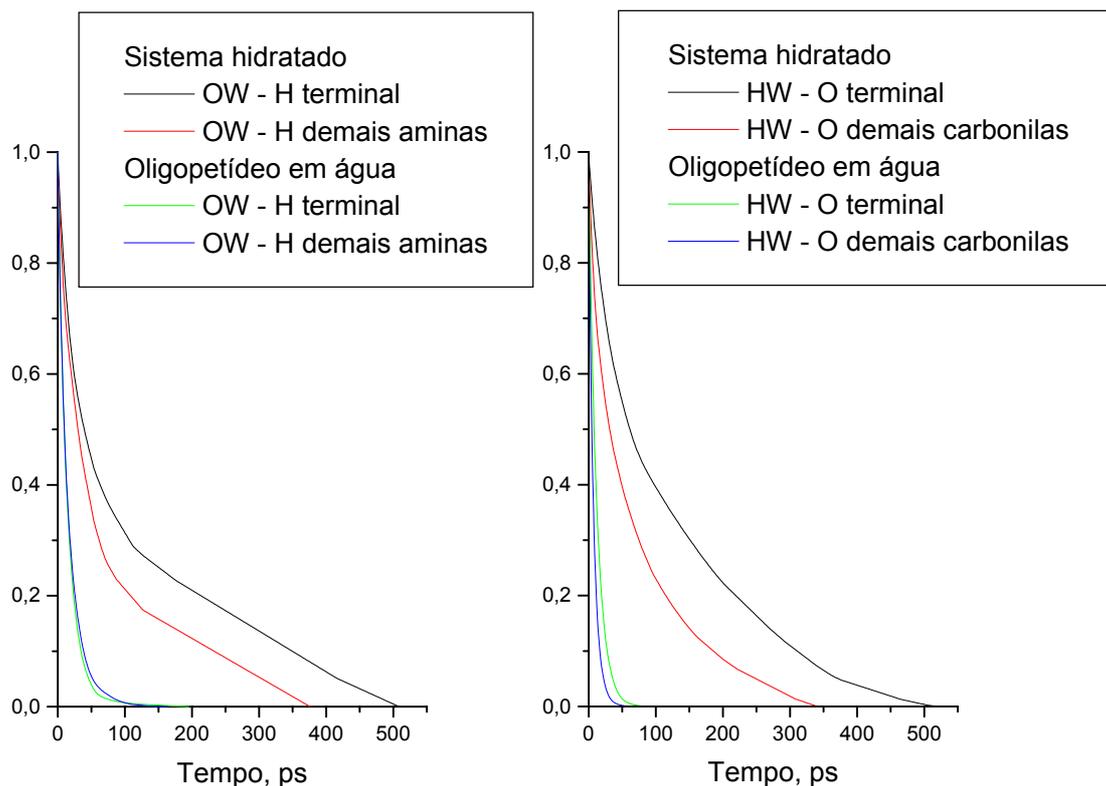
**Figura 5.116: Funções de distribuição radial de pares de interações intermoleculares. À esquerda, interação entre os átomos de flúor dos ânions  $[\text{BF}_4]^-$  com os oxigênios das moléculas de água; à direita, interação entre os átomos de hidrogênio do anel imidazólio dos cátions  $[\text{BMIM}]^+$  com os hidrogênios das moléculas de água.**

As funções de autocorrelação para as interações das espécies do líquido iônico e o oligopeptídeo foram apresentadas na **Figura 5.117**. Comparadas com as funções de autocorrelação do sistema não-hidratado a 300K, as interações no sistema hidratado apresentaram um tempo de relaxação menor. Isto é, a inclusão das moléculas de água diminuiu o tempo de interação dos cátions e ânions do líquido iônico com o oligopeptídeo. A função de autocorrelação da interação do hidrogênios do anel imidazólio com do cátion  $[\text{BMIM}]^+$  com os oxigênios da carbonila terminal do sistema não-hidratado não foi mostrada para melhorar a comparação das funções de autocorrelação das outras interações, haja vista o tempo de relaxamento dessa interação estar superestimada devido a problemas de amostragem das interações de longa duração, como discutido na seção 5.7.3-.



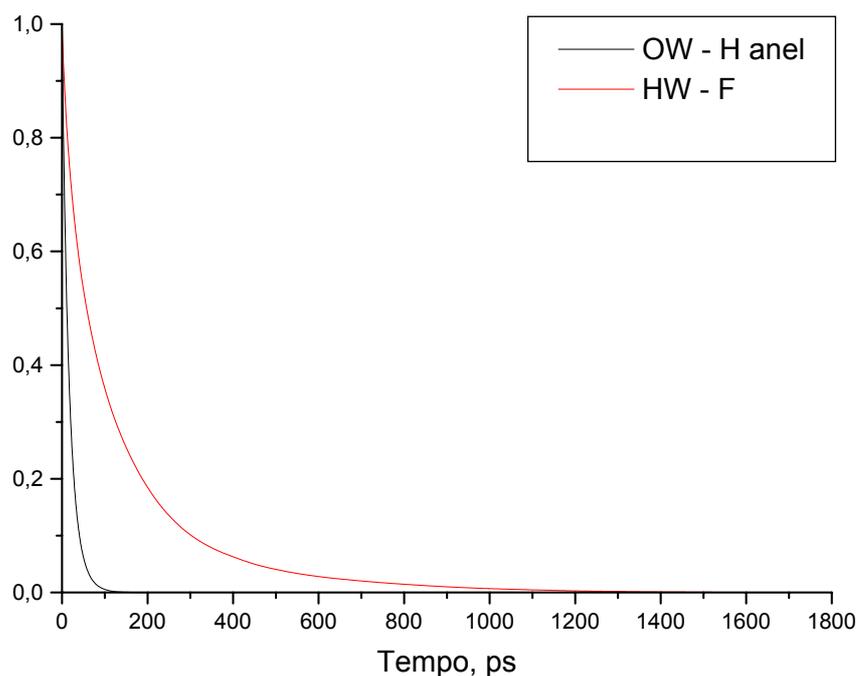
**Figura 5.117: Funções de autocorrelação das interações: à esquerda, átomos de flúor com os hidrogênios da amina terminal (em preto, sistema hidratado e, em vermelho, sistema não-hidratado a 300K), átomos de flúor com os hidrogênios das demais aminas (em verde, sistema hidratado e, em azul, sistema não hidratado a 300K); à direita, átomos de hidrogênio do anel imidazólico do cátion com os oxigênios da carbonila terminal (em preto), átomos de hidrogênio do anel imidazólico do cátion com os oxigênios das demais carbonilas (em vermelho, sistema hidratado e, em verde, sistema não-hidratado a 300K)**

Já as funções de autocorrelação das moléculas de água interagindo com o oligopeptídeo, **Figura 5.118**, mostraram que a relaxação dessas interações é maior para o sistema hidratado do que, comparativamente, para o sistema só com o oligopeptídeo e água.



**Figura 5.118: Funções de autocorrelação das interações: à esquerda, oxigênios da água com os hidrogênios da amina terminal (em preto, sistema hidratado e, em vermelho, oligopeptídeo em água), oxigênios da água com os hidrogênios das demais aminos (em verde, sistema hidratado e, em azul, oligopeptídeo em água); à direita, hidrogênios da água com os oxigênios da carbonila terminal (em preto, sistema hidratado e, em vermelho, oligopeptídeo em água), átomos de hidrogênio da água com os oxigênios das demais carbonilas (em vermelho, sistema hidratado e, em verde, oligopeptídeo em água)**

As funções de autocorrelação para a interação entre as moléculas de água e o líquido iônico, **Figura 5.119**, revelaram que o maior tempo de reslação ocorreu na interação entre os oxigênios das moléculas de água e os hidrogênios do anel imidazólio do cátion.



**Figura 5.119: Funções de autocorrelação. Em preto, interação entre os oxigênios da água e os hidrogênios do anel imidazólio do cátion, e, em vermelho, hidrogênios da água com os fluores do ânion.**

Na Tabela 5.8 foram mostrados os tempos de residência para as interações na primeira e segunda camadas de solvatação dos cátions e ânions do líquido iônico com o oligopeptídeo, deste com as moléculas de água e do líquido iônico com a água. Pode-se notar que o tempo de residência para as interações do líquido iônico com o oligopeptídeo diminui comparado com os respectivos tempos no sistema não-hidratado a 300K, exceto para as interações dos átomos de flúor da segunda camada de solvatação com os hidrogênios da amina terminal. Na interação das moléculas de água com o oligopeptídeo houve um aumento significativo dos tempos de residência das interações, se comparadas com os tempos de residência obtidos para o sistema oligopeptídeo em água.

Tanto os dados de distribuição radial de pares quanto as funções de autocorrelação apontam para um enfraquecimento das interações do líquido iônico com o oligopeptídeo com a inclusão das moléculas de água, do que se pode inferir a ocorrência de uma competição entre as moléculas de água e os

íons do líquido iônico pelos sítios do oligopeptídeo de maior densidade eletrostática.

**Tabela 5.8: Tempos de residência das interações na primeira e segunda camadas de solvatação das espécies do líquido iônico com o oligopeptídeo, deste com as moléculas de água e do líquido iônico com a água.**

	Tempo de residência, ps	
	1º Camada de solvatação	2º Camada de solvatação
F – H terminal	19,8	102,6
F – H demais aminas	33,8	64,2
H anel – O terminal	110,9	298,0
H anel – O demais carbonilas	127,2	-
OW – H terminal	106,7	146,1
OW – H demais aminas	69,6	-
HW – O terminal	115,3	128,7
HW – O demais carbonilas	65,1	11,6
F – HW	17,8	72,7
H anel – OW	121,7	156,0

A **Figura 5.120**, **Figura 5.121** e **Figura 5.122** exemplificam, respectivamente, as interações do  $[\text{BF}_4]^-$ ,  $[\text{BMIM}]^+$  e moléculas de água com o oligopeptídeo.

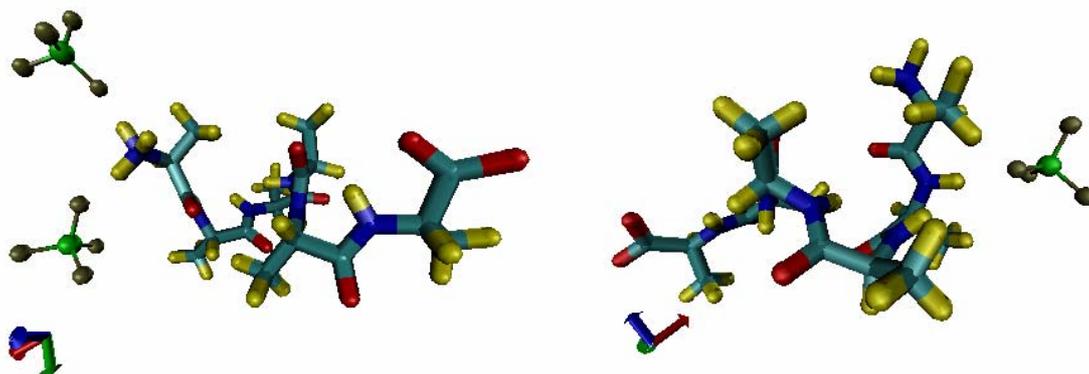


Figura 5.120: Representação das interações intermoleculares dos ânions  $[\text{BF}_4]^-$  com: à esquerda, a amina terminal e, à direita, aminas do interior do oligopeptídeo.

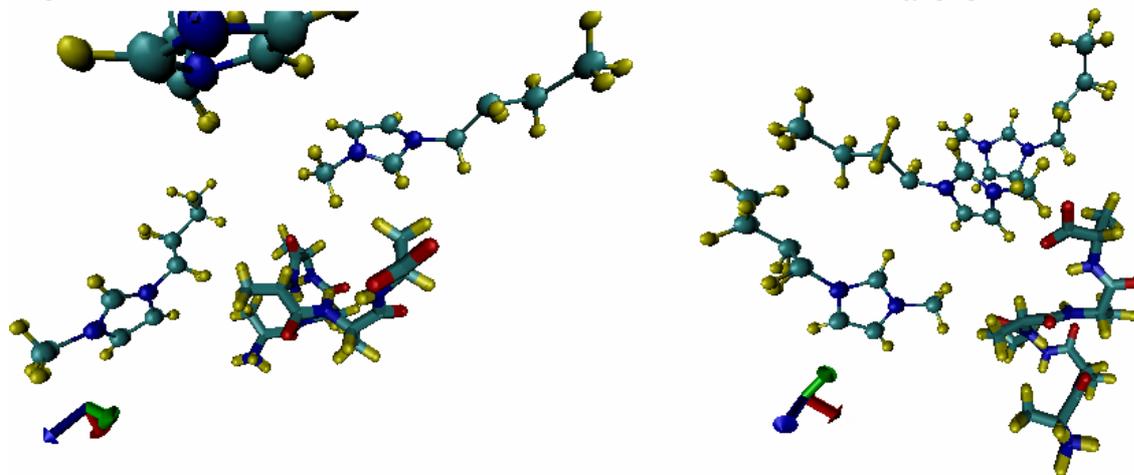


Figura 5.121: Representação das interações intermoleculares dos cátions  $[\text{BMIM}]^+$  com a carbonila terminal.

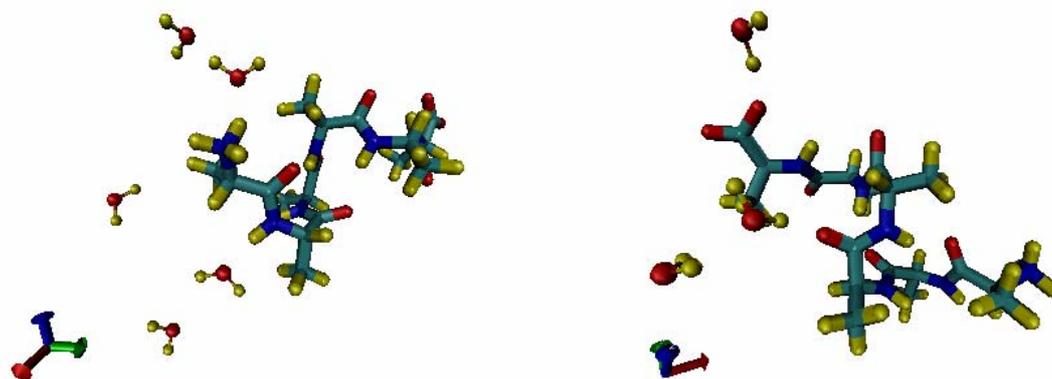
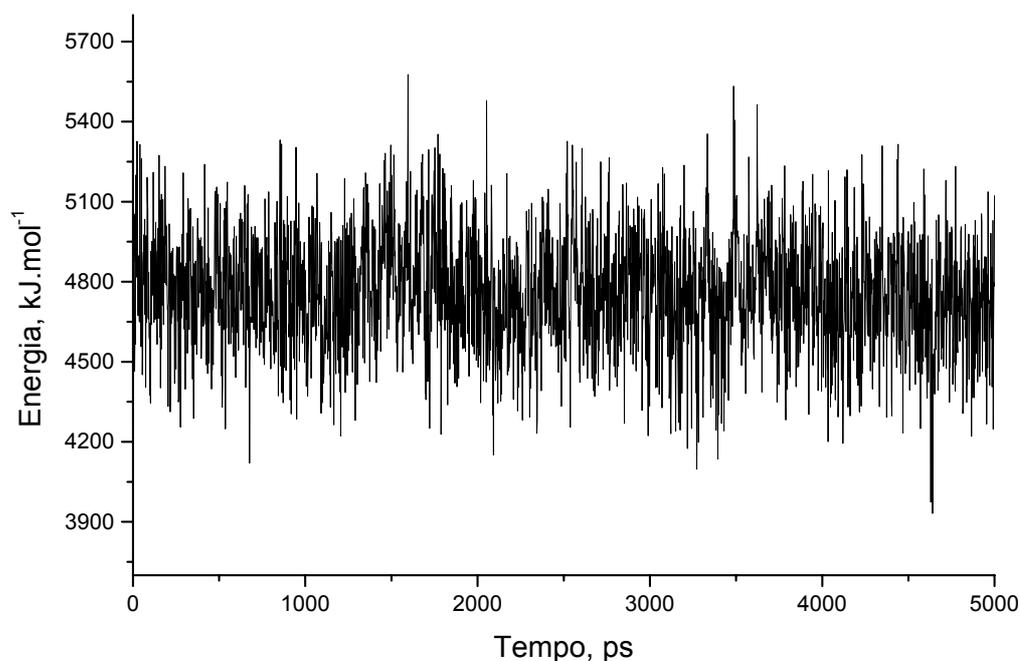


Figura 5.122: Representação das interações intermoleculares das moléculas de água com o oligopeptídeo, à esquerda, interação com as aminas e, à direita, interação com as carbonilas.

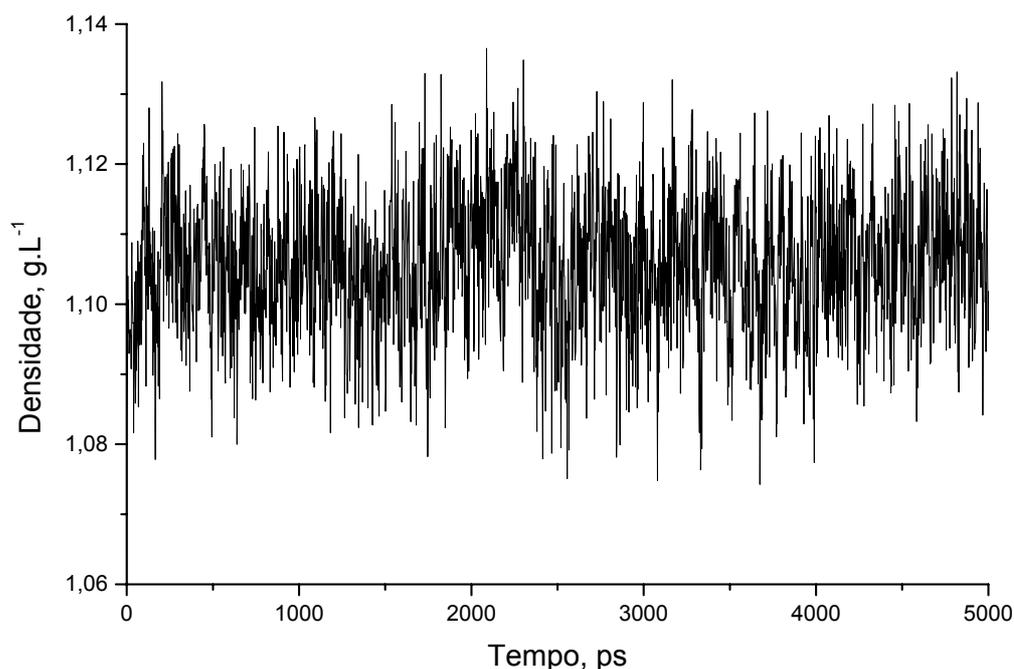
**5.10- Oligopeptídeo envolvido, inicialmente, por 37 moléculas de água spc solvatados por 79 pares iônicos [BMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> a 400K.**

Também para este sistema mais sofisticado foi estudada a influência da temperatura sobre as conformações do oligopeptídeo e suas interações intermoleculares com a água e o líquido iônico. A energia total para este sistema é positiva, Figura 5.123, e o valor desta energia é +4765,2 kJ.mol<sup>-1</sup>.



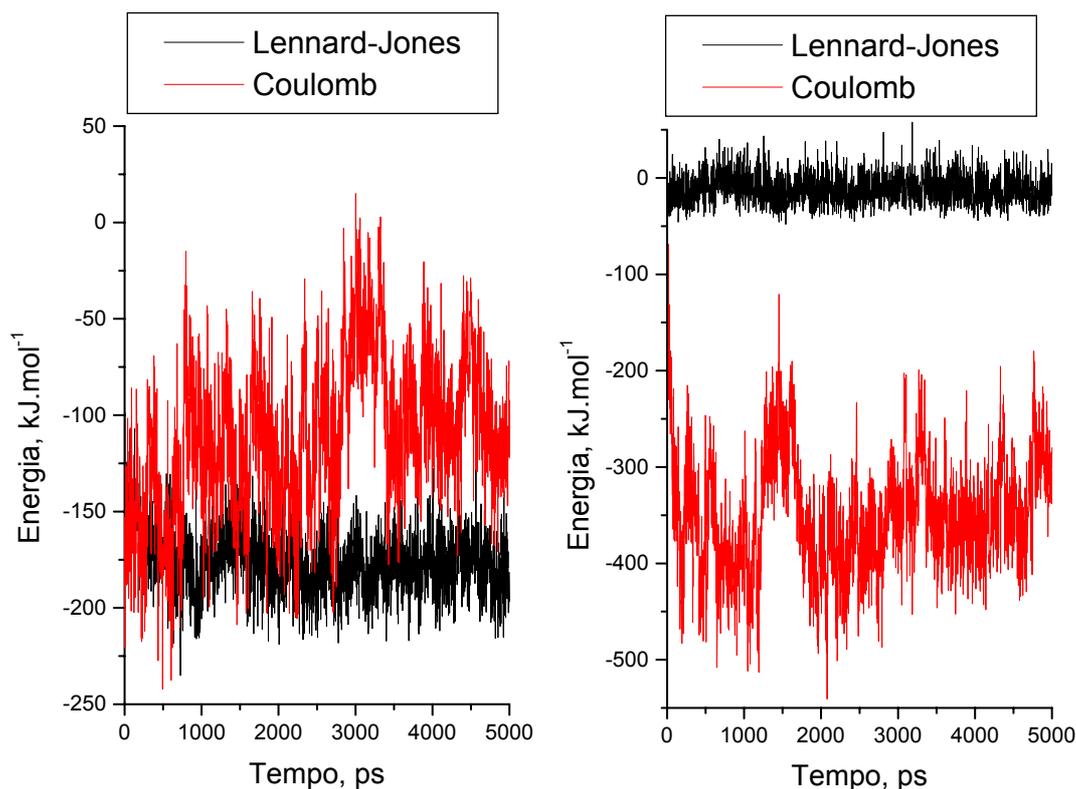
**Figura 5.123: Energia total do sistema oligopeptídeo envolvido, inicialmente, por uma camada de 37 moléculas de água solvatados por 79 pares do líquido iônico [BMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> a 400K.**

A densidade do sistema pode ser analisada na Figura 5.124 cujo valor médio obtido para essa propriedade foi de 1,11 g.mL<sup>-1</sup>.



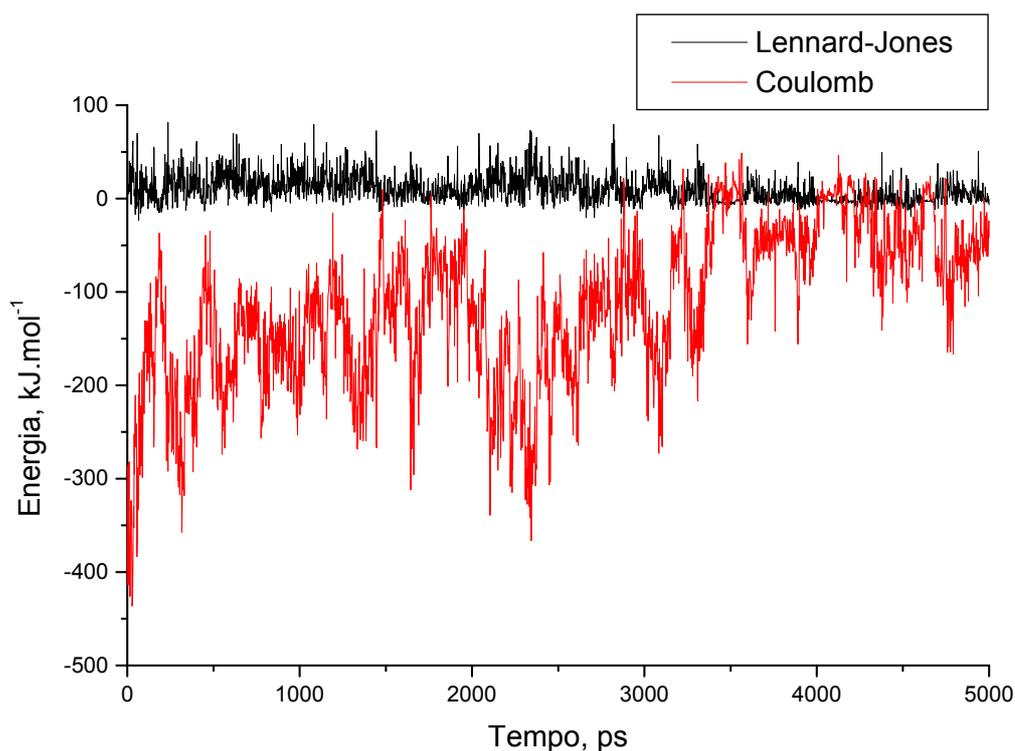
**Figura 5.124: Densidade do sistema oligopeptídeo envolvido, inicialmente, por 37 moléculas de água spc solvatados por 79 pares iônico do [BMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> a 400K.**

Nas interações intermoleculares entre os cátions [BMIM]<sup>+</sup> e o oligopeptídeo predominaram as interações de van der Waals, Figura 5.125, à semelhança do que ocorreu em todos os outros sistemas. O valor médio das interações de van der Waals e coulômbicas foram, respectivamente, -176,7 kJ.mol<sup>-1</sup> e -112 kJ.mol<sup>-1</sup>. As interações coulômbicas prevalecem nas interações do [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> com o oligopeptídeo, os valores médios foram -116,7 kJ.mol<sup>-1</sup> e -349,0 kJ.mol<sup>-1</sup>.



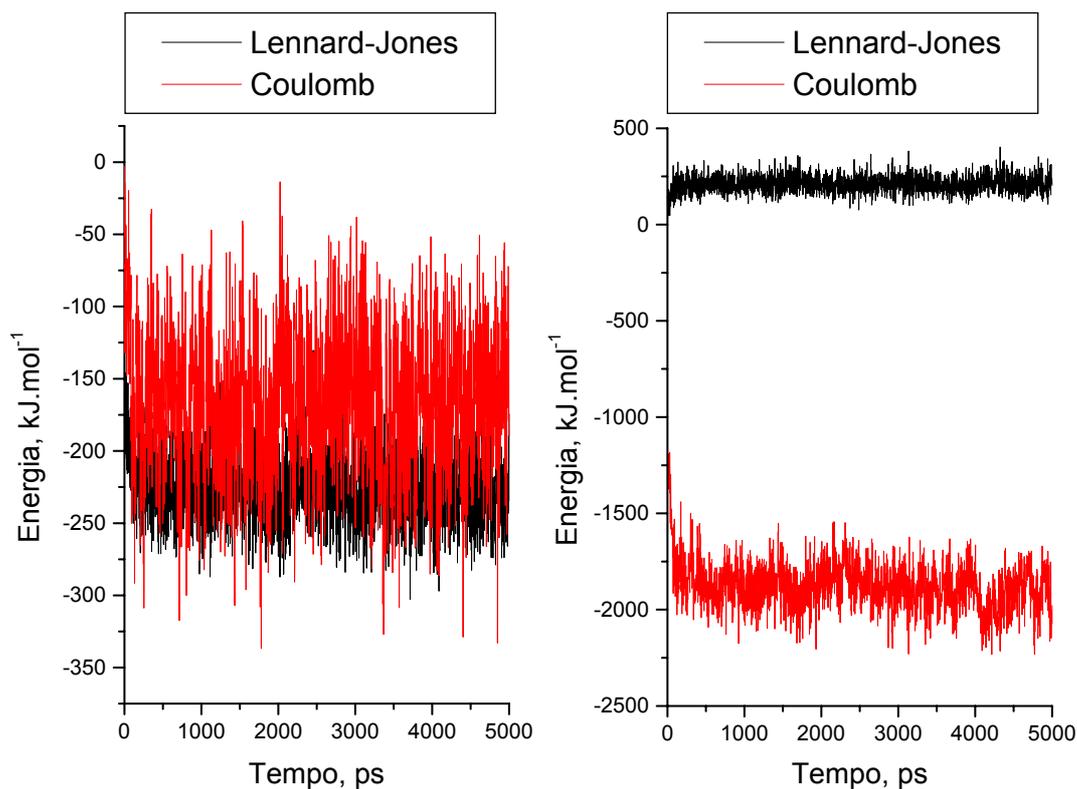
**Figura 5.125:** Energia de interação intermolecular do oligopeptídeo com o líquido iônico  $[\text{BMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$  a 400K, em preto, Lennard-Jones, em vermelho, Coulômbica. À esquerda, interação do oligopeptídeo com o cátion  $[\text{BMIM}]^+$ , à direita, interação do oligopeptídeo com o ânion  $[\text{BF}_4]^-$ .

Das energias de interação intermolecular do oligopeptídeo com as moléculas de água pode-se observar que a componente coulômbica domina sobre a outra, Figura 5.126. Contudo na parte final da trajetória, a discrepância entre as energias de interação de van der Waals e coulômbica é muito pequena. Como será mostrado na próxima seção esse comportamento é devido à diminuição do número de moléculas água ao redor do oligopeptídeo. O valor médio das energias de interação de van der Waals foi de  $+94,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$  e, portanto, repulsivo. A média das energias de interação coulômbica nos primeiros três nanossegundos foi de  $-155,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$  e a média nos dois nanossegundos finais,  $-52,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , ou seja, houve uma redução de dois terços da média inicial nessa etapa final.



**Figura 5.126: Energia de interação intermolecular do oligopeptídeo com as moléculas de água spc a 400K, em preto Lennard-Jones, em vermelho Coulômbica.**

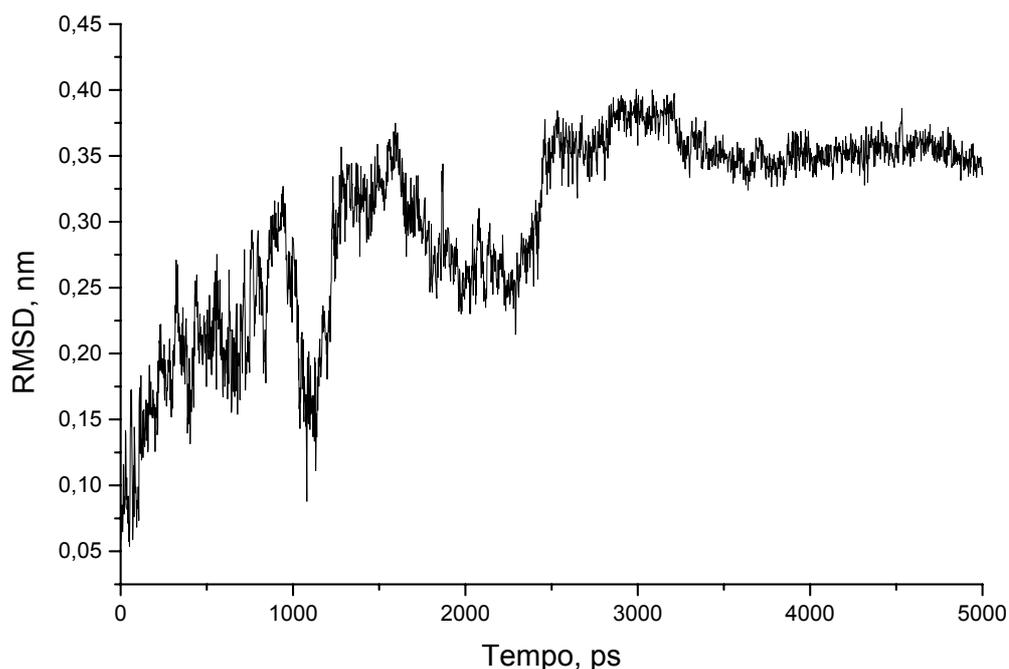
Nas interações intermoleculares dos íons que compõe o líquido iônico e as moléculas de água, Figura 5.127, pode-se observar que energias de interação coulômbica predominaram na relação das moléculas de água com o cátion  $[BMIM]^+$  e prevaleceram as interações de van der Waals para o  $[BF_4]^-$  e as moléculas de água. A diferença de energia entre Lennard-Jones e parte eletrostática no cátion é pequena, principalmente se comparada à discrepância observada entre essas duas componentes nas interações do ânion com a água que é de mais de  $1500 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . A energia de interação de van der Waals e coulômbica para os cátions foi, respectivamente,  $-224,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$  e  $-167,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . As médias de energia para o ânions foram  $+208,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$  para van der Waals e  $-1874,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$  para a parte eletrostática.



**Figura 5.127:** Energia de interação intermolecular das moléculas de água spc com o líquido iônico [BMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> a 400K, em preto Lennard-Jones, em vermelho Coulômbica. À esquerda, interação da água com o cátion [BMIM]<sup>+</sup>, à direita, interação da água com o ânion [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>.

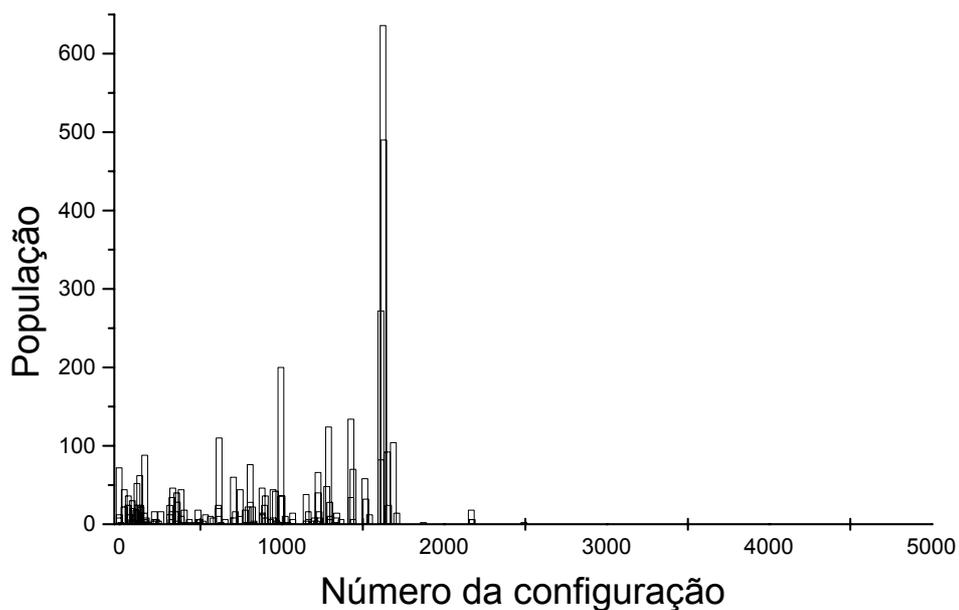
### 5.10.1- Estrutura interna do oligopeptídeo

A análise de RMSD do oligopeptídeo circunvizinhado por moléculas de água e solvatado em líquido iônico a 400K, tomando como referencia a configuração inicial, mostrou um aumento do desvio quadrático médio com o tempo até 3ns, após este tempo o RMSD estabilizou um valor comparável ao encontrado no sistema aquoso a 300K.



**Figura 5.128: Desvio quadrático médio, RMSD, do oligopeptídeo envolto por moléculas de água spc e solvatado em líquido iônico [BMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> a 400K em relação a sua configuração inicial.**

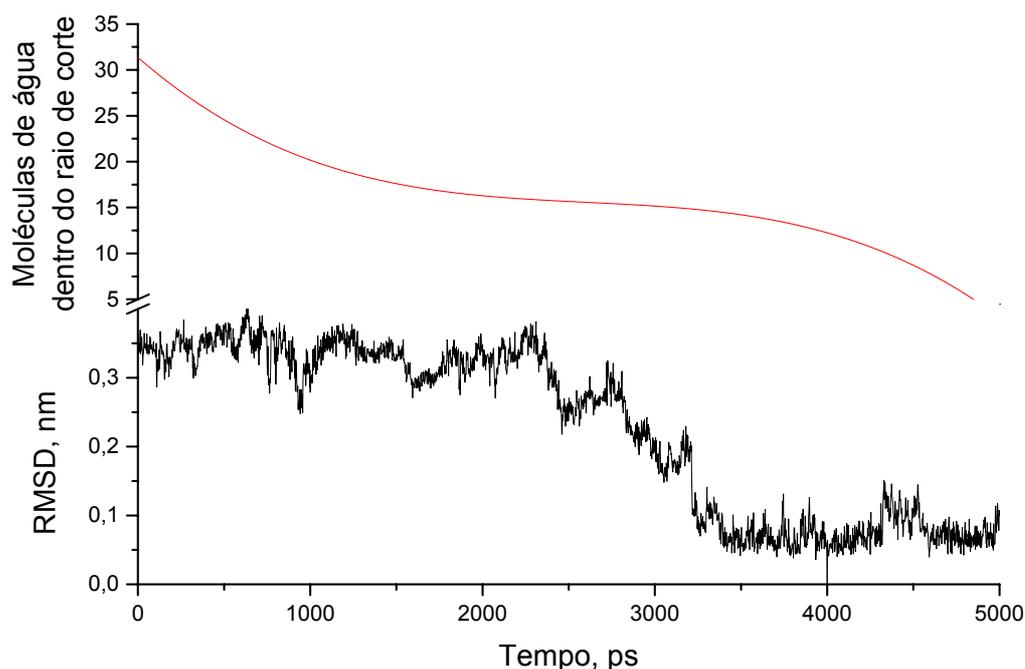
A análise das populações conformacionais exibiu um grande número de conformações de pequena população, e duas conformações que reuniram mais de 500 configurações, Figura 5.129. Pode-se inferir que o comportamento do oligopeptídeo no primeiro um nanossegundo e meio foi muito parecido ao observado para este soluto em água a 300K, enquanto o perfil conformacional do restante da simulação assemelha-se ao do oligopeptídeo no líquido iônico puro.



**Figura 5.129: Configurações visitadas pelo oligopeptídeo envolto por águas spc e solvatado no líquido iônico [BMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> a 400K. Estruturas com RMSD inferior ou igual a 1Å foram consideradas como pertencentes a uma mesma população.**

Para corroborar essa idéia do duplo comportamento conformacional do oligopeptídeo neste sistema, a Figura 5.130 mostrou que o número de moléculas de água ao redor do soluto diminui para menos de 20% do valor inicial e que o RMSD, neste caso foi tomado como referencia a configuração do tempo de 4ns, acompanha esta variação do número de moléculas de água.

Conclui-se, portanto, que a presença de moléculas de água diminui a rigidez conformacional do oligopeptídeo em líquido iônico.

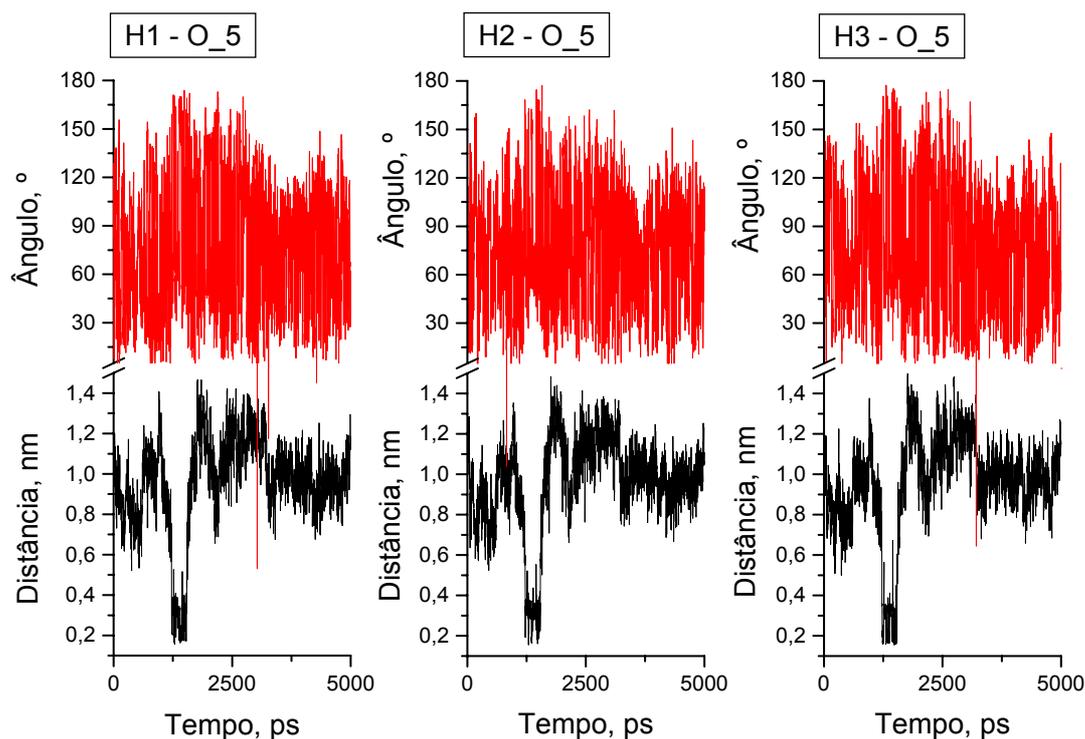


**Figura 5.130:** Comparação do desvio quadrático médio (em preto), tomando como referencia a configuração correspondente a 4ns, com o número de moléculas de água contidas dentro de um raio de corte de 3Å dos átomos do oligopeptídeo.

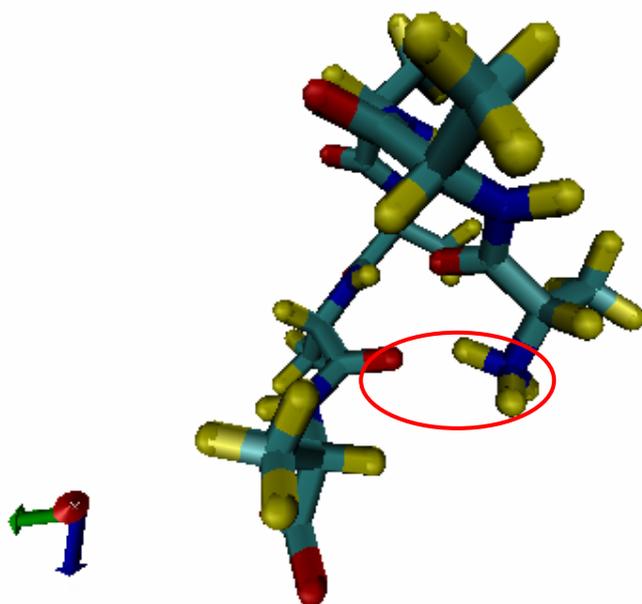
### 5.10.2- Ligações intramoleculares de Hidrogênio

Diferente do que foi observado para o sistema hidratado a 300K, a amina e a carbonila terminais efetuaram interações.

Os hidrogênios da amina terminal interagem por um breve espaço de tempo, ainda antes do meio da simulação, com o oxigênio do quinto resíduo, Figura 5.131. Além de ser interações pontuais, pode-se observar que o ângulo de interação não indicou direcionalidade nas mesmas. Na Figura 5.132, círculo em vermelho, está representada essa interação da carbonila do quinto resíduo com a amina terminal.

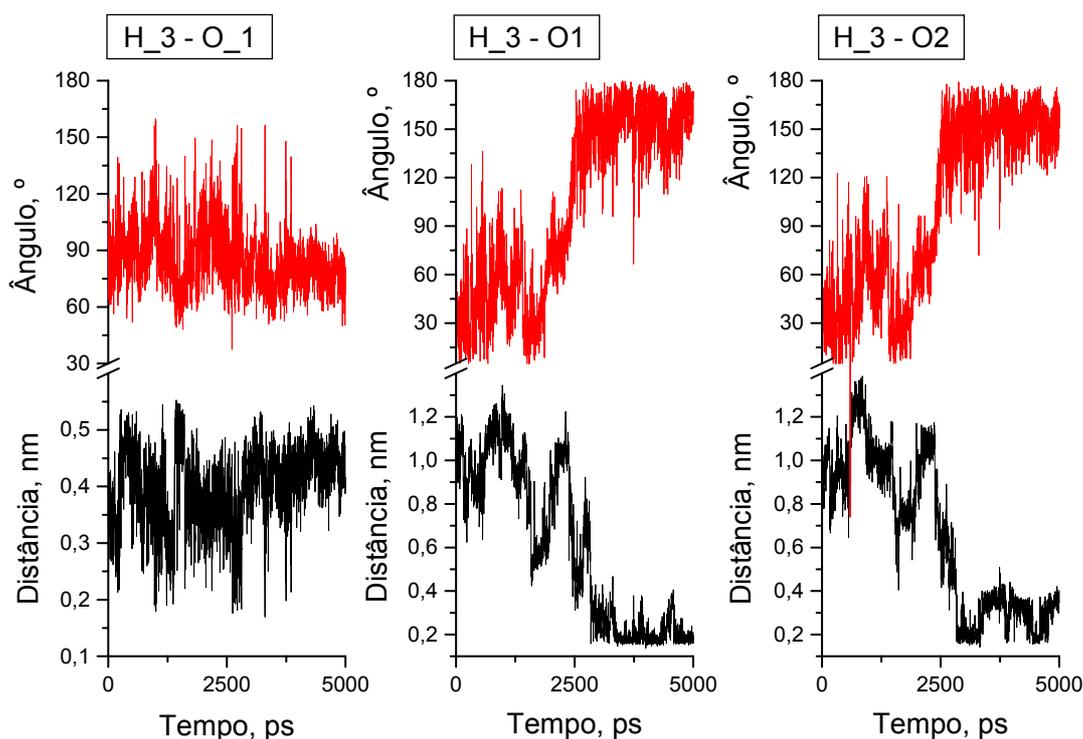


**Figura 5.131:** Em preto, distância entre hidrogênio da amina terminal e oxigênio do quinto resíduo; em vermelho, ângulo N-H-O do nitrogênio e hidrogênio da amina terminal e o oxigênio do quinto resíduo. À esquerda, interação entre o hidrogênio H1 da amina terminal e o oxigênio do quinto resíduo; no centro, interação entre o hidrogênio H2 da amina terminal e o oxigênio do quinto resíduo; à direita, interação entre o hidrogênio H3 da amina terminal e o oxigênio do quinto resíduo.



**Figura 5.132:** Representação da interação intramolecular do oligopeptídeo envolvido por moléculas de água solvatado por líquido iônico a 400K. No detalhe em vermelho, ligação de hidrogênio entre o hidrogênio de amina terminal com o oxigênio de carbonila do quinto resíduo.

Os hidrogênios de amina do terceiro e quarto resíduos possuem um comportamento bastante semelhante. Eles interagem, esporadicamente, com o oxigênio do primeiro resíduo e depois da metade da simulação efetuaram, continuamente, ligações de hidrogênio com os oxigênios da carbonila terminal, em especial o oxigênio O1, Figura 5.133 e Figura 5.135. Essas interações com a carbonila terminal são consequência da diminuição do número de moléculas de água ao redor do oligopeptídeo, conforme discutido na seção anterior, e que torna o ambiente químico ao redor do oligopeptídeo mais parecido com o do sistema de líquido não-hidratado. Os ângulos de interação para a ligação de hidrogênio com a carbonila terminal indicam direcionalidade nestas interações. Na Figura 5.134 e Figura 5.136 estão representadas as interações do terceiro e quarto resíduos com os oxigênios do primeiro resíduo e da carbonila terminal.



**Figura 5.133:** Em preto, distância entre hidrogênio da amina do terceiro resíduo e oxigênios carboxílicos; em vermelho, ângulo N-H-O do nitrogênio e hidrogênio da amina do terceiro resíduo e oxigênio carboxílico. À esquerda, interação entre o hidrogênio da amina do terceiro resíduo e o oxigênio da carboxila do primeiro resíduo; no centro, interação entre o hidrogênio da amina do terceiro resíduo e o oxigênio O1 da carboxila terminal; à direita, interação entre o hidrogênio da amina do terceiro resíduo e o oxigênio O2 da carboxila terminal.

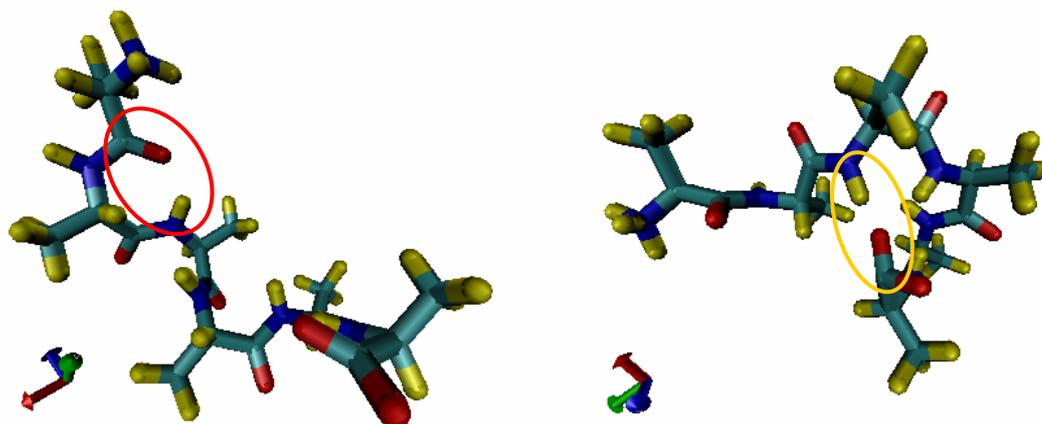


Figura 5.134: Representação da interação intramolecular do oligopeptídeo envolvido por moléculas de água solvatado por líquido iônico a 400K. No detalhe em vermelho, ligação de hidrogênio entre o hidrogênio de amina do terceiro resíduo com o oxigênio de carbonila do primeiro resíduo. No círculo em amarelo, ligação de hidrogênio do entre o hidrogênio de amina do terceiro resíduo e o oxigênio de carbonila terminal.

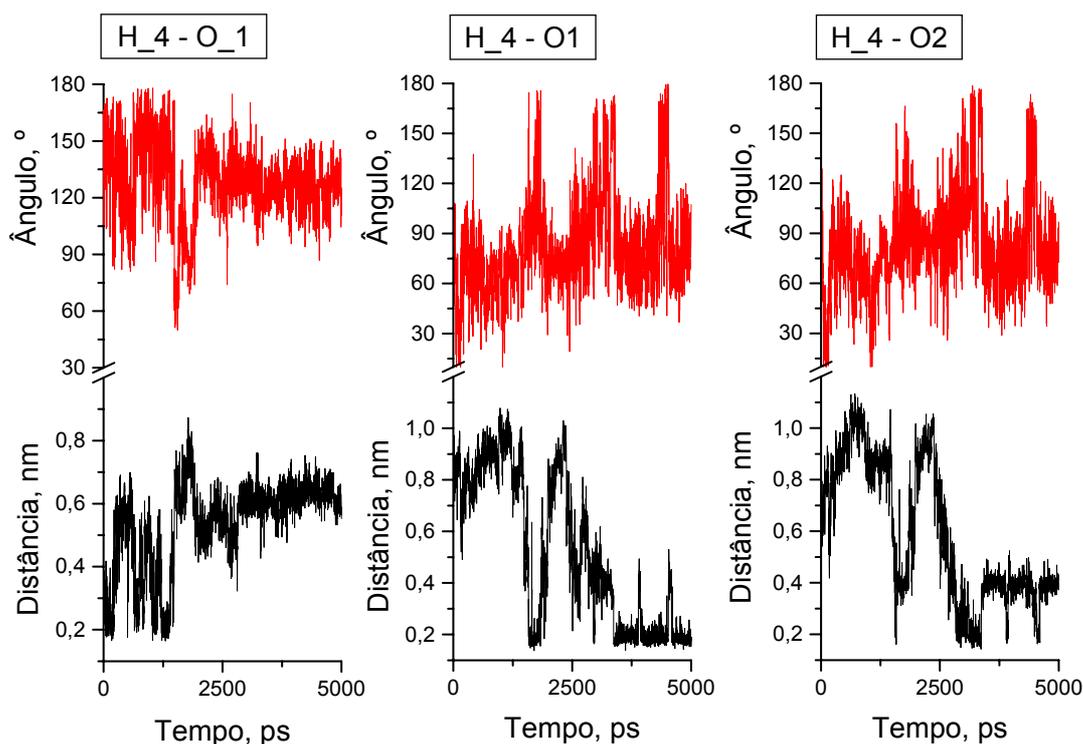
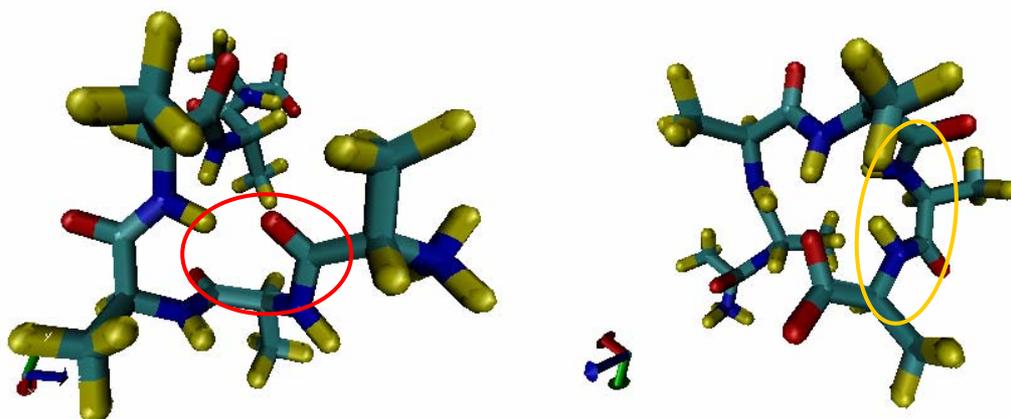
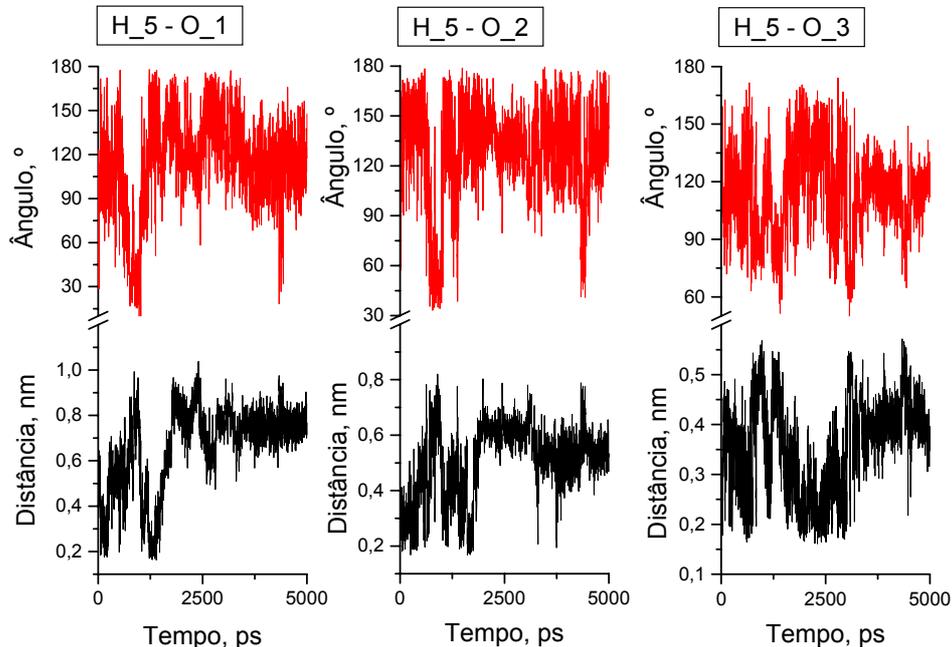


Figura 5.135: Em preto, distância entre hidrogênio da amina do quarto resíduo e oxigênios carboxílicos; em vermelho, ângulo N-H-O do nitrogênio e hidrogênio da amina do quarto resíduo e oxigênio carboxílico. À esquerda, interação entre o hidrogênio da amina do quarto resíduo e o oxigênio da carboxila do primeiro resíduo; no centro, interação entre o hidrogênio da amina do quarto resíduo e o oxigênio O1 da carboxila terminal; à direita, interação entre o hidrogênio da amina do quarto resíduo e o oxigênio O2 da carboxila terminal.

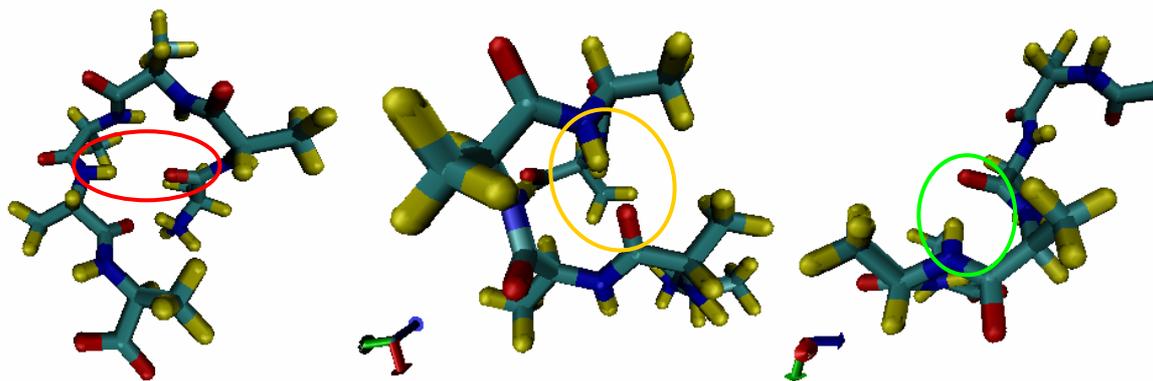


**Figura 5.136:** Representação da interação intramolecular do oligopeptídeo envolvido por moléculas de água solvatado por líquido iônico a 400K. No detalhe em vermelho, ligação de hidrogênio entre o hidrogênio de amina do quarto resíduo com o oxigênio de carbonila do primeiro resíduo. No círculo em amarelo, ligação de hidrogênio do entre o hidrogênio de amina do quarto resíduo e o oxigênio da carbonila terminal.

Na primeira metade da trajetória, o hidrogênio do quinto resíduo interagiu, eventualmente, com os oxigênios do primeiro, segundo e terceiro resíduos, Figura 5.137. Essas interações estão representadas na Figura 5.138

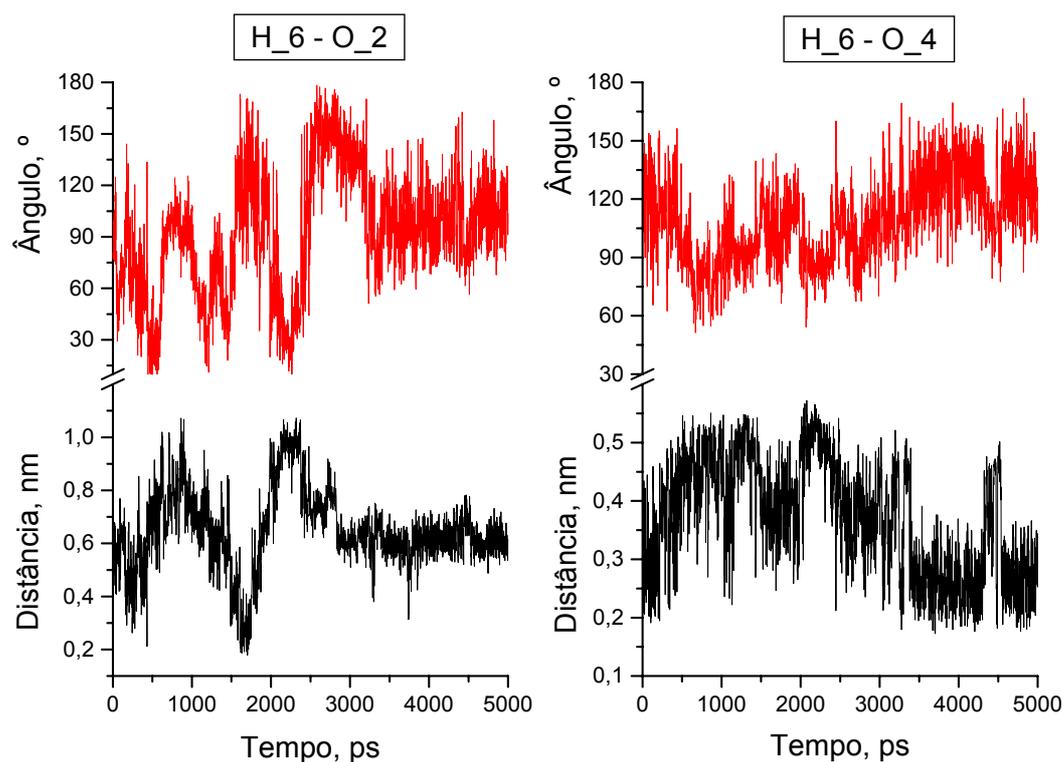


**Figura 5.137:** Em preto, distância entre hidrogênio da amina do quinto resíduo e oxigênios carboxílicos; em vermelho, ângulo N-H-O do nitrogênio e hidrogênio da amina do quinto resíduo e oxigênio carboxílico. À esquerda, interação entre o hidrogênio da amina do quinto resíduo e o oxigênio da carboxila do primeiro resíduo; no centro, interação entre o hidrogênio da amina do quinto resíduo e o oxigênio da carboxila do segundo resíduo; à direita, interação entre o hidrogênio da amina do quinto resíduo e o oxigênio da carboxila do terceiro resíduo.

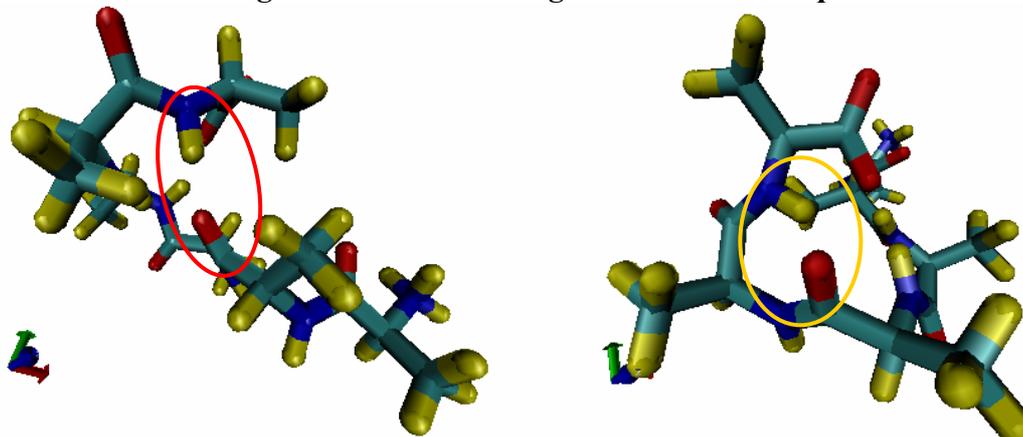


**Figura 5.138:** Representação da interação intramolecular do oligopeptídeo envolvido por moléculas de água solvatado por líquido iônico a 400K. No detalhe em vermelho, ligação de hidrogênio entre o hidrogênio de amina do quinto resíduo com o oxigênio de carbonila do primeiro resíduo. No círculo em amarelo, ligação de hidrogênio do entre o hidrogênio de amina do quinto resíduo e o oxigênio de carbonila do segundo resíduo e, no círculo em verde, interação intramolecular entre o hidrogênio de amina do quinto resíduo e o oxigênio de carbonila do terceiro resíduo.

O hidrogênio de amina do sexto resíduo interagiu por alguns instantes com o oxigênio do segundo resíduo, Figura 5.139. Este hidrogênio também realizou, após a segunda metade da simulação, interações com o oxigênio do quarto resíduo que são interações intramoleculares características do oligopeptídeo solvatado em líquido iônico isento de água. Na Figura 5.140 estão representadas essas interações intramoleculares.



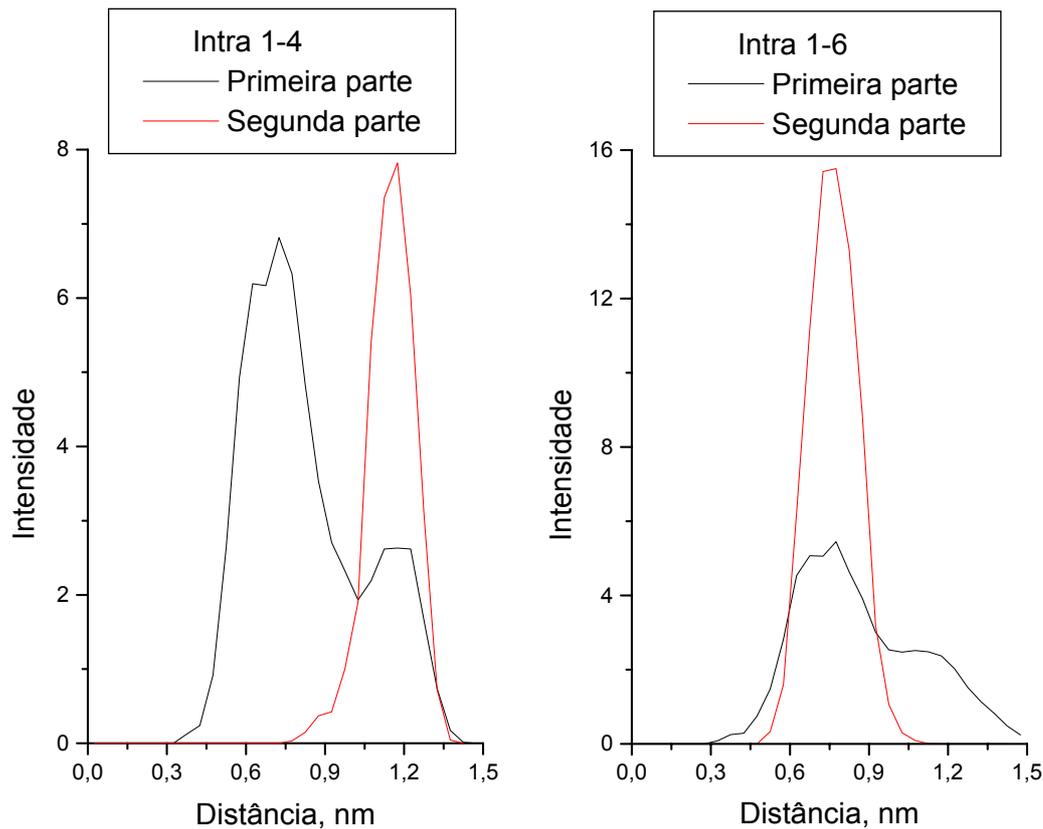
**Figura 5.139:** Em preto, distância entre hidrogênio da amina sexto resíduo e oxigênio da carboxila; em vermelho, ângulo N-H-O do nitrogênio e hidrogênio da amina do sexto resíduo e oxigênio da carboxila. À esquerda, interação entre o hidrogênio da amina do sexto resíduo e o oxigênio da carboxila do segundo resíduo; à direita, interação entre o hidrogênio da amina do segundo resíduo e o oxigênio da carboxila quarto resíduo.



**Figura 5.140:** Representação da interação intramolecular do oligopeptídeo envolvido por moléculas de água solvatado por líquido iônico a 400K. No detalhe em vermelho, ligação de hidrogênio entre o hidrogênio de amina do sexto resíduo com o oxigênio de carbonila do segundo resíduo. No círculo em amarelo, ligação de hidrogênio do entre o hidrogênio de amina do sexto resíduo e o oxigênio de carbonila do quarto resíduo.

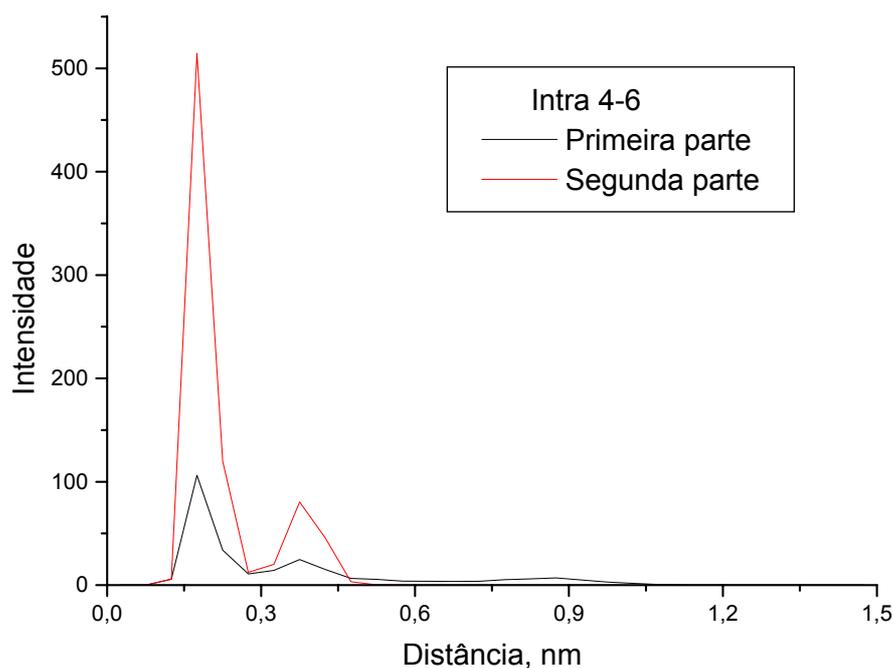
As funções de distribuição radial de pares, **Figura 5.141**, mostraram que as principais interações intramoleculares para manter o enovelamento do

oligopeptídeo não foram formadas, tanto nos primeiros 3,5ns (primeira parte) quanto no 1,5ns restante (segunda parte). Note o pico da interação 1-4 deslocou-se mais para a direita na segunda parte da trajetória, na interação 1-6 a diminuição da quantidade de moléculas de água ao redor do oligopeptídeo permitiu a formação de um pico mais bem definido na segunda etapa.



**Figura 5.141: Funções de distribuição radial de pares de interações intramoleculares. À esquerda, interação entre os hidrogênios da amina terminal e o oxigênio da carbonila do quarto resíduo (em preto primeira parte da simulação e em vermelho a segunda parte). À direita, interação entre os hidrogênios da amina terminal e os oxigênios da carbonila terminal (em preto primeira parte da simulação e em vermelho a segunda parte).**

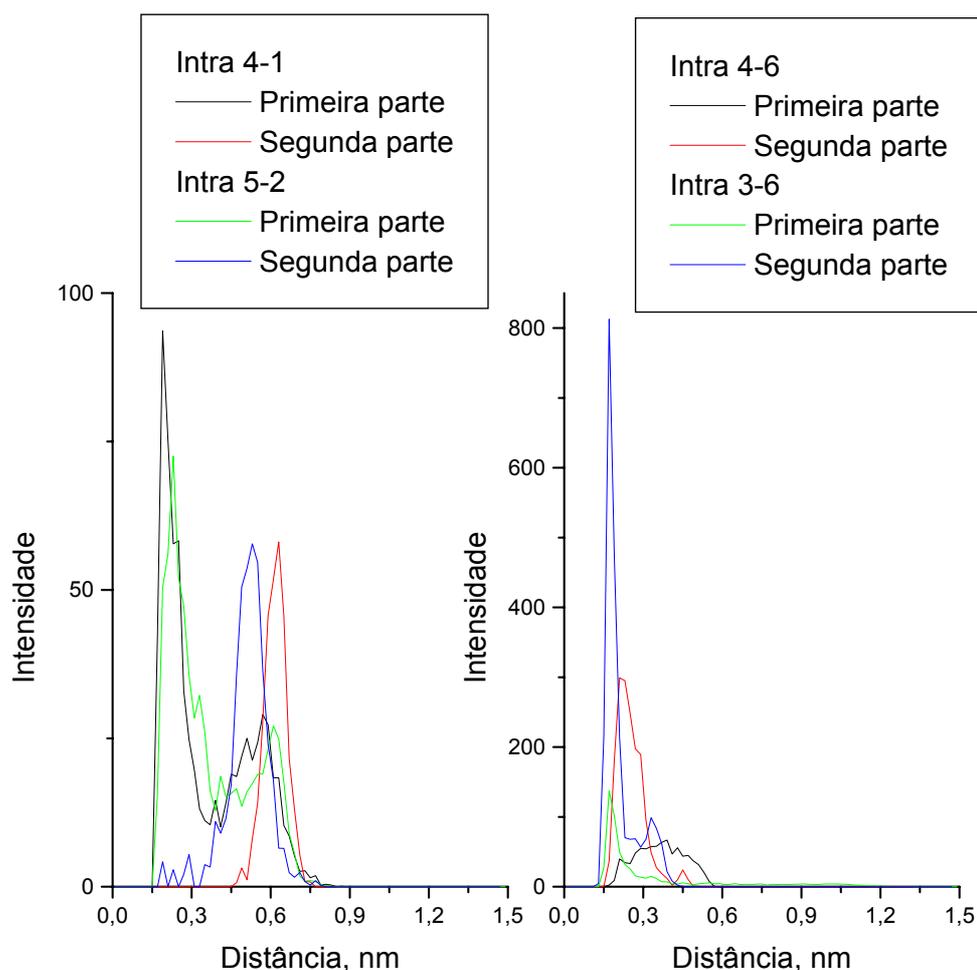
Já para a interação intra 4-6, **Figura 5.142**, observou-se que houve uma intensificação dessa interação com a diminuição da quantidade de moléculas de água ao redor do oligopeptídeo ocasionada na segunda parte da simulação.



**Figura 5.142: Funções de distribuição radial de pares de interações intramoleculares. Interação entre o hidrogênio da amina do quarto resíduo com os oxigênios da carbonila terminal (em preto primeira parte da simulação e em vermelho a segunda parte).**

À semelhança do sistema hidratado a 300K, as interações intra 4-1, intra 5-2 e intra 6-4 foram observadas, **Figura 5.143**. Os picos mostrados para as interações intra 4-1 e intra 5-2 na primeira parte da simulação coincidem com os observados para o sistema hidratado a 300K, porém na segunda parte da simulação essas interações deixaram de contribuir para a estrutura do oligopeptídeo. A interação intra 6-4, ao contrário, que não estava bem definida na primeira parte da simulação, apresentou um pico em 0,29nm na segunda parte da trajetória. Este pico está 0,08nm deslocado para a direita em relação ao observado para o sistema hidratado a 300K (com pico em 0,21nm). Pode-se observar ainda a ocorrência de uma quarta interação intramolecular entre o hidrogênio de amina do terceiro resíduo e os oxigênios da carbonila terminal, intra 3-6, com um primeiro pico bem definido em 0,17 nm. Esse pico torna-se ainda mais intenso na segunda parte da simulação. Todos esses dados de distribuição radial de pares apontam para uma intensificação das interações

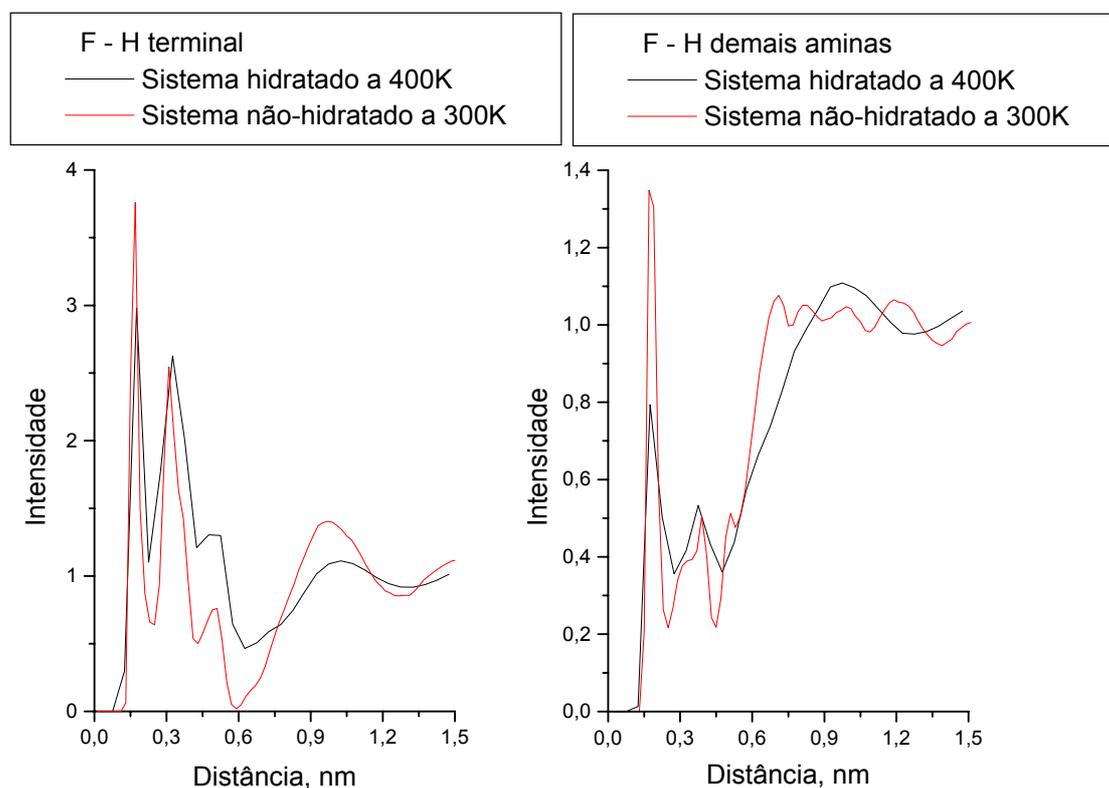
envolvendo os oxigênios da carbonila na segunda parte da trajetória, donde se pode conjecturar que a redução da quantidade de moléculas de água na região da carbonila terminal deve ter sido maior que na da amina terminal, pois nesta última região as moléculas de água parecem ainda estar competindo com as interações intramoleculares. Ressalte-se, ainda, que a diminuição de moléculas de água, apesar de permitir maior rigidez estrutural para o oligopeptídeo, não possibilitou a estruturação das interações intra 1-4, intra 1-6 de modo a restabelecer a conformação do sistema não-hidratado a 400K. Pode-se esperar que uma simulação mais longa permita a obtenção de uma conformação um pouco mais semelhante com a observada no sistema não-hidratado a 400K.



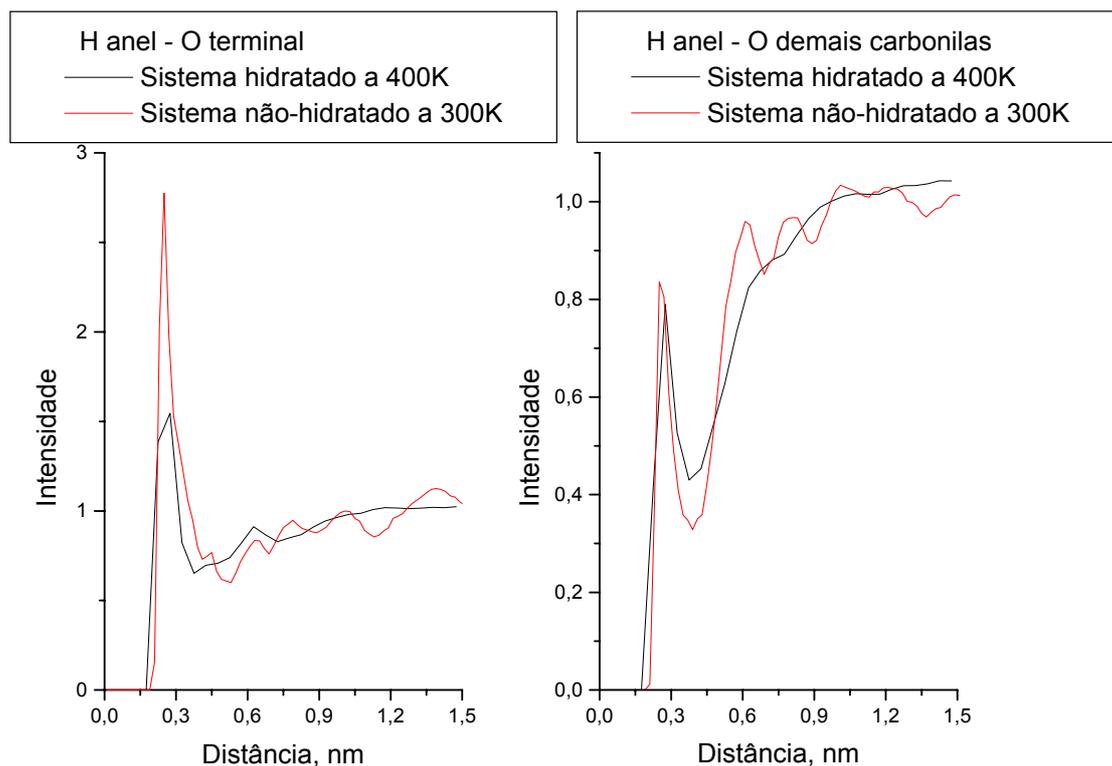
**Figura 5.143: Funções radiais de pares de interações intramoleculares. À esquerda, interação entre o hidrogênio da amina do quarto resíduo com o oxigênio da carbonila do primeiro resíduo (em preto primeira parte da simulação e em vermelho a segunda parte), e interação entre o hidrogênio da amina quinto resíduo com o oxigênio da carbonila do segundo resíduo (em verde primeira parte da simulação e em azul a segunda parte). À direita, interação entre o hidrogênio da amina do sexto resíduo com o oxigênio da carbonila do quarto resíduo (em preto primeira parte da simulação e em vermelho a segunda parte), e interação entre o hidrogênio da amina do terceiro resíduo com os oxigênios da carbonila terminal (em verde primeira parte da simulação e em azul a segunda parte).**

### 5.10.3- Ligações intermoleculares de Hidrogênio

Pode-se observar, pelas distribuições radiais de pares, **Figura 5.144** e **Figura 5.145**, que as interações intermoleculares entre as espécies do líquido iônico com o oligopeptídeo não sofreram variação significativa da estrutura comparada com o sistema não-hidratado a 300K. Constata-se, portanto, que a estrutura dos cátions e ânions do líquido iônico ao redor do oligopeptídeo não sofre modificação, quer pelo aumento de temperatura, quer pela inclusão de moléculas de água ao sistema, haja vista, nenhuma das distribuições radiais de pares apresentadas para essas interações revelarem uma localização para os picos da primeira ou segunda camada de solvatação discrepantes entre os sistemas estudados.



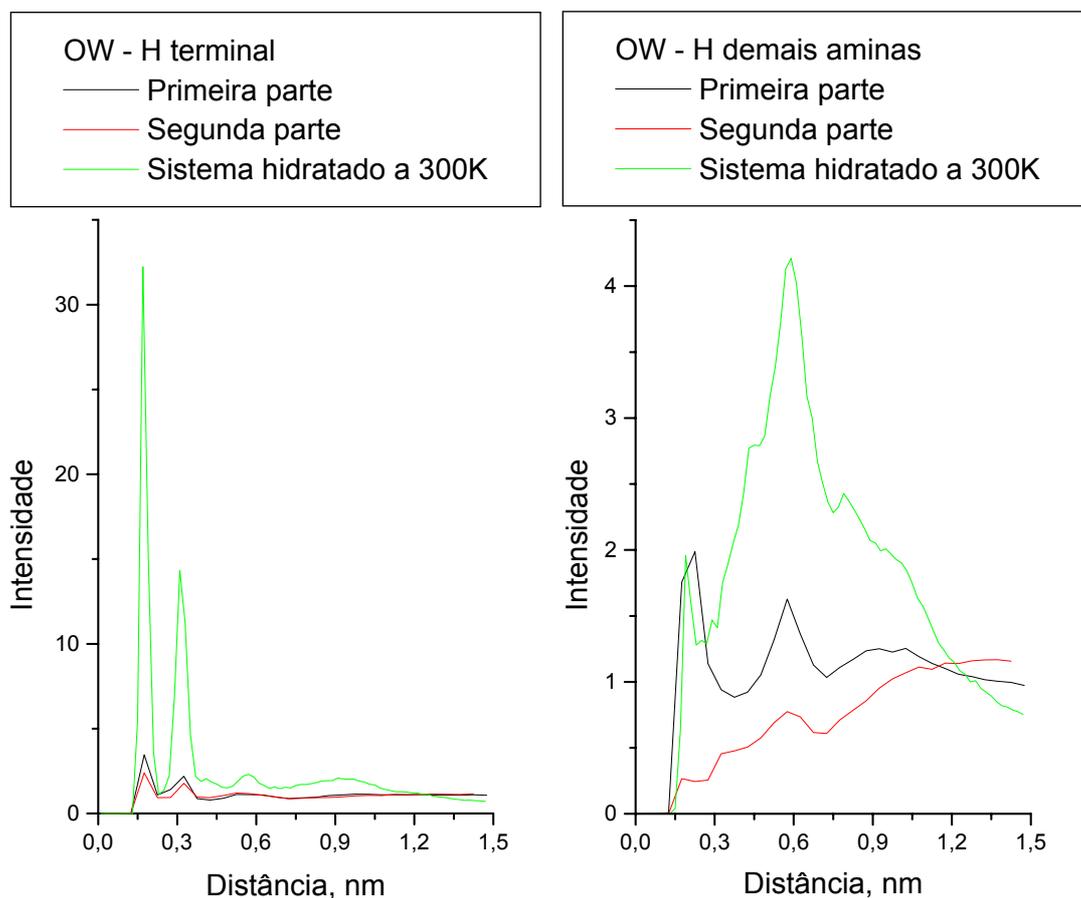
**Figura 5.144: Funções de distribuição radial de pares das interações intermoleculares. À esquerda, átomos de flúor do ânion com os hidrogênios da amina terminal: linha em preto sistema hidratado a 400K e linha em vermelho sistema não-hidratado a 300K. À direita, átomos de flúor do ânion com os hidrogênios das aminas do interior do oligopeptídeo: linha em preto sistema hidratado 400K a e linha em vermelho sistema não-hidratado a 300K.**



**Figura 5.145: Funções de distribuição radial de pares das interações intermoleculares. À esquerda, átomos de hidrogênio do anel imidazólio do cátion com os oxigênios da carbonila terminal: linha em preto sistema hidratado a 400K e linha em vermelho sistema não-hidratado a 300K. À direita, átomos de hidrogênio do anel imidazólio do cátion com os oxigênios das carbonilas do interior do oligopeptídeo: linha em preto sistema hidratado 400K a e linha em vermelho sistema não-hidratado a 300K.**

Também para as interações entre as moléculas de água e o oligopeptídeo observou-se uma semelhança muito grande desse sistema comparado ao sistema hidratado a 300K, **Figura 5.146** e **Figura 5.147**. Os picos da primeira e segunda camada de solvatação estão boa concordância, porém o aumento da temperatura induziu uma diminuição da intensidade dessas interações. Cabe ressaltar que a estrutura das moléculas de água antes e depois da modificação estrutural do oligopeptídeo sofreu alguma variação. Na interação dos oxigênios da água com os hidrogênios das aminas do interior do oligopeptídeo, observou-se uma inversão da ordem de intensidade entre o pico e o segundo pico para a primeira parte da simulação do sistema hidratado a 400K comparativamente com o sistema hidratado a 300K, assim neste o segundo pico

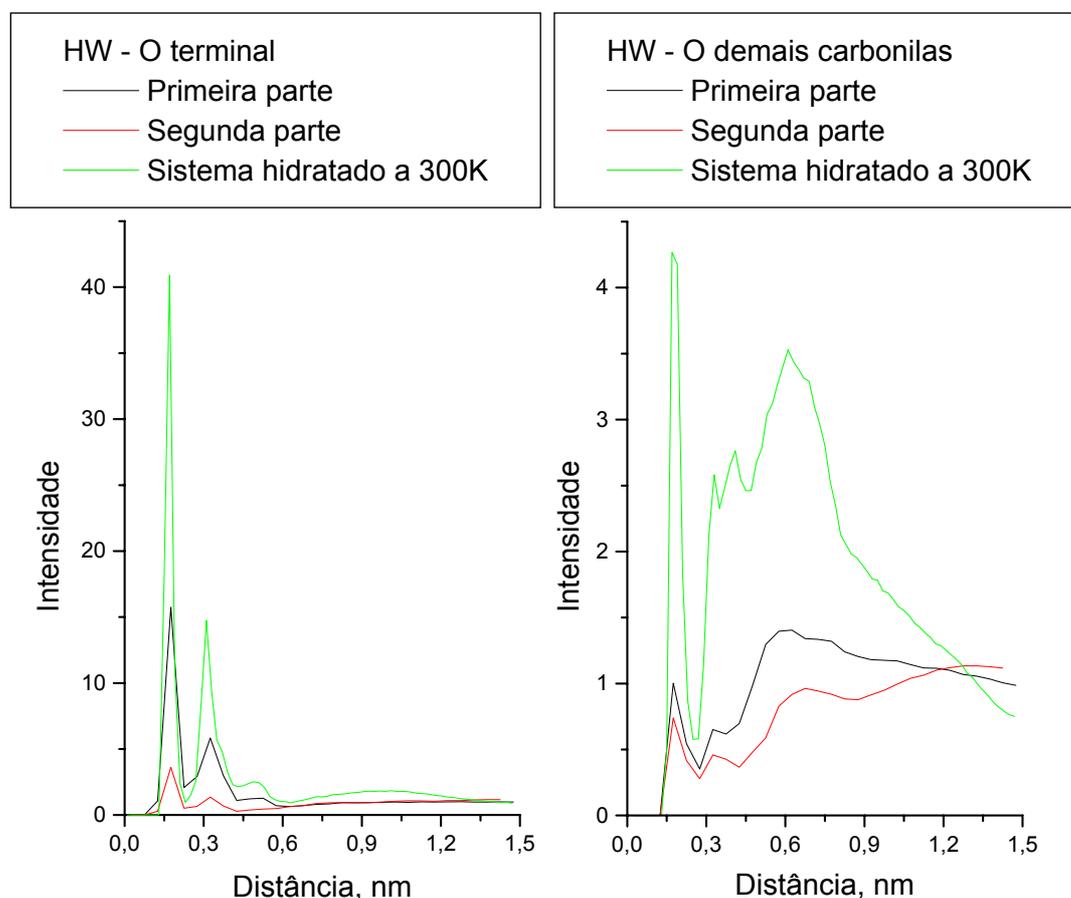
é mais enquanto naquele a primeira camada de solvatação ganhou importância relativa. Porém, na segunda parte da simulação essa interação perdeu a estrutura, o que é conseqüência da diminuição da quantidade de moléculas na vizinhança do oligopeptídeo.



**Figura 5.146: Funções de distribuição radial de pares das interações intermoleculares. À esquerda, átomos de oxigênio da água com os hidrogênios da amina terminal: linha em preto primeira parte da simulação do sistema hidratado a 400K; linha em vermelho, segunda parte da simulação do sistema hidratado a 400K e linha em verde, sistema não-hidratado a 300K. À direita, átomos de oxigênio da água com os hidrogênios das aminas do interior do oligopeptídeo: linha em preto primeira parte da simulação do sistema hidratado a 400K; linha em vermelho, segunda parte da simulação do sistema hidratado a 400K e linha em verde, sistema não-hidratado a 300K.**

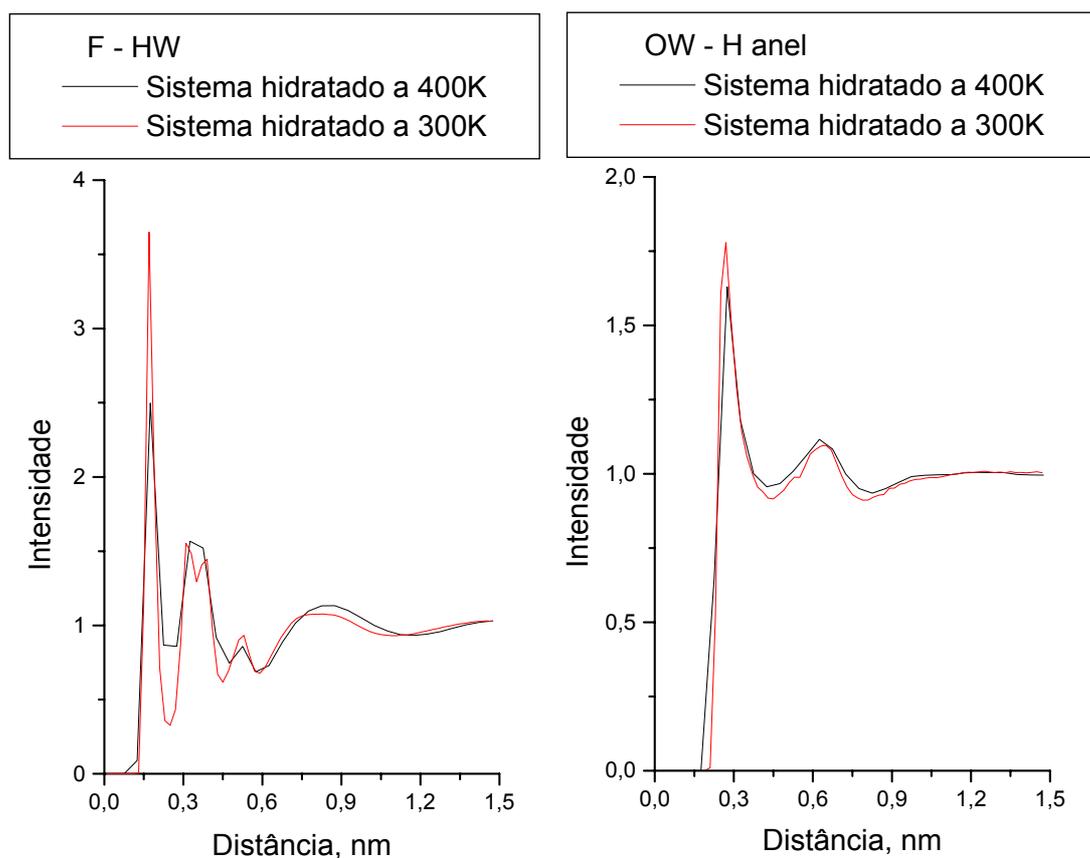
Na interação dos hidrogênios da água com os oxigênios do interior do oligopeptídeo também se observou uma inversão da ordem de intensidade. Para o sistema hidratado a 300K o primeiro pico foi o mais intenso, mas em

ambas as partes da simulação do sistema hidratado a 400K o segundo pico foi mais intenso que o primeiro.



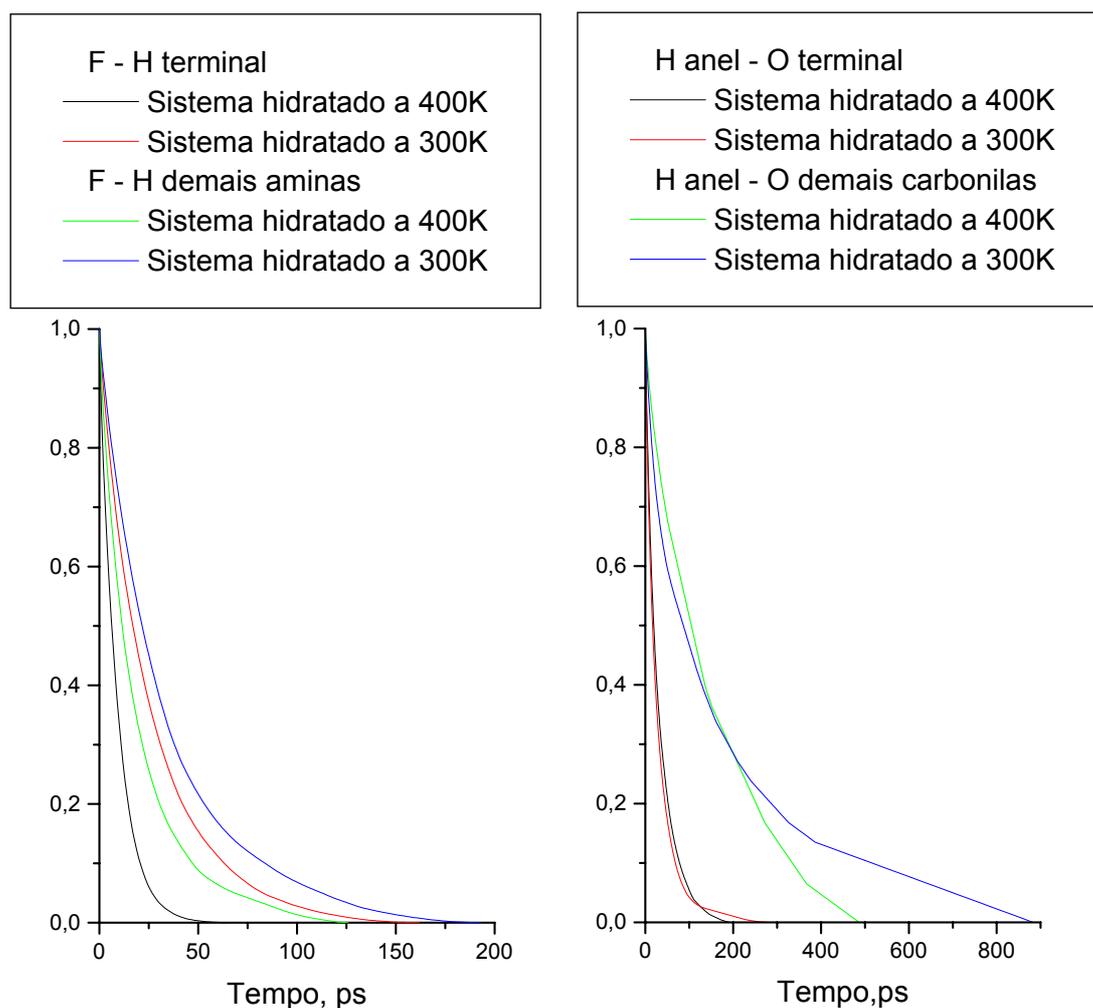
**Figura 5.147: Funções de distribuição radial de pares das interações intermoleculares. À esquerda, átomos de hidrogênio da água com os oxigênios da carbonila terminal: linha em preto primeira parte da simulação do sistema hidratado a 400K; linha em vermelho, segunda parte da simulação do sistema hidratado a 400K e linha em verde, sistema não-hidratado a 300K. À direita, átomos de hidrogênio da água com os oxigênios das carbonilas do interior do oligopeptídeo: linha em preto primeira parte da simulação do sistema hidratado a 400K; linha em vermelho, segunda parte da simulação do sistema hidratado a 400K e linha em verde, sistema não-hidratado a 300K.**

A estrutura das interações entre o líquido iônico e as moléculas de água praticamente não se modificou com o aumento de temperatura, como pode ser depreendido das funções de distribuição radial de pares, **Figura 5.148**.

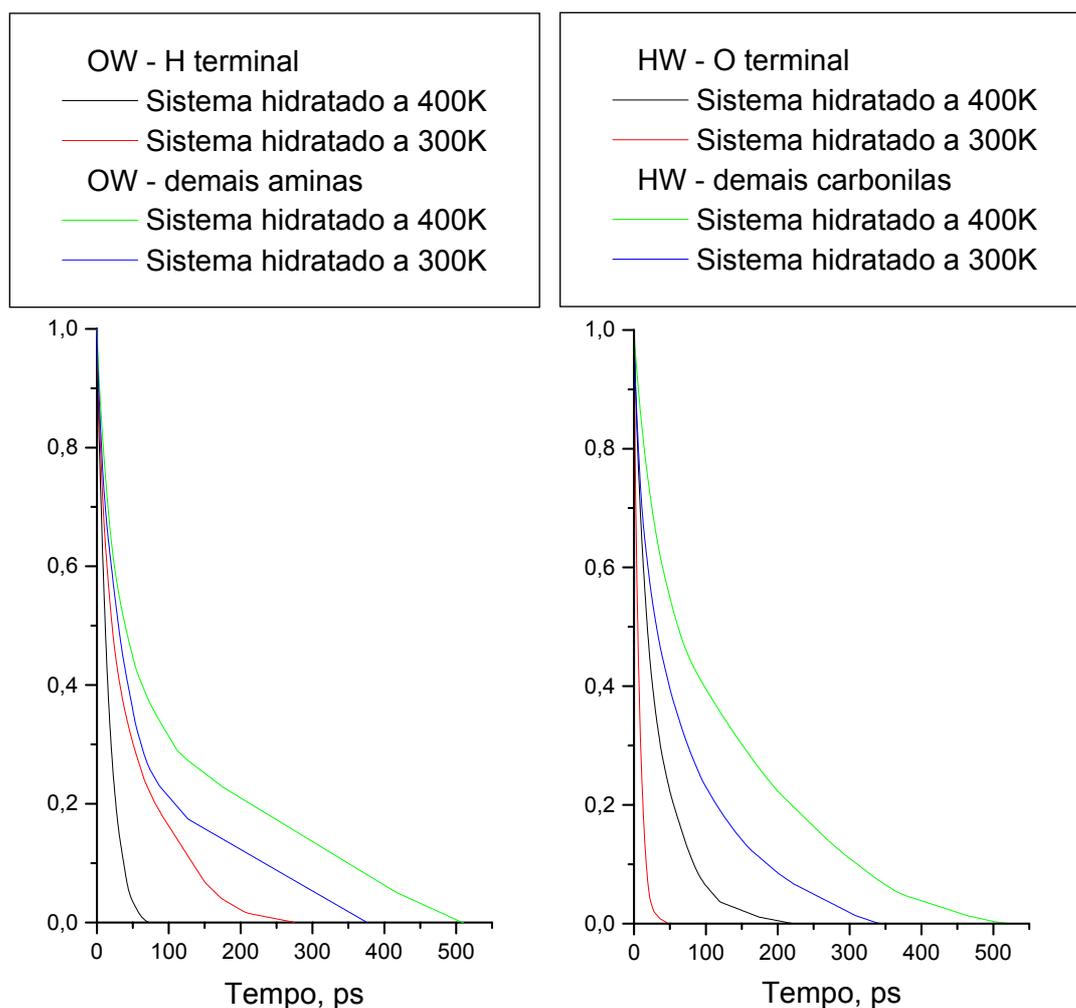


**Figura 5.148: Funções de distribuição radial de pares de interações intermoleculares. À esquerda, interação entre os átomos de flúor do ânion com os hidrogênios das moléculas de água, linha em preto, sistema hidratado a 400K e linha em vermelho sistema hidratado a 300K. À direita, interação entre os átomos de hidrogênio do anel imidazólio do cátion com os oxigênios das moléculas de água, linha em preto, sistema hidratado a 400K e linha em vermelho sistema hidratado a 300K.**

As funções de autocorrelação para as interações do líquido iônico com o oligopeptídeo e deste com as moléculas de águas estão apresentadas, respectivamente, na **Figura 5.149** e **Figura 5.150**. Pode-se observar que o aumento da temperatura provocou a diminuição do processo de relaxação em todas essas interações intermoleculares.

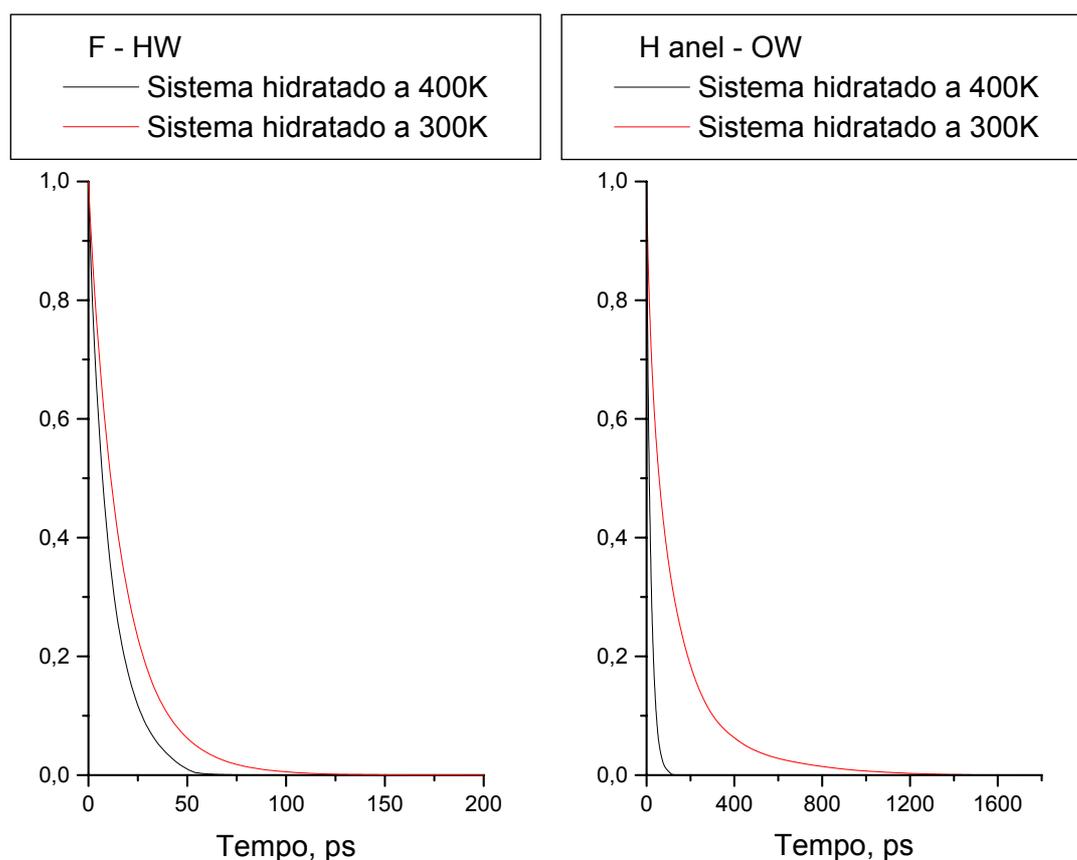


**Figura 5.149: Funções de autocorrelação das interações intermoleculares: à esquerda, átomos de flúor com os hidrogênios da amina terminal (em preto, sistema hidratado a 400K e, em vermelho, sistema hidratado a 300K), átomos de flúor com os hidrogênios das demais aminas (em verde, sistema hidratado a 400K e, em azul, sistema hidratado a 300K); à direita, átomos de hidrogênio do anel imidazólio do cátion com os oxigênios da carbonila terminal (em preto, sistema hidratado a 400K e, em vermelho, sistema hidratado a 300K), átomos de hidrogênio do anel imidazólio do cátion com os oxigênios das demais carbonilas (em verde, sistema hidratado a 400K e, em verde, sistema hidratado a 300K)**



**Figura 5.150: Funções de autocorrelação das interações intermoleculares: à esquerda, átomos de oxigênio da água com os hidrogênios da amina terminal (em preto, sistema hidratado a 400K e, em vermelho, sistema hidratado a 300K), átomos de oxigênio da água com os hidrogênios das demais aminas (em verde, sistema hidratado a 400K e, em azul, sistema hidratado a 300K); à direita, átomos de hidrogênio da água com os oxigênios da carbonila terminal (em preto, sistema hidratado a 400K e, em vermelho, sistema hidratado a 300K), átomos de hidrogênio água com os oxigênios das demais carbonilas (em verde, sistema hidratado a 400K e, em verde, sistema hidratado a 300K)**

Também na interação do líquido iônico com a água as funções de autocorrelação, comparativamente com o sistema hidratado a 300K, o processo de relaxamento foi mais rápido. Observe que na interação dos hidrogênios do anel imidazólio do cátion com os oxigênios da água a diferença no tempo de decaimento da curva exponencial é maior que 1ns.



**Figura 5.151: Funções de autocorrelação das interações intermoleculares. À esquerda, interação entre os átomos de flúor do ânion  $[\text{BF}_4]^-$  com os hidrogênios das moléculas de água (em preto, sistema hidratado a 400K e, em vermelho, sistema hidratado a 300K). À direita, interação entre os hidrogênios do anel imidazólico do cátion  $[\text{BMIM}]^+$  com os oxigênios das moléculas de água (em preto, sistema hidratado a 400K e, em vermelho, sistema hidratado a 300K).**

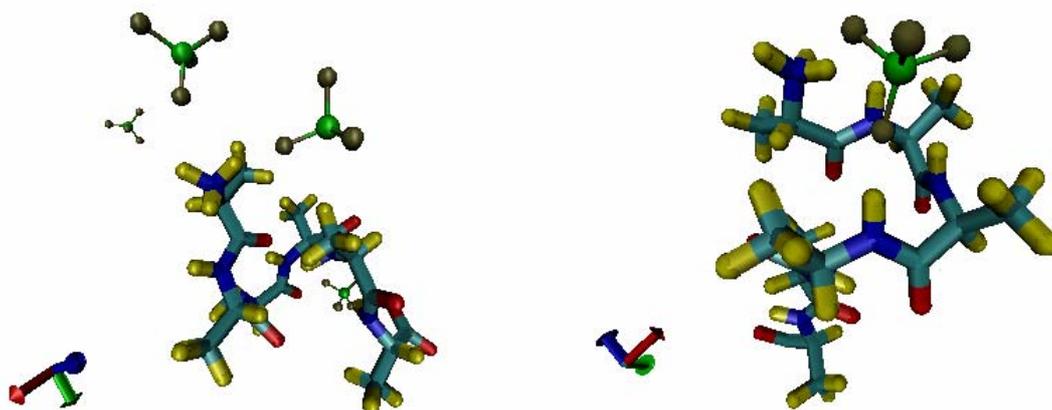
Os tempos de residência das interações na primeira e segunda camada de solvatação das espécies do líquido iônico com o oligopeptídeo, deste com as moléculas de água e do líquido iônico com a água estão apresentados na **Tabela 5.9**. De um modo geral os tempos de residência no sistema hidratado a 400K são menores que para o sistema hidratado a 300K, isto é, devido ao aumento da energia cinética as moléculas passaram, em média, menos tempo interagindo umas com as outras. É interessante observar que o tempo de residência das moléculas de água que interagem com a amina terminal do oligopeptídeo na segunda parte da simulação é maior que o na primeira parte, entretanto, na segunda parte da simulação o tempo de residência das moléculas

de água que interagem com as amins do interior do oligopeptídeo é ligeiramente maior. A primeira observação deve estar associada a maior contribuição da amina terminal nas interações intramoleculares e o aumento do tempo de residência das interações do hidrogênio da água com as amins do interior do oligopeptídeo a maior disponibilidade das moléculas de água para interagirem com esses sítios, uma vez que a interação da água com a amina terminal tornou-se mais dificultosa.

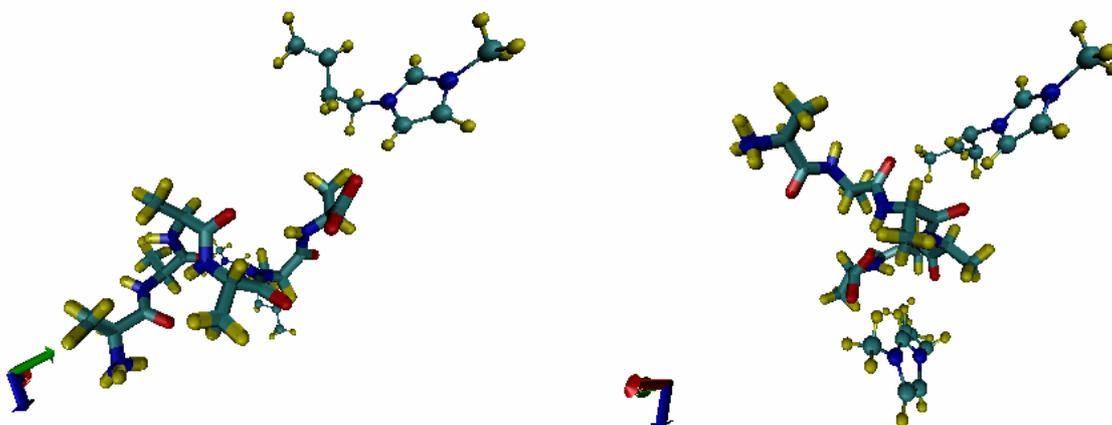
**Tabela 5.9: Tempos de residência das interações na primeira e segunda camadas de solvatação das espécies do líquido iônico com o oligopeptídeo, deste com as moléculas de água e do líquido iônico com a água.**

	Tempo de residência, ps	
	1ª Camada de solvatação	2ª Camada de solvatação
F – H terminal	9,4	215,7
F – H demais amins	26,4	117,2
H anel – O terminal	31,7	-
H anel – O demais carbonilas	29,2	-
OW – H terminal	16,3	21,9
OW – H demais amins	45,8	38,8
HW – O terminal (Primeira parte)	33,1	50,6
HW – O terminal (Segunda parte)	22,7	34,2
HW – O demais resíduos (Primeira parte)	7,9	-
HW – O demais resíduos (Segunda parte)	8,6	12,3
F – HW	11,5	30,7
H anel - OW	19,4	40,7

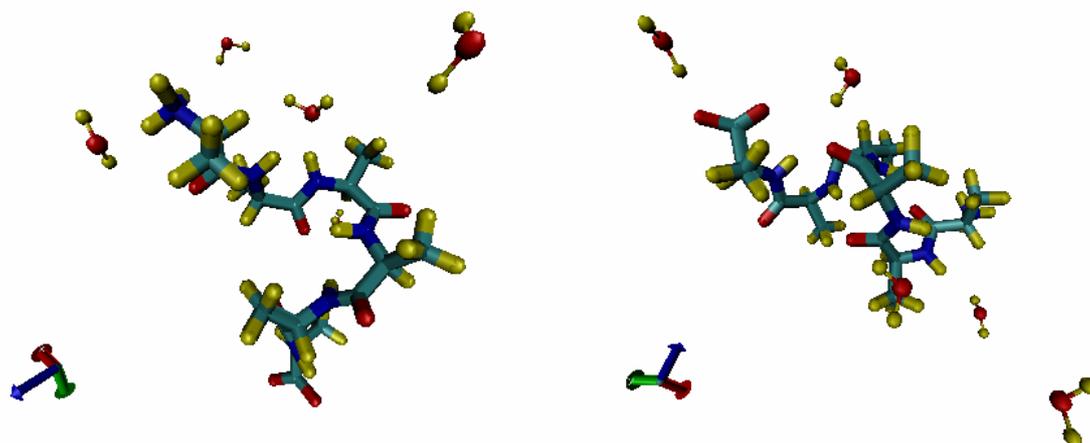
Uma representação das interações entre os átomos de flúor do ânion com as aminas, dos hidrogênios do anel imidazólio do cátion com as carbonilas e das moléculas de água com o oligopeptídeo estão apresentadas, respectivamente, na **Figura 5.152**, **Figura 5.153** e **Figura 5.154**.



**Figura 5.152:** Representação das interações intermoleculares dos ânions  $[\text{BF}_4]^-$  com: à esquerda, a amina terminal e, à direita, aminas do interior do oligopeptídeo.



**Figura 5.153:** Representação das interações intermoleculares dos cátions  $[\text{BMIM}]^+$  com: à esquerda, carbonila terminal, à direita, carbonilas do interior do oligopeptídeo.



**Figura 5.154:** Representação das interações intermoleculares das moléculas de água com o oligopeptídeo, à esquerda, interação com as aminas e, à direita, interação com as carbonilas.

### ***5.11- Funções maximamente localizadas de Wannier aplicadas ao líquido iônico cloreto de dimetilimidazólio: estudo das propriedades eletrônicas e da distribuição do momento de dipolo em fase condensada***

Por ser a componente da energia eletrostática predominante nos líquidos iônicos, foi realizado um estudo da distribuição do momento de dipolo do líquido cloreto de dimetilimidazólio,  $[\text{DMIM}]^+[\text{Cl}]^-$ , isolado e em fase condensada. (Esse trabalho foi desenvolvido na Queen's University of Belfast, Irlanda do Norte, sob a orientação do professor Dr. Jorge Kohanoff e com apoio financeiro da CAPES.)

### 5.11.1- Cátion isolado

A geometria do cátion [DMIM]<sup>+</sup> isolado foi otimizada. Na Tabela 5.10 e Figura 5.155, Tabela 5.11 e Tabela 5.12 estão apresentados, respectivamente, os comprimentos de ligação, ângulos de ligação e ângulos diedros do [DMIM]<sup>+</sup>. Como pode ser observado dos dados das tabelas, o anel imidazólio do cátion isolado é plano; o comprimento das ligações N1 – C3 e N2 – C3 é simétrico e menor do que o esperado para uma ligação nitrogênio-carbono (o comprimento destas ligações com o carbono C3 são 8,3% menor que o de uma ligação N1 – C6 ou N2 – C4 e 2,6% menor que o das ligações N1 – C5 ou N2 – C4) o que sugere a ocorrência de ressonância, 4 elétrons – 3 centros, nestas ligações. A ligação entre os carbonos C4 e C5 apresenta comprimento de ligação semelhante à de ligação dupla.

**Tabela 5.10: Comprimentos de ligação do cátion dimetilimidazólio isolado.**

<b>Ligação</b>	<b>Distância, Å</b>	<b>Ligação</b>	<b>Distância, Å</b>
N1 – C3	1,346	C4 – H9	1,089
N1 – C5	1,382	C5 – H10	1,089
N1 – C6	1,467	C6 – H11	1,100
N2 – C3	1,346	C6 – H12	1,102
N2 – C4	1,381	C6 – H13	1,100
N2 – C7	1,469	C7 – H14	1,102
C3 – H8	1,090	C7 – H15	1,101
C4 – C5	1,386	C7 – C16	1,100

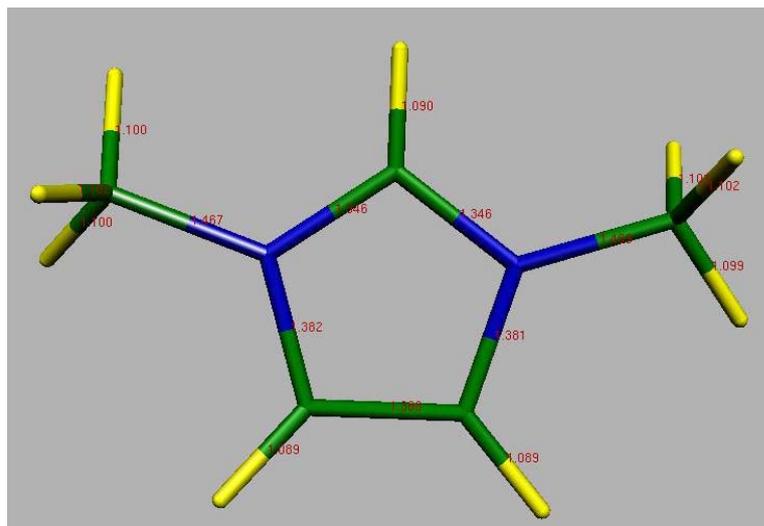


Figura 5.155: Representação do cátion dimetilimidazólio e comprimentos de ligação.

Tabela 5.11: Ângulos de ligação do cátion dimetilimidazólio isolado.

Sítios	Ângulos, °	Sítios	Ângulos, °
N1 – C3 – N2	108,5	C3 – N2 – C7	125,6
N1 – C3 – H8	125,5	C4 – C5 – N1	107,1
N1 – C5 – C4	107,1	C4 – C5 – H10	130,7
N1 – C5 – H10	122,2	C5 – C4 – N2	107,3
N2 – C3 – H8	126,0	C5 – C4 – H9	130,8
N2 – C4 – C5	107,3	C6 – N1 – C3	125,3
N2 – C4 – H9	121,9	C6 – N1 – C5	126,0
C3 – N1 – C5	108,6	C7 – N2 – C3	125,6
C3 – N1 – C6	125,3	C7 – N2 – C4	125,8
C3 – N2 – C4	125,6	-	-

Tabela 5.12: Ângulos diedros do cátion dimetilimidazólio isolado.

Sítios	Ângulos Diedro, °	Sítios	Ângulos Diedro, °
N1 – C3 – N2 – C4	0,1	C4 – C5 – N1 – C6	-176,6
N1 – C3 – N2 – C7	-178,2	C5 – N1 – C3 – N2	-0,2
N2 – C4 – C5 – N1	-0,1	C5 – N1 – C3 – H8	179,3
N2 – C4 – C5 – H10	179,6	C6 – N1 – C3 – H8	-3,9
C3 – N2 – C4 – C5	0,0	C7 – N2 – C3 – H8	2,4
C3 – N2 – C4 – H9	179,6	H9 – C4 – C5 – H10	-0,2
C4 – C5 – N1 – C3	0,2	-	-

Foram encontradas 19 FMLW para o cátion. As FMLW que representam os orbitais de ligação do anel imidazólio sugerem a formação de duas ligações do tipo  $\pi$  entre os nitrogênios e o carbono C3 e outra entre os carbonos C4 e C5.

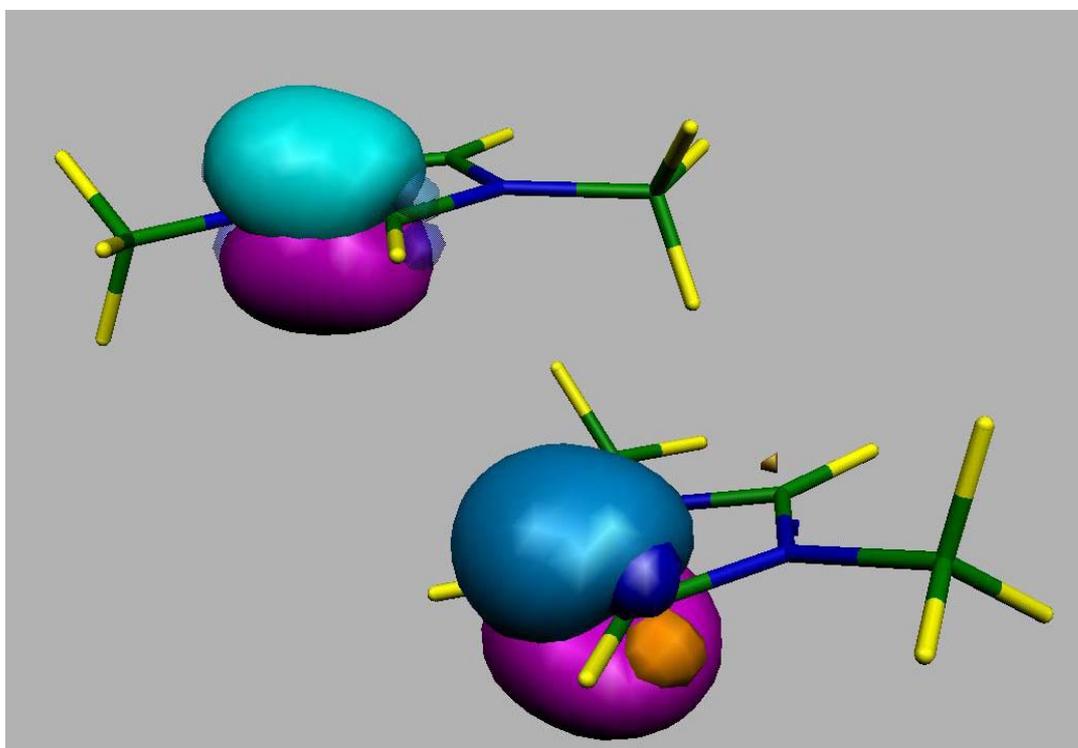
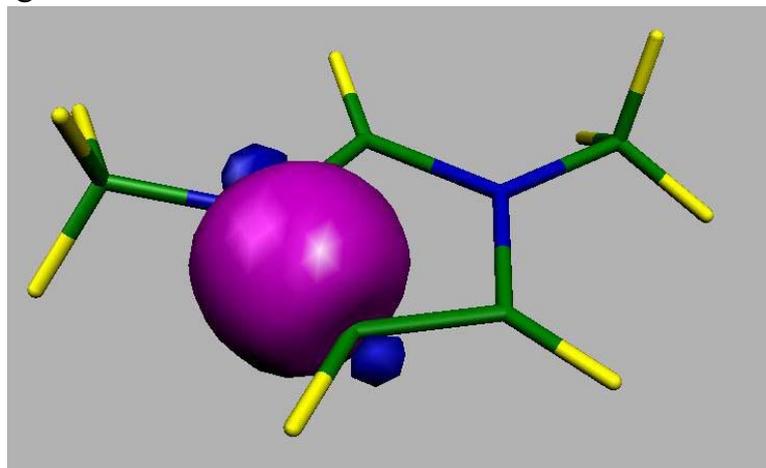


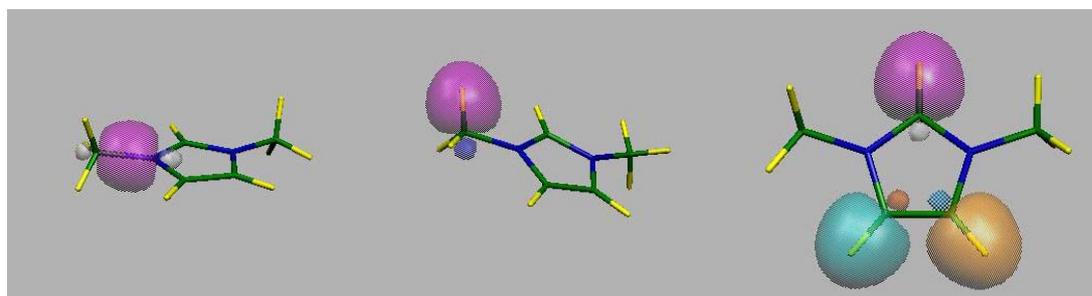
Figura 5.156: Representação das funções maximamente localizadas de Wannier formando ligações do tipo  $\pi$ ; a figura da parte superior mostra a formação dos orbitais entre a ligação N1 – C3, na parte inferior observa-se o orbital formado na ligação C4 – C5.

As ligações N1 – C5 e N2 – C4 sugerem a formação de ligações do tipo sigma, figura 3.



**Figura 5.157:** Representação de uma FMLW sobre a ligação N1 – C5 sugerindo a formação de um orbital tipo sigma.

Na Figura 5.158 pode-se observar as demais FMLW sobre as ligações do cátion  $[\text{DMIM}]^+$ , todas do tipo  $\sigma$ .



**Figura 5.158:** Representação das FMLW do cátion dimetilimidazólio; a) ligação N1 – C6, b) ligação C – H da metila, c) ligações C – H do anel imidazólio.

O momento de dipolo do cátion isolado foi calculado utilizando-se os CFW. Para validar o resultado obtido com os CFW na Tabela 5.13 estão apresentados os momentos de dipolo calculados por outros métodos.

**Tabela 5.13: Momento de dipolo associado ao cátion [DMIM]<sup>+</sup> isolado calculado com programas distintos.**

	Programa que calcula o momento de dipolo a partir dos CFW, D		CPMD 3.9.2, D	GAMESS <sup>133</sup> , D
Momento de dipolo do Cátion isolado	0,91 <sup>*</sup>	0,74 <sup>†</sup>	0,65894 <sup>†</sup>	0,7544

\* A origem de coordenadas está localizada no centro de massa do cátion.

† A origem de coordenadas está localizada no centro da carga iônica do cátion.

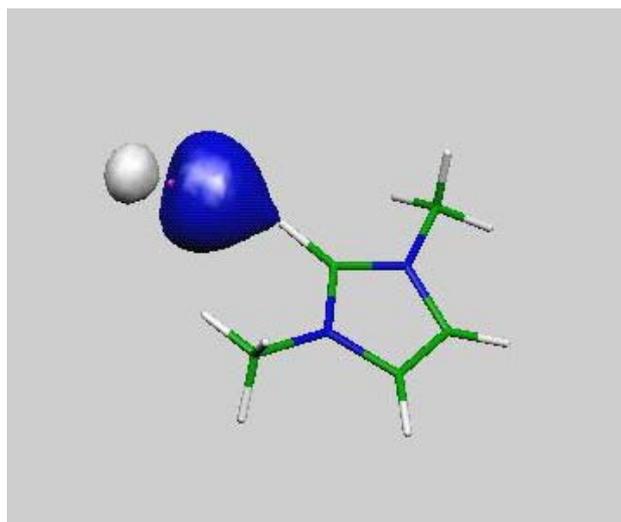
### 5.11.2- Pares iônicos isolados

As geometrias dos três pares iônicos foram otimizadas. As distâncias entre o ânion cloreto e alguns sítios do cátion estão descritas na Tabela 5.14.

**Tabela 5.14: Distâncias entre o ânion cloreto e os hidrogênios dos anel imidazol nos três pares estudados.**

Par	Distâncias, em Å, entre o ânion [Cl] <sup>-</sup> e os hidrogênios:		
	H8	H9	H10
Primeiro	2,026	6,367	5,874
Segundo	6,192	2,470	2,457
Terceiro	2,592	4,629	4,648

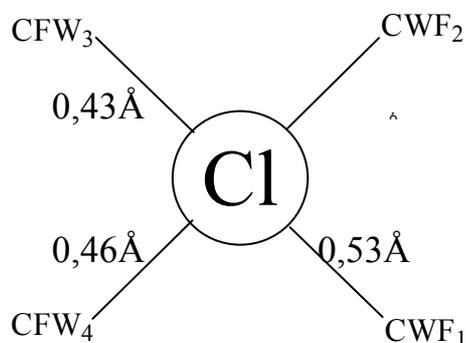
No primeiro par, as FMLW mostram a deformação de um dos quatro pares isolados do ânion cloreto em direção ao hidrogênio do C3 e a deformação da nuvem deste hidrogênio em direção ao [Cl]<sup>-</sup>, o que sugere a formação de uma ligação de hidrogênio entre esses átomos, **Figura 5.159**. Vale ressaltar que a distância entre o ânion cloreto e o H8 é de apenas 2,026Å.



**Figura 5.159: Deformação de uma das funções maximamente localizadas de Wannier do cloro do primeiro par de [DMIM]<sup>+</sup>[Cl]<sup>-</sup> estudado.**

Corroborando a tese de que se está formando uma ligação de hidrogênio entre o hidrogênio do carbono C3 e o cloro, pode-se observar ainda que o centro da função de Wannier do orbital cloreto que está direcionado para o H8 está a uma distância de 0,531Å, ou seja, está mais afastado do núcleo do cloro que o dos outros CFW, que se encontram nas distâncias 0,43, 0,44 e 0,46Å respectivamente, Figura 5.160, ao mesmo tempo em que está mais próximo da nuvem do H8. Já o CFW do H8 está mais afastado do núcleo do H8, aproximando-se mais do C3 que o padrão observado para CFW da ligação H—C, em especial da ligação H8—C3 dos outros pares, e em relação ao H8 do cátion isolado, Tabela 5.15, indicando que este hidrogênio está mais positivo que os demais. Pode-se observar ainda que um dos hidrogênios da metila ligada ao nitrogênio N1 também sofre influência do cloreto, uma vez que o seu CFW

também está um pouco mais deslocado,  $0,42\text{\AA}$ , que o padrão observado para hidrogênios de metila neste cátion, ao mesmo tempo em que o CFW do cloro que está direcionado para este hidrogênio também está um pouco deslocado,  $0,46\text{\AA}$ .



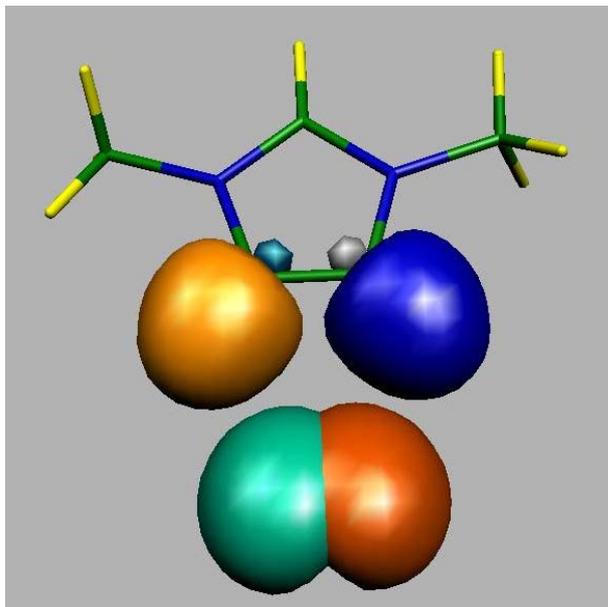
**Figura 5.160: Representação esquemática dos centros das funções maximamente localizadas de Wannier do ânion cloreto.**

**Tabela 5.15: Distâncias dos centros das funções de Wannier e os hidrogênios do primeiro par de  $[\text{DMIM}]^+[\text{Cl}]^-$  estudado.**

<b>Ligação selecionada</b>		<b>Distância, em <math>\text{\AA}</math>, do CFW ao hidrogênio</b>
C3 – H8		0,50
C4 – H9 e C5 – H10		0,38
Metila próxima ao nitrogênio N1	C6 – H11	0,42
	C6 – H12	0,38
	C6 – H13	0,38
Metila próxima ao nitrogênio N2	C7 – H14	0,39
	C7 – H15	0,39
	C7 – H16	0,38

No segundo par iônico, não foi observada deformação significativa nas nuvens eletrônicas tanto do cloreto quanto nos hidrogênios dos carbonos C4 e C5. Tampouco foram notadas grandes modificações das distâncias dos quatros CFW do cloro e o núcleo ou dos CFW das ligações dos hidrogênios com os

carbonos C4 e C5, como mostra a Tabela 5.16, apresentando somente uma pequena polarização das nuvens eletrônicas envolvidas, da mesma ordem daquela observada entre o hidrogênio da metila ligada ao nitrogênio N1 e o ânion cloro.

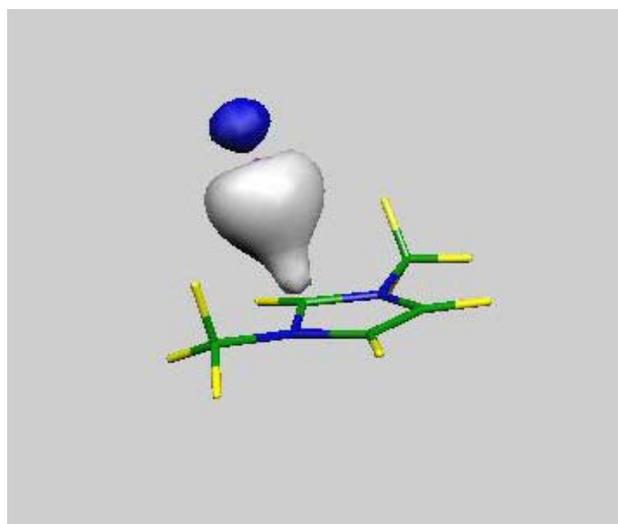


**Figura 5.161:** Funções maximamente localizadas de Wannier de dois pares isolados do cloro e dos hidrogênios dos carbonos C4 e C5.

**Tabela 5.16: Distâncias dos centros das funções de Wannier e os hidrogênios ou do cloro do segundo par de  $[\text{DMIM}]^+[\text{Cl}]^-$  estudado.**

<b>Ligação ou sítio selecionado</b>		<b>Distância, em Å, do CFW ao núcleo do hidrogênio ou cloro</b>
C3 – H8		0,39
C4 – H9		0,42
C5 – H10		0,43
Metila próxima ao nitrogênio N1	C6 – H11	0,38
	C6 – H12	0,39
	C6 – H13	0,39
Metila próxima ao nitrogênio N2	C7 – H14	0,38
	C7 – H15	0,38
	C7 – H16	0,39
Ânion cloro		0,47
		0,47
		0,46
		0,44

Por fim, no terceiro par iônico foi observada uma deformação de uma das FMLW do cloreto em direção à ligação C3 – H8, Figura 5.162.



**Figura 5.162: Deformação de uma das funções maximamente localizadas de Wannier do cloro do terceiro par de  $[\text{DMIM}]^+[\text{Cl}]^-$  estudado.**

O CFW desta função deformada também está deslocado em relação aos outros CFW do cloro e, como pode ser observado na Tabela 5.17, a distância do CFW e o núcleo do cloro é quase 20% maior que a observada no primeiro par estudado, de modo que a polarização da nuvem eletrônica observada neste terceiro caso é a maior dos três.

**Tabela 5.17: Distâncias dos centros das funções de Wannier e o núcleo do cloro do terceiro par de  $[\text{DMIM}]^+[\text{Cl}]^-$  estudado.**

<b>Sítio</b>	<b>Distância, em Å, do CFW e o núcleo do ânion cloro</b>
Cloro	0,61
	0,45
	0,44
	0,44

A energia total dos pares iônicos calculada pelo programa CPMD, Tabela 5.18, mostrou que o primeiro par é o mais estável, seguido do terceiro par enquanto o segundo par é o menos estável.

**Tabela 5.18: Energia total dos pares estudados e a diferença de energia em relação ao par mais estável.**

<b>Par</b>	<b>Energia total, kcal.mol<sup>-1</sup></b>	<b>Diferença de energia em relação ao par mais estável, kcal.mol<sup>-1</sup></b>
Primeiro	- 43037,44	-
Segundo	- 43022,63	+ 14,81
Terceiro	- 43037,37	+ 0,07

A Tabela 5.19 mostra o valor do momento de dipolo associado a cada um dos pares iônicos calculados a partir dos CFW. Ela mostra que o

momento de dipolo associado ao segundo par é maior que o do primeiro que por sua vez é maior que o do terceiro par. Nota-se ainda que o momento de dipolo gerado pelo CPMD não difere muito dos valores calculados com CFW.

**Tabela 5.19: Momentos de dipolo associados aos pares iônicos isolados do  $[\text{DMIM}]^+[\text{Cl}]^-$  calculados a partir dos CFW e pelo programa CPMD 3.9.2.**

Par	Momento de dipolo	Momento de dipolo
	calculado a partir dos CFW, D	calculado pelo CPMD 3.9.2, D
Primeiro	12,68	12,51
Segundo	16,58	15,87
Terceiro	8,0	7,81

Pela Tabela 5.20 pode-se analisar o momento de dipolo associado, separadamente, ao cátion e ao ânion dos respectivos pares iônicos. Para o cálculo deste momento de dipolo foi tomado como referência o centro de massa de cada uma das espécies. Pode-se observar que em relação ao momento de dipolo dos ânions o terceiro par apresenta o maior momento o que indica uma maior polarização do ânion cloreto quando posicionado sobre o anel do cátion  $[\text{DMIM}]^+$ , já para o momento de dipolo referente aos cátions o primeiro par apresenta o maior momento de dipolo.

**Tabela 5.20: Momento de dipolo dos ânions e cátions dos pares iônicos isolados do  $[\text{DMIM}]^+[\text{Cl}]^-$ .**

Par	Momento de dipolo, D	
	Ânion	Cátion
Primeiro	2,22	4,19
Segundo	1,56	2,04
Terceiro	2,93	3,165

### 5.11.3- Em fase líquida

Quatro trajetórias de Dinâmica Molecular *ab initio*, geradas com o pacote computacional SIESTA<sup>130</sup>, com oito pares de [DMIM]<sup>+</sup>[Cl]<sup>-</sup> em uma caixa cúbica provenientes de um trabalho anterior do Atomistic Simulation Group da Queen's University of Belfast<sup>125</sup> foram utilizadas para o cálculo e análise das FMLW em fase condensada, em especial, para o cálculo do momento de dipolo associado ao cátion e o ânion. Destas trajetórias foram pinçadas configurações em intervalos regulares, porém a regularidade desse intervalo variou de uma trajetória para outra dependendo do tamanho desta. A Tabela 5.21 mostra para cada uma das trajetórias o intervalo em que as configurações foram descartadas e o número efetivo de configurações utilizadas.

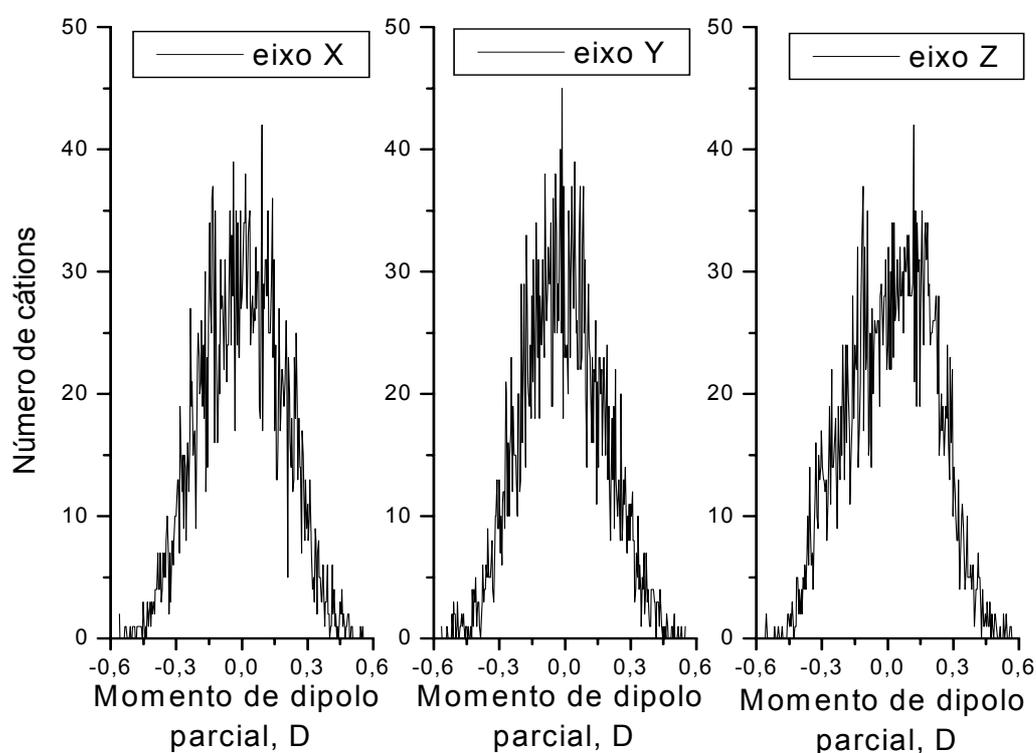
**Tabela 5.21: Número de configurações utilizadas e intervalo em que as configurações foram selecionadas.**

<b>Trajétória</b>	<b>Número de configurações selecionadas</b>	<b>Intervalo, dado em número de configurações</b>
Primeira	115	100
Segunda	113	120
Terceira	126	90
Quarta	124	90

A geometria de cada uma das espécies, dentro das configurações utilizadas, foram consideradas otimizadas e a disposição entre elas foi mantida, de maneira que para cada configuração foi efetuado somente um cálculo “single point”, otimizando somente os elétrons ao redor de cada um dos “cores” atômicos (lembre-se que foram empregados nestas simulações pseudopotenciais que distinguem os elétrons de valência dos demais elétrons). Das coordenadas

dos íons e das otimizações das nuvens eletrônicas é que foram calculadas as FMLW para as configurações e destas o momento de dipolo de associado, separadamente, a cada um dos cátions e ânions.

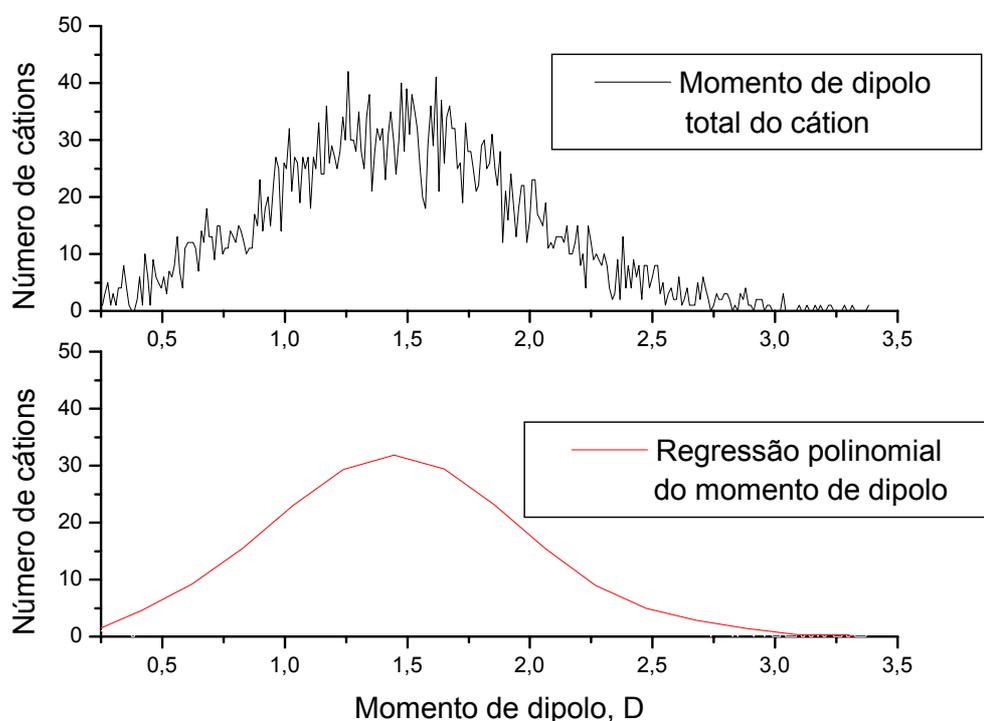
A figura 4.9 mostra a distribuição do momento de dipolo associado a cada um dos eixos cartesianos do cátion  $[\text{DMIM}]^+$ . Pode-se observar que excetuando uma pequena deformação no eixo Z a distribuição é bastante homogênea.



**Figura 5.163: Momentos de dipolo parcial do cátion  $[\text{DMIM}]^+$ , da esquerda para direita, eixo: X, Y e Z.**

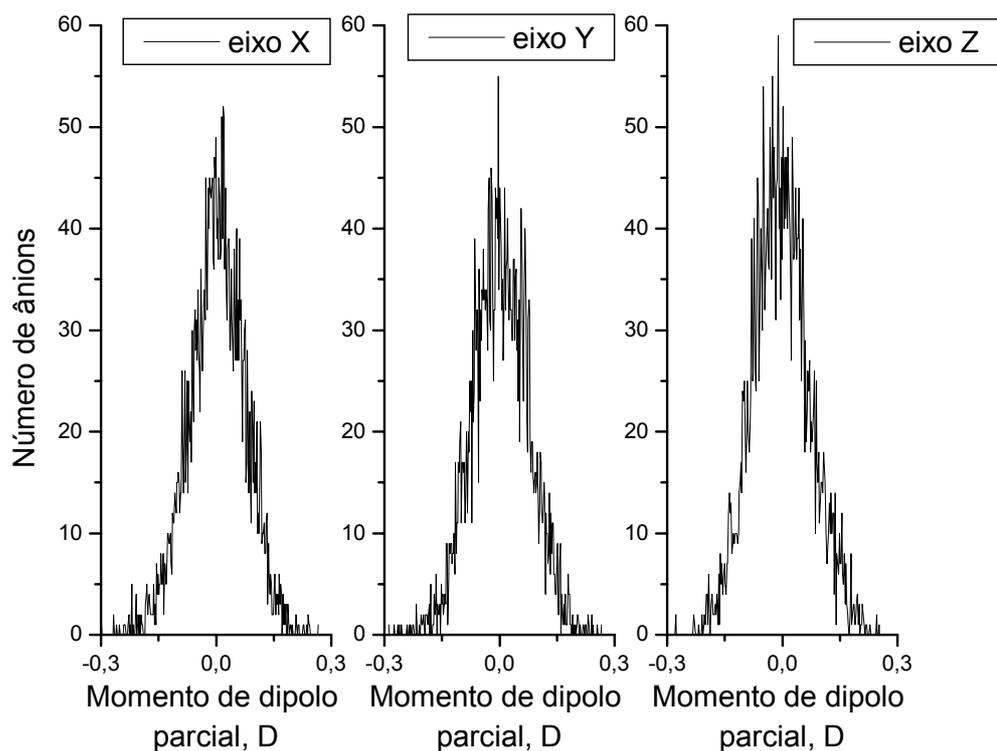
Na Figura 5.164 está apresentada a distribuição do momento de dipolo total do cátion (como referência foi utilizado o centro de massa do cátion). Pode-se perceber que a distribuição apresenta um padrão bem definido que se assemelha a uma distribuição Gaussiana, em que o momento de dipolo com maior probabilidade de ser encontrado é  $\approx 1,5$  D, em contraste com os

valores de  $0,91D$  que é encontrado para o cátion isolado e acima de  $2D$  para os cátions nos pares isolados.



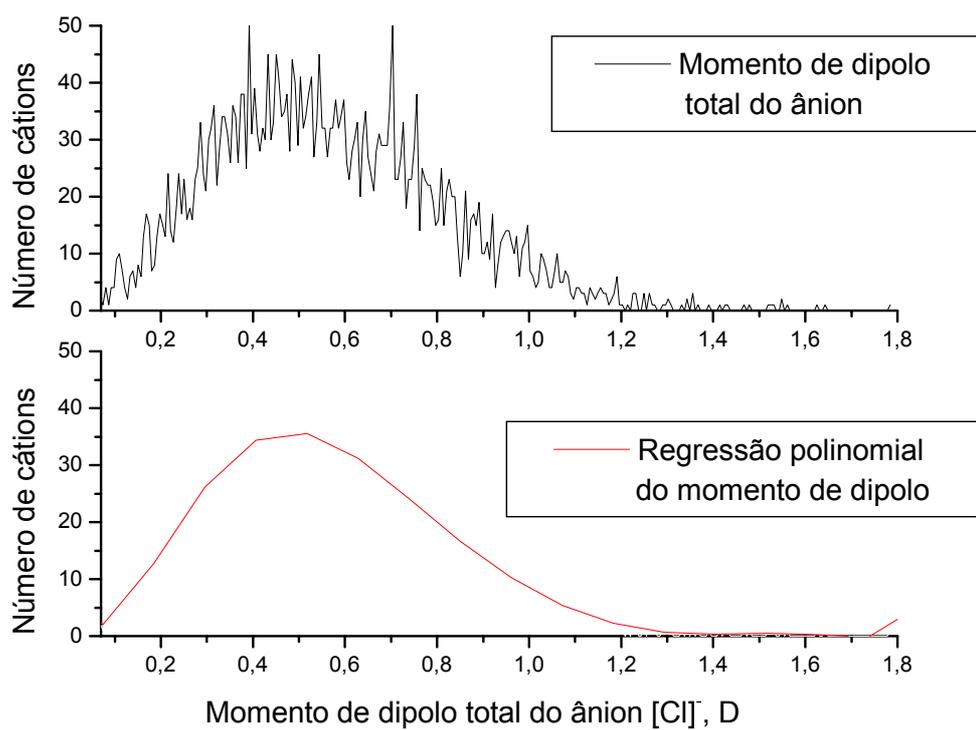
**Figura 5.164: Distribuição do momento de dipolo total do cátion  $[\text{DMIM}]^+$  e regressão polinomial deste momento de dipolo.**

No caso dos ânions a Figura 5.165 apresenta também uma distribuição homogênea do momento de dipolo associado a cada um dos eixos cartesianos, porém com uma amplitude menor que a observada para o cátion (para o cátion é de  $\pm 0,6 D$ , enquanto no ânion é de  $\pm 0,3 D$ ).



**Figura 5.165: Momentos de dipolo parcial do ânion  $[\text{Cl}]^-$ , da esquerda para direita, eixo: X, Y e Z.**

A distribuição do momento de dipolo total do ânion, Figura 5.166 mostra que essa distribuição é um pouco mais alongada em direção aos valores mais pronunciados de dipolo. Isto sugere que na estrutura dos líquidos iônicos o ânion pode ser encontrado de forma bem polarizada. O valor mais provável para o momento de dipolo do ânion é  $0,5\text{D}$ , em contraste com o valor zero do ânion isolado e acima de  $1,5\text{D}$  para os ânions nos pares isolados.



**Figura 5.166: Distribuição do momento de dipolo total do ânion [Cl]<sup>-</sup> e a regressão polinomial deste momento de dipolo.**

## 6- CONCLUSÕES

Face à diversidade dos assuntos tratados neste trabalho, as conclusões serão apresentadas em separado.

### 6.1- *Dinâmica Molecular de líquido iônico puro*

Pode-se concluir, em relação à simulação com Dinâmica Molecular do líquido iônico puro, que os parâmetros do campo de forças OPLS-AA<sup>115</sup> juntamente com as cargas parciais obtidas nesse trabalho são adequadas para descrever o comportamento do líquido iônico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio. Os dados estruturais obtidos da análise da função radial de pares estão em boa concordância com os valores descritos na literatura para o mesmo líquido. Foi constatada a existência de ligações de hidrogênio, valendo-se apenas do critério da distância, entre os átomos de flúor do ânion e os hidrogênios do anel imidazólio do cátion, e uma maior intensidade na interação dos átomos de flúor com o hidrogênio do carbono C3. Pôde-se comprovar também que, apesar de menor que o cátion [BMIM]<sup>+</sup>, o ânion [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> desloca-se mais lentamente no líquido porque interage mais fortemente com a vizinhança formando gaiolas de solvente que obstruem a mobilidade do íon.

### 6.2- *Par iônico [BMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> solvatado em água*

Observou-se que na interação das moléculas de água com o cátion [BMIM]<sup>+</sup> prevaleceram as interações de van der Waals. Esse comportamento também foi observado nas interações do cátion com o oligopeptídeo. Este fato

pode ser creditado a existência, no cátion, de vários átomos com potenciais de Lennard-Jones. As funções radiais de pares mostraram interações bastante intensas entre os átomos de flúor do ânion com os hidrogênios da água, porém, não foi observada estrutura dos átomos de oxigênio da água com os hidrogênios do anel imidazólio do cátion. A distribuição de ângulos de diedro da cadeia alquílica lateral apresentou-se mais aberta em água do que no líquido iônico puro, certamente devido a maior facilidade de abrir cavidades na água. O deslocamento quadrático médio de ambas as espécies iônicas em água é cerca de mil vezes maior do que no líquido puro.

### **6.3- Par iônico KCl dissolvido no líquido [BMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>**

A componente de energia predominante nas interações entre os íons do líquido iônico e do sal inorgânico foi a Coulômbica. Como esperado, os átomos de flúor do ânion [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> interagiram fortemente com o cátion [K]<sup>+</sup>. O ânion [Cl]<sup>-</sup> interagiu moderadamente com o hidrogênio H9 e mais intensamente com os demais hidrogênios do anel imidazólio. A mobilidade dos íons [K]<sup>+</sup> e [Cl]<sup>-</sup> no líquido iônico foi desprezível.

### **6.4- Oligopeptídeo solvatado em líquido iônico [BMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>**

Do estudo da dissolução do oligopeptídeo em [BMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, conclui-se que o líquido iônico tem a capacidade de conferir rigidez estrutural ao oligopeptídeo. Pôde-se inferir, também, que em líquido iônico o oligopeptídeo

sofreu menos modificações estruturais com o aumento da temperatura do que o observado para o oligopeptídeo em água.

A introdução das moléculas de água ao sistema líquido iônico/oligopeptídeo aumentou a flexibilidade da molécula biológica. Esse aumento de flexibilidade da cadeia do oligopeptídeo deve estar associado à competição entre as interações intramoleculares do oligopeptídeo, especialmente as que envolvem os hidrogênios da amina terminal, com as interações intermoleculares das moléculas de água com essa biomolécula. No sistema líquido iônico/oligopeptídeo hidratado a 400K observou que a difusão das moléculas de água pelo líquido iônico — e, portanto, deixando de interagir com o oligopeptídeo — aumentou a rigidez estrutural do peptídeo.

Essa capacidade dos líquidos iônicos de conferir rigidez estrutural ao oligopeptídeo corrobora a tese aventada na literatura de que as reações enzimáticas são possíveis nesse meio por causa da conservação da estrutura da enzima no líquido iônico.

É interessante observar também que a estrutura do líquido iônico ao redor do oligopeptídeo quase não se modificou com o aumento da temperatura e/ou a inclusão de moléculas de água no sistema.

### ***6.5- Funções maximamente localizadas de Wannier aplicadas ao líquido iônico cloreto de dimetilimidazólio: estudo das propriedades eletrônicas e da distribuição do momento de dipolo em fase condensada***

O momento de dipolo do cátion isolado, tomando como referência o centro de carga do anel imidazol, foi de 0,74D.

Para o par isolado as funções maximamente localizadas de Wannier revelaram uma acentuada deformação da nuvem eletrônica dos ânions cloretos posicionados: próximo ao carbono C3 e fora do plano do anel imidazólio. A

nuvem do cloreto posicionado entre os carbonos C4 e C5 não apresentou deformação significativa. O momento de dipolo do cátion no par isolado aumentou significativamente, sendo que a polarização do cátion promovida pelo ânion posicionado próximo ao carbono C3 aumentou em quase seis vezes o momento de dipolo, 4,19D. O ânion cloreto no par isolado também apresentou momento de dipolo devido a deformação da nuvem eletrônica, cujo valor mais pronunciado ocorreu para o ânion posicionado fora do plano anel imidazólio, 2,93D.

Em fase condensada o valor mais provável para o momento de dipolo do cátion foi aproximadamente 1,5D; e para o ânion 0,5D.

Pôde-se concluir, portanto, que o momento de dipolo na fase condensada difere em muito dos valores obtidos para as espécies no vácuo. Como nos líquidos iônicos a componente eletrostática é predominante, os resultados apresentados corroboraram a importância de se aperfeiçoar a descrição dessa componente de energia nos campos de força clássicos. Apesar da boa concordância com os dados experimentais — principalmente os que retratam a estrutura dos líquidos — que foi obtida nesse trabalho e em outros alhures na literatura com potenciais eletrostáticos derivados de cálculos das espécies no vácuo e que desconsideraram os efeitos da polarizabilidade, é de se esperar que a utilização de campos de força com potenciais eletrostáticos específicos e otimizados para a fase líquida e a inclusão da polarizabilidade levem a um aprimoramento da descrição dos líquidos iônicos, principalmente, das propriedades dinâmicas e das interações intermoleculares na solubilização de outros íons ou moléculas.

## 7- TRABALHOS EM ANDAMENTO E PROPOSTAS DE PESQUISA FUTURAS

Atualmente, utilizando um novo computador com processamento dual-core de 64 bits, clock de 4200 MHz e memória de RAM de 2GB, todas as trajetórias estão sendo ampliadas para 20ns. Esta ampliação terá reflexo nas funções autocorrelação, ampliando a precisão no cálculo de tempos médios de decaimento.

Pretende-se continuar o estudo da solvatação de oligopeptídeo em líquido iônico, utilizando, nas simulações futuras, oligopeptídeos um pouco maiores, com pelo menos doze resíduos. É de nosso interesse também investigar a solvatação de outros aminoácidos em líquido iônico e pesquisar a influência dos cátions e ânions do líquido iônico nesses processos de dissolução por meio da substituição da espécie  $[\text{BF}_4]^-$  por outros ânions, bem como o emprego de cadeias alquílicas laterais de diversos tamanhos no cátion derivado do imidazólio.



## 8- BIBLIOGRAFIA

<sup>1</sup> WALDEN, C.L., apud WELTON, T. "Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis". *Chem. Rev.* **99**: 2071, 1999.

<sup>2</sup> WELTON, T. "Ionic liquids in catalysis". *Coord. Chem. Rev.* **248**: 2459, 2004.

<sup>3</sup> WELTON, T. "Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis". *Chem. Rev.* **99**: 2071, 1999.

<sup>4</sup> MONTEIRO, A. L.; ZINN, F. K.; de SOUZA, R. F.; DUPONT, J. "Asymmetric hydrogenation of 2-arylacrylic acids catalysed by immobilized Ru-BINAP complex in 1-n-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate molten salt". *Tetrahedron: Asymmetry* **8**: 177, 1997.

<sup>5</sup> SHELDON, R. "Catalytic reactions in ionic liquids". *1*. 2399, 2001.

<sup>6</sup> XU, L.; CHEN, W.; ROSS, J.; XIAO, J. "Palladium-catalysed regioselective arylation of an electron-rich olefin by aryl halides in ionic liquids". *Org. Lett.* **3**: 295, 2001.

<sup>7</sup> FISHER, T.; SETHI, A.; WELTON, T.; WOOLF, J. "Diels-Alder reactions in room-temperature ionic liquids". *Tetrahedron Lett.* **40**: 793, 1999.

<sup>8</sup> SONG, C. E.; SHIM, W. H.; ROH, E. J.; CHOI, J. H. "Scandium(III) triflate immobilized in ionic liquids: a novel and recyclable catalytic system for Friedel-Crafts alkylation of aromatic compounds with alkenes". *Chem. Commun.* 1695, 2000.

<sup>9</sup> DENG, Y.; SHI, F.; BENG, J.; QIAO, K. "Ionic liquid as a green catalytic reaction medium for esterifications". *J. Mol. Catal. A: Chemical* **165**: 33, 2001.

<sup>10</sup> CHAUVIN, Y.; GILBERT, B.; GUIBARD, I. "Catalytic dimerization of alkenes by nickel complexes in organochloroaluminate molten salts". *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1715, 1990.

<sup>11</sup> MIKOSHIBA, S.; MURAI, S.; SUMINO, H.; HAYASE, S. "Another role of LiI/terc-butylpyridine in room-temperature molten salt electrolytes containing water for dye-sensitized solar cell". *Chem. Lett.* 1156, 2002.

<sup>12</sup> SUSAN, M. A. B.; NODA, A.; MITSUSHIMA, S.; WATANABE, M. "Brønsted acid-base ionic liquids and their use as new material for anhydrous proton conductors". *Chem. Commun.* 938, 2003.

<sup>13</sup> LEWANDOWSKI, A.; ŚWIDERSKA, A. "Electrochemical capacitors with polymer electrolytes based on ionic liquids". *Solid State Ionic* **161**: 243, 2003.

- <sup>14</sup> LI, Z.; LIU, H.; HE, P.; LI, J. "A room-temperature ionic-liquid-templated proton-conducting gelatinous electrolyte". *J. Phys. Chem. B* **108**: 17512, 2004.
- <sup>15</sup> SHORT, P. L. "Out of the Ivory Tower". *Cover Story* (84), **17**: 15, 2006.
- <sup>16</sup> HOULTON, S. "Ionic liquids: the route to cleaner fine chemical synthesis?". *Chem. Week*, february/march, 2004.
- <sup>17</sup> JASTORFF, B.; STÖRMANN, R.; RANKE, J.; MÖLTER, K.; F, K.; STOCK, F.; OBERHEITMANN, B.; HOFFMANN, W.; HOFFMANN, J.; NÜCHTER, M.; ONDRUSCHKA, B.; FILSER, J. "How hazardous are ionic liquids? Structure-activity relationships and biological testing as important elements for sustainability evaluation". *Green Chem.* **5**: 136, 2003.
- <sup>18</sup> JASTORFF, B.; MÖLTER, K.; BEHREND, P.; BOTTINWEBER, U.; FILSER, J.; HEIMERS, A.; ONDRUSCHKA, B.; RANKE, J.; SCHAEFER, M.; SCHRÖDER, H.; STARCK, A.; STEPNOWSKI, P.; STOCK, F.; STÖRMANN, R.; STOLTE, S.; WELZ-BIERMANN, U.; ZIEGERT, S.; THÖMING, J. "Progress in evaluation of risk potential of ionic liquids-basis for an eco-design of sustainable products". *Green Chem.* **7**: 362, 2005.
- <sup>19</sup> HURLEY, F. H.; WEIR, T. P. "The electrodeposition of aluminium from nonaqueous solutions at room temperature". *J. Electrochem. Soc.* **98**: 203, 1951.
- <sup>20</sup> WILKES, J. S.; ZAWOROTKO, M. J. "Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids". *Chem. Commun.* **13**: 965, 1992.
- <sup>21</sup> CHAUVIN, Y.; MUSSMANN, L.; OLIVIER, H. "A novel class of versatile solvents for two-phase catalysis: hydrogenation, isomerization and hydroformylation of alkenes catalysed by rhodium complexes in liquid 1,3-dialkylimidazolium salts". *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **34**: 2698, 1995.
- <sup>22</sup> DUPONT, J.; SUAREZ, P. A. Z.; UMPIERRE, A. P.; de SOUZA, R. F. "Pd(II)-dissolved in ionic liquids: a recyclable catalytic system for the selective biphasic hydrogenation of dienes to monoenes". *J. Braz. Chem. Soc.* **3**: 293, 2000.
- <sup>23</sup> LIU, F.; ABRAMS, M. B.; BAKER, R. T.; TUMAS, W. "Phase-separable catalysis using room temperature ionic liquids and supercritical carbon dioxide". *Chem. Commun.* 433, 2001.
- <sup>24</sup> DUPONT, J.; FONSECA, G. S.; UMPIERRE, A. P.; FICHTNER, P. F. P.; TEIXEIRA, S. R. "Transition-metal nanoparticles in imidazolium ionic liquids: recyclable catalysts for biphasic hydrogenation reactions". *J. Am. Chem. Soc.* **124**: 4228, 2002.
- <sup>25</sup> KNIFTON, J. F. "Syngas reactions part IX. The ruthenium 'melt' catalysed oxonation of internal olefins". *J. Mol. Catal.* **43**: 65, 1987.

- <sup>26</sup> WAFFERSCHIMIDT, H.; WASSERSCHIED, P. "Ionic liquids in regioselective platinum-catalysed hydroformylation". *J. Mol. Catal. A: Chemical* **164**: 61, 2001.
- <sup>27</sup> ANTHONY, J. L.; MAGINN, E. J.; BRENNECKE, J. F. "Solubilities and Thermodynamic properties of gases in the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate". *J. Phys. Chem. B* **106**: 7315, 2002.
- <sup>28</sup> CARMICHAEL, A. J.; EARLE, M. J.; HOLBREY, J. D.; MCCORMAC, P. B.; SEDDON, K. R. "The heck reaction in ionic liquids: a multiphase catalyst system". *Org. Lett.* **1**: 997, 1999.
- <sup>29</sup> DULLIUS, J. E. L.; SUAREZ, A. Z.; EINLOFT, S.; de SOUZA, R. F.; DUPONT, J.; FISHER, J., de CIAN, A. "Selective catalytic hydrodimerization of 1,3-butadiene by palladium compounds dissolved in ionic liquids". *Organometallics* **17**: 815, 1998.
- <sup>30</sup> OKUBO, K.; SHIRAI, M.; YOKOYAMA, C. "Heck reactions in a non-aqueous ionic liquid using silica supported palladium complex catalysis". *Tetrahedron Lett.* **43**: 7115, 2002.
- <sup>31</sup> EARLE, M. J.; MCCORMAC, P. B.; SEDDON, K. R. "Diels-Alder reactions in ionic liquids". *Green Chem.* **1**: 23, 1999.
- <sup>32</sup> YADAV, J. S.; REDDY, B. V. S.; CHETIA, L.; SRINIVASULU, G.; KUNWAR, A. C. "Ionic liquid accelerated intramolecular hetero-Diels-Alder reactions: a protocol for synthesis of octahydroacridines". *Tetrahedron Lett.* **46**: 1039, 2005.
- <sup>33</sup> ADAMS, C. J.; EARLE, M. J.; ROBERTS, G.; SEDDON, K. R. "Friedel-Crafts reactions in room temperature ionic liquids". *Chem. Commun.* 2097, 1998.
- <sup>34</sup> ZHAO, Z.; QIAO, W.; WANG, G.; LI, Z.; CHENG, L. "Alkylation of  $\alpha$ -methyl-naphthalene with long-chain alkenes catalyzed by butylpyridinium bromochloroaluminate ionic liquids". *J. Mol. Catal. A: Chemical* **231**: 137, 2005.
- <sup>35</sup> IMRIE, C.; ELAGO, E. R. T.; McCLELAND, C. W.; WILLIAMS, N. "Esterification reactions in ionic liquids. The efficient synthesis of ferrocenyl esters in the ionic liquids [bmim][BF<sub>4</sub>] and [bmim][PF<sub>6</sub>]" *Green Chem.* **4**: 159, 2002.
- <sup>36</sup> LEE, S.; PARK, J. H. "Metallic Lewis acids-catalysed acetylation of alcohols with acetic anhydride and acetic acid in ionic liquids: study on reactivity and reusability of the catalysts". *J. Mol. Catal. A: Chemical* **194**: 49, 2003.
- <sup>37</sup> CHAUVIN, Y.; EINLOFT, S.; OLIVIER, H. "Catalytic dimerization of propene by nickel-phosphine complexes in 1-butyl-3-methylimidazolium chloride/AlEt<sub>x</sub>Cl<sub>3-x</sub> (x = 0,1) ionic liquid". *Ind. Eng. Chem. Res.* **35**, 1149, 1995.

- <sup>38</sup> ALLETI, R.; OH, W. S.; PERAMBUDURU, M.; AFRASIABI, Z.; SINN, E.; REDDY, V. P. "Gadolinium triflate immobilized in imidazolium based ionic liquids: a recyclable catalyst and green solvent for acetylation of alcohols and amines". *Green Chem.* **7**: 203, 2005.
- <sup>39</sup> BRANCO, L. C.; AFONSO, C. A. M. "Ionic liquids as a conventional new medium for the catalytic asymmetric dihydroxylation of olefins using a recoverable and reusable osmium/ligand". *J. Org. Chem.* **64**: 4381, 2004.
- <sup>40</sup> MATHEWS, C. J.; SMITH, P. J.; WELTON, T. "Palladium catalysed Suzuki cross-coupling reactions in ambient temperature ionic liquids". *Chem. Commun.* 1249, 2000.
- <sup>41</sup> BOULAIRE, V. L.; GRÉE, R. "Witting reactions in the ionic solvent [bmim][BF<sub>4</sub>]" *Chem. Commun.* 2195, 2000.
- <sup>42</sup> CHEN, W.; XU, L.; CHATTERTON, C.; XIAO, J. "Palladium catalysed allylation reactions in ionic liquids". *Chem. Commun.* 1247, 1999.
- <sup>43</sup> LAU, R. M.; RANTWIJK, F.; SEDDON, K. R.; SHELDON, R. A. "Lipase-catalysed reactions in ionic liquids". *Org. Lett.* **2**: 4189, 2000.
- <sup>44</sup> SHELDON, R. A.; LAU, R. M.; SORGEDRAGER, M. J.; RANTWIJK, F.; SEDDON, K. R. "Biocatalysis in ionic liquids". *Green Chem.* **4**: 147, 2002.
- <sup>45</sup> GARCÍA, S.; LOURENÇO, N. M.; LOUSA, D.; SEQUEIRA, A. F.; MIMOSO, P.; CABRAL, J. M. S.; AFONSO, C. A. M.; BARREIROS, S. "A comparative study of biocatalysis in non-conventional solvents: ionic liquids, supercritical fluids and organic media". *Green Chem.* **6**: 466, 2004.
- <sup>46</sup> LOZANO, P.; de DIEGO, T.; CARRIÉ, D.; VAULTIER, M.; IBORRA, J. L. "Continuous green biocatalysis process using ionic liquids and supercritical carbon dioxide" *Chem. Commun.* 692, 2002.
- <sup>47</sup> MATSUMOTO, H.; MATSUDA, T.; TSUDA, T.; HAGIWARA, R.; ITO, Y.; MIYAZAKI, Y. "The application of room-temperature molten salt with low viscosity to the electrolyte for dye-sensitized solar cell". *Chem. Lett.* 26, 2001.
- <sup>48</sup> PAPAGEORGIOU et al., apud MATSUMO, H.; MATSUDA, T.; TSUDA, T.; HAGIWARA, R.; ITO, Y.; MIYAZAKI, Y. "The application of room-temperature molten salt with low viscosity to the electrolyte for dye-sensitized solar cell". *Chem. Lett.* 26, 2001.
- <sup>49</sup> WANG, P.; ZAKEERUDDIN, S. M.; COMTE, P.; EXNAR, I.; GRÄTZEL, M. "Gelation of ionic liquid-based electrolytes with silica nanoparticles for quasi-solid-state dye-sensitized solar cell". *J. Am. Chem. Soc.* **125**: 1166, 2003.
- <sup>50</sup> LEWANDOWSKI, A.; GALIŃSKI, M. "Carbon-ionic liquid double-layer capacitors". *J. Phys. Chem. Solids* **65**: 281, 2004.

- <sup>51</sup> WATANABE et al. apud LEWANDOWSKI, A.; ŚWIDERSKA, A. “Electrochemical capacitors with polymer electrolytes based on ionic liquids”. *Solid State Ionic* **161**: 243, 2003.
- <sup>52</sup> OGIHARA, W.; SUN, J.; FORSYTH, M.; McFARLANE, D. R.; YOSAIHIRO, M.; OHNO, H. “Ionic conductivity of polymer gels deriving from alkali metal ionic liquids and negatively charged polyelectrolytes”. *Electrochem. Acta* **49**: 1797, 2004.
- <sup>53</sup> HANKE, C. G.; PRICE, S. L.; LYNDEN-BELL, R. M. “Intermolecular potentials for simulations of liquid imidazolium salts”. *Molec. Phys.* **99**: 801, 2001.
- <sup>54</sup> HANKE, C. G.; ATAMAS, N. A.; LYNDEN-BELL, R. M. “Solvation of small molecules in imidazolium ionic liquids: a simulation study”. *Green Chem.* **4**: 107, 2002.
- <sup>55</sup> LYNDEN-BELL, R. M.; ATAMAS, N. A.; VASILYUK, A.; HANKE, C. G. “Chemical potentials of water and organic solutes in imidazolium ionic liquids: a simulation study”. *Molec. Phys.* **100**: 3225, 2002.
- <sup>56</sup> HANKE, C. G.; LYNDEN-BELL, R. M. *J. Phys. Chem. B* **107**: 10873, 2003.
- <sup>57</sup> HARPER, J. B.; LYNDEN-BELL, R. M. “Macroscopic and microscopic properties of solutions of aromatics compounds in an ionic liquid”. *Molec. Phys.* **102**: 85, 2004.
- <sup>58</sup> DEETLEFS, M.; HARDACRE, C.; NIEUWENHUYZEN, M.; SHEPPARD, O.; SOPER, A. K. “Structure of ionic liquid-benzene mixtures”. *J. Phys. Chem. B* **109**: 1593, 2005.
- <sup>59</sup> de ANDRADE, J.; BÖES, E. S.; STASSEN, H. “A force field for liquid state simulation on room temperature molten salts: 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrachloroaluminate”. *J. Phys. Chem. B* **106**: 3546, 2002.
- <sup>60</sup> CASE, D. A.; PEARLMAN, D. A.; CALDWELL, J. W.; CHEATHAM, T. E.; ROSS, W. S.; SIMMERLING, C. L.; DARDEN, R. A.; MERZ, K. M.; STANTON, R. V.; CHENG, A. L.; VICENT, J. J.; CROWLEY, M.; TSUI, V.; RADMER, R. J.; DUAN, Y.; PITERA, J.; MASSOVA, I.; SEIBEL, G. L.; SINGH, U. C.; WEINER, P. C.; KOLLMAN, P. A. “AMBER 6.0”. University of California, San Francisco, 1999.
- <sup>61</sup> BAYLY, C. I.; CIEPLAK, P.; CORNELL, W. D.; KOLLMAN, P. A. “A well-behaved electrostatic potential based method using charge restraint for deriving atomic charges: the RESP model”. *J. Phys. Chem.* **97**: 10269, 1993.
- <sup>62</sup> De ANDRADE, J.; BÖES, E. S.; STASSEN, H. “Computational study of room temperature molten salts composed by 1-alkyl-3-methylimidazolium cations – force-field proposal and validation”. *J. Phys. Chem. B* **106**: 13344, 2002.

- <sup>63</sup> SHAH, J. K.; BRENNECKE, J. F.; MAGINN, E. J. "Thermodynamic properties of the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate from Monte Carlo". *Green Chem.* **4**: 112, 2002.
- <sup>64</sup> JORGENSEN, W. L.; MADURA, J. D.; SWENSON, C. J. "Optimized intermolecular potential functions for liquid hydrocarbons". *J. Am. Chem. Soc.* **106**: 6638, 1984.
- <sup>65</sup> SHAH, J. K.; MAGINN, E. J. "A Monte Carlo simulation study of the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate: liquid structure, volumetric properties and infinite dilution solution thermodynamics of CO<sub>2</sub>". *Fluid Phase Equil.* **222**: 195, 2004.
- <sup>66</sup> SHAH, J. K.; MAGINN, E. J. "Monte Carlo simulations of gas solubility in the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate". *J. Phys. Chem. B* **109**: 10395, 2005.
- <sup>67</sup> MORROW, T. I.; MAGINN, E. J. "Molecular dynamic study of the ionic liquid 1-n-butyl-methylimidazolium hexafluorophosphate". *J. Phys. Chem. B* **106**: 12807, 2002.
- <sup>68</sup> MACKERELL, A. D.; BASHFORD, D.; BELLOTT, M.; DUNBRACK, R. L.; EVANSECK, J. D.; FIELD, M. J.; FISHER, S.; GAO, H.; HA, S.; JASEPH-McCARTHY, S KUCHNIR, L.; KUCZERA, K.; LAU, F. T. K.; MATTOS, C.; MICHNICK, S.; NGO, T.; NGUYEN. D. T.; PRODHOM, B.; REIHER, W. E., III.; ROUX, B.; SCHENKRICH, M.; SMITH, J. C.; STONE, R.; STRAUB, J.; WATANABE, M.; WIORKIEWICZ-KUCZERA, J.; YIN, D.; KARPLUS, M. "All-atom empirical potential for molecular modeling and dynamics studies of proteins". *J. Phys. Chem. B* **102**: 3586, 1998.
- <sup>69</sup> BRENNEMAN, C. M.; WIBERG, K. B. "Determining atom-centered monopoles from molecular electrostatic potentials. The need for high sampling density in formamide conformational analysis". *J. Comp. Chem.* **11**: 361, 1990.
- <sup>70</sup> GU, Z.; BRENNECKE, J. F. "Volume expansivities and isothermal compressibilities of imidazolium and pyridinium-based ionic liquids". *J. Chem. Eng. Data* **47**: 339, 2002.
- <sup>71</sup> MARGULIUS, C. J.; STERN, H. A.; BERNE, B. J. "Computer simulation of a 'green chemistry' room-temperature ionic solvent". *J. Phys. Chem. B* **106**: 12017, 2002.
- <sup>72</sup> HUANG, X.; MARGULIUS, C. J.; LI, Y.; BERNE, B. J. "Why is the partial molar volume of CO<sub>2</sub> so small when dissolved in a room temperature ionic liquid? Structure and dynamics of CO<sub>2</sub> dissolved in [Bmim<sup>+</sup>][PF<sub>6</sub><sup>-</sup>]" *J. Am. Chem. Soc.* **127**: 17842, 2005.
- <sup>73</sup> CHAUMONT, A.; WIPFF, G. "Uranyl and Strontium salt solvation in room-temperature ionic liquids. A molecular dynamics investigation". *Inorg. Chem.* **42**: 5348, 2003.

- <sup>74</sup> CHAUMONT, A.; WIPFF, G. "Solvation of  $M^{3+}$  lanthanide cations in room-temperature ionic liquids. A molecular dynamic investigation". *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**: 3481, 2003.
- <sup>75</sup> CHAUMONT, A.; WIPFF, G. "Solvation of fluoro and mixed fluoro/chloro complexes of  $Eu^{III}$  in the [BMI][PF<sub>6</sub>] room temperature ionic liquid. A theoretical study". *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 1926, 2005.
- <sup>76</sup> VAYSSIÈRE, P.; CHAUMONT, A.; WIPFF, G. "Cation extraction by 18-crown-6 to a room-temperature ionic liquid: the effect of solvent humidity investigated by molecular dynamic simulations". *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**: 124, 2005. 2
- <sup>77</sup> BRESME, F.; ALEJANDRE, J. "Cavities in ionic liquids". *J. Chem. Phys.* **118**: 4134, 2003.
- <sup>78</sup> GONZÁLEZ-MECHOR, M.; ALEJANDRE, J.; BRESME, F. "Surface tension of the restrictive primitive model for ionic liquids". *Phys. Rev. Lett.* **90**: 135506-1, 2003.
- <sup>79</sup> BRESME, F.; GONZÁLEZ-MELCHOR, M.; ALEJADRE, J. "Influence of ion size asymmetry on the properties of ionic liquid-vapour interfaces". *J. Phys. Condes. Matter* **17**: S3301, 2005.
- <sup>80</sup> URAHATA, S. M.; RIBEIRO, M. C. C. "Structure of ionic liquids of 1-alkyl-3-methylimidazolium cations: a systematic computer simulation study". *J. Chem. Phys.* **120**: 1855, 2004.
- <sup>81</sup> URAHATA, S. M.; RIBEIRO, M. C. C. "Collective excitations in na ionic liquid". *J. Chem. Phys.* **124**: 074513, 2006.
- <sup>82</sup> LEE, S. U.; JUNG, J.; HAN, Y. K. "Molecular dynamics study of the ionic conductivity of 1-n-butyl-3-methylimidazolium salts as ionic liquids". *Chem. Phys. Lett.* **406**: 332, 2005.
- <sup>83</sup> COSTA, L. T.; RIBEIRO, M. C. C. "Molecular dynamics simulation of polymer electrolytes based on poly(ethylene oxide) and ionic liquids. I. Structural properties". *J. Chem. Phys.* **124**: 184902, 2006.
- <sup>84</sup> SALANNE, M.; SIMON, C.; TURQ, P. "Molecular dynamics simulation of hydrogen fluoride mixtures with 1-ethyl-3-methylimidazolium fluoride: a simple model for the study of structural features". *J. Phys. Chem. B* **110**: 3504, 2006.
- <sup>85</sup> Del PÓPOLO, M. G.; VOTH, G. A. "On the structure and dynamics of ionic liquids". *J. Phys. Chem. B* **108**: 1744, 2004.
- <sup>86</sup> YAN, T.; BURNHAM, J.; del PÓPOLO, M. G.; VOTH, G. A. "Molecular dynamics of ionic liquids: the effects of electronic polarizability". *J. Phys. Chem. B* **108**: 11877, 2004.
- <sup>87</sup> SEDDON, K. R.; STARK, A.; TORRES, M. J. "Alternative media for chemical reactions and processing". IN: *Clean Solvents*. Apud YAN, T.; BURNHAM, J.; del PÓPOLO, M. G.; VOTH, G. A. "Molecular dynamics of ionic liquids: the effects of electronic polarizability". *J. Phys. Chem. B* **108**: 11877, 2004.

- <sup>88</sup> ZNAMENSKIY, V.; KOBRAK, M. N. "Molecular dynamics study of polarity in room-temperature ionic liquids". *J. Phys. Chem. B* **108**: 1072, 2004.
- <sup>89</sup> YAN, T.; LI, S.; JIANG, W.; GAO, X.; XIANG, B.; VOTH, G. A. "Structure of the liquid-vacuum interface of room-temperature ionic liquids: a molecular dynamics study". *J. Phys. Chem. B* **110**: 1800, 2006.
- <sup>90</sup> LIU, Z.; HUANG, S.; WANG, W. "A refined force field for molecular simulation of imidazolium-based ionic liquids". *J. Phys. Chem. B* **108**: 12978, 2004.
- <sup>91</sup> LOPES, J. N. C.; DESCHAMPS, J.; PÁDUA, A. A. H. "Modeling ionic liquids using a systematic all-atoms force field". *J. Phys. Chem. B* **108**: 2038, 2004.
- <sup>92</sup> DEL PÓPOLO, M. G.; LYNDEN-BELL, R. M.; KOHANOFF, J. "Ab initio molecular dynamics simulation of a room temperature ionic liquid". *J. Phys. Chem. B* **109**: 5895, 2005.
- <sup>93</sup> PRADO, C. E. R.; DEL PÓPOLO, M. G.; YOUNGS, T. G. A.; KOHANOFF, J.; LYNDEN-BELL, R. M. "Molecular electrostatic properties of ions in an ionic liquid". *Molec. Phys.* **104**: 2477, 2006.
- <sup>94</sup> BARGAVA, B. L.; BALASUBRAMANIAN, S. "Intermolecular structure and dynamics in na ionic liquid: A Car-Parrinello molecular dynamics study of 1,3-dimethylimidazolium chloride". *Chem. Phys. Lett.* **417**: 486, 2006.
- <sup>95</sup> YOUNGS, T. G. A.; DEL PÓPOLO, M. G.; KOHANOFF, J. "Development of complex classical force fields through force matching to ab initio data: application to a room-temperature ionic liquid". *J. Phys. Chem. B* **110**: 5697, 2006.
- <sup>96</sup> STOTE, R.; DEJAEGERE, A.; KUZNET, D. Theory of molecular dynamic simulation. [online]. Disponível na internet via www. URL:[http://www.ch.embnet.org/MD\\_tutorial/pages/MD.Part1.html](http://www.ch.embnet.org/MD_tutorial/pages/MD.Part1.html). Arquivo capturado em 11 de agosto de 2006.
- <sup>97</sup> BERENDSEN, H. J. C.; van der SPOEL, D.; van DRUNEN, R. "GROMACS: a message-passing parallel molecular dynamics implementation". *Comp. Phys. Comm.* **91**: 43, 1995.
- <sup>98</sup> LINDAHL, E.; HESS, B.; van der SPOEL, D. "GROMACS 3.0: a package for simulation and trajectory analysis". *J. Mol. Mod.* **7**: 306, 2001.
- <sup>99</sup> van der SPOEL, D.; van BUUREN, A. R.; APOL, E.; MEULENHOF, P. J.; TIELEMAN, D. P.; SIJBERS, A. L. T. M.; HESS, B.; FEENSTRA, K. A.; LINDAHL, E.; van DRUNEN, R.; BERENDSEN, H. J. C. "Gromacs user manual version 3.1.1, Nijenborgh 4, 9747 AG Groningen, The Netherlands, 2002.
- <sup>100</sup> ALLEN, M. P. Introduction to molecular dynamic simulation. [online]. Disponível na internet via www. URL: <http://www.fz-juelich.de/nic-series/volume23/allen.pdf>. Arquivo capturado em 11 de agosto de 2006.

<sup>101</sup> dos SANTOS, D. Somas de Ewald. [online]. Disponível na internet via www. URL:

<http://cosmos.oninetspeed.pt/simul/en/food/tese.html/node42.htm>. Arquivo captura em 11 de agosto de 2006.

<sup>102</sup> RAGHUNATHAN, A.; JOSEPH, S. Calculations of long range interactions in 3D systems with reduced periodicity. [online]. Disponível na internet via www. URL:

<http://online.physics.uiuc.edu/courses/phys466/spring06/projects/2002/team1/Ewald3.htm>. Arquivo capturado em 13 de agosto de 2006.

<sup>103</sup> RAPAPORT, D. C. "Long-range forces". IN: The art of molecular dynamic simulation. Press syndicate of the University of Cambridge (Ed.), Cambridge, Cambridge University Press, 1995. p. 265.

<sup>104</sup> MARZARI, N.; VANDERBILT, D. "Maximally localized generalized Wannier functions for composite energy bands". Phys. Rev. B 56: 12847, 1997.

<sup>105</sup> WANNIER, G. H. "The structure of electronic excitation levels in insulating crystals". Phys. Rev. 52: 191, 1937.

<sup>106</sup> MARZARI, N.; SOUZA, I.; VANDERBILT, D. "An introduction to maximally localized Wannier functions". Psi-k Newsletter 57: 129, 2003.

<sup>107</sup> SILVESTRELLI, P. L.; MARZARI, N.; VANDERBILT, D.; PARRINELLO, M. "Maximally-localized Wannier functions for disordered systems: application to amorphous silicon". Solid State Commun. 107: 7, 1998.

<sup>108</sup> SILVESTRELLI, P. L.; PARRINELLO, M. "Water molecule dipole in the gas and in the liquid phase". Phys. Rev. Lett. 82: 3308, 1999.

<sup>109</sup> AGUADO, A.; BERNASCONI, L.; JANH, S.; MADDEN, P. A. "Multipoles and interaction potentials in ionic materials from planewave-DFT calculations". Faraday Discuss. 124: 171, 2003.

<sup>110</sup> SILVESTRELLI, P. L.; PARRINELLO, M. "Structural, electronic, and bonding properties of liquid water from first principles". J. Chem. Phys. 111: 3572, 1999.

<sup>111</sup> SAGUI, C.; POMORSKI, P.; DARDEN, T. A.; ROLAND, C. "Ab initio calculation of electrostatic multipoles with Wannier functions for large-scale biomolecular simulations". J. Chem. Phys. 120: 4530, 2004.

<sup>112</sup> Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.;

- Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. “*Gaussian 98, Revision A.3*” (Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA), 1998.
- <sup>113</sup> LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G.; “Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density”. *Phys. Rev. B* 37: 785, 1988.
- <sup>114</sup> MØLLER, C.; PLESSET, M. S. “Note on an approximation treatment for many-electron systems”. *Phys. Rev.* 46: 618, 1934.
- <sup>115</sup> JORGENSEN, W. L.; TIRADO-RIVES, J.; “The OPLS potential functions for proteins, energy minimizations for crystals of cyclic peptides and crambin”. *J. Am. Chem. Soc.* 110: 1657, 1988.
- <sup>116</sup> FREITAS, L. C. G. “Program for Monte Carlo simulations of liquids”. Universidade Federal de São Carlos - SP, Brasil, 1993.
- <sup>117</sup> SUAREZ, P. A. Z.; EINLOFT, S.; DULLIUS, J. E. L.; de SOUZA, R. F.; DUPONT, J. “Synthesis and physical-chemical properties of ionic liquids based on 1-n-butyl-3-methylimidazolium cation”. *J. Chim. Phys. Phys.-Chim Biol.* 95: 1626, 1998.
- <sup>118</sup> BERENDSEN, H. J. C.; POSTMA, J. P. M.; DINOLA, A.; HAAK, J. R. “Molecular dynamics with coupling to an external bath”. *J. Chem. Phys.* 81: 3684, 1984.
- <sup>119</sup> BERENDSEN, H. J. C.; POSTMA, J. P. M.; van GUNSTEREN, W. F. “Interaction models for water in relation to protein hydration”. In B. Pulman (ed.) “*Intermolecular forces*”, 331, 1981.
- <sup>120</sup> SCHAFTENAAR, G.; NOORDIK, J. H. “Molden: a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures”. *J. Comput.-Aided Mol. Design.* 14: 123, 2000.
- <sup>121</sup> HANKE, C. G.; PRICE, S. L.; LYNDEN-BELL, R. M. “Intermolecular potentials for simulations of liquid imidazolium salts”. *Molecular Physics* 99: 801, 2001.
- <sup>122</sup> HANKE, C. G.; ATAMAS, N. A.; LYNDEN-BELL, R. M. “Solvation of small molecules in imidazolium ionic liquids: a simulation study”. *Green Chem.* 4: 107, 2002.
- <sup>123</sup> LYNDEN-BELL, R. M.; ATAMAS, N. A.; VASILYUK, A.; HANKE, C. G. “Chemical potentials of water and organic solutes in imidazolium ionic liquids: a simulation study”. *Molecular Physics* 100: 3225, 2002.
- <sup>124</sup> HANKE, C. G.; LYNDEN-BELL, R. M. “A simulation of water-dialkylimidazolium ionic liquid mixtures”. *J. Phys. Chem. B* 107: 10873, 2003.
- <sup>125</sup> DEL PÓPOLO, M. G.; LYNDEN-BELL, R. M.; KOHANOFF, J. “Ab initio molecular dynamics simulation of a room temperature ionic liquid”. *J. Phys. Chem. B* 109: 5895, 2005.

- 
- <sup>126</sup> HUNT, P. A.; GOULD, I. R. “Structural characterization of the 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ion pair using ab-initio methods”. A ser publicado.
- <sup>127</sup> HUTTER, J.; PARRINELO, M. Car-Parrinello code (CPMD) desenvolvido por Hutter et al. no IBM Zurich Research Laboratory e pelo grupo de M. Parrinello no MPI, Stuttgart; CPMD V3.9 Copyright IBM Corp 1990-2004, Copyright MPI für Festkörperforschung Stuttgart 1997-2001, 2004.
- <sup>128</sup> (a) PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. “Generalized gradient approximation made simple”. *Phys. Chem. Lett.* 77: 3865, 1996. (b) PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. (ERRATA) *Phys. Chem. Lett.* 78: 1396, 1997.
- <sup>129</sup> TROULLIER, N.; MARTINS, J. L. “Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations”. *J. Phys. Rev.* 43: 1993, 1991.
- <sup>130</sup> SOLER, J. M.; ARTACHO, E.; GALE, J.; GARCÍA, A.; JUNQUEIRA, J.; ORDEJÓN, P.; SÁNCHEZ-PORTAL, D. “The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation”. *J. Phys.: Condens. Matter* 14: 2745, 2002.
- <sup>131</sup> PORTMANN, S. Copyright (c) 2000-2002, CSCS/ETHZ, Suíça.
- <sup>132</sup> KIRCHNER, B.; HUTTER, J. “Solvent effects on electronic properties from Wannier functions in a dimethyl sulfoxide/water mixture”. *J. Chem. Phys.* 121: 5133, 2004.
- <sup>133</sup> Comunicação pessoal com Young, TGA.