UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

LUIZ FELIPE DE OLIVEIRA FARIA

Estrutura, Cristalização e Transição Vítrea de Líquidos Iônicos

Versão original da Tese defendida

São Paulo

Data do Depósito na SPG:

26/05/2015

LUIZ FELIPE DE OLIVEIRA FARIA

Estrutura, Cristalização e Transição Vítrea de Líquidos Iônicos

Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Doutor em Química

Orientador: Prof. Dr. Mauro Carlos Costa Ribeiro

São Paulo
2015

Ficha Catalográfica
Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Faria, Luiz Felipe de Oliveira
F224e Estrutura, cristalização e transição vítrea de líquidos iônicos / Luiz Felipe de Oliveira Faria. -- São Paulo, 2015.
183p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Ribeiro, Mauro Carlos Costa

1. Espectroscopia molecular 2. Espectroscopia Raman 3. Líquidos iônicos 4. Cristalização 5. Difração por Raios X I. T. II. Ribeiro, Mauro Carlos Costa, orientador.

541.22 CDD

PÁGINA EM BRANCO

Se cheguei até aqui foi porque me
apoiei sobre os ombros de gigantes.
Dedico esta tese aos gigantes da
minha vida, minha esposa, Juliana,
meus pais, Luiz Carlos e Clarice,
e minha irmã, Sabrina.

AGRADECIMENTOS

Antes de tudo, agradeço ao meu orientador, Prof. Mauro Carlos Costa Ribeiro, pela inspiração, pelo exemplo, pelos ensinamentos, pela paciência e pela orientação. Sem dúvidas, esta tese é fruto de seu apoio e sua dedicação dispensada a minha formação!

Agradeço ao Prof. Edward W. Castner Jr., pela supervisão e todo apoio durante o estágio na Rutgers, The State University of New Jersey. Aos colegas de laboratório da Rutgers pelo suporte e companheirismo nesse tempo. Ao Prof. Jivaldo Matos pela realização das medidas de DSC no Laboratório de Análises Térmicas Ivo Giolitto do IQ-USP. Ao Prof. Dr. Carlos M. Giles A. de Mayolo pelas medidas de XRD no Laboratório de Cristalografia Aplicada e Raios X do IF-Unicamp.

Agradeço a todos os professores do Laboratório de Espectroscopia Molecular do IQ-USP, pela inspiração e oportunidade de aprender um pouco mais a cada dia de convivência: Prof. Oswaldo Sala (pelo exemplo de amor a ciência), Prof. Paulo Sérgio Santos (pela sabedoria e histórias sobre tudo um pouco), Profa. Márcia Temperini (pela coordenação e dedicação dispensada ao laboratório), Prof. Yoshio Kawano (pela orientação e ajuda com a tese), Prof. Rômulo Ando (pela grande amizade e ajuda sempre que necessário), Profa. Dalva Faria e Profa. Paola Corio (pelas discussões interessantes e produtivas).

Não poderia deixar de mencionar meus companheiros de LEM nesses quase 5 anos. Primeiramente, aos amigos com os quais dividi a atenção do mesmo orientador, agradeço pelas colaborações, discussões e companheirismo: Tatiana Penna, Vitor Paschoal, Thamires Lima e Arno Veldhorst. Agradeço a todos que passaram pelo LEM e os que ainda estão no laboratório que tiveram grande impacto na minha formação, seja diretamente pelas discussões científicas ou simplesmente por tornar os dias mais felizes! Em especial, agradeço aos meus amigos Cláudio Hanashiro, Marcelo Medre e Nathália D'Elboux. E claro, ao meu amigo Paulinho, e todos os

outros funcionários do IQ-USP que proporcionaram a infraestrutura adequada para realização da pesquisa.

Agradeço à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelas bolsas de doutorado (processo 2011/22926-7) e de estágio de pesquisa no exterior (BEPE) (processo 2012/19744-7) e pelo apoio financeiro ao LEM.

Agradeço também ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

A todos minha sincera gratidão!

“*Tanto o insignificante quanto o extraordinário são arquitetos do mundo natural*.”

(Carl Sagan)

"*Quanto maior a sabedoria mais óbvia deve ser a noção da nossa ignorância.*"

(Sócrates)

"*E aqueles que foram vistos dançando foram julgados insanos por aqueles que não podiam escutar a música.*"

(Friedrich Nietzsche)

RESUMO

Faria, L. F. O. **Estrutura, Cristalização e Transição Vítrea de Líquidos Iônicos**. 2015. 183p. Tese - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Esta tese consiste na investigação estrutural de sais fundidos em baixas temperaturas, os chamados líquidos iônicos (LIs). Estes sais foram estudados nas fases líquida, líquido super-resfriado, cristalina e vítrea através de mudanças nas variáveis termodinâmicas temperatura e pressão. Devido ao complexo comportamento de fases de LIs, este trabalho também contempla o estudo da competição entre os processos de transição vítrea e cristalização com ênfase no processo de nucleação frustrada. Uma grande variedade de LIs, formados por diferentes espécies de cátions e ânions, foram investigados por uma conjunção de metodologias experimentais e simulações computacionais. Os resultados obtidos das simulações de dinâmica molecular (MD) foram confrontados com medidas de espalhamento de raios X de amplo ângulo (WAXS) utilizando radiação síncrotron. Desta forma, a organização estrutural local na fase líquida de uma série de LIs pôde ser elucidada. A espectroscopia Raman permitiu o estudo de aspectos estruturais das fases formadas a partir das diferenças em frequência vibracional, intensidades relativas e forma de banda resultante da modificação da conformação ou do ambiente local experimentado pelos íons. A região de baixas frequências dos espectros Raman, contendo informações sobre a dinâmica intermolecular do sistema, auxiliou na análise das transformações de fase. Cálculos de química quântica ajudaram na atribuição das frequências vibracionais observadas experimentalmente e no estudo das interações entre os íons. Além disso, medidas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e difração de raios X (XRD) contribuíram para o entendimento do comportamento macroscópico e das mudanças estruturais ocorridas em baixas temperaturas. Dentre os resultados obtidos mais relevantes, destacam-se a formação do estado glacial, mistura de cristalitos envoltos em líquido super-resfriado, antes somente observado para líquidos moleculares e a heterogeneidade microscópica verificada na cristalização de um LI prótico em alta pressão.

Palavras-chave: líquidos iônicos, cristalização, transição vítrea, espectroscopia Raman, dinâmica molecular

ABSTRACT

Faria, L. F. O. **Structure, Crystallization, and Glass Transition of Ionic Liquids**. 2015. 183p. PhD Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

This thesis presents a structural investigation of molten salts at low temperatures, so-called ionic liquids (ILs). These salts were studied in different phases: liquid, supercooled liquid, crystalline, and vitreous, through changes in temperature and pressure. Due to the complex phase behavior of ILs, this thesis also comprises the study of competition between the glass transition and crystallization focusing in the process of frustrated nucleation. A wide variety of ILs based on different species of cations and anions were investigated by a combination of experimental methods and computer simulations. Molecular dynamics simulations (MD) were compared with measurements of wide angle X-ray scattering (WAXS) using synchrotron radiation, so that local structural organization in the liquid phase of a series of IL could be elucidated. Raman spectroscopy has allowed the study of structural aspects of the phases formed from the changes in vibrational frequency, band shapes, and relative intensities resulting from changes in conformation or local environment experienced by the ions. The low frequency region of the Raman spectra, containing information about the intermolecular dynamics of the system, assisted in the analysis of phase transformations. Quantum Chemical Calculations helped in the assignment of vibrational frequencies observed experimentally and in the study of interactions between ions. In addition, differential scanning calorimetry (DSC) and X-ray diffraction (XRD) contributed to the understanding of the macroscopic behavior and structural changes at low temperatures. Among the most relevant results, it is highlighted the formation of the glacial state, crystallites mixture wrapped in supercooled liquid, that have been observed only for molecular liquids, and microscopic heterogeneity in the crystallization of a protic IL at high pressures.

Keywords: ionic liquids, crystallization, glass transition, Raman spectroscopy, molecular dynamics

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ADF	Função de distribuição angular (*angle distribution function*)
AIMD	Dinâmica molecular *ab initio* (*ab initio molecular dynamics*)
CDF	Função de distribuição combinada (*combined distribution function*)
DAC	Cela de diamantes (*diamond anvil cell*)
DFT	Teoria do funcional da densidade (*density functional theory*)
DSC	Calorimetria exploratória diferencial (*differential scanning calorimetry*)
FWHM	Largura da banda na meia altura (*full width at half-maximum*)
LI	Líquido iônico
LIA	Líquido iônico aprótico
LIP	Líquido iônico prótico
MD	Dinâmica molecular clássica (*molecular dynamics*)
MP2	Teoria de perturbação de segunda ordem de Møller-Plesset (*second order Møller-Plesset perturbation theory*)
QC	Química Quântica (*quantum chemistry*)
QES	Espalhamento quase-elástico (*quasielastic scattering*)
RDF	Função de distribuição radial (*radial distribution function*)
SAXS	Espalhamento de raios X de baixo ângulo (*small angle X-ray scattering*)
SDF	Função de distribuição espacial (*spatial distribution function*)
WAXS	Espalhamento de raios X de amplo ângulo (*wide angle X-ray scattering*)
XRD	Difração de raios X (*X-ray diffraction*)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 12

1.1. **Apresentação da tese....13**

1.2. **Líquidos iônicos....15**

1.2.1. Breve histórico....**15**

1.2.2. Estrutura e propriedades....**18**

1.3. **Cristalização *versus* transição vítrea....27**

1.4. **Técnicas experimentais....34**

1.4.1. Espectroscopia de espalhamento Raman....**34**

1.4.1.1. Efeito Raman....**34**

1.4.1.2. Espectroscopia Raman em altas pressões....**38**

1.4.2. Espalhamento de raios X de amplo ângulo....**40**

1.4.3. Calorimetria exploratória diferencial....**44**

1.5. **Simulações computacionais....45**

1.5.1. Dinâmica molecular....**45**

1.5.2. Química quântica....**50**

1.6. **Referências Bibliográficas....53**

2. OBJETIVOS 59

3. MATERIAIS E MÉTODOS 61

3.1. Líquidos iônicos....**62**

3.2. Espectroscopia de espalhamento Raman....**64**

3.3. Calorimetria exploratória diferencial....**66**

3.4. Difração de raios X em baixas temperaturas....**66**

3.5. Espalhamento de raios X de amplo ângulo....**67**

3.6. Dinâmica molecular....**68**

3.7. Química quântica....**73**

3.8. Referências Bibliográficas....**74**

4. ESTRUTURA DE LÍQUIDOS IÔNICOS COM ÂNIONS CONTENDO GRUPO CIANO 77

4.1. Motivação....**78**

4.2. Resultados e Discussão....**78**

4.3. Conclusões.....96
4.4. Referências Bibliográficas.....97
5. CRISTALIZAÇÃO E TRANSIÇÃO VÍTREA DE LÍQUIDOS IÔNICOS COM ÂNION TRIFLATO: EFEITO DO CÁTION_____100
5.1. Motivação.....101
5.2. Resultados.....102
5.3. Discussão.....117
5.4. Conclusões.....126
5.5. Referências Bibliográficas.....127
6. CRISTALIZAÇÃO E TRANSIÇÃO VÍTREA DE LÍQUIDOS IÔNICOS COM ÂNION BIS(TRIFLUOROMETANOSULFONIL)IMIDA_____131
6.1. Motivação.....132
6.2. Resultados e Discussão.....133
6.2.1. Bis(trifluorometanosulfonil)imida de butiltrimetilamônio.....133
6.2.2. Bis(trifluorometanosulfonil)imida de tributilmetilamônio.....147
6.3. Conclusões.....157
6.4. Referências Bibliográficas.....158
7. CRISTALIZAÇÃO DO LÍQUIDO IÔNICO PRÓTICO NITRATO DE PROPILAMÔNIO_____ 162
7.1. Motivação.....163
7.2. Resultados e Discussões.....164
7.2.1. Efeitos da Temperatura.....164
7.2.2. Efeitos da Pressão.....172
7.3. Conclusões.....178
7.4. Referências Bibliográficas.....179
8. CONSIDERAÇÕES FINAIS_____181

1. INTRODUÇÃO

1.1. Apresentação da tese

O trabalho apresentado nesta tese é resultado de quase cinco anos de pesquisa (2010-2015) sob orientação do Prof. Dr. Mauro C. C. Ribeiro, no Laboratório de Espectroscopia Molecular, do Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Parte deste trabalho foi desenvolvida durante estágio de um ano na Rutgers, The State University of New Jersey (USA) sob orientação do Prof. Dr. Edward W. Castner Jr. A tese consiste na investigação estrutural de sais fundidos em baixas temperaturas, os chamados líquidos iônicos (LIs). Além da fase líquida, estes sais foram estudados nas fases cristalina e vítrea. Devido ao rico e complexo comportamento de fases de líquidos iônicos, esta tese também contempla o estudo da competição entre os processos de transição vítrea e a cristalização e o papel da nucleação frustrada na transição vítrea de líquidos precursores de vidro. Para estes estudos, a principal técnica empregada foi a espectroscopia de espalhamento Raman em diferentes condições de temperatura e pressão. Análises térmicas através de calorimetria exploratória diferencial (*differential scanning calorimetry*, DSC) foram realizadas em colaboração com o Prof. Dr. Jivaldo R. Matos, do Laboratório de Análises Térmicas Ivo Giolitto, do Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Análises de difração de raios X (*X-ray diffraction*, XRD) em baixas temperaturas foram realizadas em colaboração com o Prof. Dr. Carlos M. Giles A. de Mayolo, no Laboratório de Cristalografia Aplicada e Raios X, no Departamento de Física da Matéria Condensada do Instituto de Física Gleb Wataghin da Unicamp. Experimentos de espalhamento de raios X de amplo ângulo (*wide angle X-ray scattering*, WAXS) foram realizados utilizando-se radiação síncrotron do Advanced Photon Source (APS) no Argonne National Laboratory (USA). As informações estruturais obtidas foram confrontadas com simulações computacionais de dinâmica molecular clássica (*molecular dynamics*, MD) e cálculos de química quântica (*quantum chemistry*, QC).

A tese inicia-se com uma introdução sobre LIs abordando aspectos históricos, estruturais e propriedades destes sais. Na sequência, uma exposição sucinta sobre o entendimento dos processos de cristalização e transição vítrea. Em seguida são discutidos alguns aspectos gerais das técnicas experimentais utilizadas. Primeiramente o efeito Raman e a utilização da cela de diamantes (*diamond anvil cell*, DAC) para obtenção de espectros em alta pressão. Depois, segue-se uma breve introdução sobre as técnicas de WAXS e DSC. A introdução termina com as metodologias de cálculos utilizadas na tese, simulações MD e cálculos QC. Os objetivos da tese são então listados bem como a descrição dos materiais e métodos empregados. A parte de resultados e discussão consta de quatro capítulos. Em cada capítulo inicialmente é apresentada a motivação do estudo realizado seguida dos resultados e análises e, por fim, a conclusão obtida. O capítulo 4 contempla o estudo da estrutura de LIs com ânions contendo grupos ciano através de experimentos WAXS e simulações MD. O capítulo 5 contém estudos do efeito de mudanças no cátion imidazólio do LI (cadeia alquil longa, metilação do hidrogênio mais ácido, não-aromaticidade) na estrutura do líquido implicando na cristalização ou transição vítrea com a redução da temperatura ou aumento da pressão. Esta investigação foi realizada por espectroscopia Raman e cálculos QC dos pares iônicos isolados dos LIs. O capítulo 6 consta principalmente do estudo do comportamento térmico de dois LIs com ânion bis(trifluorometanolsulfonil)imida ($[Tf_2N]^-$), um dos ânions mais utilizados na formação de LIs. Além dos espectros Raman e cálculos QC dos íons isolados para interpretação dos espectros, medidas de XRD e DSC também foram realizadas a fim de se obter um entendimento mais amplo das mudanças estruturais ocorridas em relação a mudança na temperatura. Por fim, o capítulo 7 engloba o comportamento estrutural do LI prótico nitrato de propilamônio ($[C_3NH_3][NO_3]$) em diferentes condições de pressão e temperatura. Foram realizados experimentos de espectroscopia Raman e DSC. Para o entendimento das interações envolvidas neste LI, *clusters* de diferentes tamanhos foram

calculados por QC. A tese é encerrada com considerações finais relacionadas à natureza de LIs bem como questões fundamentais relacionadas aos processos de transição vítrea e cristalização. Por conseguinte, a contribuição deste trabalho para o progresso nessas áreas de pesquisa.

1.2. Líquidos iônicos

1.2.1. Breve histórico

O termo "líquido iônico" através do século XX foi utilizado para descrever sais fundidos, ou seja, sais no estado líquido em elevadas temperaturas. Atualmente o termo é utilizado para definir sais que existem no estado líquido na temperatura ambiente ou abaixo da temperatura de ebulição da água (100 ºC).[1-5] O primeiro estudo sistemático encontrado na literatura envolvendo LIs foi realizado por Paul Walden, em 1914, no qual foram reportadas propriedades físicas do nitrato de etilamônio formado pela neutralização de etilamina com ácido nítrico concentrado apresentando um ponto de fusão entre 13-14 ºC.[6] Depois de duas décadas sem nenhum trabalho envolvendo LIs, em 1934 uma patente sobre a dissolução de celulose utilizando LIs baseados em cátions piridínios foi reportada.[7] Mais um longo período sem investigação se passa até que no início da década de 50 apareceram estudos de misturas de cloreto de alumínio(III) ($AlCl_3$) e brometo de 1-etilpiridínio para eletrodeposição de alumínio.[8,9] Esta mistura é líquida em condições ambientes numa estreita faixa entre 63 - 68% de $AlCl_3$. As propriedades físicas e químicas destas misturas só seriam estudadas em detalhe a partir da década de 70 com os trabalhos do grupo de Osteryoung.[10] Contudo, apesar destes avanços, estas misturas apresentavam sérias limitações para aplicações práticas, como por exemplo, o cátion era facilmente reduzido e a mistura era líquida somente numa faixa estreita de composição. Visando superar essas limitações, na década de 80 Wilkes *et al.* sintetizaram a

mistura com $AlCl_3$ utilizando o cátion 1-etil-3-metilimidazólio.[11] A mistura mostrou-se mais promissora tendo uma janela eletroquímica mais extensa, uma baixa viscosidade e uma ampla faixa de composição no estado líquido. Entretanto, ainda existia um grande inconveniente para a aplicação acadêmica e industrial de todos esses LIs formados pela mistura com $AlCl_3$, a decomposição mesmo em um ambiente pouco úmido exigindo o manuseio em uma atmosfera inerte.

Finalmente, foram sintetizados os primeiros LIs estáveis ao ar e a água por Wilkes e Zaworotko [12] e Cooper e O'Sullivan,[13] em 1992. Os LIs sintetizados eram baseados no cátion 1-etil-3-metilimidazólio com diferentes tipos de ânions. Na mesma década foram reportados LIs baseados em cátions fosfônio e pirrolidínio. Logo ficou evidente que uma miríade de LIs simples poderiam ser sintetizados com diferentes combinações de cátions e ânions. Desta forma, a princípio seria possível sintetizar um LI ou uma mistura de LIs de acordo com as necessidades para um uso específico, e assim, LIs foram chamados de *design solvents*.[1-5] A área de pesquisa em LIs foi recebendo crescente atenção à medida que vantagens em relação aos solventes moleculares tradicionais foram evidenciadas, como por exemplo, a pressão de vapor negligenciável implicando na não-volatilidade de LIs. Assim, LIs também foram considerados *green solvents* devido a possível aplicação em processos industriais mais limpos, por exemplo, sem contaminação atmosférica e riscos reduzidos no manuseio.[1-5] O potencial para outros usos em áreas como eletroquímica e catálise intensificou ainda mais a pesquisa desta classe de sais a partir dos anos 2000. O histograma apresentado na Figura 1.1 com a produção científica envolvendo LIs ilustra bem todos os eventos mencionados anteriormente. O número de publicações na área é muito restrito (menos de 1000) até 1992 com a síntese de LIs mais estáveis. A década de 90 transcorre com um crescente número de publicações até que a partir dos anos 2000 observa-se um crescimento abrupto na pesquisa de LIs. Considerando que no histograma os anos são listados em triênios e que o número de

publicações do ano de 2015 praticamente não foi contabilizado, essa tendência de crescimento parece se manter.

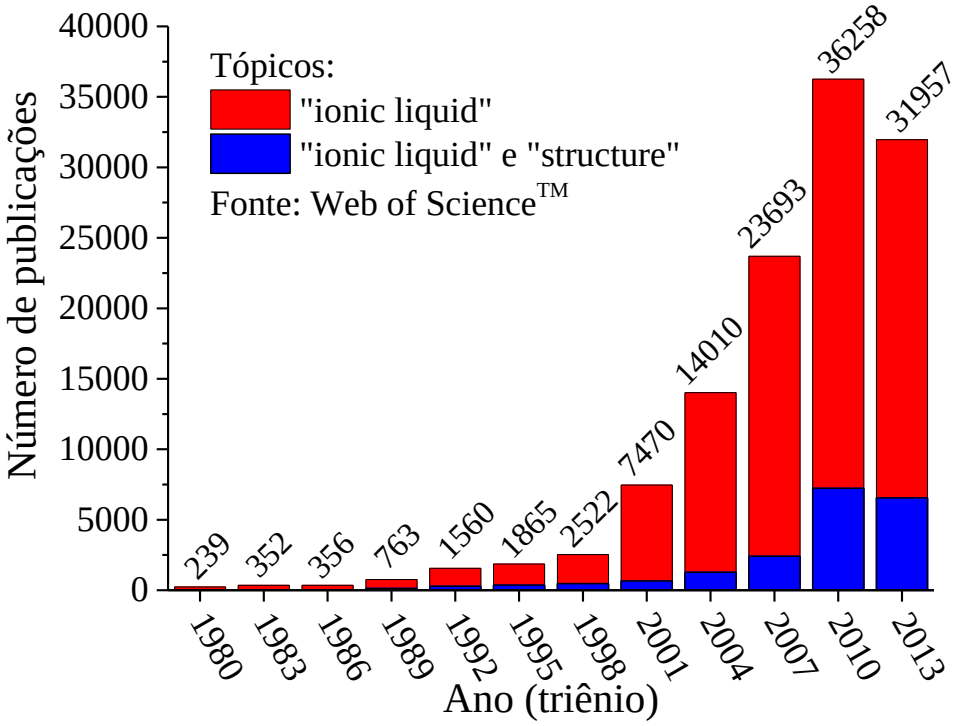


Figura 1.1. Histograma com a produção científica envolvendo líquidos iônicos desde 1980, em triênios. Dados obtidos por meio de pesquisa na base de dados Web of Science™, consultada em 19/01/2015 para publicações cujo tópico continha o termo "ionic liquid" (colunas vermelhas) e os termos "ionic liquid" e "structure" (colunas azuis).

No histograma da Figura 1.1 a crescente importância da investigação estrutural de LIs também é evidenciada. Se considerarmos a porcentagem de publicações envolvendo alguma análise estrutural (tomando como critério o tópico "structure" na pesquisa) verificamos que este valor é de aproximadamente 10% entre 2004 e 2009. Já no período de 2010 até a data da pesquisa em 2015 o valor dobra, sendo de 20% do total de publicações. Uma possível justificativa para este fato é a necessidade crescente do entendimento macro/microscópico da estrutura de LIs para que seja possível prever as propriedades de diferentes líquidos e as aplicações se tornem mais viáveis. Nas próximas seções uma compilação do estado de entendimento da estrutura e propriedades de LIs é realizada.

1.2.2. Estrutura e propriedades

Os LIs são geralmente formados por cátions orgânicos apresentando deslocalização de carga, com cadeias cíclicas e/ou aromáticas, e principalmente, com uma assimetria estrutural e flexibilidade conformacional. O ânion pode ser inorgânico ou orgânico, apresentando baixo grau de basicidade e algumas vezes flexibilidade. Na Figura 1.2 são apresentadas as estruturas dos principais cátions e ânions formadores de LIs.

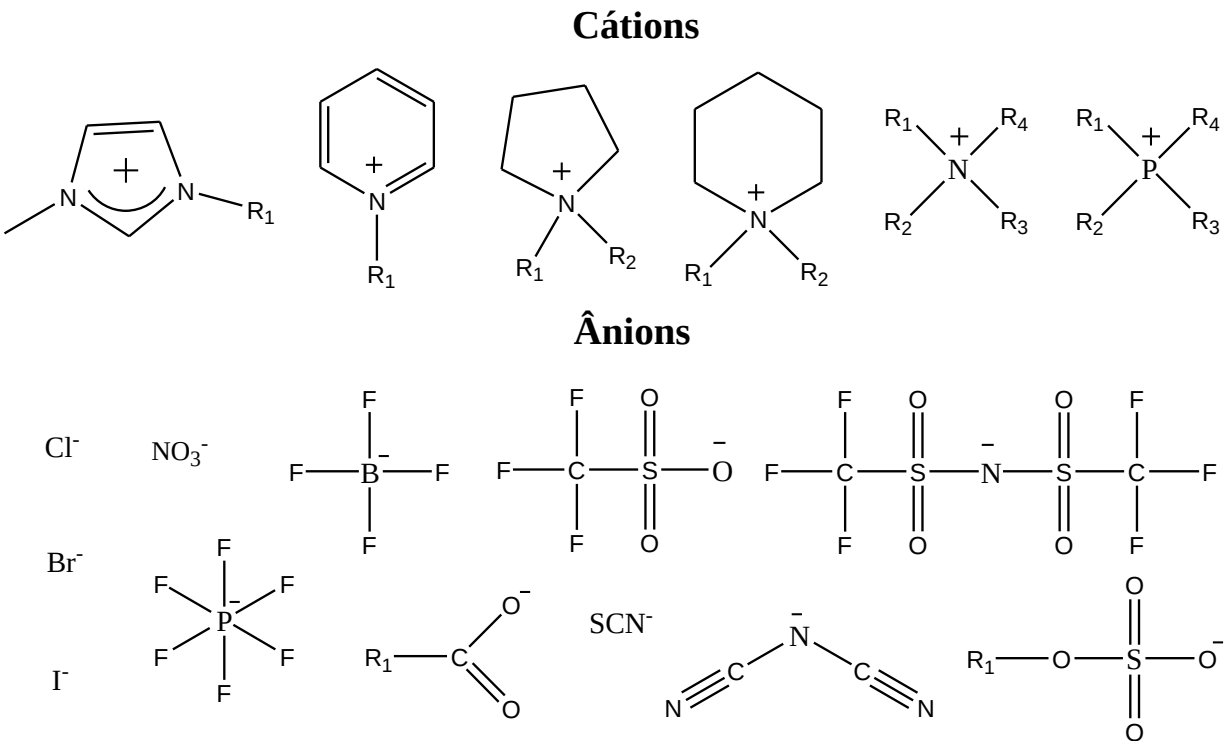


Figura 1.2. Principais cátions e ânions formadores de LIs descritos na literatura. R_1, R_2, R_3 e R_4 geralmente são átomos de hidrogênio ou grupos alquil.

A maioria dos íons apresentados na Figura 1.2 formam LIs classificados como apróticos (LIAs). LIs que são formados pela simples transferência de próton a partir de um ácido de Brønsted para uma base de Brønsted são classificados como próticos (LIPs). Uma característica que distingue os LIPs é a capacidade de formar redes de ligações de hidrogênio. Outras duas classes de LIs são os puramente inorgânicos e os formados por quelatos, como os

hidratos de sais fundidos. Estas duas últimas classes são menos estudadas e não serão investigadas nesta tese.

A primeira pergunta a ser feita é por que estes sais encontram-se no estado líquido em temperaturas muito menores em relação a outros sais convencionais? Sob o ponto de vista termodinâmico, temos que a energia livre de Gibbs para o estado líquido é menor que para o estado sólido em baixas temperaturas (menores que 100 °C). O que justifica a menor energia livre de Gibbs para o estado líquido é o tamanho relativamente grande dos íons, geralmente com alguma assimetria, e a natureza fraca de coordenação, implicando em um valor pequeno de entalpia de rede, enquanto que o tamanho e a flexibilidade dos íons levam a uma maior contribuição entrópica. A combinação destes parâmetros fornecem valores de energia livre de rede pequenos para a fase sólida cristalina, podendo ser superados pela energia livre de solvatação dos íons individuais no *bulk* do sal fundido, justificando a estabilidade termodinâmica do estado líquido.[14]

Do ponto de vista microscópico, a coexistência de diferentes tipos de interação em LIs como forças coulômbicas, forças de dispersão e ligação de hidrogênio somadas a efeitos entrópicos, devido a variação conformacional dos íons, justifica o comportamento distinto de LIs em relação a sais convencionais, nos quais as interações eletrostáticas são totalmente preponderantes. Para efeito de ilustração, a Figura 1.3 apresenta um cálculo quântico da contribuição das diferentes forças existentes em pares iônicos isolados de um LI (cloreto de 1,3-dimetilimidazólio, $[C_1C_1Im]Cl$) em relação a um sal convencional (cloreto de sódio, NaCl).[15] Primeiramente, verifica-se a maior magnitude da interação eletrostática no NaCl (~ -480 kJ mol^{-1}) em relação aos pares iônicos de $[C_1C_1Im]Cl$ (~ -300 kJ mol^{-1}). Apesar da principal contribuição para energia total em ambos os sais ser a interação eletrostática, nota-se que a contribuição da energia de dispersão é negligenciável no caso de NaCl, enquanto que é da mesma ordem de magnitude da energia de indução para $[C_1C_1Im]Cl$. Na Figura 1.3

também se observa que a distância de equilíbrio no LI não é determinada exclusivamente pela força atrativa mais importante (eletrostática). As diferentes contribuições de energia produzem uma curva de potencial mais rasa para LIs implicando numa maior flexibilidade e liberdade configuracional do sistema, ou seja, implicando num ponto de fusão mais baixo. É óbvio que no *bulk* os valores de energia serão diferentes devido a outros efeitos de interação existentes na fase condensada, mas vários trabalhos demonstram o potencial dos cálculos de pares iônicos ou *clusters* de LIs para prever a estrutura e comportamento destes sais, como será discutido ao longo desta tese.

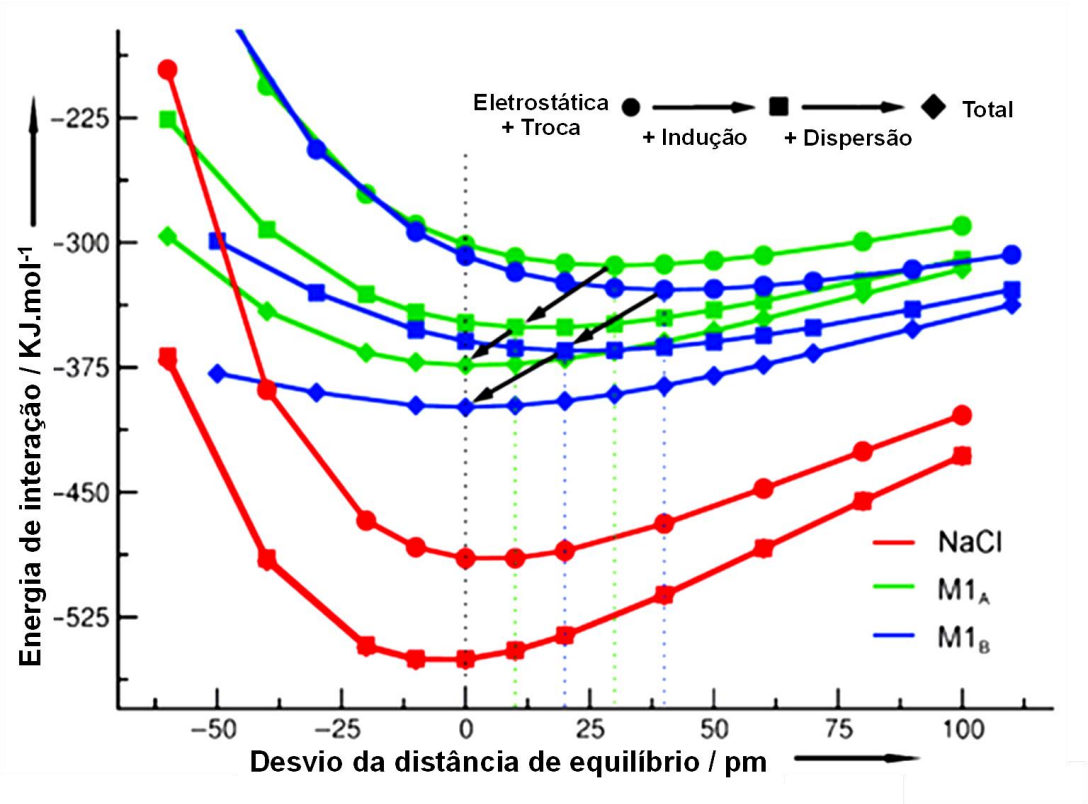


Figura 1.3. Energia de interação em relação ao desvio da distância de equilíbrio para pares iônicos isolados do LI cloreto de 1,3-dimetilimidazólio ($M1_A$ e $M1_B$ possuem diferentes orientações cátion-ânion) e cloreto de sódio (NaCl). Contribuição da energia: eletrostática e de troca (círculos); eletrostática, de troca e indução (quadrados); energia total incluindo energia de dispersão (losangos). Figura adaptada com permissão da referência 15. Copyright (c) 2008 John Wiley and Sons.

Em contraste com a organização estrutural de longo alcance observada em cristais, a fase líquida geralmente possui apenas uma organização local. Uma característica comum entre sais fundidos em elevadas temperaturas e LIs é o ordenamento de carga, isto é, camadas de solvatação de íons com cargas opostas são formadas. A Figura 1.4 apresenta curvas de distribuição radial, *g(r)*, para os íons em um LI (acetato de 1-etil-3-metilimidazólio, $[C_2C_1Im][Ac]$), obtidas por simulações MD e por análise dos dados experimentais de espalhamento de nêutrons.[16] A interpretação e cálculo das funções *g(r)* é discutida com mais detalhe na seção de espalhamento de raios X de amplo ângulo. Verifica-se que a distribuição cátion-ânion está fora de fase com as distribuições cátion-cátion e ânion-ânion implicando numa estrutura com camadas alternadas de cátions e ânions. Essas oscilações continuam se propagando para valores acima de 15 Å (limite na Figura 1.4). Portanto, uma organização estrutural bem maior que a verificada em líquidos moleculares convencionais. Foi verificado que esse ordenamento de carga se torna cada vez menos efetivo, ou seja, ocorre sobreposição entre as camadas de coordenação cátion/ânion à medida que os íons se tornam mais volumosos e com maior deslocalização de carga.[17]

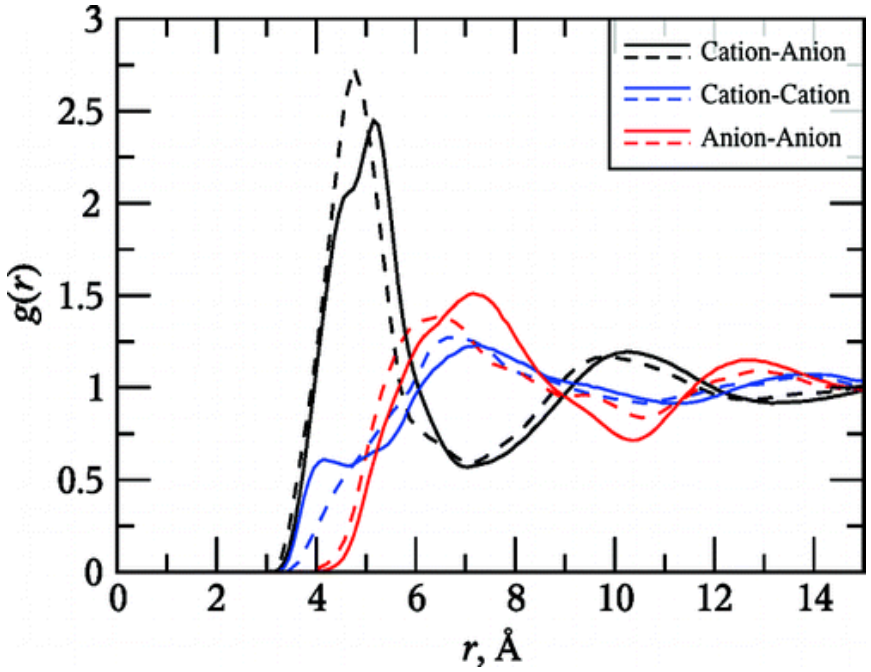


Figura 1.4. Funções de distribuição radial, *g(r)*, para o LI acetato de 1-etil-3-metilimidazólio em 50 ºC obtidas por simulações MD (linhas cheias) e análise dos dados experimentais de espalhamento de nêutrons (linhas tracejadas). Figura reproduzida com permissão da referência 16. Copyright (c) 2010 American Chemical Society.

Outra característica estrutural muito particular de LIs é a possibilidade de formação de nanodomínios, ou heterogeneidades estruturais, elevando-se o tamanho da cadeia alquil do cátion ou ânion.[18-22] Estas heterogeneidades são devido a agregação das cadeias alquil em domínios não-polares causada por interações de van der Waals, e a interação coulômbica entre a parte onde se concentram as cargas no cátion e ânion, formando-se domínios polares. A segregação estrutural de LIs foi prevista primeiramente através de simulações MD realizadas por Urahata e Ribeiro[23] e, só depois, confirmada através de experimentos de espalhamento de raios X por Triolo *et al*.[18] Desde então muitas investigações experimentais e teóricas foram realizadas para um melhor entendimento da nanoestrutura de LIs que implica em suas propriedades singulares, como por exemplo, dissolver tanto substâncias polares como apolares. Lopes e Pádua[24] ilustraram de forma clara a segregação estrutural com aumento da cadeia alquil em LIs através de imagens das configurações instantâneas geradas por

simulações MD, como reproduzido na Figura 1.5. A partir das configurações instantâneas fica cada vez mais evidente a formação de uma rede tridimensional de canais iônicos entre uma fase contínua de domínios apolares à medida que o tamanho das cadeias alquil aumentam. Cadeias alquil muito maiores levam a formação de cristais líquidos iônicos.[25,26] Recentemente, resultados experimentais e teóricos mostraram que a formação de um terceiro nanodomínio na estrutura de LIs fluorados também é possível.[27]

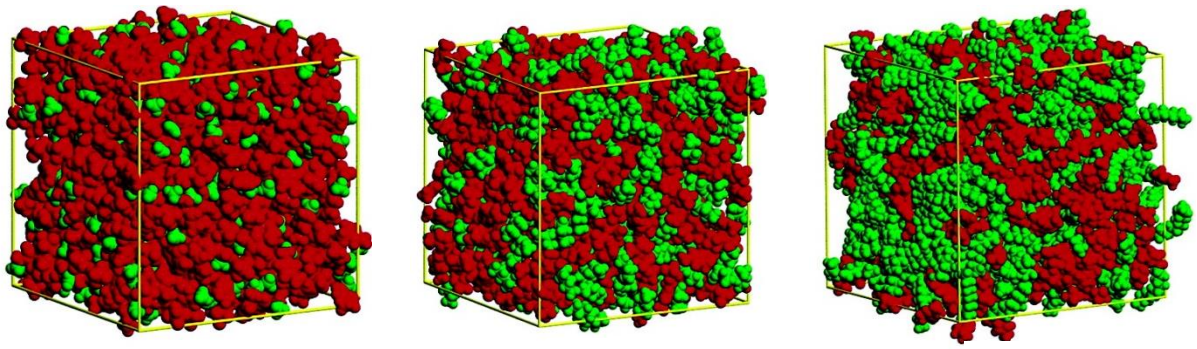


Figura 1.5. Configurações instantâneas geradas por simulações MD de LIs do tipo hexafluorofosfato de 1-alquil-3-metilimidazólio, com a cadeia alquil aumentando: etil (A), hexil (B) e dodecil (C). As regiões em vermelho representam as regiões polares, compostas pelo ânion e pela parte polar do cátion, enquanto as regiões verdes representam as regiões apolares, compostas pelas cadeias carbônicas laterais do cátion. Figura adaptada com permissão da referência 24. Copyright (c) 2006 American Chemical Society.

Os LIs podem realizar uma gama de interações específicas, dependendo da combinação cátion/ânion. Por exemplo, em cátions 1-alquil-3-metilimidazólio, o hidrogênio ligado ao carbono entre os nitrogênios no anel imidazólio é o mais ácido e geralmente forma interações fortes com o ânion.[28-30] As interações específicas relevantes para os íons investigados nesta tese são discutidas nos capítulos de resultados e discussão.

Todas as características estruturais listadas acima permitem LIs existirem nos estados líquido, cristalino, vítreo e/ou metaestável (líquido super-resfriado e líquido acima da pressão

de cristalização) dependendo das mudanças nas variáveis termodinâmicas e da cinética. Polimorfismo, desordem na fase cristalina, formação de cristais líquidos e cristais plásticos (os centros de massa dos íons formam uma rede cristalina regular, mas as moléculas são dinamicamente desordenadas em relação à orientação) foram verificados em LIs.[31,32] Desta forma, LIs tem um rico comportamento de fases que os tornam ainda mais singulares, justificando a intensa pesquisa da estrutura desses sais.

As propriedades de LIs podem variar muito dentro das numerosas possíveis combinações de cátion e ânion, mas para listar algumas mais usuais: pressão de vapor negligenciável, não inflamabilidade, estabilidade térmica e química, ampla janela eletroquímica e condutividade. Assim, LIs tem um grande potencial para serem utilizados em uma gama de aplicações tecnológicas: sensores, células de combustível, eletrólitos de baterias, capacitores, lubrificantes, solventes em sínteses, catálise e extrações, além de muitas outras.[33-35] É importante ressaltar que LIs também podem possuir características inconvenientes para algumas aplicações, como por exemplo, elevada viscosidade, não biodegradabilidade e toxicidade.[1,33-35] Para fins de ilustração, na Tabela 1.1 são inseridas diversas propriedades físico-químicas de LIs distintos. Nota-se que as propriedades variam muito para os líquidos listados, evidenciando-se efeitos do tipo de cátion e ânion e o comprimento da cadeia alquil no cátion, responsável pela nanosegregação de LIs. Por exemplo, pode-se notar que a temperatura de fusão é menor para o LI $[C_4C_1Pir][Tf_2N]$ comparado ao LI com cadeia alquil menor, $[C_3C_1Pir][Tf_2N]$, e cadeia alquil maior, $[C_{10}C_1Pir][Tf_2N]$. No LI $[C_3C_1Pir][Tf_2N]$ a interação eletrostática é mais efetiva enquanto que no LI $[C_{10}C_1Pir][Tf_2N]$ as interações de van der Waals são mais efetivas, implicando no maior ponto de fusão de ambos os LIs em relação à $[C_4C_1Pir][Tf_2N]$. Assim, usualmente, LIs com cadeias alquil de tamanho intermediário possuem menores pontos de fusão.

Tabela 1.1: Propriedades físico-químicas de diferentes LIs.

LI	T_g / °C	T_f / °C	T_d / °C	ρ (25 °C) / g cm^{-3}	η (25 °C) / cP	Λ (22 °C) / cm^2 mol^{-1}
$[C_4C_1Im][BF_4]$	-85	-	162	1.19	114	0.77
$[C_4C_1Im][PF_6]$	-82	9	-	1.37	196	0.41
$[C_4C_1Im][Tf_2N]$	-87	-2	> 127	1.42	49	1.7
$[C_3C_1Pir][Tf_2N]$	-	10	434	1.4	54	1.62
$[C_4C_1Pir][Tf_2N]$	-87	-18	-	1.39	76	1.15
$[C_{10}C_1Pir][Tf_2N]$	-82	10	423	1.25	150	0.28

A simbologia para os LIs é descrita nas Tabelas 3.1 e 3.2 na seção de materiais e métodos. T_g: temperatura de transição vítrea; T_f: temperatura de fusão; T_d: temperatura de decomposição; ρ: densidade; η: viscosidade; Λ: condutividade molar. Dados obtidos das referencias 36 e 37.

Devido a elevada viscosidade, LIs usualmente são bons formadores de vidro (*glass forming liquids*), como evidenciado pelas temperaturas de transição vítrea reportadas na Tabela 1.1. Um líquido bom formador de vidro é facilmente super-resfriado (resfriado abaixo do ponto de fusão) e é caracterizado por taxas de nucleação e crescimento cristalino muito baixas em todas as temperaturas,[38] como será discutido na próxima seção. Uma classificação para estes líquidos é baseada no comportamento da viscosidade com a temperatura. A Figura 1.6 apresenta o chamado gráfico de Angell, logaritmo da viscosidade em relação ao inverso da temperatura para diferentes líquidos, com a temperatura normalizada pela T_g.[39] Tipicamente, uma curva de Arrhenius é usada para descrever essa dependência:

$$\eta(T) = A.e^{\frac{E_a}{kT}} \qquad (1.1)$$

na qual A é uma constante de proporcionalidade, E_a é a energia de ativação, k é a constante de Boltzmann e T a temperatura. Angell sugeriu que o desvio do comportamento de Arrhenius permite a classificação dos líquidos como fortes (*strong*) ou frágeis (*fragile*).[38] Em líquidos fortes, com comportamento tipo Arrhenius, interações mais direcionais predominam,

enquanto que em líquidos frágeis, com desvio do comportamento tipo Arrhenius, forças dispersivas estão presentes.[38] A dependência extrema da viscosidade com a temperatura próxima a T_g de líquidos frágeis é uma questão em discussão na física da matéria condensada.[38,40-46] Os LIs são geralmente moderadamente frágeis ou frágeis como observado na Figura 1.6. O entendimento da fragilidade e comportamento de fases dos LIs está diretamente relacionado ao entendimento estrutural e das forças atuando nestes líquidos. Esse entendimento pode ajudar na investigação de questões mais fundamentais, como dos processos de cristalização e vitrificação, tema da próxima seção.

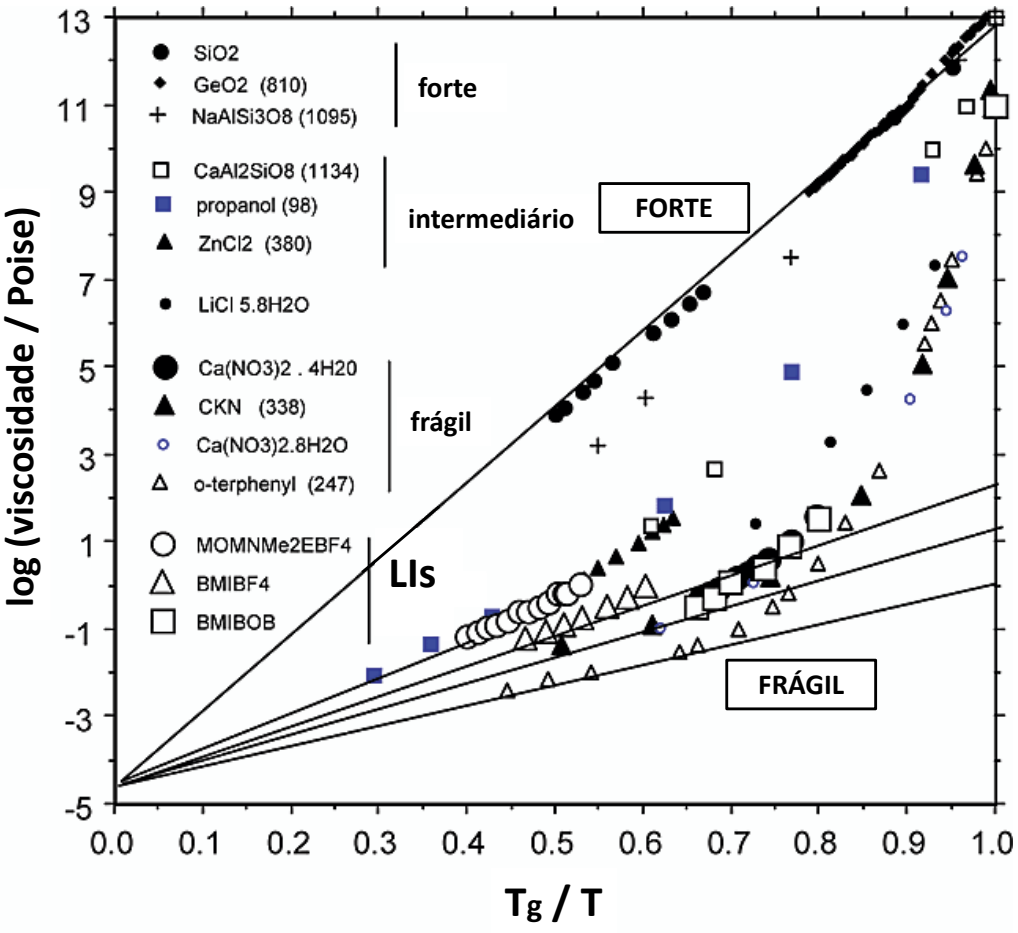


Figura 1.6. Gráfico de Angell para três diferentes LIs (MOMNMe2EBF4, BMIBF4, BMIBOB) além de outros líquidos bons formadores de vidro. As temperaturas de transição vítrea (em Kelvin) são indicadas entre parênteses. Figura adaptada com permissão da referência 39. Copyright (c) 2003 American Chemical Society.

1.3. Cristalização *versus* Transição Vítrea

Quando um líquido é resfriado abaixo de sua temperatura de fusão (T_m), o mesmo torna-se metaestável em relação à fase cristalina termodinamicamente favorecida e é chamado de líquido super-resfriado (*supercooled liquid*).[38,40-46] Dois processos podem então ocorrer, ou o líquido tem uma transição de fase para a forma cristalina termodinamicamente favorecida, ou apresenta a transição vítrea em uma determinada temperatura T_g. Experimentalmente verifica-se que a dependência com a temperatura de uma propriedade termodinâmica como volume (ou entalpia / entropia) não apresenta uma descontinuidade na T_g, mas apenas uma mudança de inclinação, enquanto que na cristalização a descontinuidade é verificada. Este fato é ilustrado pelo gráfico da Figura 1.7A, o qual apresenta a dependência do volume com a temperatura para um líquido em pressão constante.

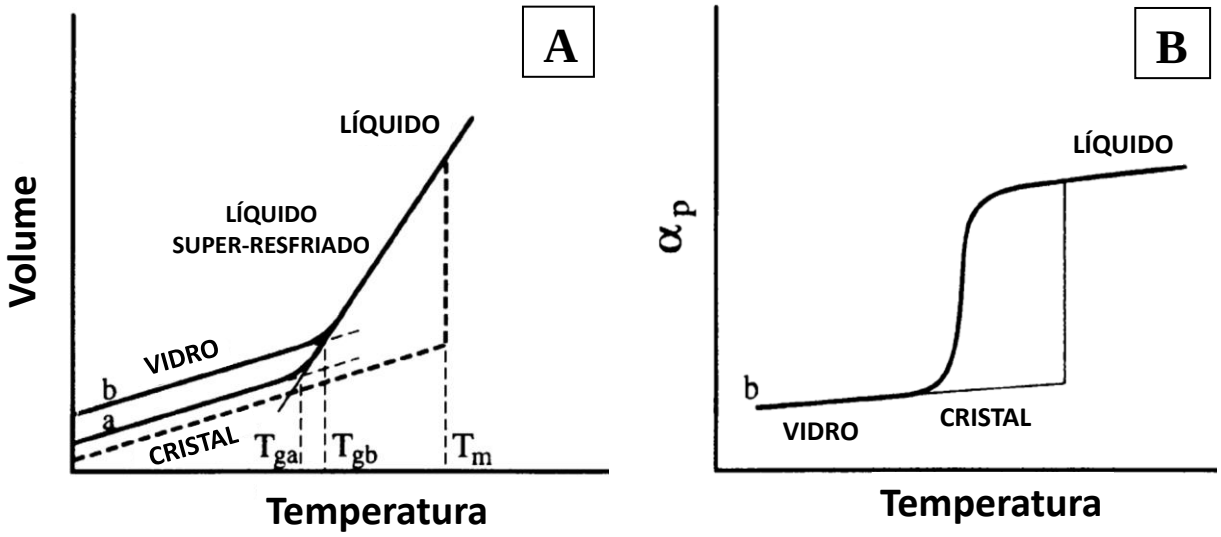


Figura 1.7. A. Dependência do volume de um líquido em relação à temperatura considerando a pressão constante. Uma taxa de resfriamento mais lento produz um vidro com transição em T_{ga} , enquanto que uma taxa mais elevada gera um vidro com transição em T_{gb}. **B.** Comportamento do coeficiente de expansividade térmica α_P para curva b em A.

Ehrenfest classificou as transições termodinâmicas em duas categorias: transições de fase de primeira ordem e de segunda ordem.[47] Se as derivadas primeiras da energia livre de Gibbs (G) com respeito à temperatura (T), ou à pressão (P),

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)}\right)_P = H \quad , \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad , \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad , \tag{1.2}$$

forem funções descontínuas na temperatura de transição de fase, diz-se que esta transição é de primeira ordem, caso da cristalização. Entretanto, se estas funções são contínuas, mas as derivadas segundas das mesmas são descontínuas,

$$\alpha_P = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T}\right) \quad , \qquad c_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = -T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P \quad ,$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T \quad , \tag{1.3}$$

onde α_P é o coeficiente de expansividade térmica, c_p a capacidade calorífica a pressão constante e o κ_T coeficiente de compressibilidade isotérmica, diz-se que a transição é de segunda ordem. Desta forma a transição vítrea pode ser considerada uma transição de segunda ordem. Por exemplo, a Figura 1.7B ilustra a descontinuidade típica de α_P na T_g. No entanto, se a transição vítrea é ou não uma transição de fase no sentido termodinâmico é uma questão ainda em debate.[38,40-47]

O processo de cristalização em um nível microscópico pode ser dividido em duas etapas: nucleação e crescimento cristalino. Ambos os processos são muito investigados na literatura e questões fundamentais dos mecanismos ainda estão sob exame.[10,40,48] A nucleação pode ser causada por flutuações térmicas no *bulk* do líquido, sendo um processo estocástico, a chamada nucleação homogênea. Todavia, a nucleação geralmente ocorre através de impurezas presentes no líquido ou nas bordas do recipiente contendo o líquido, caracterizando a nucleação heterogênea.[10,40,48] No caso da nucleação homogênea a partir de um líquido puro ou solução, microheterogeneidades são formadas pelas flutuações térmicas e uma agregação

inicial das espécies ocorre formando agregados que ainda não tem a periodicidade cristalina. Se estes agregados continuam a crescer até alcançar um tamanho crítico, formam núcleos cristalinos estáveis com as espécies organizadas em um arranjo com periodicidade tridimensional que define a estrutura cristalina. Pela teoria da cristalização homogênea, considerando um crescimento cristalino isotrópico e um núcleo esférico de raio *r*, a energia livre de nucleação ($\Delta_{nucl}G$) é, de forma simplificada, dada por:

$$\Delta_{nucl}G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta_{vol}G + 4\pi r^2 \Delta_{surf}G \qquad (1.4)$$

em que $\Delta_{vol}G$ representa a contribuição volumétrica e $\Delta_{surf}G$ o termo de energia superficial do núcleo cristalino. O primeiro termo é proporcional ao volume do núcleo enquanto que o segundo a área da interface do núcleo com o líquido. A Figura 1.8 apresenta um gráfico com as variações dessas energias livres em relação ao raio *r* do núcleo. Inicialmente $\Delta_{nucl}G > 0$ indicando que o núcleo ainda é termodinamicamente instável podendo ser desfeito. Contudo, a partir de um raio crítico *r**, o mesmo se torna estável ($\Delta_{nucl}G < 0$) e o processo de crescimento cristalino é iniciado, no qual mais espécies são aderidas ao núcleo inicial até que o processo de cristalização se complete. A dinâmica dos processos de nucleação e crescimento cristalino é dependente das condições e das taxas de variação de temperatura e pressão (em se tratando de uma solução a concentração das espécies é um fator preponderante). [10,40,48] Os processos podem ocorrer concomitantemente e múltiplas vezes dando origem a diferentes fases cristalinas.

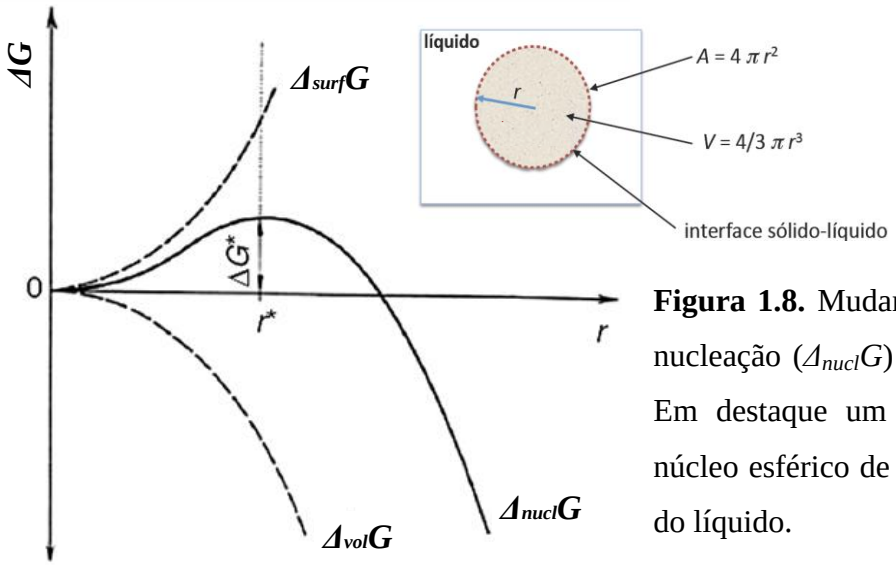


Figura 1.8. Mudança da energia livre de nucleação ($\Delta_{nucl}G$) com o raio do núcleo. Em destaque um esquema ilustrando o núcleo esférico de raio *r* formado no *bulk* do líquido.

A princípio qualquer líquido que seja resfriado suficientemente rápido pode ter a cristalização evitada, pois a viscosidade aumenta rapidamente impedindo a formação de núcleos e o crescimento cristalino. A relaxação molecular do líquido torna-se da ordem de minutos, sendo a estrutura do líquido 'congelada' na escala de tempo de laboratório. Portanto, o vidro se encontra em um estado fora de equilíbrio termodinâmico. Como observado no gráfico da Figura 1.7A, o volume do líquido diminui continuamente com a redução da temperatura, até que ocorra a transição vítrea, e a taxa de variação do volume então diminui abruptamente, porém ainda continuamente, para valores próximos aos de um sólido cristalino. A T_g pode ser definida como a interseção entre as porções das curvas de volume / entalpia / entropia em relação à temperatura para os estados líquido e vítreo. A T_g aumenta com a taxa de resfriamento, como ilustrado para as temperaturas T_{ga} e T_{gb} na Figura 1.7A. Contudo, na prática, a dependência da T_g com a taxa de resfriamento é muito pequena (T_g muda por ~ 3-5 ºC quando a taxa de resfriamento muda por uma ordem de magnitude), sendo a T_g uma característica importante de um material.[41,49] Outra maneira de definir a T_g é como a temperatura na qual a viscosidade alcança 10^{13} Poise (como utilizado para construção do gráfico de Angell na Figura 1.6). Como a viscosidade η e o tempo de relaxação estrutural τ

estão relacionados pela relação de Maxwell, $\eta = G_\infty \tau$, onde G_∞ é o módulo de cisalhamento elástico instantâneo, a T_g também pode ser definida como a temperatura em que τ torna-se da ordem de 10^2 s.[38,40-46] Tipicamente verifica-se que $T_g \sim (2/3)T_m$, onde T_m é a temperatura de fusão.[41]

Um vidro se comporta como um sólido do ponto de vista mecânico e um líquido do ponto de vista estrutural, como evidenciado nestas duas afirmações:

> *"Glasses are disordered materials that lack the periodicity of crystals but behave mechanically like solids."*(Debenedetti, P. G.; Stillinger, F. H. *Nature* ***2001***, *410, 25*)

> *"Glass, in the popular and basically correct conception, is a liquid that has lost its ability to flow."* (Angell, C. A. *Science* ***1995***, *267, 1924*)

A ubiquidade do estado vítreo é verificada através dos líquidos bons formadores de vidro reportados na Tabela 1.2 que possuem diferentes tipos de interações químicas.

Tabela 1.2: Exemplos de líquidos bons formadores de vidro com diferentes ligações químicas. Dados obtidos da referência 42.

Líquido	Ligação química
silicatos, boratos	covalente
misturas de KNO_3-$Ca(NO_3)_2$	iônica
orto-terfenilo	van der Waals
glicerol, glucose	hidrogênio
ligas de Pd-Cu-Ni-P e Cu-Zr	metálica

Como mencionado anteriormente, a principal maneira utilizada para se observar o processo de transição vítrea é pelo resfriamento de um líquido. Porém, é importante ressaltar que outras maneiras podem ser utilizadas, por exemplo, a reação em fase-vapor de moléculas gasosas seguida por condensação de uma fase vítrea, utilizada para produzir fibra ótica.[38] Outra maneira seria através de um aumento na pressão para que a T_g seja alcançada em temperaturas mais elevadas.

Dado o exposto, fica evidente que os processos de cristalização e transição vítrea são concorrentes, ou seja, para que um processo ocorra o outro tem que ser evitado. Desta forma, do ponto de vista da transição vítrea, o processo de nucleação tem que ser evitado ou frustrado. É justamente neste evento de nucleação frustrada que se baseiam algumas teorias que tentam explicar o fenômeno da transição vítrea e que são utilizadas para análises de alguns resultados desta tese. Entretanto, além da teoria apresentada a seguir existem inúmeras outras teorias que buscam explicar o fenômeno da transição vítrea que não serão abordadas, como teoria de Adam-Gibbs[50] baseada na entropia configuracional, a teoria de Turnbull-Cohen[42, 43] baseada no conceito de volume livre, a teoria do acoplamento de modos[51,52] e o conjunto de teorias baseadas em modelos elásticos.[42] Todas essas teorias tem aspectos em comum, algumas sendo melhores na descrição de certos problemas que outras. O fato de não haver uma teoria mais aceita é devido à limitação de todas as teorias propostas até então de prever ou explicar algum fenômeno relacionado à relaxação de líquidos super-resfriados e a transição vítrea.

A teoria fundamentada no conceito de ordem orientacional de ligação (*bond orientational order*) estabelece que o ordenamento estrutural local, ou a formação de estruturas localmente favorecidas, é um fenômeno intrínseco e genérico para o estado líquido de qualquer material.[53,54] Este ordenamento ocorreria tanto no estado líquido super-resfriado e vítreo, como também no estado líquido em equilíbrio termodinâmico. A cristalização seria então o resultado primeiramente da intensificação da coerência da ordem orientacional de ligação já desenvolvida no líquido super-resfriado e depois da ordem posicional (ordenamento de densidade, *density ordering*). A transição vítrea seria resultante da competição entre o ordenamento de ligação compatível com a simetria cristalina e um ordenamento incompatível de outros domínios estruturais, que levaria a efeitos de frustação contra cristalização. Dentro deste contexto, o líquido pode então desenvolver regiões com densidades diferentes à medida

que é super-resfriado, caracterizando um estado amorfo heterogêneo. Baseado nesta ideia, o fenômeno da heterogeneidade dinâmica verificado em líquidos super-resfriados seria causado por tempos de relaxação diferentes nas regiões com densidades distintas.[53,54] Essa teoria geral seria ainda capaz de explicar fenômenos como transição líquido-líquido, formação de quasi-cristais e o comportamento anômalo de líquidos como a água.[53,54] Outras teorias seguem a mesma ideia de frustração geométrica ou estrutural para explicar a transição vítrea, porém utilizando metodologias diferentes para descrição do fenômeno de frustação. Um exemplo é a teoria do domínio limitado por frustração (*frustration-limited domain theory*, FLD).[55,56]

Um fenômeno muito comum em LIs e outros materiais é a cristalização no aquecimento da fase vítrea para temperaturas acima da T_g em uma temperatura T_x no intervalo $T_g < T_x < T_m$.[57-59] Este evento é chamado de cristalização fria (*cold crystallization*) e para alguns LIs a cristalização só foi verificada neste processo. A cristalização fria sugere que núcleos cristalinos (ou regiões mais organizadas de alta densidade no líquido) podem ter sido formados no resfriamento e tiveram o processo de nucleação frustrado. Neste sentido o estado vítreo poderia ser entendido como uma fase mista composta de núcleos cristalinos metaestáveis entre volumes intersticiais amorfos.[60] Acima da T_g, esses núcleos que não se desenvolveram podem ficar embebidos em líquido super-resfriado e formam o chamado estado "glacial".[60-63] O estado glacial foi observado para líquidos moleculares como glicerol,[61] trifenilfosfina[62-70] e n-butanol,[71-74] sendo investigado através de diferentes técnicas, como espectroscopia Raman em baixas frequências e espalhamento de raios X e nêutrons. Contudo, ainda é controversa a origem do estado glacial e existem muitas propostas para sua natureza. Por exemplo, não existe consenso se estes núcleos ou regiões mais organizadas no líquido super-resfriado tem um ordenamento estrutural local similar a da fase cristalina termodinamicamente estável. Por suas características mencionadas na seção anterior, LIs são

bons modelos para investigar questões como o processo de nucleação frustrada e a formação do estado glacial.

1.4. Técnicas experimentais

1.4.1. Espectroscopia de espalhamento Raman

1.4.1.1. Efeito Raman

A espectroscopia pode ser definida genericamente como o estudo da interação entre a radiação eletromagnética e a matéria. Quando um fóton interage com uma molécula fenômenos distintos podem ocorrer: emissão estimulada, absorção ou espalhamento.[75-77] O fenômeno de espalhamento inelástico de um fóton que interage com uma molécula foi descoberto pelo físico indiano Chandrasekhara Venkata Raman, em 1928, por isso sendo chamado de efeito Raman. Embora como resultado final a molécula passe de um estado vibracional para outro, o fenômeno é fisicamente diferente da absorção de radiação no infravermelho e as regras de seleção para este tipo de espectroscopia, consequentemente, são diferentes.[75-78] Para um modo vibracional ser Raman ativo é necessário que ocorra uma variação da polarizabilidade da molécula com a vibração. A polarizabilidade (α) pode ser entendida como uma medida da facilidade de deformação da nuvem eletrônica na presença de um campo elétrico ($\vec{E}$). Esta deformação da nuvem eletrônica causa um momento de dipolo induzido ($\vec{P}$). Por física clássica, pode-se escrever:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \tag{1.5}$$

onde α é o tensor de polarizabilidade eletrônica da molécula. A relação entre os componentes do campo elétrico nas direções *x*, *y* e *z*, e os elementos do tensor de polarizabilidade fornecem os componentes do momento de dipolo induzido nas diferentes direções:

$$\begin{aligned} P_x &= \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z \\ P_y &= \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z \\ P_z &= \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z \end{aligned} \tag{1.6}$$

A polarizabilidade pode ser desenvolvida em série de Taylor em função das coordenadas normais de vibração (Q_k, Q_l, ...) de uma molécula (ou qualquer outro grau de liberdade, por exemplo, modos coletivos no caso de um cristal), onde *k* e *l* representam o *k*-ésimo e *l*-ésimo modos normais de vibração:

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k}\right)_0 Q_k + \sum_k \sum_l \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q_k \partial Q_l}\right)_0 Q_k Q_l + \ldots \tag{1.7}$$

Supondo que uma determinada coordenada normal Q_k varie sua configuração com uma determinada frequência ν_v, e que o campo elétrico da radiação incidente tenha uma frequência dada por ν_0, pode-se escrever as expressões dependentes do tempo para a coordenada normal e para o campo elétrico da radiação incidente:

$$\begin{aligned} Q_k &= Q_{k_0} \cos(2\pi \nu_v t) \\ \vec{E} &= \vec{E}_0 \cos(2\pi \nu_0 t) \end{aligned} \tag{1.8}$$

Truncando a expansão da polarizabilidade no termo de primeira ordem e considerando apenas um modo normal de vibração Q_k (para fins de simplificação), pode-se substituir as equações (1.7) e (1.8) na equação (1.5) e resolver para obter:

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi \nu_0 t) + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k}\right)_0 Q_{k_0} \vec{E}_0 \left\{\cos\left[2\pi(\nu_0 + \nu_v)t\right] + \cos\left[2\pi(\nu_0 - \nu_v)t\right]\right\} \tag{1.9}$$

O primeiro termo na equação (1.9) contém somente a frequência da radiação incidente e corresponde ao espalhamento Rayleigh, que é o espalhamento elástico, ou seja, o fóton espalhado tem a mesma energia que tinha antes da interação com a molécula. No segundo termo aparecem as radiações espalhadas com frequência $\nu_0 + \nu_v$ e $\nu_0 - \nu_v$, que são os chamados espalhamento Raman anti-Stokes e espalhamento Raman Stokes, respectivamente. Sendo o efeito Raman um espalhamento inelástico, a energia do fóton espalhado é menor ou maior que

a energia do fóton antes da interação com a molécula. Verifica-se na equação (1.9) que para o termo de espalhamento Raman contribuir é necessário que a polarizabilidade varie com uma variação infinitesimal da coordenada normal de vibração em torno da posição de equilíbrio.

Os mecanismos envolvidos nos processos de espalhamentos Rayleigh e Raman, bem como para a absorção no infravermelho, são ilustrados na Figura 1.9. No diagrama é ilustrado o espalhamento Raman normal, ou seja, obtido com radiação incidente com energia menor que a do estado excitado da molécula.

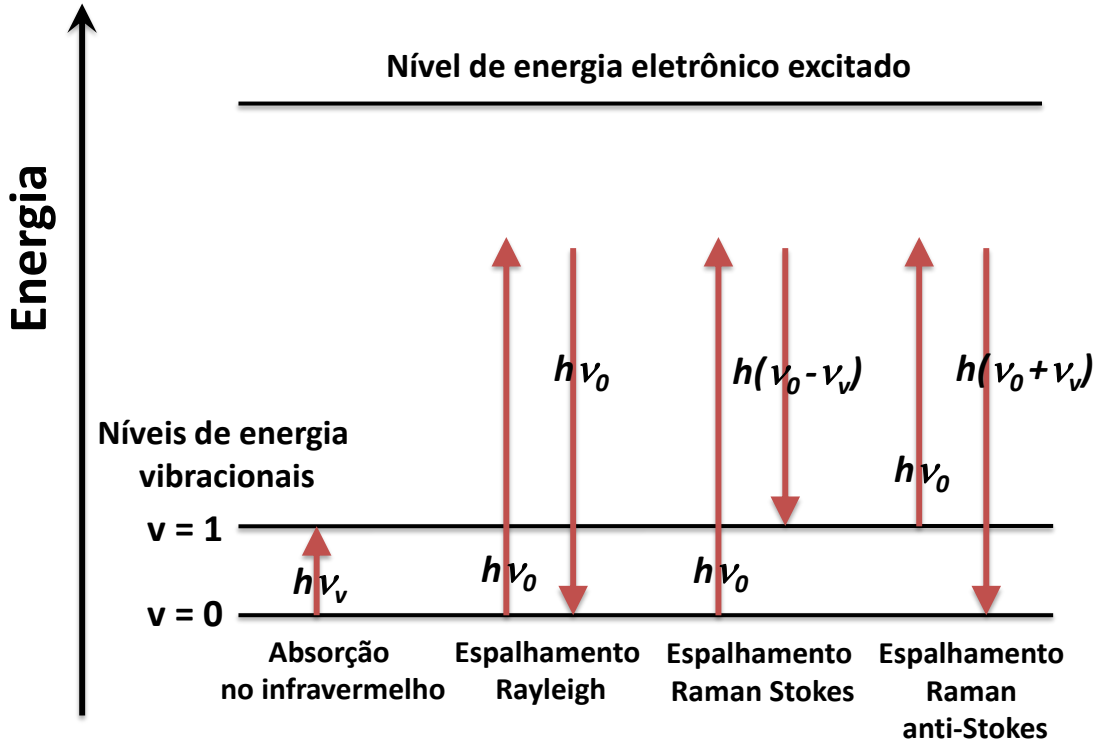


Figura 1.9. Diagrama de transições entre níveis de energia vibracionais correspondentes aos processos de absorção no infravermelho e espalhamento Rayleigh e Raman.

Apesar de o modelo clássico explicar bem o efeito Raman, para se entender as intensidades num espectro é necessário um modelo quântico. A expressão para intensidade dos espalhamentos Raman Stokes e anti-Stokes é dada por:

$$I_{Raman} \propto (\nu_0 \pm \nu_v)^4 I_0 \sum_{\rho,\sigma} \left| \left(\alpha_{\rho\sigma}\right)_{fi} \right|^2 \quad (1.10)$$

onde I_o a intensidade da radiação incidente e $(\alpha_{\rho\sigma})_{fi}$ são os elementos do tensor de polarizabilidade (ρ, σ = x, y, z e *fi* são os estados final e inicial). A intensidade é proporcional a frequência da radiação espalhada ($\nu_v \pm \nu_0$) elevada à quarta potência. Como na grande maioria dos casos $\nu_0 >> \nu_v$, geralmente considera-se que o espalhamento Raman é proporcional à ν_o^4. Os elementos $(\alpha_{\rho\sigma})_{fi}$ do tensor de polarizabilidade podem ser calculados pela chamada equação de dispersão de Kramers-Heisenberg-Dirac[75-78] obtida por teoria da perturbação dependente do tempo:

$$\left(\alpha_{\rho\sigma}\right)_{fi} = \frac{1}{h} \sum_{r \neq i,f} \left(\frac{\left\langle \psi_f \left| \mu_\rho \right| \psi_r \right\rangle \left\langle \psi_r \left| \mu_\sigma \right| \psi_i \right\rangle}{\nu_{ri} - \nu_o + i\Gamma_r} + \frac{\left\langle \psi_f \left| \mu_\sigma \right| \psi_r \right\rangle \left\langle \psi_r \left| \mu_\rho \right| \psi_i \right\rangle}{\nu_{ri} + \nu_o + i\Gamma_r} \right) \quad (1.11)$$

onde *h* é a constante de Planck, $\left\langle \psi_a \left| \mu_{\sigma \text{ ou } \rho} \right| \psi_b \right\rangle$ são os momentos de transição de dipolo elétrico nas direções ρ ou σ envolvendo os estados *a*, *b* = *i*, *f* e *r*, Γ_r é um fator de amortecimento inversamente proporcional ao tempo de vida do estado excitado e $h\nu_{ri}$ é a energia de transição para o estado intermediário. A somatória dá-se sobre os estados intermediários *r*, sendo o chamado estado virtual formado pela combinação dos estados intermediários. O estado virtual não é um estado estacionário da molécula, podendo ser entendido como auto-estado do sistema molécula + radiação ou, em outra perspectiva, quando se dá a colisão do fóton com a molécula, este é aniquilado e a molécula sofre perturbação em todos seus níveis de energia.[78] Assumindo-se que existam infinitas possibilidades de estados intermediários, cada um com um peso estatístico diferente, o cálculo dos elementos do tensor de polarizabilidade pela equação (1.11) para um determinado modo normal da molécula é um processo impossível, sendo realizadas aproximações.

A Figura 1.10 ilustra um espectro Raman típico. O espectro foi obtido usando um laser com radiação incidente em 785 nm (19455 cm^{-1} em número de onda absoluto), onde se situa o

espalhamento Rayleigh (centrado em zero em número de onda). A escala de energia geralmente é apresentada como deslocamento Raman em número de onda, ou seja, a diferença entre a frequência da radiação incidente e a radiação espalhada. A intensidade das bandas no lado Stokes é maior que no lado anti-Stokes, o que é justificado pela população menor de moléculas com estados vibracionais excitados determinada pela distribuição de Boltzmann.

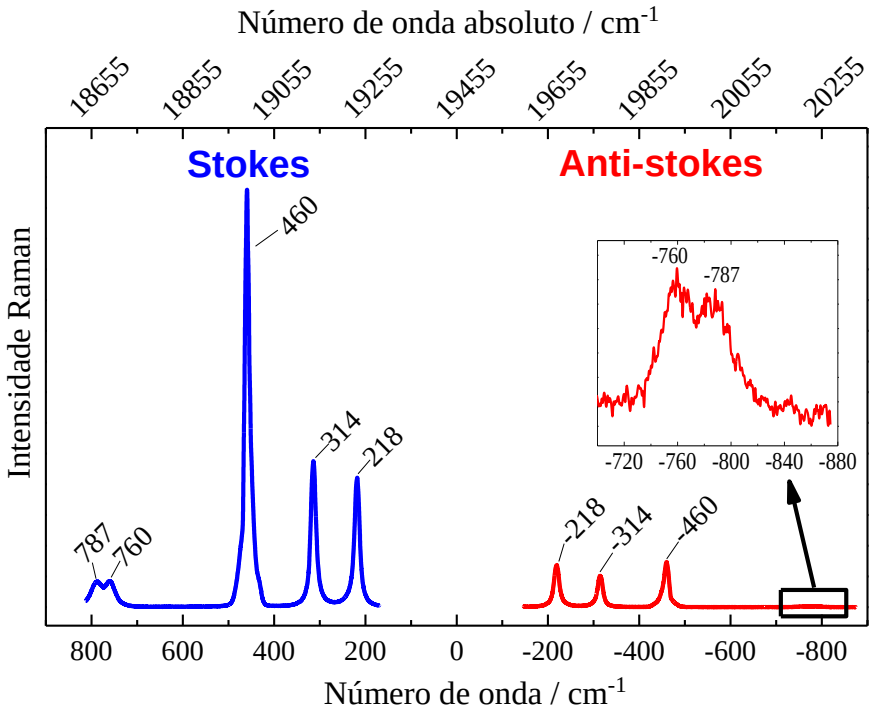


Figura 1.10. Espectros Raman Stokes e anti-Stokes para tetracloreto de carbono (CCl_4). A escala de energia é apresentada em valores absolutos e valores relativos à radiação incidente (como verificado usualmente).

1.4.1.2. Espectroscopia Raman em altas pressões

Uma das principais formas de se investigar sistemas sob alta pressão é através da utilização de uma cela de diamante (*diamond anvil cell*, DAC). A DAC pode ser utilizada em estudos com diversas técnicas espectroscópicas, tal como espalhamento de raios X e nêutrons,

absorção no infravermelho, espalhamento Brillouin e Raman.[79] A Figura 1.11A apresenta a ilustração do funcionamento de uma DAC. Basicamente a ideia é inserir a amostra num orifício feito numa placa de metal (gaxeta) colocada entre dois diamantes. A pressão é então aplicada com a aproximação dos diamantes. Dado que pressão é a força aplicada por área, pressões da ordem de gigapascal (1 GPa corresponde a 10 kbar ou *ca.* 9869 atm) podem ser alcançadas devido à pequena área entre os diamantes (diâmetro em torno de centenas de micrômetros). As DACs possuem lapidações variadas das bigornas de diamante e mecanismos distintos para aproximação dos diamantes, mas a ideia permanece a mesma. Além dessas especificidades da DAC, o máximo de pressão que pode ser atingido depende da força aplicada, do tamanho do compartimento da amostra na gaxeta e do material da gaxeta.[79] A Figura 1.11B é uma fotografia obtida por um microscópio do orifício da gaxeta entre os diamantes da DAC contendo uma amostra líquida e uma esfera de cristal de rubi. No caso da utilização da DAC para experimentos em espectroscopia Raman, é necessário um espectrômetro com microscópico acoplado para que se tenha resolução espacial e a radiação espalhada é coletada em 180º (*backscattering*, Figura 1.11A).

A utilização da DAC requer um padrão para calibração da pressão e um fluido para atuar como meio de transmissão de pressão no caso de amostras sólidas. No caso de um líquido este já funciona como meio de transmissão de pressão. O padrão de calibração de pressão mais utilizado é o deslocamento de uma banda em 694,25 nm no espectro de emissão de fluorescência de um pequeno cristal de rubi, como apresentado na Figura 1.11C.[80,81] No espectro Raman esta banda aparece em diferentes regiões dependendo da radiação incidente, sendo que o deslocamento desta banda é de cerca de 7,7 cm^{-1} a cada 1,0 GPa. Outros padrões para medir a pressão utilizam o deslocamento de bandas Raman, tal como quartzo[82] e sulfato de bário, $BaSO_4$.[83] O fluido para atuar como meio de transmissão de pressão deve manter a condição de hidrostaticidade em altas pressões. Os meios mais utilizados são misturas de

metanol:etanol (4:1) ou metanol:etanol:água (16:3:1) permitindo pressões hidrostáticas até aproximadamente 9 GPa.[84] Uma grande vantagem na utilização da pressão como variável termodinâmica é a possibilidade de se explorar a parte atrativa e repulsiva do potencial intermolecular, além da estrutura do material e o comportamento de fases.

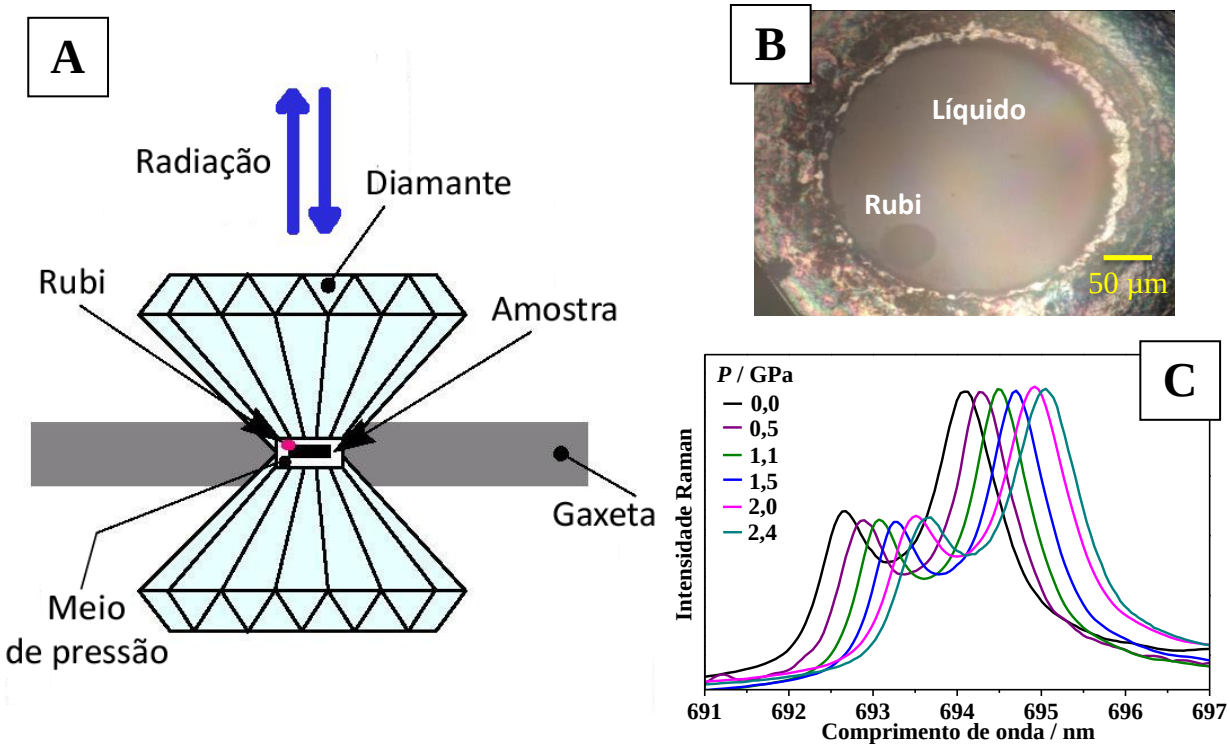


Figura 1.11. A. Ilustração da configuração de montagem da cela de pressão. **B.** Imagem obtida com microscópio do orifício da gaxeta contendo amostra líquida e uma esfera de cristal de rubi. **C.** Efeito da pressão no espectro de fluorescência do rubi. Os espectros são normalizados pela banda mais intensa.

1.4.2. Espalhamento de raios X de amplo ângulo

A técnica de espalhamento de raios X de amplo ângulo (*wide angle X-ray scattering*, WAXS) permite o estudo de ângulos tão baixos quanto 2^{o} e distâncias de até 20 Å.[85] A diferença entre SAXS (*small angle X-ray scattering*) e WAXS reside apenas nos ângulos alcançados no experimento, mas a essência da técnica é a mesma. No experimento WAXS a

distância da amostra ao detetor é menor de forma que ângulos maiores são observados. A Figura 1.12 apresenta um esquema para obtenção de espalhamento de raios X em baixos ângulos com luz síncrotron (o mesmo esquema é válido para um difratômetro com um tubo de raios X como fonte). A grande vantagem da utilização da radiação síncrotron é a alta intensidade do feixe de raios X que permite uma excelente resolução do difratograma e, principalmente, minimizar efeitos de absorção e espalhamento múltiplo.

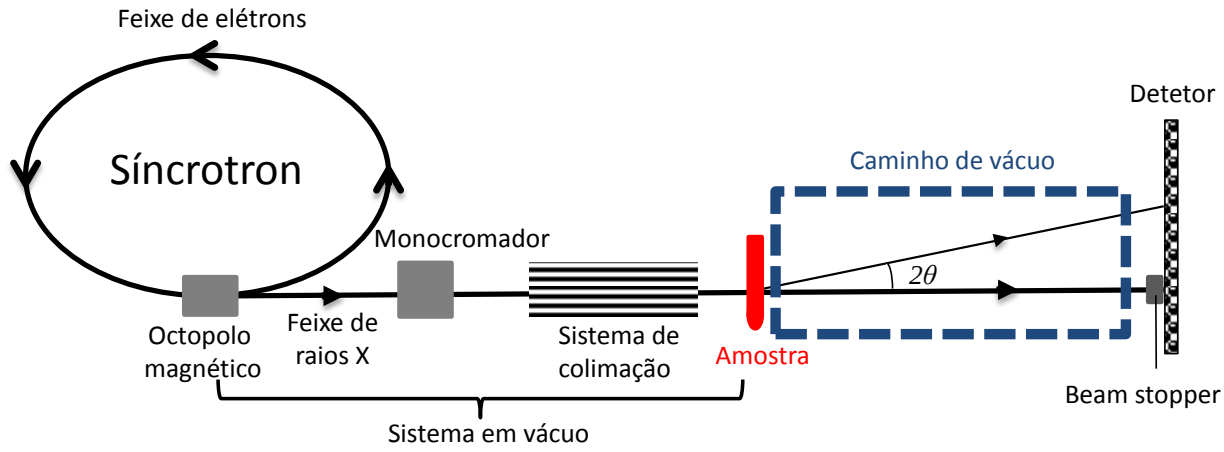


Figura 1.12. Esquema com arranjo experimental para uma medida WAXS utilizando radiação síncrotron como fonte de raios X.

A geometria de espalhamento é representada esquematicamente na Figura 1.13. O momento da partícula incidente e espalhada (fóton no caso de raios X) é dado por $\hbar k'$ e $\hbar k''$, onde *k'* e *k''* são vetores de onda de incidência e espalhamento, respectivamente.[86] O fóton é espalhado pelos elétrons dos átomos na amostra.

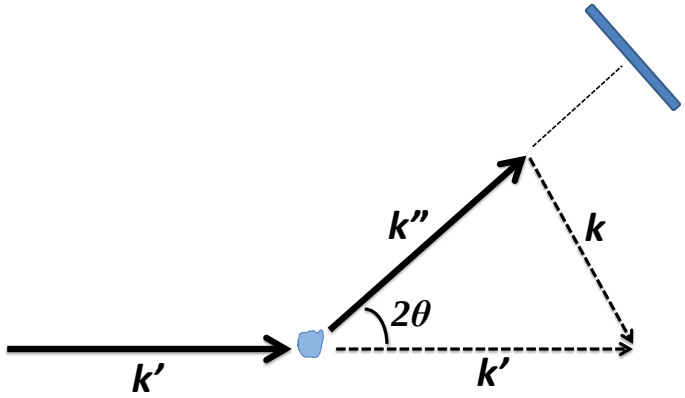


Figura 1.13. Geometria de um típico experimento de espalhamento. *k'* e *k''* são vetores de onda referentes à radiação incidente e espalhada, respectivamente.

Negligenciando o espalhamento múltiplo do fóton incidente (uma suposição razoável para o caso de fóton de alta energia), o momento transferido do fóton para amostra é:

$$\hbar k = \hbar k' - \hbar k'' \tag{1.12}$$

Para o espalhamento elástico, $|\hbar k'| = |\hbar k''|$, então *k* é relacionado ao ângulo de espalhamento 2θ por:

$$|k| = 2|k'|\,sen(\theta) \tag{1.13}$$

Sabendo que o vetor de onda da radiação incidente é definido por $k' = |k'| = 2\pi / \lambda$, onde λ é o comprimento de onda do raio X incidente, a equação (1.13) se torna:

$$|k| = \left(\frac{4\pi}{\lambda}\right) sen(\theta) \tag{1.14}$$

Portanto, pode-se reportar a intensidade da radiação espalhada em relação ao ângulo ou ao vetor de onda de espalhamento *k*.[86]

De forma geral, a intensidade de espalhamento[86,87] é dada por:

$$I(k) = c\ .\ N.\ P(k)\ .\ S(k) \tag{1.15}$$

onde *c* é uma constante relacionada ao arranjo experimental (geralmente determinada com uma amostra padrão), *N* é a densidade númerica das partículas espalhadoras (átomos, moléculas, agregados, etc), *P(k)* é o fator de forma e *S(k)* é o fator de estrutura estático. *P(k)* está relacionado à densidade eletrônica na partícula espalhadora no caso do espalhamento de raios X, ou seja, pode ser entendido como o espalhamento resultante das ondas eletromagnéticas emitidas por uma única partícula. *S(k)* é resultante da interferência das ondas eletromagnéticas emitidas pelas nuvens eletrônicas de diferentes partículas espalhadoras.

Considerando a radiação incidente e espalhada como ondas planas dadas por e^{-ikr}, pode-se obter a seguinte relação para *S(k)*:

$$S(k) = \frac{1}{N}\left\langle \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} e^{-ik(r_i - r_j)} \right\rangle \tag{1.16}$$

onde r_i e r_j são as coordenadas dos átomos *i* e *j*, respectivamente, *N* o número de átomos e < ... > indica uma média sobre o *ensemble* (conjunto de cópias do sistema). A função de distribuição radial (*radial distribution function*, RDF), *g(r)*, pode ser obtida através de uma transformada de Fourier (*Fourier Transform*, FT) de *S(k)*:[86]

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 \rho}\int_0^{\infty} [S(k) - 1]\frac{sen(kr)}{kr} k^2 dk \tag{1.17}$$

A função *g(r)* reflete a ordem e estrutura local e tende a densidade *bulk* (ρ) em longas distâncias. A função *g(r)* é dada pela razão entre a densidade local ($\rho(r)$) pela densidade *bulk* (ρ), podendo ser racionalizada como se fosse a probabilidade de encontrar uma partícula em *dr* a uma distância *r* do centro de uma partícula de referência, como ilustrado em destaque na Figura 1.14. Geralmente a *g(r)* é definida diretamente ao invés da FT de *S(k)*:

$$g(r) = \frac{V}{N^2}\left\langle \sum_{i=1}^{N}\sum_{j\neq i}^{N} \delta(r - r_i - r_j) \right\rangle \tag{1.18}$$

onde *V* é o volume total e δ é a função Delta de Dirac, sendo igual a 1 para $r - r_i - r_j = 0$ e igual a 0 para $r - r_i - r_j \neq 0$. Na *g(r)* apresentada na Figura 1.14 a primeira camada de coordenação da partícula de referência se encontra numa distância média de aproximadamente 4 Å. O número médio de partículas *N* numa determinada distância r_m da partícula de referência pode ser calculado da seguinte forma:

$$N = \int_0^{r_m} g(r)\rho 4\pi r^2 dr \tag{1.19}$$

Através de experimentos de espalhamento de raios X e nêutrons, pode-se obter informações fundamentais para o entendimento da estrutura de líquidos. Além disso, as funções estruturais podem ser calculadas através de configurações geradas por simulações

MD, como será discutido na seção referente aos métodos de simulação, proporcionando uma ampla análise estrutural através da comparação entre experimento e teoria.

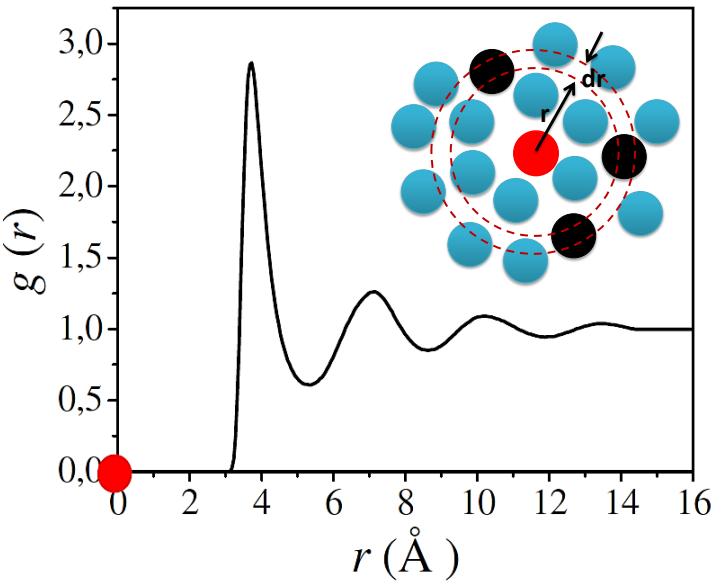


Figura 1.14. Exemplo de uma função de distribuição radial típica. O círculo vermelho na origem indica a partícula de referência. Em destaque a representação de um líquido em que as esferas ilustram as partículas ou átomos do sistema, sendo a partícula vermelha no centro a referência. As partículas que possuem o centro dentro do intervalo dr são mostradas em preto.

1.4.3. **Calorimetria exploratória diferencial**

Análises térmicas englobam um grupo de técnicas que estudam a relação entre uma propriedade de uma amostra e sua temperatura. A calorimetria exploratória diferencial (*differential scanning calorimetry*, DSC) é uma técnica que mede o fluxo de calor (energia) absorvido ou liberado por uma amostra em função da temperatura e tempo.[88] Um material inerte com capacidade calorífica conhecida é sempre utilizado como referência. Os eventos térmicos são analisados em relação à linha base das curvas de DSC, caracterizando processos endotérmicos ou exotérmicos, dependendo se a energia fornecida à amostra foi maior ou menor à energia fornecida ao material de referência durante a ocorrência do evento térmico.

Por meio desta técnica é possível estudar processos como transição vítrea (T_g), cristalização (T_c), fusão (T_m), oxidação e decomposição.[88] Além disso, a entalpia (ΔH) desses processos pode ser calculada pela integração do pico relacionado ao processo em questão.

1.5. Simulações computacionais

1.5.1. Dinâmica molecular

O comportamento de líquidos, sólidos e gases densos pode ser simulado no nível microscópico através de dois métodos: dinâmica molecular ou Monte Carlo.[86,89,90] No método convencional de dinâmica molecular clássica (*molecular dynamics*, MD), um sistema de *N* partículas (geralmente da ordem de 10^3-10^4 em simulações usuais) é fixado dentro de um célula de volume fixo, geralmente um cubo. Um conjunto inicial de velocidades (momentos, $\boldsymbol{p}$) e posições ($\boldsymbol{r}$) para as *N* partículas é especificado, usualmente partindo-se da distribuição de Maxwell apropriada para a temperatura de interesse e de forma que o momento total do sistema seja zero. Então o cálculo efetivamente começa com a evolução das coordenadas e momentos das *N* partículas através de equações de movimento clássicas. Tendo-se a descrição microscópica do sistema, ou seja, a evolução do momento e posição das partículas com o tempo, propriedades de equilíbrio podem ser obtidas como médias temporais sobre a história do sistema. Na Figura 1.15 uma representação de uma caixa de simulação MD para um LI investigado nesta tese é ilustrada. Uma simulação desse tipo com 14000 átomos só é possível através da mecânica clássica. A seguir especificidades do método MD são discutidas, com ênfase na metodologia utilizada nos cálculos desta tese.

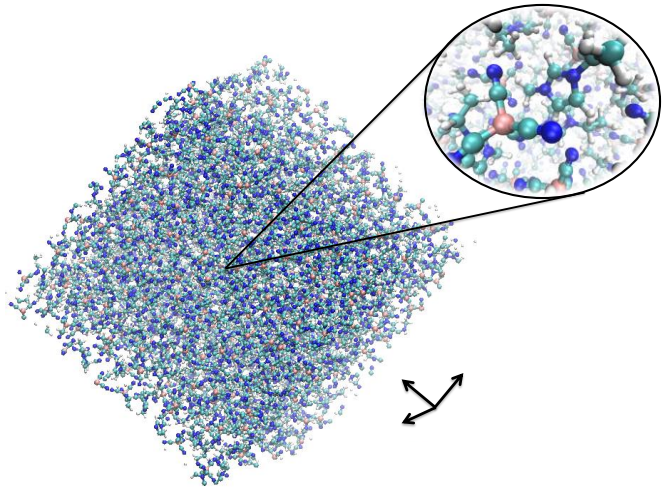


Figura 1.15. Representação esquemática da caixa de simulação com 14000 átomos para o LI tetracianoborato de 1-etil-3-metilimidazólio, $[C_2C_1Im][B(CN)_4]$. A caixa tem dimensões 56 Å X 56 Å X 56 Å.

Um estado do sistema é definido por um ponto no espaço de fase ($\boldsymbol{r}^N$, $\boldsymbol{p}^N$), onde $\boldsymbol{r}^N$= ($\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{r}_3, \ldots, \boldsymbol{r}_N$) e $\boldsymbol{p}^N$= ($\boldsymbol{p}_1, \boldsymbol{p}_2, \boldsymbol{p}_3, \ldots, \boldsymbol{p}_N$). A evolução do sistema no espaço de fase, ou seja, sobre os diferentes estados, é realizada pela solução numérica das equações clássicas de movimento:[86,89,90]

$$F_i = m_i \frac{d^2 r_i(t)}{dt^2} = -\frac{\partial U(r^N)}{\partial r_i} \quad , \qquad i = 1, 2, \ldots, N \tag{1.20}$$

onde para uma dada partícula *i*, F_i é a força aplicada, m_i é massa e $r_i(t)$ é a posição no tempo *t*, e $U(r^N)$ é a função de energia potencial ou campo de força (*force field*). A função $U(r^N)$ contêm informações relativas às interações existentes no sistema em questão e é mandatória para uma descrição precisa do mesmo. Existe uma gama de potenciais para descrever diferentes tipos de interações. Para descrição de moléculas, tipicamente considera-se potenciais intramoleculares relativos ao estiramento das ligações químicas, deformação de ângulos e torção de ângulos diedros. Um típico potencial intermolecular efetivo para sistemas atômicos ou moleculares tem em geral duas componentes: uma referente à energia de interação de van der Waals e outra referente à energia de interação eletrostática. As interações de van der Waals são normalmente modeladas usando-se o potencial do tipo Lennard-Jones enquanto que as interações eletrostáticas são usualmente modeladas pelo potencial

Coulômbico. O campo de força utilizado nas simulações MD realizadas nesta tese incluem todos esses termos de potencial intra/intermolecular e é apresentado na seção de materiais e métodos (equação 3.2).

Dado um campo de força para o sistema em questão e uma configuração inicial das partículas, pode-se iniciar a evolução das partículas através de um algoritmo de integração. Existem muitos algoritmos que integram as equações de movimento usando métodos de diferenças finitas.[86,89,90] Todos os algoritmos assumem uma expansão em série de Taylor da coordenada de posição em torno do tempo *t*. Um dos algoritmos mais utilizados é o Verlet velocidade (*velocity Verlet*). Nesse algoritmo a velocidade $\boldsymbol{v}$ e posição $\boldsymbol{r}$ das partículas no tempo ($t + \Delta t$) são calculados da seguinte forma:

$$r_i(t+\Delta t) = r_i(t) + \Delta t \frac{\partial r_i(t)}{\partial t} + \frac{1}{2}\Delta t^2 \frac{\partial^2 r_i(t)}{\partial t^2} \tag{1.21}$$

$$v_i(t+\Delta t) = \frac{\partial r_i(t+\Delta t)}{\partial t} = \frac{\partial r_i(t)}{\partial t} + \frac{1}{2}\Delta t\left[\frac{\partial^2 r_i(t+\Delta t)}{\partial t^2} + \frac{\partial^2 r_i(t)}{\partial t^2}\right]$$

onde Δt é o tempo de integração numérica, usualmente chamado passo de integração (*timestep*). Uma aproximação para o valor de Δt pode ser obtida como um valor menor que a metade do tempo de colisão entre as partículas.[90] Δt é da ordem de 10^{-13}-10^{-16}s dependendo do sistema.[86,89,90]

Para minimizar efeitos de superfície e reproduzir de forma mais precisa o comportamento de um sistema macroscópico, condições periódicas de contorno são utilizadas nas simulações. A maneira pela qual as condições periódicas são aplicadas é ilustrada para um caso bidimensional na Figura 1.16. O sistema como um todo é dividido em células e cada célula é cercada por todos os lados por imagens idênticas, ou seja, células com as partículas tendo mesma posição e momento. Quando uma partícula entra ou sai da célula, outra partícula idêntica deixa ou entra na célula através da face oposta. As condições de fronteira conferem ao sistema uma periodicidade que, à primeira vista, pode parecer totalmente irreal e sujeita a

correlações artificiais, em particular no estado líquido. Contudo, essa periodicidade permite o estudo da estrutura local do líquido sem a ocorrência de artefatos provenientes do tamanho reduzido do sistema.

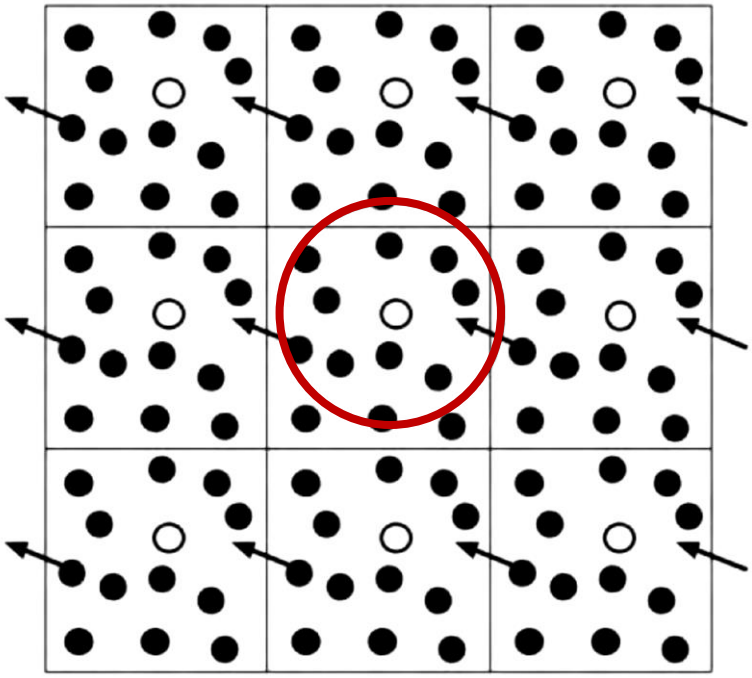


Figura 1.16. Condições periódicas de contorno usadas nas simulações MD. Quando uma partícula deixa a célula, outra partícula idêntica entra através da face oposta. O círculo vermelho representa a esfera onde o potencial de curto alcance é truncado em torno de uma partícula (círculo vazio) na célula central.

A condição periódica de contorno permite ajustar uma região do espaço na caixa de simulação na qual as interações por forças dispersivas de curto alcance (*short range*) entre as partículas são calculadas de modo a não reproduzir interações já efetuadas (convenção de imagem mínima). Esta região é determinada por um raio de corte na caixa de simulação como indicado no círculo da Figura 1.16 e somente as partículas no interior deste círculo são contabilizadas no cálculo do potencial referente às interações dispersivas. No caso das forças eletrostáticas de longo alcance (*long range*) as contribuições de partículas mais distantes não são desprezíveis. O uso de condições periódicas de contorno permite computar parte das

interações eletrostáticas que estariam presentes se o sistema fosse realmente infinito, sendo o método da soma de Ewald um dos mais utilizados. Neste método uma partícula interage com todas as partículas na caixa de simulação e suas imagens. Para tanto as interações são calculadas no espaço recíproco onde o cálculo converge mais rapidamente.[86,89,90]

Durante a simulação, alguns parâmetros macroscópicos podem ser mantidos constantes em conjuntos como *NPT*, *NVT*, *NVE* ou μVT (*N* é o número de partículas no sistema, *P* é a pressão, *V* é o volume, *T* é a temperatura e μ é o potencial químico). Estes conjuntos de parâmetros caracterizam *ensembles* diferentes. Um *ensemble* é um grande conjunto de réplicas de um sistema que diferem entre si na atribuição das coordenadas e momentos das partículas. Dependendo do *ensemble* utilizado na simulação faz-se necessário a utilização de um barostato e/ou termostato para manter a pressão e temperatura constantes, respectivamente. No método de Berendsen[91] as velocidades são corrigidas em cada passo da simulação pelo fator λ enquanto que as coordenadas são corrigidas pelo fator μ (não confundir com comprimento de onda e potencial químico, para os quais estes símbolos já foram utilizados):

$$\lambda = \left[1 + \frac{\Delta t}{\tau_T}\left(\frac{T_0}{T} - 1\right)\right]^{1/2} \quad , \qquad \mu = \left[1 + \frac{\Delta t}{\tau_P}\left(P_0 - P\right)\right]^{1/2} \quad , \tag{1.22}$$

onde T_0 e P_0 são a temperatura e pressão desejadas, τ_T e τ_P são parâmetros que determinam o acoplamento do termostato e do barostato, respectivamente.

Tendo-se gerado a trajetória do sistema no espaço de fase, ou seja, conjunto de pontos ($\boldsymbol{r}^N$, $\boldsymbol{p}^N$) que caracterizam configurações do sistema, pode-se calcular uma dada propriedade termodinâmica *X* como uma média sobre as *M* configurações geradas, independentemente do *ensemble* utilizado:

$$\langle X \rangle = \frac{1}{M}\sum_{t=1}^{M} X_t(r^N, p^N) \tag{1.23}$$

onde X_t é uma dada propriedade termodinâmica para o sistema em uma determinada configuração ($\boldsymbol{r}^N$, $\boldsymbol{p}^N$) no tempo *t*. Além disso, propriedades estruturais e dinâmicas do sistema podem ser calculadas. Por exemplo, a função de distribuição radial e o fator de estrutura estático (discutidos na seção de espalhamento de raios X de amplo ângulo) e coeficientes de transporte (difusão, viscosidade, condutividade elétrica e condutividade térmica).[89, 91, 92]

1.5.2. Química quântica

O objetivo central da química quântica é a obtenção de soluções da equação de Schrödinger para a determinação precisa de propriedades de sistemas atômicos e moleculares. A solução exata da equação é possível apenas para o átomo de hidrogênio e a utilização de métodos aproximados é sempre necessária.[92,93] Desprezando quaisquer efeitos relativísticos, a obtenção de soluções para estados estacionários consiste na resolução da equação de Schrödinger independente do tempo:

$$\hat{H}\Psi(r,R) = E\Psi(r,R) \tag{1.24}$$

onde $\hat{H}$ é o operador Hamiltoniano, $\Psi(r,R)$ é a função de onda total do sistema dependendo das coordenadas *r* dos elétrons e *R* dos núcleos, e *E* é a energia total do sistema. O operador Hamiltoniado é dado por:

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \tag{1.25}$$

$$\hat{H} = -\sum_{A=1}^{M}\frac{\hbar}{2m_A}\nabla_A^2 - \sum_{i=1}^{N}\frac{\hbar}{2m_e}\nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N}\sum_{A=1}^{M}\frac{Z_A e^2}{4\pi\varepsilon_0\left|r_i - r_A\right|} + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\left|r_i - r_j\right|} + \sum_{A=1}^{M}\sum_{B>A}^{M}\frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\varepsilon_0\left|r_A - r_B\right|}$$

sendo os operadores $\hat{T}_N$ e $\hat{T}_e$ referentes as energias cinética dos núcleos e elétrons, $\hat{V}_{eN}$ o operador referente ao potencial atrativo elétron-núcleo e, $\hat{V}_{ee}$ e $\hat{V}_{NN}$ os operadores referentes aos potenciais repulsivo elétron-elétron e núcleo-núcleo. Na segunda parte da equação (1.25),

$\hbar$ é a constante de Planck reduzida ($h/2\pi$), ε_o é a constante de permissividade do vácuo, m_A e m_e são as massas dos núcleos e elétron, Z_A e Z_B são os números atômicos (número de prótons) dos núcleos A e B, e é a carga do elétron e ∇^2 é o operador Laplaciano. Para maioria das aplicações químicas uma boa aproximação é assumir que a equação de Schrödinger pode ser parametricamente separada em um produto da parte eletrônica e nuclear.[92,93] Esta é a aproximação de Born-Oppenheimer a partir da qual a função de onda Ψ pode ser fatorada:

$$\Psi(r,R) = \psi(r;R)\chi(R) \tag{1.26}$$

onde $\psi(r;R)$ é uma função de onda associada com a resolução da parte eletrônica da equação de Schrödinger para coordenadas nucleares fixas e $\chi(R)$ é a função de onda associada com movimento nuclear. Desta forma, a equação de Schrödinger eletrônica pode ser escrita da seguinte forma:

$$(\hat{T}_e + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee})\psi(r;R) = E_{el}(R)\psi(r;R) \tag{1.27}$$

sendo a energia eletrônica E_{el} (bem como a função ψ) uma função paramétrica das coordenadas nucleares R.

O problema para uma resolução exata da equação (1.27) reside no termo de repulsão elétron-elétron, $\hat{V}_{ee}$. Os métodos aproximativos de resolução podem ser classificados como *ab initio* ou semi-empíricos. Os métodos *ab initio* são baseados em primeiros princípios, ou seja, nenhum parâmetro empírico é necessário para resolução das equações. Dentre esses métodos destaca-se o método de Hartree-Fock (HF). Nesse método cada elétron está sujeito a um potencial efetivo, que considera suas interações com os outros elétrons através de uma média, mas os detalhes das interações particulares entre cada par de elétrons não são considerados.[92,93] Esse erro é a chamada energia de correlação eletrônica. Para superar este problema utiliza-se os chamados métodos pós-Hartee-Fock (pós-HF). Nos cálculos realizados

nesta tese uma metodologia pós-HF foi utilizada, a teoria de perturbação de segunda ordem de Møller-Plesset (MP2).

Na teoria de perturbação de muitos corpos, como também é conhecida a teoria proposta por Møller-Plesset, a ideia central é dividir o hamiltoniano em uma parte principal H_0, que possui autofunções conhecidas, chamada hamiltoniano não perturbado, e uma parte restante H', chamada perturbação:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' \tag{1.28}$$

Admite-se que a perturbação seja pequena, no sentido de que a solução exata difira pouco da solução não-perturbada. A energia exata é escrita como uma soma de infinitas contribuições, chamadas ordens de perturbação. Correções da energia melhores que as obtidas por cálculos HF só são geradas a partir de segunda ordem. Por isso a aproximação perturbativa mais popular é a MP2.[92,93]

A teoria do funcional da densidade (*Density Functional Theory*, DFT) foi outra metodologia de cálculo bastante utilizada nesta tese, principalmente devido ao baixo custo computacional e a boa precisão dos resultados.[92,93] Nesta teoria a variável básica é a densidade eletrônica $\rho(r)$, que é relacionada ao quadrado da função de onda eletrônica. As propriedades do sistema são determinadas através do uso de funcionais, ou seja, funções de outra função, no caso F[$\rho(r)$]. Basicamente são utilizados dois funcionais, o de troca e o de correlação eletrônica. A grande vantagem da DFT é a implementação computacional eficiente da correlação eletrônica, o que permite uma boa descrição de sistemas complexos.

É importante mencionar que para resolvermos a equação (1.27) a função $\psi(r;R)$ também é necessária. Para isso, propõe-se uma função inicial que seja uma combinação linear de orbitais atômicos:

$$\psi_i(r;R) = \sum_{\mu}^{m} c_{i\mu}\phi_i(r;R) \tag{1.29}$$

onde o conjunto de funções atômicas ϕ_i formam o que é chamado de conjunto base (*base-set*).[92,93] Um conjunto base de funções atômicas é um conjunto de funções centradas nos átomos que permitem descrever matematicamente qualquer orbital molecular. Quanto maior for a base melhor será a aproximação por se permitir uma maior flexibilidade na descrição matemática do orbital molecular, mas, por outro lado, maior será o custo (tempo) de cálculo. Diferentes metodologias têm dependências distintas com o tamanho do conjunto base de função utilizado. Sendo *N* o número de funções base utilizado para representar os orbitais atômicos, a dependência é da ordem de N^3 para DFT, N^4 para HF e N^5 para MP2.[92] O baixo custo computacional do método DFT fica evidente quando comparado aos métodos HF e MP2. Por fim, o que todas as metodologias de cálculo fazem é tentar obter os melhores valores para os coeficientes *c* (no caso da DFT os melhores valores para $\rho(r)$, que é igual ao quadrado da função de onda), para determinar a forma e a energia dos orbitais moleculares do sistema em questão.

O objetivo desta seção foi fornecer apenas uma breve introdução em química quântica e nos métodos MP2 e DFT. Uma vasta literatura descrevendo todo formalismo matemático pode ser encontrada em muitos livros texto.[92,93]

1.6. Referências bibliográficas

(1) Plechkova, N. V.; Seddon, K. R.: Applications of ionic liquids in the chemical industry. *Chemical Society Reviews* **2008**, *37*, 123-150.

(2) Castner, E. W.; Wishart, J. F.: Spotlight on ionic liquids. *The Journal of Chemical Physics* **2010**, *132*, 120901.

(3) Weingärtner, H.: Understanding Ionic Liquids at the Molecular Level: Facts, Problems, and Controversies. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 654-670.

(4) Rebelo, L. P. N.; Lopes, J. N. C.; Esperanca, J.; Guedes, H. J. R.; Lachwa, J.; Najdanovic-Visak, V.; Visak, Z. P.: Accounting for the unique, doubly dual nature of ionic liquids from a molecular thermodynamic, and modeling standpoint. *Accounts of Chemical Research* **2007**, *40*, 1114-1121.

(5) Angell, C. A.; Ansari, Y.; Zhao, Z. F.: Ionic Liquids: Past, present and future. *Faraday Discussions* **2012**, *154*, 9-27.

(6) Walden, P.: *Bulletin de l'Académie Impériale des Sciences de Saint-Pétersbourg* **1914**, *8*, 405-422.

(7) Graenacher, C.: Patent: Cellulose Solution. USA, 1934.

(8) Hurley, F. H.; Wier, T. P.: The electrodeposition of aluminium from nonaqueous solutions at room temperature. *Journal of Electrochemical Society* **1951**, *98*, 207-212.

(9) Hurley, F. H.; Wier, T. P.: Electrodeposition of metals from fused quaternary ammonium salts. *Journal of Electrochemical Society* **1951**, *98*, 203-206.

(10) Gale, R. J.; Gilbert, B.; Osteryoung, R. A.: Raman-spectra of molten aluminium-chloride - 1-butylpyridinium chloride systems at ambient-temperatures. *Inorganic Chemistry* **1978**, *17*, 2728-2729.

(11) Wilkes, J. S.; Levisky, J. A.; Wilson, R. A.; Hussey, C. L.: Dialkylimidazolium chloroaluminate melts - a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy, and synthesis. *Inorganic Chemistry* **1982**, *21*, 1263-1264.

(12) Wilkes, J. S.; Zaworotko, M. J.: Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1992**, 965-967.

(13) Cooper, E. I.; O'Sullivan, E. J. M.: In *Eighth International Molten Salts Symposium*; Gale, R. J., Blomgren, G., Kojima, H., Eds.; The Electrochemical Society: Pennington, New Jersey, **1992**, 92-16, 386-396.

(14) Krossing, I.; Slattery, J. M.; Daguenet, C.; Dyson, P. J.; Oleinikova, A.; Weingaertner, H.: Why are ionic liquids liquid? A simple explanation based on lattice and solvation energies. *The Journal of American Chemical Society* **2006**, *128*, 13427-13434.

(15) Zahn, S.; Uhlig, F.; Thar, J.; Spickermann, C.; Kirchner, B.: Intermolecular Forces in an Ionic Liquid ([Mmim][Cl]) versus Those in a Typical Salt (NaCl). *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 3639-3641.

(16) Bowron, D. T.; D'Agostino, C.; Gladden, L. F.; Hardacre, C.; Holbrey, J. D.; Lagunas, M. C.; McGregor, J.; Mantle, M. D.; Mullan, C. L.; Youngs, T. G. A.: Structure and Dynamics of 1-Ethyl-3-methylimidazolium Acetate via Molecular Dynamics and Neutron Diffraction. *The Journal of Physical Chemistry B* **2010**, *114*, 7760-7768.

(17) Hardacre, C.; Holbrey, J. D.; Nieuwenhuyzen, M.; Youngs, T. G. A.: Structure and solvation in ionic liquids. *Accounts of Chemical Research* **2007**, *40*, 1146-1155.

(18) Triolo, A.; Russina, O.; Bleif, H.-J.; Di Cola, E.: Nanoscale segregation in room temperature ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B* **2007**, *111*, 4641-4644.

(19) Russina, O.; Triolo, A.; Gontrani, L.; Caminiti, R.: Mesoscopic Structural Heterogeneities in Room-Temperature Ionic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2012**, *3*, 27-33.

(20) Kashyap, H. K.; Santos, C. S.; Murthy, N. S.; Hettige, J. J.; Kerr, K.; Ramati, S.; Gwon, J.; Gohdo, M.; Lall-Ramnarine, S. I.; Wishart, J. F.; Margulis, C. J.; Castner, E. W.: Structure of 1-Alkyl-1-methylpyrrolidinium Bis(trifluoromethylsulfonyl)amide Ionic Liquids with Linear, Branched, and Cyclic Alkyl Groups. *The Journal of Physical Chemistry B* **2013**, *117*, 15328-15337.

(21) Kashyap, H. K.; Santos, C. S.; Annapureddy, H. V. R.; Murthy, N. S.; Margulis, C. J.; Castner, E. W., Jr.: Temperature-dependent structure of ionic liquids: X-ray scattering and simulations. *Faraday Discussions* **2012**, *154*, 133-143.

(22) Hardacre, C.; Holbrey, J. D.; Mullan, C. L.; Youngs, T. G. A.; Bowron, D. T.: Small angle neutron scattering from 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquids (C(n)mim PF6 , n=4, 6, and 8). *The Journal of Chemical Physcis* **2010**, *133*, 074510.

(23) Urahata, S. M.; Ribeiro, M. C. C.: Structure of ionic liquids of 1-alkyl-3-methylimidazolium cations: A systematic computer simulation study. *The Journal of Chemical Physics* **2004**, *120*, 1855-1863.

(24) Lopes, J.; Padua, A. A. H.: Nanostructural organization in ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 3330-3335.

(25) Gordon, C. M.; Holbrey, J. D.; Kennedy, A. R.; Seddon, K. R.: Ionic liquid crystals: hexafluorophosphate salts. *Journal of Materials Chemistry* **1998**, *8*, 2627-2636.

(26) Nemoto, F.; Kofu, M.; Yamamuro, O.: Thermal and Structural Studies of Imidazolium-Based Ionic Liquids with and without Liquid-Crystalline Phases: The Origin of Nanostructure. *The Journal of Physical Chemistry B* **2015**, *119*, 5028-5034.

(27) Pereiro, A. B.; Pastoriza-Gallego, M. J.; Shimizu, K.; Marrucho, I. M.; Lopes, J. N. C.; Piñeiro, M. M.; Rebelo, L. P. N.: On the Formation of a Third, Nanostructured Domain in Ionic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry B* **2013**, *117*, 10826–10833.

(28) Bonhôte, P.; Dias, A.-P.; Papageorgiou, N.; Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M.: Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts. *Inorganic Chemistry* **1996**, *35*, 1168-1178.

(29) Fumino, K.; Wulf, A.; Ludwig, R.: Strong, Localized, and Directional Hydrogen Bonds Fluidize Ionic Liquids. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 8731-8734.

(30) Cremer, T.; Kolbeck, C.; Lovelock, K. R. J.; Paape, N.; Wölfel, R.; Schulz, P. S.; Wasserscheid, P.; Weber, H.; Thar, J.; Kirchner, B.; Maier, F.; Steinrück, H.-P.: Towards a Molecular Understanding of Cation–Anion Interactions—Probing the Electronic Structure of Imidazolium Ionic Liquids by NMR Spectroscopy, X-ray Photoelectron Spectroscopy and Theoretical Calculations. *Chemistry – A European Journal* **2010**, *16*, 9018-9033.

(31) Mudring, A. V.: Solidification of Ionic Liquids: Theory and Techniques. *Australian Journal of Chemistry* **2010**, *63*, 544-564.

(32) Dean, P. M.; Pringle, J. M.; MacFarlane, D. R.: Structural analysis of low melting organic salts: perspectives on ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12*, 9144-9153.

(33) Olivier-Bourbigou, H.; Magna, L.; Morvan, D.: Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications. *Applied Catalysis a-General* **2010**, *373*, 1-56.

(34) Torimoto, T.; Tsuda, T.; Okazaki, K.; Kuwabata, S.: New Frontiers in Materials Science Opened by Ionic Liquids. *Advanced Materials* **2010**, *22*, 1196-1221.

(35) MacFarlane, D. R.; Tachikawa, N.; Forsyth, M.; Pringle, J. M.; Howlett, P. C.; Elliott, G. D.; Davis, J. H.; Watanabe, M.; Simon, P.; Angell, C. A.: Energy applications of ionic liquids. *Energy & Environmental Science* **2014**, *7*, 232-250.

(36) Dupont, J.: On the solid, liquid and solution structural organization of imidazolium ionic liquids. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2004**, *15*, 341-350.

(37) Jin, H.; O'Hare, B.; Dong, J.; Arzhantsev, S.; Baker, G. A.; Wishart, J. F.; Benesi, A. J.; Maroncelli, M.: Physical properties of ionic liquids consisting of the 1-butyl-3-methylimidazolium cation with various anions and the bis(trifluoromethylsulfonyl)imide anion with various cations. *The Journal of Physical Chemistry B* **2008**, *112*, 81-92.

(38) Angell, C. A.: Formation of glasses from liquids and biopolymers. *Science* **1995**, *267*, 1924-1935.

(39) Xu, W.; Cooper, E. I.; Angell, C. A.: Ionic liquids: Ion mobilities, glass temperatures, and fragilities. *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 6170-6178.

(40) Debenedetti, P. G.: *Metastable Liquids: Concepts and Principles*; Princeton University Press: Princeton, **1996**.

(41) Debenedetti, P. G.; Stillinger, F. H.: Supercooled liquids and the glass transition. *Nature* **2001**, *410*, 259-267.

(42) Dyre, J. C.: Colloquium: The glass transition and elastic models of glass-forming liquids. *Reviews of Modern Physics* **2006**, *78*, 953-972.

(43) Greaves, G. N.; Sen, S.: Inorganic glasses, glass-forming liquids and amorphizing solids. *Advances in Physics* **2007**, *56*, 1-166.

(44) Lubchenko, V.; Wolynes, P. G.: Theory of structural glasses and supercooled liquids. *Annual Review of Physical Chemistry* **2007**, *58*, 235-266.

(45) Cavagna, A.: Supercooled liquids for pedestrians. *Physics Reports-Review Section of Physics Letters* **2009**, *476*, 51-124.

(46) Ediger, M. D.; Harrowell, P.: Perspective: Supercooled liquids and glasses. *The Journal of Chemical Physics* **2012**, *137*, 080901.

(47) Yamaki, S. B.; Pedroso, A. G.; Atvars, T. D. Z.: O estado vítreo dentro da perspectiva do curso de graduação em química (físico-química). *Química Nova* **2002**, *25*, 330-334.

(48) *Nuclation Theory and Applications*; Schmelzer, J. W. P., Ed.; Wiley-VCH: Weinhein, **2005**.

(49) Ediger, M. D.; Angell, C. A.; Nagel, S. R.: Supercooled Liquids and Glasses. *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100*, 13200-13212.

(50) Adam, G.; Gibbs, J. H.: On temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids. *The Journal of Chemical Physics* **1965**, *43*, 139.

(51) Leutheusser, E.: Dynamical model of the liquid-glass transition. *Physical Review A* **1984**, *29*, 2765-2773.

(52) Bengtzelius, U.; Gotze, W.; Sjolander, A.: Dynamics of supercooled liquids and the glass transition. *Journal of Physics C: Solid State Physics* **1984**, *17*, 5915.

(53) Tanaka, H.: Bond orientational order in liquids: Towards a unified description of water-like anomalies, liquid-liquid transition, glass transition, and crystallization. *The European Physical Journal E* **2012**, *35*, 113.

(54) Tanaka, H.: Roles of bond orientational ordering in glass transition and crystallization. *Journal of Physics-Condensed Matter* **2011**, *23*, 284115.

(55) Tarjus, G.; Kivelson, S. A.; Nussinov, Z.; Viot, P.: The frustration-based approach of supercooled liquids and the glass transition: a review and critical assessment. *Journal of Physics-Condensed Matter* **2005**, *17*, R1143-R1182.

(56) Kivelson, S. A.; Zhao, X. L.; Kivelson, D.; Fischer, T. M.; Knobler, C. M.: Frustration-limited clusters in liquids. *The Journal of Chemical Physics* **1994**, *101*, 2391-2397.

(57) Stefan, C. S.; Lemordant, D.; Biensan, P.; Siret, C.; Claude-Montigny, B.: Thermal stability and crystallization of N-alkyl-N-alkyl'-pyrrolidinium imides. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2010**, *102*, 685-693.

(58) Erdmenger, T.; Vitz, J.; Wiesbrock, F.; Schubert, U. S.: Influence of different branched alkyl side chains on the properties of imidazolium-based ionic liquids. *Journal of Materials Chemistry* **2008**, *18*, 5267-5273.

(59) Abdel-Rahim, M. A.; Hafiz, M. M.; Shamekh, A. M.: A study of crystallization kinetics of some Ge–Se–In glasses. *Physica B: Condensed Matter* **2005**, *369*, 143-154.

(60) Baran, J.; Davydova, N. A.; Drozd, M.: The role of nucleation in vitrification of supercooled liquids. *Journal of Physics-Condensed Matter* **2010**, *22*, 155108.

(61) Yuan, H.-F.; Xia, T.; Plazanet, M.; Demé, B.; Orrit, M.: Communication: Crystallite nucleation in supercooled glycerol near the glass transition. *The Journal of Chemical Physics* **2012**, *136*, 041102.

(62) Kivelson, D.; Tarjus, G.: Apparent polyamorphism and frustration. *Jounal of Non-Crystalline Solids* **2002**, *307*, 630-636.

(63) Guinet, Y.; Denicourt, T.; Hedoux, A.; Descamps, M.: The contribution of the Raman spectroscopy to the understanding of the polyamorphism situation in triphenyl phosphite. *Journal of Molecular Structure* **2003**, *651*, 507-517.

(64) Hedoux, A.; Guinet, Y.; Descamps, M.; Benabou, A.: Raman scattering investigation of the glaciation process in triphenyl phosphite. *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 11774-11780.

(65) Hedoux, A.; Guinet, Y.; Foulon, M.; Descamps, M.: Evidence for transient kinetics of nucleation as responsible for the isothermal transformation of supercooled liquid into the glacial state of triphenyl phosphite. *The Journal of Chemical Physics* **2002**, *116*, 9374-9382.

(66) Hedoux, A.; Guinet, Y.; Descamps, M.; Hernandez, O.; Derollez, P.; Dianoux, A. J.; Foulon, M.; Lefebvre, J.: A description of the frustration responsible for a polyamorphism situation in triphenyl phosphite. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2002**, *307*, 637-643.

(67) Hedoux, A.; Dore, J.; Guinet, Y.; Bellissent-Funel, M. C.; Prevost, D.; Descamps, M.; Grandjean, D.: Analysis of the local order in the glacial state of triphenyl phosphite by neutron diffraction. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2002**, *4*, 5644-5648.

(68) Hedoux, A.; Denicourt, T.; Guinet, Y.; Carpentier, L.; Descamps, M.: Conversion of the glacial state into the crystal in triphenyl phosphite. *Solid State Communications* **2002**, *122*, 373-378.

(69) Hedoux, A.; Guinet, Y.; Descamps, M.; Lefebvre, J.: Raman scattering and x-ray diffraction investigations about the polyamorphism in triphenyl phosphite. *Phase Transitions* **2003**, *76*, 831-836.

(70) Kurita, R.; Tanaka, H.: Critical-like phenomena associated with liquid-liquid transition in a molecular liquid. *Science* **2004**, *306*, 845-848.

(71) Wypych, A.; Guinet, Y.; Hedoux, A.: Isothermal transformation of supercooled liquid n-butanol near the glass transition: Polyamorphic transitions in molecular liquids investigated using Raman scattering. *Physical Review B* **2007**, *76*, 144202.

(72) Shmyt'ko, I. M.; Jimenez-Rioboo, R. J.; Hassaine, M.; Ramos, M. A.: Structural and thermodynamic studies of n-butanol. *Journal of Physics-Condensed Matter* **2010**, *22*, 195102.

(73) Krivchikov, A. I.; Hassaine, M.; Sharapova, I. V.; Korolyuk, O. A.; Jimenez-Rioboo, R. J.; Ramos, M. A.: Low-temperature properties of glassy and crystalline states of n-butanol. *J. Non-Cryst. Solids* **2011**, *357*, 524-529.

(74) Hédoux, A.; Guinet, Y.; Paccou, L.; Derollez, P.; Danède, F.: Vibrational and structural properties of amorphous n-butanol: A complementary Raman spectroscopy and X-ray diffraction study. *The Journal of Chemical Physics* **2013**, *138*, 214506.

(75) Hollas, J. M.: *Modern Spectroscopy*; 3 ed.; John Wiley & Sons: New York, **1996**.

(76) McHale, J. L.: *Molecular Spectroscopy*; Prentice-Hall: Upper Saddle River, **1999**.

(77) Schatz, G. C.; Ratner, M. A.: *Quantum mechanics in Chemistry*; Dover Publications: Mineola, **2002**.

(78) Sala, O.: *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*; 2 ed.; UNESP: São Paulo, **2008**.

(79) Bassett, W. A.: Diamond anvil cell, 50th birthday. *High Pressure Research* **2009**, *29*, CP5-186.

(80) Forman, R. A.; Block, S.; Barnett, J. D.; Piermari.Gj: Pressure measurement made by utilization of ruby sharp-line luminescence. *Science* **1972**, *176*, 284.

(81) Syassen, K.: Ruby under pressure. *High Pressure Research* **2008**, *28*, 75-126.

(82) Guo, N.; Zheng, H.-f.: Study on the Accuracy of Pressure Determined by Raman Spectra of Quartz. *Spectroscopy and Spectral Analysis* **2010**, *30*, 2161-2163.

(83) Wong, P. T. T.; Moffat, D. J.: A new internal-pressure calibrant for high-pressure infrared-spectroscopy of aqueous systems. *Applied Spectroscopy* **1989**, *43*, 1279-1281.

(84) Balzaretti, N. M.; Perottoni, C. A.; da Jornada, J. A. H.: High-pressure Raman and infrared spectroscopy of polyacetylene. *Journal of Raman Spectroscopy* **2003**, *34*, 259-263.

(85) Saw, C. K.: Chapter 11: X-ray Scattering Techniques for Characterization of Nanosystems in Lifesciences. In *Nanosystem Characterization Tools in the Life Sciences* Kumar, C. S. S. R., Ed.; Wiley, **2006**.

(86) Barrat, J. L.; Hansen, J. P.: *Basic Concepts for Simple and Complex Liquids*; Cambridge University Press: New York, **2003**.

(87) Barbosa, L. R. S.: Tese: Estudo de sistemas de relevância biológica por espalhamento de raios-X a baixos ângulos. Universidade de São Paulo, **2008**.

(88) Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A.: *Princípios de Análise Instrumental*; 5 ed.; Bookman: Porto Alegre, **2002**.

(89) Allen, M. P.; Tildesley, D. J.: *Computer Simulation of Liquids*; Oxford University Press: Oxford, **1987**.

(90) Martinez, L.; Borin, I. A.; Skaf, M. S.: Cap. 12: Fundamentos de Simulação por Dinâmica Molecular. In *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular* 1ª ed.; Morgon, N. H., Coutinho, K., Eds.; Editora Livraria da Física: São Paulo, **2007**.

(91) Berendsen, H. J. C.; Postma, J. P. M.; Vangunsteren, W. F.; Dinola, A.; Haak, J. R.: Molecular-dynamics with coupling to an external bath. *The Journal of Chemical Physics* **1984**, *81*, 3684-3690.

(92) Cramer, C. J.: *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*; 2 ed.; John Wiley & Sons Ltd: Chichester, **2004**.

(93) *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*: 1 ed.; Morgon, N. H.; Coutinho, K., Eds.; Editora Livraria da Física: São Paulo, **2007**.

2. OBJETIVOS

A estrutura de LIs é determinada por diferentes tipos de interações que também implicam na dinâmica e termodinâmica do sistema. As propriedades macroscópicas destes sais fundidos estão diretamente relacionadas às questões estruturais, de forma que é fundamental o entendimento dessa estrutura para que as aplicações tecnológicas tornem-se viáveis. Além disso, a existência desta miscelânea de interações permite que LIs tenham um rico e complexo comportamento de fases, a ponto de serem bons modelos para o estudo de questões mais fundamentais, como os processos de cristalização e transição vítrea. Através do uso de LIs formados por diversas combinações de cátions e ânions bem como da utilização de uma gama de técnicas experimentais e simulações computacionais, teve-se como objetivos:

- Estudar a estrutura de LIs em diferentes fases: líquida, líquido super-resfriado, cristalina e vítrea.

- Avaliar o efeito das variáveis termodinâmicas temperatura e pressão na estrutura dos LIs.

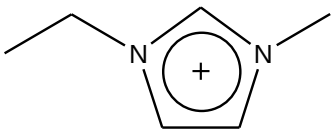
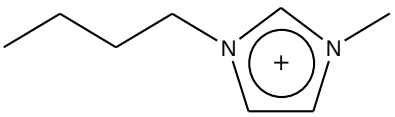
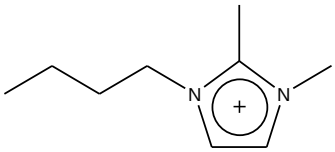
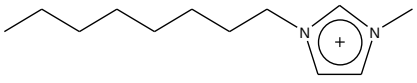
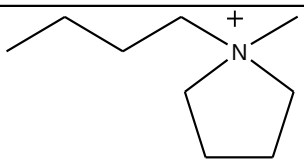
- Investigar a "competição" entre os processos de cristalização e transição vítrea em LIs, com ênfase no processo de nucleação frustrada e formação do estado glacial.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Líquidos iônicos

A estrutura dos cátions e ânions que compõe os LIs investigados nesta tese bem como a simbologia empregada, são listadas nas Tabela 3.1 e 3.2. Em sua grande maioria os LIs foram obtidos das empresas Iolitec ou Solvionic. Exceção para os LIs $[C_2C_1Im][SCN]$ e $[C_2C_1Im][SeCN]$, sintetizados de acordo com o procedimento descrido na literatura[1,2] pela Dra. Min Liang, na Rutgers, The State University of New Jersey (USA). Para todos os experimentos realizados, os líquidos foram secos sob alto vácuo (abaixo de 10^{-5} mbar) por mais que 24 horas. Análises por titulação Karl Fischer indicaram sempre uma concentração de moléculas de água menor que 30 ppm.

Tabela 3.1: Estrutura, nome e simbologia adotada para os cátions investigados.

Estrutura	Nome	Símbolo
	1-etil-3-metilimidazólio	$[C_2C_1Im]^+$
	1-butil-3-metilimidazólio	$[C_4C_1Im]^+$
	1-butil-2,3-dimetilimidazólio	$[C_4C_1C_1Im]^+$
	1-octil-3-metilimidazólio	$[C_8C_1Im]^+$
	1-butil-1-metilpirrolidínio	$[C_4C_1Pir]^+$

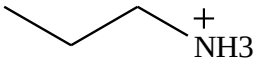
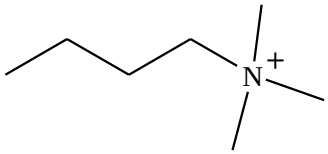
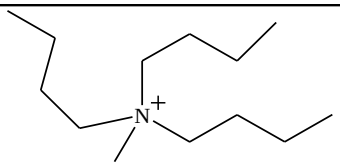
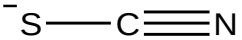
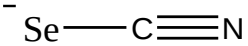
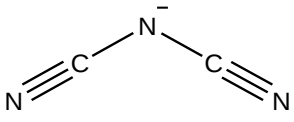
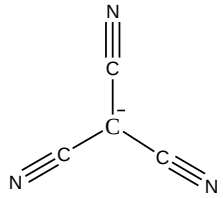
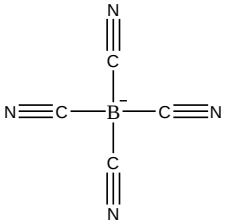
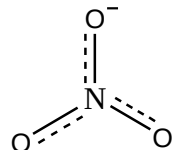
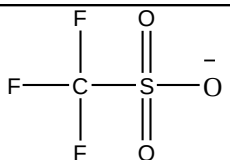
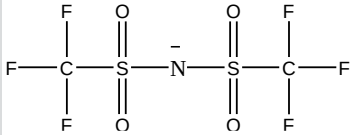
	propilamônio	$[C_3NH_3]^+$
	butiltrimetilamônio	$[C_4C_1C_1C_1N]^+$
	tributilmetilamônio	$[C_4C_4C_4C_1N]^+$

Tabela 3.2: Estrutura, nome e simbologia adotada para os ânions investigados.

Estrutura	Nome	Símbolo
	tiocianato	$[SCN]^-$
	seleniocianato	$[SeCN]^-$
	dicianamida	$[N(CN)_2]^-$
	tricianometileno	$[C(CN)_3]^-$
	tetracianoborato	$[B(CN)_4]^-$
	nitrato	$[NO_3]^-$

	trifluorometanosulfonato (triflato)	$[TfO]^-$
	bis(trifluorometanosulfonil)imida	$[Tf_2N]^-$

3.2. Espectroscopia de espalhamento Raman

Os espectros Raman apresentados nesta tese foram obtidos com dois espectrômetros: Horiba-Jobin-Yvon T64000 e Renishaw InVia. O espectrômetro Horiba-Jobin-Yvon T64000 com microscópio Olympus BX41 acoplado é equipado com triplo monocromador operando em modo subtrativo e com detetor CCD. Uma resolução espectral de 2,0 cm^{-1} foi utilizada e espectros na região de baixas frequências foram registrados usualmente acima 8 cm^{-1}. Os espectros foram obtidos com laser misto de argônio-kriptônio da marca Coherent usando a linha em 647,1 nm. Espectros Raman em função da temperatura em pressão atmosférica foram obtidos com o espectrômetro no modo macro usando uma geometria de 180º para coletar luz espalhada e nenhuma seleção de polarização foi utilizada. O controle da temperatura foi realizado com um criostato Optistat^{DN} da Oxford Instruments (Figura 3.1A). Os LIs foram resfriados ou aquecidos em taxas distintas e uma isoterma de 30 min foi utilizada em cada temperatura para que o sistema atingisse o equilíbrio térmico e fosse realizada a aquisição espectral. Para obtenção dos espectros Raman em função da pressão em temperatura ambiente, o espectrômetro foi utilizado no modo micro com uma lente 20x Leica (N.A. 0,40). Uma DAC da EasyLab Technologies Ltd., modelo Diacell Bragg-XVue foi utilizada (Figura 3.1B). A calibração da pressão na cela foi realizada pelo método do deslocamento da linha de fluorescência do rubi.[3]

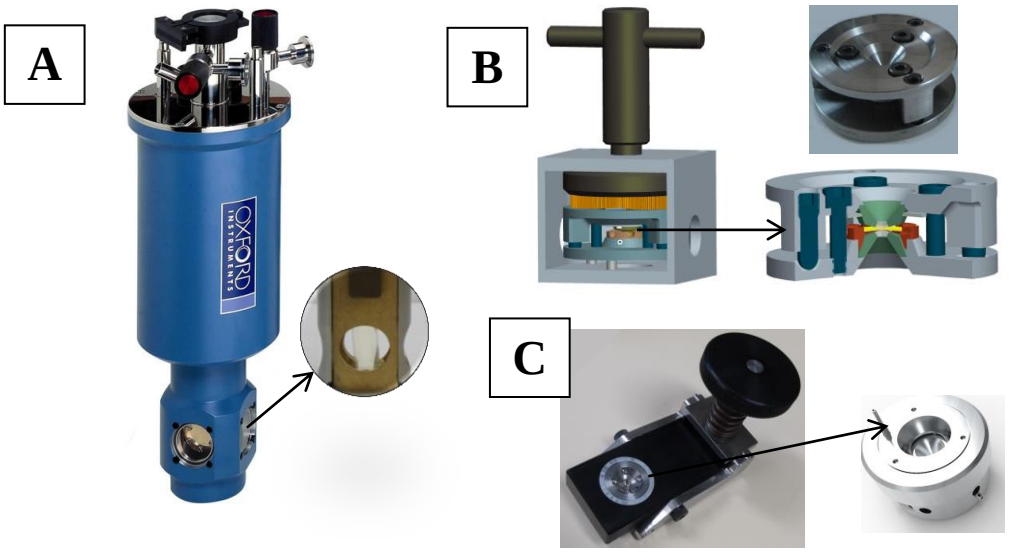


Figura 3.1. A. Criostato Optistat^{DN} da Oxford Instruments com destaque para o porta amostra. **B.** DAC da EasyLab Technologies modelo Diacell Bragg-XVue com destaque para o compartimento onde a amostra é inserida. **C.** DAC da EasyLab Technologies modelo Diacell LeverDAC Maxi com destaque para o porta amostra.

O espectrômetro Renishaw InVia equipado com microscópio Leica e um detetor CCD foi utilizado para obtenção dos espectros Raman em função da pressão em temperatura ambiente. Foi utilizada a linha em 632,8 nm do laser de He-Ne (Renishaw 7N1753) focada na amostra com lente 20x Leica (N.A. 0,40). Para obtenção dos espectros Raman foi utilizada uma DAC da EasyLab Technologies Ltd., modelo Diacell LeverDAC Maxi (Figura 3.1C). A calibração da pressão na DAC foi realizada pelo método do deslocamento da linha de fluorescência do rubi.[3]

Especificidades de alguns experimentos são mencionadas na seção de resultados e discussão. Sempre que necessário o ajuste das bandas Raman foi realizado com o programa Fityk (version 0.9.8).[4]

3.3. Calorimetria exploratória diferencial

As medidas DSC foram realizadas em um calorímetro modelo DTA-50 da Shimadzu com cadinho de alumínio, hermeticamente selado usando uma prensa para encapsulação. Nitrogênio líquido foi utilizado como meio refrigerante. Inicialmente as amostras foram aquecidas acima da temperatura ambiente até 350 K para remoção de qualquer núcleo cristalino presente na fase líquida. Então a amostra era resfriada e aquecida com diferentes taxas de variação da temperatura. Os valores dessas taxas são mencionados na apresentação das curvas DSC na seção de resultados e discussão. As medidas de DSC forneceram temperaturas de cristalização (T_c), transição vítrea (T_g), cristalização fria (T_{cc}), pré-fusão (T_{pm}) e fusão (T_m), bem como os valores de entalpia dos processos. Medidas em duplicatas foram realizadas para verificar a reprodutibilidade dos resultados.

3.4. Difração de raios X em baixas temperaturas

As medidas de XRD em baixas temperaturas foram realizadas em um difratômetro Rigaku DMAX 2000 de geometria Bragg-Brentano utilizando um tubo de cobre como fonte de raios X, linha K_α com λ = 1,5406 Å. A amostra líquida foi espalhada num porta amostra de cobre com uma espessura de aproximadamente 1 mm. Um criostato de circuito fechado de He que permite variar a temperatura entre 10 e 300 K foi acoplado ao difratômetro. A possibilidade de utilização deste criostato que funciona em alto vácuo deve-se à pressão de vapor negligenciável de LIs. O intervalo de varredura utilizado foi de 5° a 40°, no passo de 0,02° com 2 s por ponto.

3.5. Espalhamento de raios X de amplo ângulo

Para obtenção das medidas WAXS as amostras foram primeiramente transferidas para um capilar de quartzo (2,0 mm de diâmetro interno) adequado para medidas de raios X da Hampton Research (HR6-150) em uma câmara seca com atmosfera de argônio. O capilar foi então selado com uma cera adequada (HR6-150) dentro da câmara seca, para depois ser imerso em um cilindro com nitrogênio líquido por alguns segundos e, em seguida, removido da câmara seca para ser selado em um bico de Bunsen.

As medidas WAXS (k = 0,2 - 14 Å^{-1}) foram coletadas utilizando radiação síncrotron na linha 11-ID-C do Advanced Photon Source (APS) do Argonne National Laboratory (USA). A energia do feixe de raios X foi de 114,99 keV com λ = 0,108040 Å e seção de choque de 0,2 x 0,2 mm^2. A radiação espalhada foi registrada com um detetor Perkin Elmer amorphous Silicon 1621 CN3-EHS. A distância amostra-detetor, centro do feixe de raios X e inclinação do detetor foram calibradas pela amostra padrão de óxido de cério. A distância amostra-detetor utilizada foi de 76,66 cm e cada medida foi realizada com 10 min de exposição. Um sistema de controle de temperatura aberto da Oxford Cryosystems foi usado para manter a temperatura em 295 K.

Os dados de espalhamento de raios X coletados foram integrados e convertidos para intensidade em relação ao vetor de onda, *k*, usando o programa FIT2D.[5] A magnitude do vetor de onda *k* é definida pela equação (1.14). A observável no experimento de espalhamento é a intensidade de espalhamento de raios X coerente, $I_{coh}(k)$, a partir da qual se pode derivar o fator de estrutura estático do líquido, *S(k)*, através da relação:

$$S(k) = \frac{I_{coh}(k) - \sum_i x_i f_i^2(k)}{\left[\sum_i x_i f_i\ (k)\right]^2} \qquad (3.1)$$

onde para a espécie atômica *i*, x_i e f_i são a fração atômica e o fator de forma atômico para raios X, respectivamente.

As curvas *S(k)* obtidas para amostra e para o capilar vazio foram utilizadas como *input* no programa PDFgetX2[6] para se obter o fator de estrutura com correções para absorção da amostra, espalhamento Compton e espalhamento múltiplo. As correções para absorção e espalhamento múltiplo são extremamente pequenas para a geometria de transmissão utilizada com radiação síncrotron.

3.6. Dinâmica molecular

Simulações clássicas MD para os LIs com cátion $[C_2C_1Im]^+$ e ânions $[SeCN]^-$, $[SCN]^-$, $[N(CN)_2]^-$, $[C(CN)_3]^-$ e $[B(CN)_4]^-$ foram efetuadas com o programa DL_POLY.[7] O modelo utilizado nas simulações MD considera todos os átomos (*all-atoms model*) e inclui na função de energia potencial as interações de curto alcance (Lennard-Jones), interações de Coulomb de longo alcance e termos intramoleculares, incluindo estiramento de ligações, *r*, deformação de ângulos, θ, e torsão de ângulos diedro, φ:

$$U(r) = \sum_{ij}^{ligações} \frac{k_{r,ij}}{2}(r_{ij} - r_{eq,ij})^2 + \sum_{ijk}^{ângulos} \frac{k_{\theta,ijk}}{2}(\theta_{ij} - \theta_{eq,ijk})^2 + \sum_{ijkl}^{diedros} \sum_{m=1}^{3} \frac{k_{m,ijkl}}{2}\left[1 + (-1)^m \cos(m\varphi_{ijkl})\right] +$$
$$+ \sum_{i}^{átomos} \sum_{j\neq i}^{átomos} 4\varepsilon_{ij}\left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{6}\right] + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{i}^{átomos} \sum_{j\neq i}^{átomos} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \qquad (3.2)$$

onde K_r , K_θ , e K_m são constantes de força, r_{eq} e θ_{eq} são distâncias e ângulos de equilíbrio dos íons, σ_{ij} e ε_{ij} são parâmetros dependentes dos pares atômicos e *q* é a carga atômica parcial. As distâncias de ligações envolvendo átomos de hidrogênio no cátion $[C_2C_1Im]^+$ foram mantidas constantes (1,08 Å para C2-H e 1,09 Å para C4/C5-H, ver Figura 4.1 para referência). Os parâmetros do potencial para o cátion $[C_2C_1Im]^+$ foram retirados do campo de força CL&P[8]

para LIs. Os parâmetros do potencial para os ânions com grupo ciano foram otimizados a partir de simulações MD[8-19] e estruturas cristalinas[20-31] presentes na literatura além de cálculos QC realizados para a estrutura no vácuo dos ânions. A ideia foi gerar um campo de força mais geral com possibilidade de transferência para LIs com outros cátions devido a escassez de parâmetros na literatura para alguns destes ânions. Os parâmetros propostos para o campo de força dos ânions são dados nas Tabelas 3.3 e 3.4.

Tabela 3.3: Geometria de equilíbrio e constantes de força para os ânions no campo de força proposto. O subscrito c indica o átomo central nos ânions $[N(CN)_2]^-$ e $[C(CN)_3]^-$.

ânion	**ligação – ângulo**	r_{eq} **/ Å -** θ_{eq} **/ °**	K_r **-** K_θ **/ kJ.mol^{-1}**
$[SeCN]^-$	Se-C	1,820	3202,0
	C-N	1,150	7746,0
	Se-C-N	180,0	420,0
$[SCN]^-$	S-C	1,640	5283,7
	C-N	1,150	7746,0
	S-C-N	180,0	420,0
$[N(CN)_2]^-$	N_C-C	1,296	4206,0
	C-N	1,150	7746,0
	C-N_C-C	120,0	362,0
	N_C-C-N	173,0	425,0
$[C(CN)_3]^-$	C_C-C	1,410	5027,0
	C-N	1,150	7746,0
	C-C_C-C	120,0	400,0
	C_C-C-N	180,0	425,0
$[B(CN)_4]^-$	B-C	1,590	1902,1
	C-N	1,150	7746,0
	C-B-C	109,5	400,0
	B-C-N	180,0	425,0

Tabela 3.4: Cargas atômicas e parâmetros do potencial Lennard-Jones para os ânions no campo de força proposto. O subscrito c indica o átomo central nos ânions $[N(CN)_2]^-$ e $[C(CN)_3]^-$.

ânion	**átomo**	***q* / e**	**ε / kJ.mol^{-1}**	**σ / Å**
$[SeCN]^-$	Se	-0,6070	1,00000	3,78
	C	0,3620	0,27614	3,30
	N	-0,7550	0,71128	3,20
$[SCN]^-$	S	-0,7540	0,80000	3,55
	C	0,5210	0,27614	3,30
	N	-0,7670	0,71128	3,20
$[N(CN)_2]^-$	N_C	-0,6160	0,71128	3,25
	N	-0,6799	0,71128	3,20
	C	0,4879	0,27614	3,30
$[C(CN)_3]^-$	C_C	-0,8617	0,35000	3,50
	C	0,5595	0,27614	3,30
	N	-0,6056	0,71128	3,20
$[B(CN)_4]^-$	B	-0,0340	0,39750	3,58
	C	0,2890	0,27614	3,30
	N	-0,5305	0,71128	3,20

As distâncias e ângulos de equilíbrio utilizados no campo de força proposto para os ânions são comparadas na Tabela 3.5 com valores das estruturas optimizadas no vácuo por MP2 e estruturas cristalinas reportadas na literatura.

Tabela 3.5. Distâncias de ligação e ângulos no campo de força proposto neste trabalho para os ânions contendo grupos ciano, obtidas por cálculos MP2 dos ânions isolados e através das estruturas cristalinas reportadas na literatura.

ânion	ligação / Å - ângulo / º	proposto	MP2	estrutura cristalina[b]
$[SeCN]^-$	Se-C	1,820	1,821	1,810[c] ; 1,830[d] ; 1,820[e]; 1,720[f]
	C-N	1,150	1,189	1,156[c] ; 1,160[d] ; 1,130[e] ; 1,170[f]
	Se-C-N	180,0	180,0	177,6[c] ; 180,0[d]; 179,0[e] ; 177,0[f]
$[SCN]^-$	S-C	1,640	1,658	1,647[g] ; 1,631[h] ; 1,639[i] ; 1,643[j] ; 1,630[k]
	C-N	1,150	1,196	1,150[g] ; 1,162[h] ; 1,149[i] ; 1,158[j] ; 1,157[k]
	S-C-N	180,0	180,0	177,9[g] ; 178,7[h] ; 179,1[i] ; 179,1[j]
$[N(CN)_2]^-$	N_c-C [a]	1,310	1,320	1,312[l] ; 1,310[m] ; 1,307[n]
	C-N	1,150	1,191	1,152[l] ; 1,141[m] ; 1,133[n]
	C-N_c-C [a]	120,0	118,3	120,7[l] ; 121,6[m] ; 127,2[n]
	N_c-C-N [a]	173,0	173,8	173,5[l] ; 172,1[m] ; 167,7[n]
$[C(CN)_3]^-$	C_c-C [a]	1,410	1,412	1,426[o] ; 1,470[p] ; 1,400[q]
	C-N	1,150	1,187	1,141[o] ; 1,120[p] ; 1,150[q]
	C-C_c-C [a]	120,0	120,0	119,7[o] ; 120[p] ; 120,0[q]
	C_c-C-N [a]	180,0	180,0	177,6[o] ; 180,0[p] ; 179,0[q]
$[B(CN)_4]^-$	B-C	1,590	1,594	1,575[r] ; 1,590[s] ; 1,589[t]
	C-N	1,150	1,179	1,130[r] ; 1,136[s] ; 1,142[t]
	C-B-C	109,5	109,5	109,5[r] ; 108,8[s] ; 109,2[t]
	B-C-N	180,0	180,0	180,0[r] ; 178,4[s] ; 179,5[t]

[a] O subscrito c indica o átomo central / [b] Valor médio para as estruturas cristalinas com geometria do ânion variada / [c] $[Im_{1,1}][Cd(SeCN)_3]$ ($Im_{1,1}$ = 1-metil-3-metilimidazólio)[20] / [d] $(Me_4N)_3[Rh(SeCN)_6]$[21] / [e] $[K_3(dmpu)_4][Bi(SeCN)_6]$ (dmpu = N,N'-dimetilpropilenourea)[22] / [f] $K[N(PPh_3)_2]_2[Bi(SeCN)_6]$[23] / [g] $[K_3(dmpu)_4][Bi(SCN)_6]$ (dmpu = N,N'-dimetilpropilenourea)[22] / [h] $K[K(18\text{-crown-}6)]_2[Bi(SCN)_6]$[23] / [i] $Ni(NH_2C_2H_4OH)_2(SCN)_2$[24] / [j] NiL(SCN)(μ-SCN) (L = bis(3-aminopropil)metilamina)[25] / [k] $Ni(SCN)_2(L)_4$ (L = 1-[1-ferro-cenilmetil]imidazólio)[26] / [l] $[Me_4M][N(CN)_2]$[27] / [m] $Cp(dppe)FeN(CN)_2$[28] / [n] $[(Cp(PPh_3)_2Ru)_2N(CN)_2](SbF_6)$[28] / [o] $Cp(dppe)FeC(CN)_3$ (dppe = 1,2-bis(difenilfosfino)-etano)[28] / [p] $Rh_2(form)_4C(CN)_3$ (form = N,N'-di-p-toluilformamidianato)[29] / [q] $[Fe(C_5Me_5)_2]C(CN)_3$[30] / [r] $NaB(CN)_4$[31] / [s] $RbB(CN)_4$[31] / [t] $[NH_4]B(CN)_4.THF$[31]

Simulações MD foram encontradas na literatura para LIs com os ânions $[SCN]^-$, [9,10] $[N(CN)_2]^-$,[8,11-16] $[C(CN)_3]^-$[11] e $[B(CN)_4]^-$ [11, 17, 18]. Os valores de σ_{ij} e ε_{ij} foram obtidos destas simulações quando na simulação foi utilizado um potencial do tipo Lennard-Jones, caso

contrário os valores foram otimizados para ajustar a densidade experimental e o fator de estrutura obtido por WAXS. As cargas de $[SeCN]^-$, $[SCN]^-$ e $[B(CN)_4]^-$ foram calculadas para as geometrias otimizadas dos ânions isolados por MP2 usando o método ChelpG[32] (detalhes do cálculo na próxima seção). Para $[N(CN)_2]^-$ e $[C(CN)_3]^-$ as cargas foram obtidas das simulações de Borodin.[11]

Os sistemas simulados continham 500 cátions e 500 ânions em uma caixa cúbica com condições periódicas de contorno. Todas as configurações iniciais foram geradas com o programa PACKMOL.[33] Os sistemas foram simulados no *ensemble NPT* em uma pressão de 1 atm e temperatura de 300 K com o método de Berendsen *et al*.[34] Os tempos de relaxação de 0,1 ps e 0,5 ps foram utilizados para o barostato e termostato, respectivamente. Os tempos de equilibração e produção foram de 2 ns cada (total de 4 ns). O algoritmo de Verlet velocidade foi utilizado para integração das equações de movimento com um passo de tempo de 1 fs. As interações de Coulomb foram tratadas pelo método da soma de Ewald.[35]

Os fatores de estrutura foram calculados com programas escritos em linguagem FORTRAN no grupo do Prof. Dr. Mauro C. C. Ribeiro no LEM-IQ-USP. Para se realizar a comparação direta com os fatores de estrutura estático obtidos pelas medidas WAXS, *S(k)* foi ponderado pelos fatores de forma atômicos para raios X, $f_i(k)$. As expressões para $f_i(k)$ foram obtidas de *International Tables for Crystallography*.[36] Assim, ao invés da equação (1.16), *S(k)* foi calculado como:

$$S(k) = \frac{1}{N}\left\langle \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} f_i(k)\, f_j(k) e^{ik(r_i - r_j)} \right\rangle \tag{3.3}$$

O fator de estrutura também foi ponderado pelo produto das cargas atômicas, q_i e q_j, dos átomos *i* e *j*, o chamado fator de estrutura carga-carga, $S_q(k)$, dado por:

$$S_q(k) = \frac{1}{N}\left\langle \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} q_i q_j e^{ik(r_i - r_j)} \right\rangle \quad (3.4)$$

Todas as outras análises estruturais utilizando as configurações geradas pelas simulações MD foram realizadas através do programa TRAVIS.[37]

3.7. Química quântica

Os cálculos de QC foram realizados através do programa Gaussian03.[38] Duas metodologias de cálculo foram utilizadas nesta tese. A primeira usando DFT com B3LYP como funcional de troca e correlação[39,40] e a segunda usando MP2. Para os dois métodos o conjunto base de função 6-311++G(d,p) foi sempre utilizado. No caso de *clusters* com muitos pares iônicos uma otimização prévia por dinâmica molecular clássica foi realizada devido ao fato do número de mínimos locais na superfície de energia potencial (*potential energy surface*, PES) se tornar muito elevado. A geometria de equilíbrio (um ponto de mínimo na PES) foi verificada pela inexistência de frequências vibracionais imaginárias. Energias de interação para alguns pares iônicos optimizados foram calculadas pela diferença de energia entre o par iônico e os íons isolados. O erro de sobreposição do conjunto base de funções (*base-set superposition error*, BSSE) e as energias de ponto zero (*zero point energies*, ZPE) não foram considerados nos cálculos das energias de interação e dos espectros Raman porque foi demonstrado serem negligenciáveis no caso de LIs.[41] Especificidades dos cálculos realizados são discutidas na apresentação dos resultados.

3.8. Referências bibliográficas

(1) Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Moser, J. E.; Humphry-Baker, R.; Gratzel, M.: A solvent-free, SeCN-/$(SeCN)_3^-$ based ionic liquid electrolyte for high-efficiency dye-sensitized nanocrystalline solar cells. *The Journal of American Chemical Society* **2004**, *126*, 7164-7165.

(2) Pringle, J. M.; Golding, J.; Forsyth, C. M.; Deacon, G. B.; Forsyth, M.; MacFarlane, D. R.: Physical trends and structural features in organic salts of the thiocyanate anion. *Journal of Materials Chemistry* **2002**, *12*, 3475-3480.

(3) Bassett, W. A.: Diamond anvil cell, 50th birthday. *High Pressure Research* **2009**, *29*, CP5-186.

(4) Wojdyr, M.: Fityk: a general-purpose peak fitting program. *Journal of Applied Crystallography* **2010**, *43*, 1126-1128.

(5) Hammersley, A. P.; Svensson, S. O.; Hanfland, M.; Fitch, A. N.; Hausermann, D.: Two-dimensional detector software: From real detector to idealised image or two-theta scan. *High Pressure Research* **1996**, *14*, 235-248.

(6) Qiu, X.; Thompson, J. W.; Billinge, S. J. L.: PDFgetX2: a GUI-driven program to obtain the pair distribution function from X-ray powder diffraction data. *Journal of Applied Crystallography* **2004**, *37*, 678.

(7) Todorov, I. T.; Smith, W.; Trachenko, K.; Dove, M. T.: DL_POLY_3: new dimensions in molecular dynamics simulations via massive parallelism. *Journal of Materials Chemistry* **2006**, *16*, 1911-1918.

(8) Canongia Lopes, J. N.; Padua, A. A. H.: CL&P: A generic and systematic force field for ionic liquids modeling. *Theoretical Chemistry Accounts* **2012**, *131*, 1129.

(9) Chaumont, A.; Wipff, G.: Solvation of Ln(III) Lanthanide Cations in the [BMI][SCN], [MeBu3N][SCN], and [BMI]5[Ln(NCS)8] Ionic Liquids: A Molecular Dynamics Study. *Inorganic Chemistry* **2009**, *48*, 4277-4289.

(10) Gupta, K. M.; Chen, Y. F.; Jiang, J. W.: Ionic Liquid Membranes Supported by Hydrophobic and Hydrophilic Metal-Organic Frameworks for CO2 Capture. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 5792-5799.

(11) Borodin, O.: Polarizable Force Field Development and Molecular Dynamics Simulations of Ionic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry B* **2009**, *113*, 11463-11478.

(12) Bedrov, D.; Borodin, O.: Thermodynamic, Dynamic, and Structural Properties of Ionic Liquids Comprised of 1-Butyl-3-methylimidazolium Cation and Nitrate, Azide, or Dicyanamide Anions. *The Journal of Physical Chemistry B* **2010**, *114*, 12802-12810.

(13) Schroder, C.; Haberler, M.; Steinhauser, O.: On the computation and contribution of conductivity in molecular ionic liquids. *The Journal of Chemical Physics* **2008**, *128*, 134501.

(14) Schroder, C.; Steinhauser, O.: The influence of electrostatic forces on the structure and dynamics of molecular ionic liquids. *The Journal of Chemical Physics* **2008**, *128*, 224503.

(15) Hooper, J. B.; Borodin, O.: Molecular dynamics simulations of N,N,N,N-tetramethylammonium dicyanamide plastic crystal and liquid using a polarizable force field. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12*, 4635-4643.

(16) Adebahr, J.; Grozema, F. C.; deLeeuw, S. W.; MacFarlane, D. R.; Forsyth, M.: Structure and dynamics of the plastic crystal tetramethylammonium dicyanamide—a molecular dynamics study. *Solid State Ionics* **2006**, *177*, 2845-2850.

(17) Koller, T. M.; Ramos, J.; Garrido, N. M.; Froba, A. P.; Economou, I. G.: Development of a united-atom force field for 1-ethyl-3-methylimidazolium tetracyanoborate ionic liquid. *Molecular Physics* **2012**, *110*, 1115-1126.

(18) Koller, T. M.; Rausch, M. H.; Ramos, J.; Schulz, P. S.; Wasserscheid, P.; Economou, I. G.; Fröba, A. P.: Thermophysical Properties of the Ionic Liquids [EMIM][B(CN)4] and [HMIM][B(CN)4]. *The Journal of Physical Chemistry B* **2013**, *117*, 8512-8523.

(19) Babarao, R.; Dai, S.; Jiang, D.-e.: Understanding the High Solubility of CO2 in an Ionic Liquid with the Tetracyanoborate Anion. *The Journal of Physical Chemistry B* **2011**, *115*, 9789-9794.

(20) Liu, D.; Li, D.: Crystallographic report: N,N′-Dimethylimidazolium tris(selenocyanate) cadmium(II), [Me2Im][Cd(SeCN)3] (Me2Im = N,N′-dimethylimidazolium). *Applied Organometallic Chemistry* **2003**, *17*, 809-810.

(21) Rohde, J. U.; Preetz, W.: Synthese und spektroskopische Charakterisierung von [Rh(SeCN)6]3– und trans-[Rh(CN)2(SeCN)4]3–, Kristallstruktur von (Me4N)3[Rh(SeCN)6]. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2000**, *626*, 1550-1556.

(22) Farrugia, L. J.; Carmalt, C. J.; Norman, N. C.: Syntheses and X-ray crystal structures of the bismuth(III) thiocyanate and selenocyanate complexes K-3(dmpu)(4) Bi(SCN)(6) and K-3(dmpu)(4) Bi(SeCN)(6) (dmpu=N,N'-dimethylpropyleneurea). *Inorganica Chimica Acta* **1996**, *248*, 263-266.

(23) Crispini, A.; Errington, R. J.; Fisher, G. A.; Funke, F. J.; Norman, N. C.; Orpen, A. G.; Stratford, S. E.; Struve, O.: Synthetic and structural studies on bismuth(III) thiocyanate and selenocyanate complexes. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1994**, 1327-1335.

(24) Hursthouse, M. B.; Izod, K. J.; Mazid, M. A.; Thornton, P.: Synthesis, properties and X-ray crystal-structures of copper(II) and nickel(II) thiocyanate complexes with ethanolamine - a new structure for an aminoalkoxide cluster. *Polyhedron* **1990**, *9*, 535-539.

(25) Vicente, R.; Escuer, A.; Ribas, J.; Solans, X.: Crystal-structure and magnetic-behavior of a new kind of one-dimensional nickel(II) thiocyanate compound [{NiL(SCN)(μ-SCN)}$_n$] [L=bis(3-aminopropyl)methyl-amine]. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1994**, 259-262.

(26) Wang, X.; Wu, J.; Zhou, H.; Tian, Y.; Li, L.; Yang, J.; Jin, B.; Zhang, S.: Synthesis, crystal structures and electrochemical properties of two new metal-centered ferrocene complexes. *Science in China Series B-Chemistry* **2009**, *52*, 930-936.

(27) Seeber, A. J.; Forsyth, M.; Forsyth, C. M.; Forsyth, S. A.; Annat, G.; MacFarlane, D. R.: Conductivity, NMR and crystallographic study of N,N,N,N-tetramethylammonium dicyanamide plastic crystal phases: an archetypal ambient temperature plastic electrolyte material. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2003**, *5*, 2692-2698.

(28) Zhang, L. Y.; Shi, L. X.; Chen, Z. N.: Syntheses, structures, and electronic interactions of dicyanamide/tricyanomethanide-bridged binuclear organometallic complexes. *Inorganic Chemistry* **2003**, *42*, 633-640.

(29) LoSchiavo, S.; Bruno, G.; Zanello, P.; Laschi, F.; Piraino, P.: New adducts of dirhodium(II) formamidinate complexes with polycyano acceptor molecules. X-ray crystal structure of the tricyanomethanide complex $Rh_2(form)_4[C(CN)_3]$ (form = N,N'-Di-*p*-tolylformamidinate). *Inorganic Chemistry* **1997**, *36*, 1004-1012.

(30) Dixon, D. A.; Calabrese, J. C.; Miller, J. S.: Crystal and molecular-structure of the charge-transfer salt of decamethylferrocenium and tricyanomethanide: $[Fe(C_5Me_5)_2]^+.[C(CN)_3]^-$. The electronic-structure and spectra of $[C(CN)_3]^-$. *The Journal of American Chemical Society* **1986**, *108*, 2582-2588.

(31) Kuppers, T.; Bernhardt, E.; Willner, H.; Rohm, H. W.; Kockerling, M.: Tetracyanoborate salts $M[B(CN)_4]$ with M = Singly charged cations: Properties and structures. *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 1015-1022.

(32) Breneman, C. M.; Wiberg, K. B.: Determining atom-centered monopoles from molecular electrostatic potentials. The need for high sampling density in formamide conformational analysis. *Journal of Computational Chemistry* **1990**, *11*, 361-373.

(33) Martinez, L.; Andrade, R.; Birgin, E. G.; Martinez, J. M.: PACKMOL: A Package for Building Initial Configurations for Molecular Dynamics Simulations. *Journal of Computational Chemistry* **2009**, *30*, 2157-2164.

(34) Berendsen, H. J. C.; Postma, J. P. M.; Vangunsteren, W. F.; Dinola, A.; Haak, J. R.: Molecular-dynamics with coupling to an external bath. *The Journal of Chemical Physics* **1984**, *81*, 3684-3690.

(35) Allen, M. P.; Tildesley, D. J.: *Computer Simulation of Liquids*; Oxford University Press: Oxford, **1987**.

(36) Brown, P. J.; Fox, A. G.; Maslen, E. N.; O'Keefe, M. A.; Willis, B. T. M.: International Tables for Crystallography. Wiley: London, **2006**.

(37) Brehm, M.; Kirchner, B.: TRAVIS - A Free Analyzer and Visualizer for Monte Carlo and Molecular Dynamics Trajectories. *Journal of Chemical Information and Modeling* **2011**, *51*, 2007-2023.

(38) M. J. Frisch, G. W. T., H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, ; M. A. Robb, J. R. C., J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, ; K. N. Kudin, J. C. B., J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, ; V. Barone, B. M., M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, ; G. A. Petersson, H. N., M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, ; R. Fukuda, J. H., M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, ; H. Nakai, M. K., X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, ; V. Bakken, C. A., J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, ; O. Yazyev, A. J. A., R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, ; P. Y. Ayala, K. M., G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, ; V. G. Zakrzewski, S. D., A. D. Daniels, M. C. Strain, ; O. Farkas, D. K. M., A. D. Rabuck, K. Raghavachari, ; J. B. Foresman, J. V. O., Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, ; J. Cioslowski, B. B. S., G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, ; I. Komaromi, R. L. M., D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, ; C. Y. Peng, A. N., M. Challacombe, P. M. W. Gill, ; B. Johnson, W. C., M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople: Gaussian03W. In *Gaussian03W*: Wallingford CT, **2004**.

(39) Becke, A. D.: A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. *The Journal of Chemical Physics* **1993**, *98*, 1372-1377.

(40) Lee, C. T.; Yang, W. T.; Parr, R. G.: Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron-density. *Physical Review B* **1988**, *37*, 785-789.

(41) Tsuzuki, S.; Shinoda, W.; Miran, M. S.; Kinoshita, H.; Yasuda, T.; Watanabe, M.: Interactions in ion pairs of protic ionic liquids: Comparison with aprotic ionic liquids. *The Journal of Chemical Physics* **2013**, *139*, 174504.

4. ESTRUTURA DE LÍQUIDOS IÔNICOS COM ÂNIONS CONTENDO GRUPO CIANO

4.1. Motivação

Ânions funcionalizados com grupo ciano (-C≡N) produzem alguns dos LIs mais fluídos, com elevada condutividade e baixa viscosidade. Por suas características, estes líquidos vêm sendo utilizados como eletrólitos em células solares sensibilizadas por corante.[1-5] O grupo do Prof. Dr. Edward W. Castner Jr. na Rutgers, The State University of New Jersey (USA) tem investigado o potencial destes ânions para serem utilizados como doadores de elétron em reações de transferência de carga além de meio de solvatação.[6] Desta forma, esta classe de LIs possui um grande potencial em aplicações eletroquímicas. Todavia, o número de estudos estruturais usando técnicas experimentais e cálculos teóricos ainda são reduzidos quando comparados com LIs contendo ânions fluorados, como por exemplo $[Tf_2N]^-$.[7-13] O objetivo do estudo apresentado neste capítulo é fornecer um melhor entendimento da organização estrutural da fase líquida em LIs com cátion $[C_2C_1Im]^+$ e ânions contendo grupo ciano, analisando tendências gerais e características particulares da série investigada. Para tanto foram realizadas medidas de WAXS e simulações MD além de cálculos QC para a série de LIs com cátion 1-etil-3-metilimidazólio, $[C_2C_1Im]^+$, e os ânions: seleniocianato, $[SeCN]^-$, tiocianato, $[SCN]^-$, dicianamida, $[N(CN)_2]^-$, tricianometileno, $[C(CN)_3]^-$, e tetracianoborato, $[B(CN)_4]^-$. O cátion $[C_2C_1Im]^+$ baseado no anel imidazólio foi utilizado por ser um dos principais e mais estudados formadores de LIs.

4.2. Resultados e Discussão

As estruturas dos íons isolados otimizadas por MP2 são retratadas na Figura 4.1. Na figura também é apresentada a numeração dos átomos do cátion $[C_2C_1Im]^+$ utilizada como

referência ao longo da tese. A Tabela 3.5 na seção de materiais e métodos apresenta uma comparação entre as geometrias de equilíbrio dos ânions em estruturas cristalinas reportadas na literatura e as estruturas optimizadas no vácuo. Pode-se notar que a geometrias são muito similares, com maiores diferenças observadas para as distâncias das ligações CN, que são mais longas nas estruturas no vácuo que nas estruturas cristalinas. O valor médio da ligação CN nas estruturas cristalinas é de cerca de 1,15 Å. Essa diferença provavelmente é uma limitação proveniente do conjunto base de funções utilizado tendo-se em vista que o aumento do mesmo implica numa redução da distância da ligação CN. As outras distâncias de ligação nos ânions são muito similares às verificadas experimentalmente e aumentam na ordem: N-CN ($[N(CN)_2]^-$) < C-CN ($[C(CN)_3]^-$) < B-CN ($[B(CN)_4]^-$) < S-CN ($[SCN]^-$) < Se-CN ($[SeCN]^-$). Além das geometrias, as cargas atômicas e parâmetros do potencial Lennard-Jonnes calculados e reportados na literatura foram ajustados para melhorar o campo de força para estes LIs como mencionado na seção de materiais e métodos. Análises da densidade e fator de estrutura estático discutidas a seguir indicam que o campo de força proposto é adequado para uma boa descrição desses sistemas.

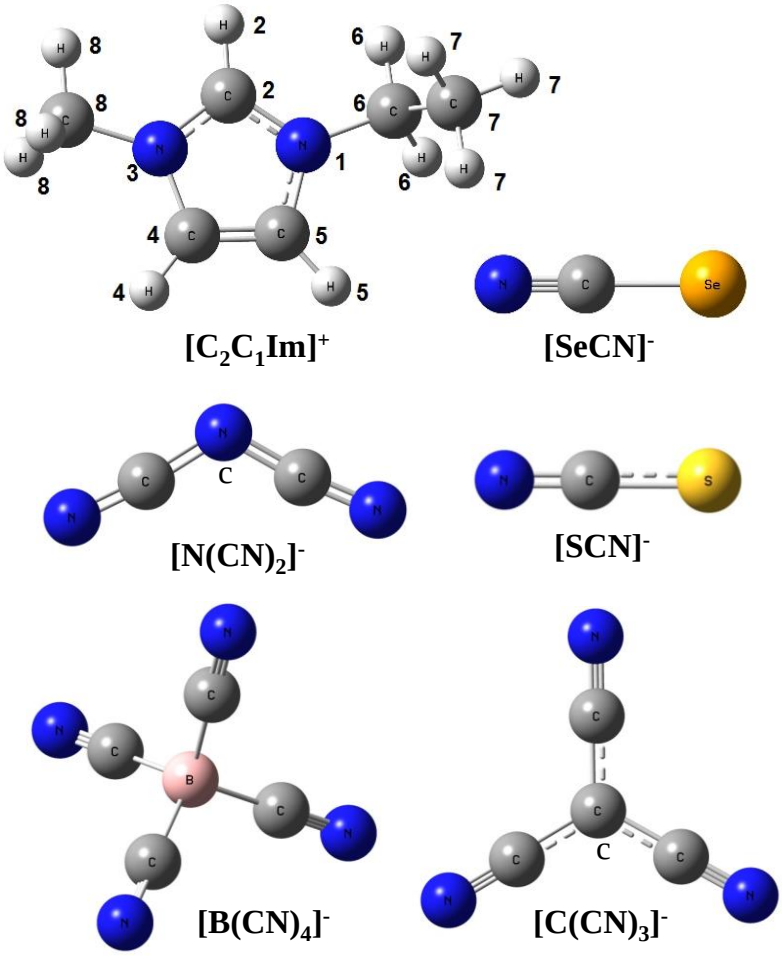


Figura 4.1. Estruturas otimizadas para os íons isolados pelo método MP2. A numeração dos átomos do cátion $[C_2C_1Im]^+$ é usada para referência ao longo da tese. A letra c indica o átomo central em $[N(CN)_2]^-$ e $[C(CN)_3]^-$. As ligações químicas foram concebidas de acordo com o padrão no programa GaussView5.[14]

As densidades obtidas nas simulações MD bem como as densidades experimentais são apresentadas na Tabela 4.1. A concordância entre simulação e experimento é muito boa, com um desvio máximo de cerca de 3%. A densidade experimental para $[C_2C_1Im][SeCN]$ não foi encontrada na literatura e a quantidade sintetizada não foi suficiente para realização da medida da densidade. Pode-se observar que a densidade aumenta na seguinte ordem nesta série de LIs: $[B(CN)_4]^- < [C(CN)_3]^- < [N(CN)_2]^- < [SCN]^- < [SeCN]^-$. Esta é a mesma tendência do aumento do volume do ânion, exceto para o caso de $[C_2C_1Im][SeCN]$ comparado à $[C_2C_1Im][SCN]$. Para este caso, a maior massa atômica e tamanho do Se comparado à S provavelmente explica a diferença se supormos interações interiônicas similares nestes ânions.

Tabela 4.1. Densidade simulada (ρ_{sim}) e experimental (ρ_{exp}) para os LIs investigados. A viscosidade experimental também é inserida na tabela. Os valores experimentais reportados foram obtidos em 298 K e 1 atm.

Líquido Iônico	ρ_{sim} / g cm^{-3}	ρ_{exp} / g cm^{-3}	η / cP
$[C_2C_1Im][SeCN]$	1,400	-	25,0[1]
$[C_2C_1Im][SCN]$	1,145	1,117[15] / 1,117[16]	29,2[15]
$[C_2C_1Im][N(CN)_2]$	1,096	1,104[15] / 1,101[16]	18,8[15]
$[C_2C_1Im][C(CN)_3]$	1,078	1,082[15] / 1,082[16]	17,3[15]
$[C_2C_1Im][B(CN)_4]$	1,069	1,036[15] / 1,036[17]	22,5[15]

Os fatores de estrutura estático experimentais, *S(k)*, na faixa de *k* entre 0,2 e 14,0 Å^{-1} são mostrados na Figura 4.2. Para LIs baseados no ânion $[Tf_2N]^-$ vários estudos indicam que para valores de *k* maiores que 2 Å^{-1}, todas as contribuições para o espalhamento são de caráter intramolecular.[7,10,11] No caso dos LIs investigados nesta tese, a região contendo contribuições intramoleculares se inicia em aproximadamente 3 Å^{-1} devido ao menor volume dos ânions investigados comparados ao ânion $[Tf_2N]^-$. Pode-se observar na Figura 4.2 que a região intramolecular tem padrão muito similar para todos os LIs exceto para $[C_2C_1Im][SeCN]$, que apresentou maiores discrepâncias. Este fato é esperado, uma vez que o Se com a maior densidade eletrônica (número atômico 34) deve dominar as contribuições para *S(k)* total.

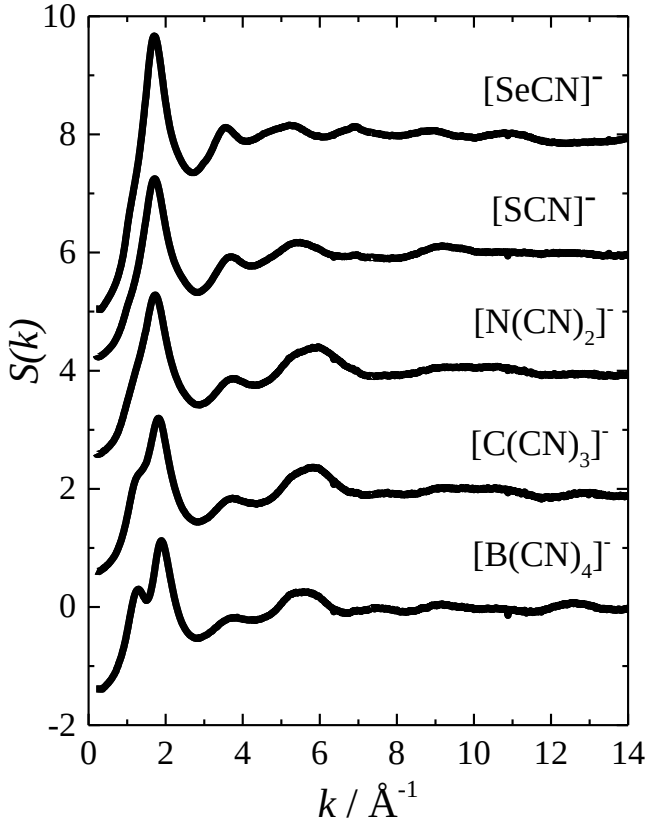


Figura 4.2. Fator de estrutura estático experimental, *S(k)*, para os LIs com cátion $[C_2C_1Im]^+$ e ânions funcionalizados com grupo ciano. As funções *S(k)* foram deslocadas para comparação: $[C(CN)_3]^-$ (+2), $[N(CN)_2]^-$ (+4), $[SCN]^-$ (+6) e $[SeCN]^-$ (+8).

Mais interessante para se entender a estrutura de LIs são os picos típicos relacionados às contribuições intermoleculares que aparecem em valores de vetor de onda menores.[7-13,18-25] Nos trabalhos reportados na literatura é consenso que nesta região de *S(k)* são observados dois ou três picos para maioria dos LIs.[7-13, 29-36] LIs com cadeias alquil mais longas (no cátion ou no ânion) apresentam uma segregação definida em domínios polares e apolares como exposto na introdução da tese. Evidência para esta segregação vem da existência de um pico em torno de 0,5 $Å^{-1}$, frequentemente chamado *prepeak* ou *first sharp diffraction peak* (FSDP), associado com uma ordem intermediária (*intermediate range order*) refletindo a alternância entre regiões polares-apolares. Para os LIs investigados o FDSP não foi observado devido ao pequeno tamanho do grupo funcional etil no cátion. Portanto, para esta série de LIs não existe evidência para um ordenamento intermediário. Outro pico típico, usualmente verificado em torno de 1,0 $Å^{-1}$, é

associado a alternância de cargas, ou seja, as distâncias cátion-cátion e ânion-ânion, sendo assim chamado de pico de correlação carga-carga. Análises deste pico indicam fortes correlações de cátions com cátions e ânions com ânions, mas também fortes anti-correlações (ou anti-picos) para este valor de *k* no espaço recíproco. Este pico é observado para os LIs investigados nesse trabalho em torno de 1,1 $Å^{-1}$. Finalmente, um último pico intermolecular intenso em torno de aproximadamente 1,5 $Å^{-1}$ é associado com correlações adjacentes cátion-ânion de múltiplas origens de curto alcance. Os picos de correlação carga-carga e de correlação de adjacências são discutidos a seguir com os resultados provenientes das simulações MD.

Na Figura 4.3A é mostrada a região de 0,2 - 3,0 $Å^{-1}$ para as funções *S(k)* obtidas experimentalmente por WAXS e calculadas através das trajetórias das simulações MD. A concordância entre experimento e simulação é muito boa para os LIs com os ânions $[N(CN)_2]^-$, $[C(CN)_3]^-$ e $[B(CN)_4]^-$. Para $[C_2C_1Im][SCN]$ verifica-se um pequeno deslocamento para valores menores de *k* no *S(k)* calculado em relação à curva experimental. Para $[C_2C_1Im][SeCN]$ maiores discrepâncias são observadas entre a curva experimental e teórica, principalmente em valores de *k* maiores que ~ 2,30 $Å^{-1}$. O pico de correlação de adjacências apresenta um deslocamento linear nesta série de LIs (linha tracejada na Figura 4.3A) de 1,71 $Å^{-1}$ para $[C_2C_1Im][SeCN]$ até 1,89 $Å^{-1}$ para $[C_2C_1Im][B(CN)_4]$. Os valores de *k* no máximo de intensidade das curvas *S(k)* obtidos pelo ajuste de funções gaussianas são inseridos na Tabela 4.2. Usando a relação de Bragg, $d_{max} = 2\pi / k_{max}$, pode-se fazer uma estimativa destas distâncias de separação iônica no espaço real. Os valores vão de 3,67 Å para $[C_2C_1Im][SeCN]$ até 3,32 Å para $[C_2C_1Im][B(CN)_4]$. Assim, a separação cátion-ânion parece diminuir à medida que o volume do ânion aumenta.

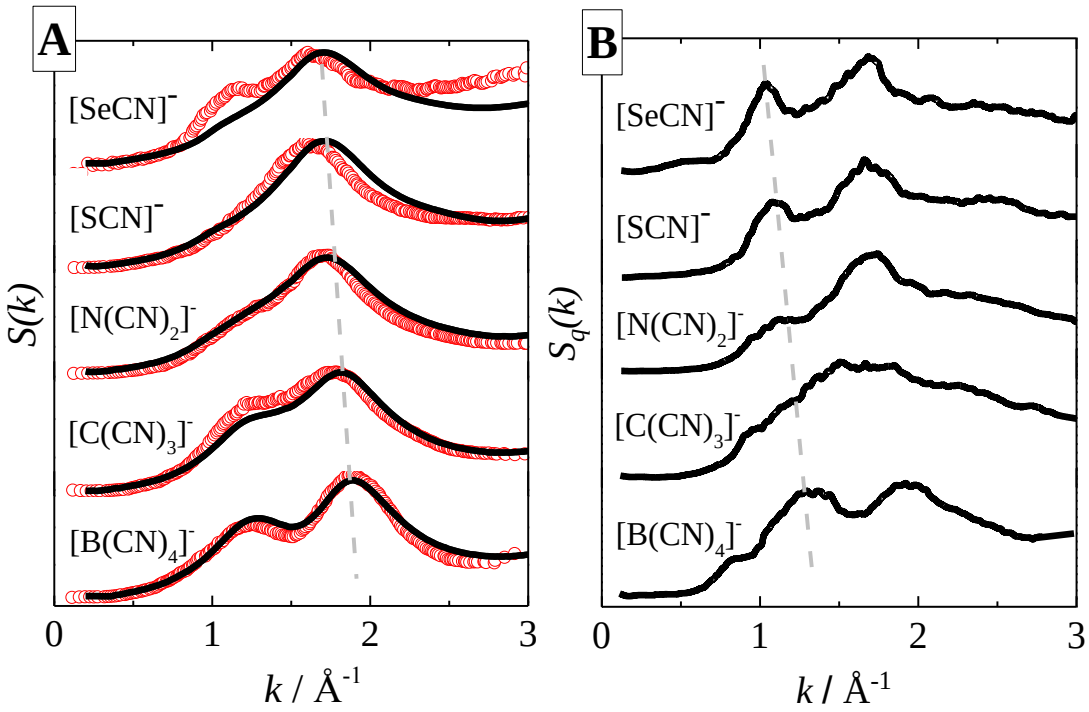


Figura 4.3. A. Fator de estrutura experimental (linha preta) e calculado (círculos vermelhos) para os LIs com cátion $[C_2C_1Im]^+$ e ânions indicados. **B**. Fator de estrutura calculado com as cargas atômicas parciais ao invés dos fatores de estrutura atômico. As linhas tracejadas indicam o deslocamento dos picos.

O pico de correlação carga-carga na curva experimental *S(k)* de $[C_2C_1Im][B(CN)_4]$ é bem definido, um ombro na curva de $[C_2C_1Im][C(CN)_3]$, e um ombro não muito bem definido para os outros LIs. O pico de correlação carga-carga é superestimado na curva *S(k)* calculada para $[C_2C_1Im][SeCN]$. O problema pode estar relacionado às cargas parciais utilizadas no campo de força proposto. Uma possível solução para obter uma melhor concordância entre as curvas *S(k)* seria a utilização de um campo de força polarizável, que está além do escopo do trabalho realizado. Uma análise direta da intensidade do pico de correlação carga-carga indicaria que $[C_2C_1Im][B(CN)_4]$ é o LI mais estruturado, com os LIs baseados nos ânions $[SeCN]^-$, $[SCN]^-$ e $[N(CN)_2]^-$ sendo mais desordenados. Contudo, este tipo de análise direta pode ser ilusória como

reportado por Hettige *et al*.[21] Isto porque podem haver fortes interferências entre correlações (picos) e anti-correlações (anti-picos) nos subcomponentes de *S(k)*, ou seja, nos fatores de estrutura estático parciais, $S_{ij}(k)$, onde *i* e *j* denotam ânions ou cátions. Para contornar este problema o fator de estrutura foi calculado com as cargas atômicas parciais, $S_q(k)$, ao invés dos fatores de forma atômicos (ver equação 3.4 na seção de materiais e métodos). As funções $S_q(k)$ calculadas são apresentadas na Figura 4.3B. A partir de $S_q(k)$ pode-se observar o pico de correlação carga-carga bem definido para todos os LIs. A análise da intensidade do pico de correlação carga-carga indica que os LIs com os ânions $[SeCN]^-$, $[SCN]^-$ e $[B(CN)_4]^-$ são mais estruturados que os com os ânions $[N(CN)_2]^-$ e $[C(CN)_3]^-$. Este resultado pode ser correlacionado à viscosidade experimental destes LIs inserida na Tabela 4.1. Os LIs mais estruturados possuem uma maior viscosidade que os menos estruturados. O vetor de onda *k* no máximo de intensidade do pico de correlação carga-carga apresenta um deslocamento aproximadamente linear similar ao verificado para o pico de correlação de adjacências (linha tracejada na Figura 4.3B). O valor de *k* vai de 1,03 $Å^{-1}$ para $[C_2C_1Im][SeCN]$ até 1,33 $Å^{-1}$ para $[C_2C_1Im][B(CN)_4]$ (6,10 até 4,72 Å). De maneira análoga ao verificado para as distâncias cátion-ânion, pode-se concluir que as distâncias de separação cátion-cátion e ânion-ânion parecem diminuir com o aumento do volume do ânion. Os valores de vetor de onda e a distância referente no espaço real para os picos de correlação de adjacências e carga-carga nos LIs investigados são sumarizados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Distâncias no espaço real calculadas a partir do máximo de *S(k)* e $S_q(k)$ através da relação de Bragg para os picos atribuídos a correlação de adjacências e carga-carga. Os máximos foram determinados a partir do ajuste de *S(k)* e $S_q(k)$ com funções gaussianas.

Líquido Iônico	Pico de correlação de adjacências		Pico de correlação carga-carga	
	k_{max} / Å^{-1}	d_{max} / Å	k_{max} / Å^{-1}	d_{max} / Å
$[C_2C_1Im][SeCN]$	1,71	3,67	1,03	6,10
$[C_2C_1Im][SCN]$	1,71	3,67	1,09	5,76
$[C_2C_1Im][N(CN)_2]$	1,72	3,65	1,15	5,46
$[C_2C_1Im][C(CN)_3]$	1,82	3,45	1,21	5,19
$[C_2C_1Im][B(CN)_4]$	1,89	3,32	1,33	4,72

A Figura 4.4 apresenta um gráfico das distâncias no espaço real obtidas pelos picos nas curvas *S(k)* referentes às correlações intermoleculares em relação ao volume dos ânions obtidos de Neves *et al.*[15] O volume de $[SeCN]^-$ foi extrapolado a partir do volume para $[SCN]^-$, através da adição do volume de van der Waals do átomo de Se subtraído do volume para o átomo de S.[26] Um comportamento bem próximo do linear entre as distâncias no espaço real com o volume molecular dos ânions é verificado, como enfatizado pelas retas ajustadas na Figura 4.4 (com R^2 = 0,97 para o ajuste referente as correlações de adjacências e R^2 = 0,82 para o ajuste referente as correlações carga-carga). Considerando as diferenças entre os ânions nesta série (geometria, volume e número de grupos ciano), o volume do ânion parece ser um importante parâmetro definindo as distâncias na estrutura do líquido. Desta forma, através das equações de ajuste obtidas, $d(Å) = 3,8990 - 0,0033V(Å^3)$, para correlação de adjacências e, $d(Å) = 6,5409 - 0,0103V(Å^3)$, para correlação carga-carga, pode-se estimar distâncias na organização de LIs similares considerando o volume do ânion. Esta é uma ferramenta valiosa dado a grande diversidade de LIs e a necessidade da previsão de sua organização estrutural.

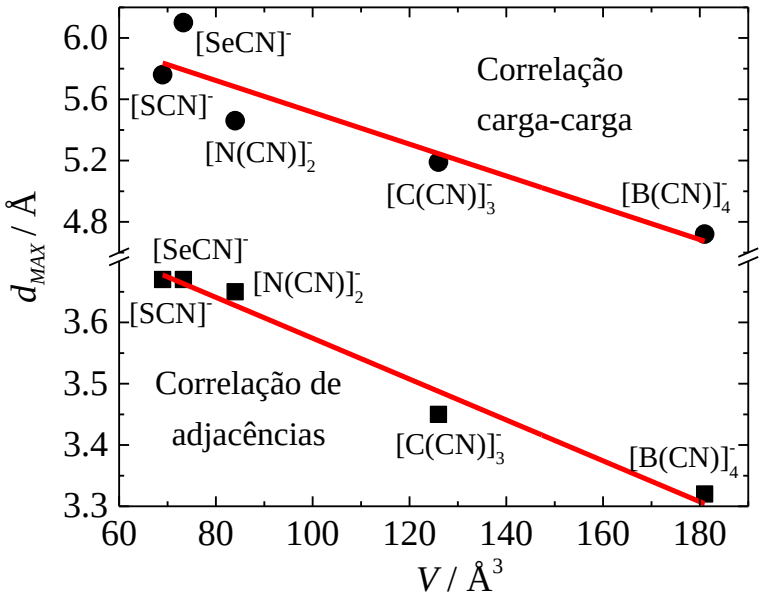


Figura 4.4. Distâncias no espaço real obtidas da análise dos picos de correlação de adjacências e carga-carga para os LIs com cátion $[C_2C_1Im]^+$ e ânions contendo grupo ciano em relação ao volume dos ânions obtidos da referência 15.

A função de distribuição espacial (*Spatial Distribution Function*, SDF) obtida pelas trajetórias geradas nas simulações MD ajudam na interpretação das informações estruturais obtidas a partir de *S(k)*.[9,27] As SDFs ilustradas na Figura 4.5 mostram a densidade de probabilidade para todos os átomos do ânion ao redor do cátion $[C_2C_1Im]^+$ (esquerda) e do centro de massa do cátion $[C_2C_1Im]^+$ ao redor do ânion (direita). As SDFs para os ânions ao redor do cátion, mostradas numa visão frontal e lateral, indicam uma mudança dramática ocorrendo de $[C_2C_1Im][SeCN]$ para $[C_2C_1Im][B(CN)_4]$. Para $[C_2C_1Im][SeCN]$, pode-se observar um padrão muito similar ao de $[C_2C_1Im][SCN]$, nos quais a maior probabilidade de ocorrência se dá próximo aos átomos de hidrogênio H2, H4 e H5 do anel imidazólio. O grupo de Kirchner reportou muitos estudos de dinâmica molecular *ab initio* (AIMD) para $[C_2C_1Im][SCN]$[27-31] e uma boa concordância é verificada com a curva SDF deste trabalho (ver, por exemplo, a Figura 2 da

referência 27). Também de forma similar, uma maior probabilidade do ânion é verificada próximo ao átomo H4 no lado do grupo metil que próximo ao átomo H5 no lado do grupo etil, devido ao impedimento causado pelas mudanças conformacionais do grupo etil.[27] Por outro lado, a SDF obtida por AIMD apresenta uma densidade de probabilidade na direção da ligação C2-H2 que não está presente na SDF obtida neste trabalho.[27] Ao contrário, pode-se observar uma probabilidade significante fora do eixo C2-H2 indicando uma não linearidade das interações, como será discutido mais a frente. SDF para $[C_2C_1Im][N(CN)_2]$ apresenta um padrão similar com um pequeno deslocamento da probabilidade próxima ao átomo H para parte superior e inferior do anel imidazólio, também em concordância com AIMD de Wendler *et al.*[28] e simulações MD reportadas por Bedrov e Borodin.[32] A tendência continua para $[C_2C_1Im][C(CN)_3]$, para o qual a densidade de probabilidade é ainda mais deslocada e aumentada na parte superior e inferior do anel imidazólio, enquanto que é muito reduzida próximo ao átomo H4 e desaparece próximo ao átomo H5. Finalmente, para $[C_2C_1Im][B(CN)_4]$, não é possível observar qualquer densidade de probabilidade próximo aos átomos de hidrogênio H2, H4 e H5, sendo a densidade de probabilidade do ânion totalmente deslocada para parte superior e inferior do anel imidazólio. A mesma tendência foi reportada por Urahata e Ribeiro[18] para a série de LIs com cátion 1-alquil-3-metilimidazólio com diferentes tamanhos de cadeia alquil e os ânions F^-, Cl^-, Br^- e $[PF_6]^-$, onde as regiões acima e abaixo do anel imidazólio eram preferenciais no caso de ânions maiores tal como $[PF_6]^-$. Baseado neste panorama estrutural pode-se entender a redução das distâncias de correlação em *S(k)* com o aumento do volume do ânion apresentado na Figura 4.4. Para um ânion mais volumoso como $[B(CN)_4]^-$, a maior densidade de probabilidade do ânion é acima e abaixo do plano do anel imidazólio, levando a uma média de menores distâncias cátion-ânion. No outro

extremo, os ânions triatômicos $[SeCN]^-$ e $[SCN]^-$ apresentam orientações que favorecem ligações de hidrogênio levando a distâncias efetivas cátion-ânion maiores.

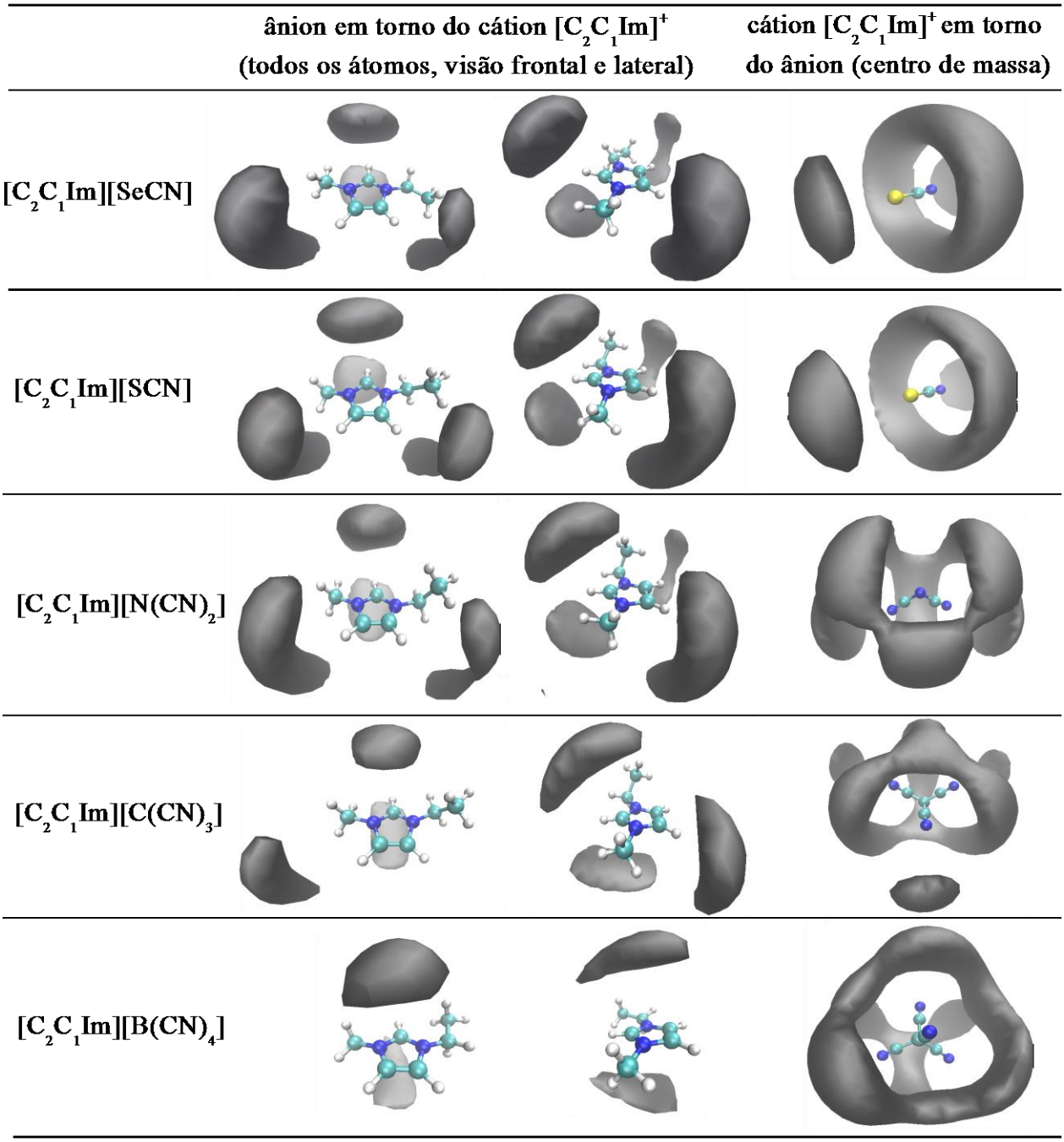


Figura 4.5. Funções de distribuição espacial (SDFs) para os LIs investigados. Os resultados foram gerados com uma média sobre 5000 configurações obtidas pelas simulações MD.

As SDFs do centro de massa do cátion $[C_2C_1Im]^+$ ao redor do ânion na Figura 5 também fornecem informações sobre a orientação relativa cátion-ânion. O centro de massa do cátion $[C_2C_1Im]^+$ é muito próximo ao centro do anel imidazólio. Como se pode esperar baseado nos resultados anteriores, os padrões de distribuição espacial para $[C_2C_1Im][SeCN]$ e $[C_2C_1Im][SCN]$ são muito similares. Em ambos os casos, a maior densidade de probabilidade é localizada em um anel envolto ao eixo principal do ânion, com alguma densidade de probabilidade adicional próxima dos átomos N e Se/S. Estes padrões sugerem que provavelmente ocorre a formação de ligação de hidrogênio entre os átomos de hidrogênios do anel imidazólio e os ânions $[SeCN]^-$ e $[SCN]^-$. Para $[C_2C_1Im][N(CN)_2]$ e $[C_2C_1Im][C(CN)_3]$ pode-se observar uma densidade de probabilidade do cátion em direções preferenciais com uma densidade reduzida nas direções dos grupos CN. Próximo ao átomo de N central no ânion $[N(CN)_2]^-$ não se verifica uma densidade de probabilidade do cátion significante. No caso de $[C_2C_1Im][B(CN)_4]$, não é observada densidade de probabilidade na direção dos grupos CN, sendo verificada uma distribuição tetraédrica com máximos localizados entre os grupos CN do ânion $[B(CN)_4]^-$. Este padrão na SDF parece ser uma consequência da posição preferencial do ânion acima e abaixo do anel imidazólio.

As funções de distribuição radial de pares parcial (*Radial Distribution Function*, RDF), $g_{ij}(r)$, onde *i* e *j* são átomos do cátion e ânion, ajudam num melhor entendimento de interações cátion-ânion mais específicas nesta série de LIs. Por exemplo, pode-se examinar a possível formação de ligações de hidrogênio entre os ânions contendo grupo CN e os átomos de hidrogênio H2, H4 e H5 do cátion $[C_2C_1Im]^+$. A Figura 4.6 apresenta as RDFs entre os hidrogênios do cátion $[C_2C_1Im]^+$ com o átomo de N do grupo CN dos ânions, além de outros átomos relevantes, como Se no caso de $[SeCN]^-$, S no caso de $[SCN]^-$ e o átomo de N central (N_c) no caso de $[N(CN)_2]^-$. Como já mencionado na introdução da tese, muitos estudos na literatura

usando diferentes técnicas experimentais e teóricas indicam que o hidrogênio H2 na posição C2 no anel imidazólio de cátions 1-aquil-3-metilimidazólio é significativamente ácido, e que também os hidrogênios H4 e H5 são suficientemente ácidos para levar a formação de ligações de hidrogênio com certos ânions.[27,33-40] O primeiro pico nas funções *g(r)* aponta a distância média dos primeiros átomos vizinhos e a amplitude e largura do pico está relacionada a força da interação e o número de coordenação das espécies nas vizinhanças. Nas curvas apresentadas na Figura 4.6 para a série de LIs investigada, as maiores amplitudes em distâncias mais curtas revelam a formação de ligações de hidrogênio moderadas envolvendo os átomos de hidrogênio do anel imidazólio. O átomo de H2 realiza a interação mais curta e intensa para os ânions $[SeCN]^-$ e $[SCN]^-$, indicando a formação de uma ligação de hidrogênio moderadamente forte. Para os LIs com estes ânions triatômicos a interação com o átomo H2 também se dá através dos átomos de Se e S, embora com distâncias mais longas, indicando uma interação menos efetiva que através do grupo CN. Simulações AIMD reportadas[27,31] para $[C_2C_1Im][SCN]$ mostram que o ânion $[SCN]^-$ se comporta como um ligante ambidentado, com o interação com o átomo H2 no cátion $[C_2C_1Im]^+$ dando-se através de ambos os átomos S e N no ânion $[SCN]^-$. O ânion $[SeCN]^-$ também se comporta como um ligante ambidentado, contudo a interação H2...Se é menos intensa e mais longa (2,98 Å *versus* 2,78 Å para H2...S). O perfil da interação H2...N na RDF para $[C_2C_1Im][N(CN)_2]$ concorda com os resultados reportados nas referências 32 e 41, enquanto que o perfil da interação H2…N_c está em desacordo com o verificado na referência 32 mas é muito similar ao apresentado na referência 41. Em acordo com os estudos prévios e a SDF reportada na Figura 4.5, a RDF para H2...N_c indica uma fraca interação do átomo de nitrogênio central do ânion $[N(CN)_2]^-$ com o hidrogênio mais ácido do anel imidazólio. A RDF para H2...N em $[C_2C_1Im][B(CN)_4]$ está em excelente concordância com a reportada por Babarao *et al.*[42] Os LIs

com os ânions $[N(CN)_2]^-$, $[C(CN)_3]^-$ e $[B(CN)_4]^-$ apresentam interações com os átomos de hidrogênio H4 e H5 no anel imidazólio similares às verificadas com o átomo H2, em particular, a RDF para N...H5 é muito similar à RDF para N...H2. Em linha com as análises das SDFs apresentadas na Figura 4.5, a densidade de probabilidade é deslocada do plano do anel imidazólio para regiões acima e abaixo do anel com o aumento do volume do ânion, sendo que nesta posição, os grupos CN podem interagir de forma efetiva ao mesmo tempo com os átomos H2 e H5. Todavia, o segundo pico nas RDFs em torno de 6 Å é mais intenso para H2 que para H5, o que pode estar indicando o caráter mais ácido de C2-H2 referente à C5-H5. Em geral, a distância média H2...N nesta série de LIs aumenta com o volume do ânion: 2,61 Å ($[SeCN]^-$ / $[SCN]^-$) < 2,63 Å ($[N(CN)_2]^-$) < 2,64 ($[C(CN)_3]^-$) < 2,67 Å ($[B(CN)_4]^-$).

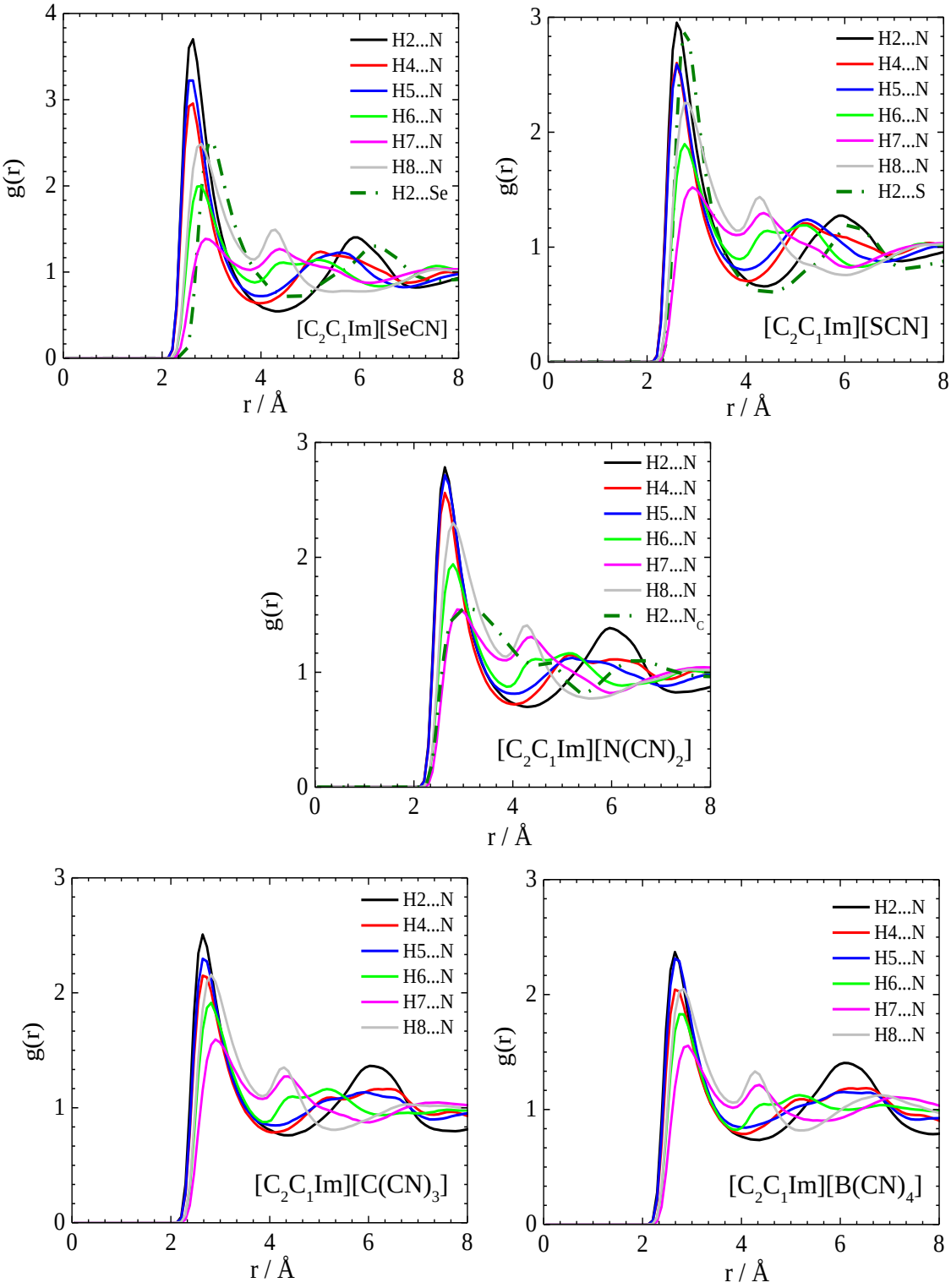


Figura 4.6. Funções de Distribuição Radial (RDFs) para os LIs investigados contendo grupo ciano. As RDFs foram calculadas com uma média sobre 5000 configurações obtidas pelas simulações MD.

Mais informações sobre a natureza das interações cátion-ânion podem ser obtidas através de funções de distribuição combinadas (*Combined Distribution Function*, CDF).[43] Em particular, a distribuição de distâncias e ângulos podem ser examinadas simultaneamente para caracterizar a natureza de interações direcionais específicas tal como ligações de hidrogênio. A ocorrência de ligações de hidrogênio em LIs com cátions $[C_2C_1Im]^+$ e $[C_4C_1Im]^+$ e ânion Cl^- foi bastante estudada.[44,45] Nestas investigações foi verificado que a ligação C2-H2...Cl^- geralmente ocorre de forma não linear. As CDFs para a série de LIs investigada neste trabalho são apresentas na Figura 4.7. Foram gerados gráficos bidimensionais considerando-se a RDF para H2...N (Figura 4.6) e a função de distribuição angular entre C2-H2...N (ver esquema na Figura 4.7). Para todos os cinco LIs, a densidade de probabilidade máxima nas CDFs é observada na mesma região que o valor máximo verificado para o primeiro e segundo picos nas RDFs, entre 2-3 Å e 6-7 Å, respectivamente. As CDFs para $[C_2C_1Im][SeCN]$ e $[C_2C_1Im][SCN]$ evidenciam a formação da ligação de hidrogênio através da grande área rósea com ângulos iniciando em torno de 45º. Para os outros três LIs uma menor área rósea é verificada, indicando a menor propensão à formação da ligação de hidrogênio. A região de alta densidade de probabilidade para todos os LIs entre 6-7 Å com ângulos próximos de 0^o é relacionada a segunda camada de solvatação em relação ao átomo H2, devido à interação do ânion com os átomo H4 e H5 do anel imidazólio. Os LIs com os ânions $[N(CN)_2]^-$, $[C(CN)_3]^-$ e $[B(CN)_4]^-$ tem um aumento das áreas amarelas e verdes entre 3-5 Å e 30-90º que é consistente com os resultados discutidos previamente, em que a orientação cátion-ânion muda com o aumento do volume do ânion, isto é, as regiões acima e abaixo do anel imidazólio são preferenciais.

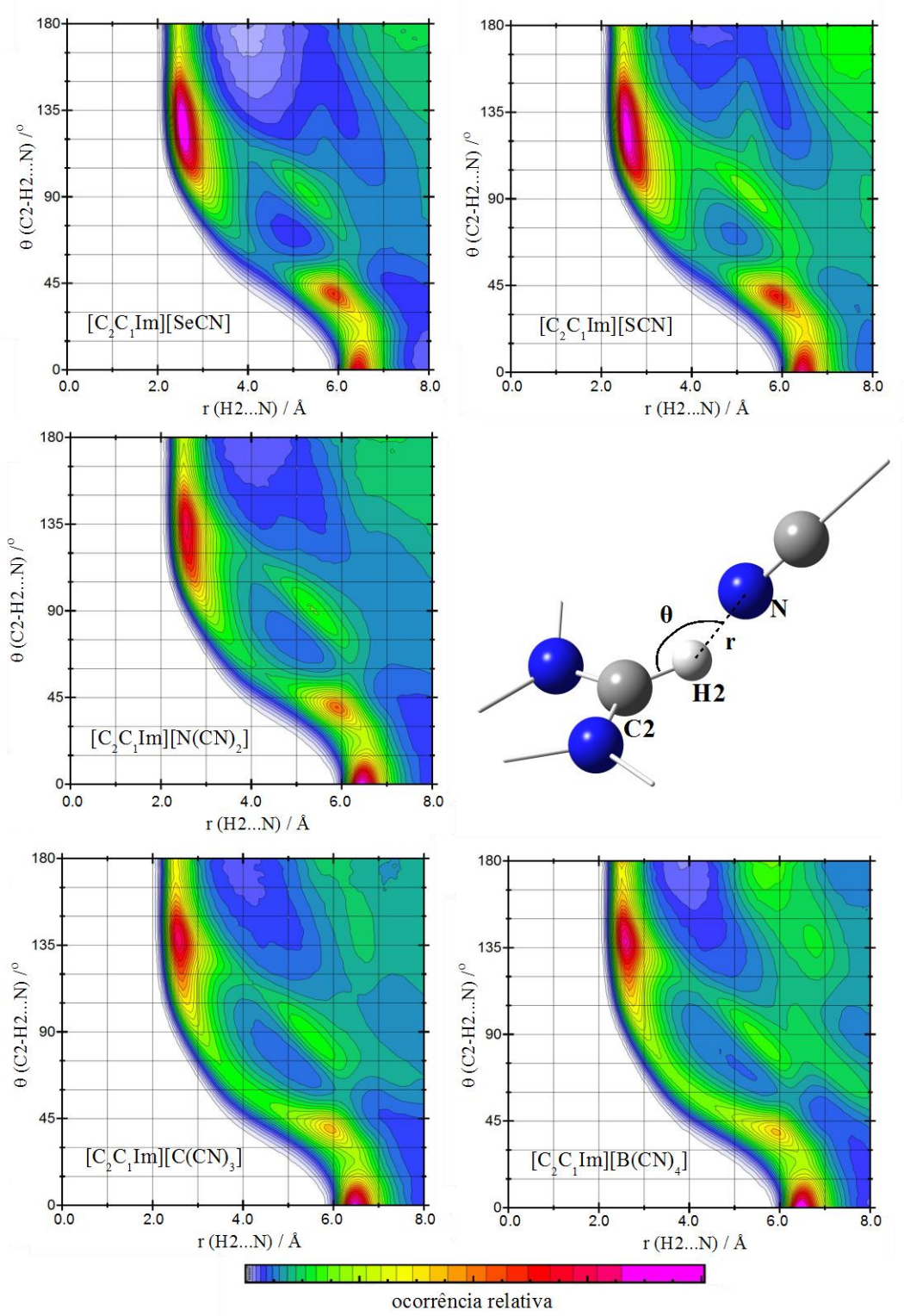


Figura 4.7. Funções de Ditribuição Combinada (CDF) para os LIs investigados contendo grupo ciano. As CDFs foram calculadas com uma média sobre 5000 configurações obtidas pelas simulações MD.

4.3. Conclusões

A combinação entre experimentos WAXS e simulações MD permitiu a obtenção de informações estruturais importantes da fase líquida dos LIs com cátion $[C_2C_1Im]^+$ e os ânions contendo grupo ciano, $[SeCN]^-$, $[SCN]^-$, $[N(CN)_2]^-$, $[C(CN)_3]^-$ e $[B(CN)_4]^-$. Neste trabalho parâmetros para o campo de força destes ânions foram otimizados dado o número reduzido ou ausência de campos de força clássicos não-polarizáveis na literatura. O campo de força proposto para estes LIs foi validado através da comparação dos resultados das simulações com as densidades experimentais além das funções de estrutura do líquido obtidas por WAXS. Assim, análises estruturais foram geradas a partir das trajetórias para ampliar o entendimento da organização dos LIs. A orientação relativa entre os grupos ciano nos ânions e o anel imidazólio do cátion foi elucidada pela análise das funções SDF, RDF e CDF. As distâncias cátion-ânion são menores para ânions mais volumosos, principalmente devido a diminuição de interações direcionais específicas resultantes de ligações de hidrogênio como verificado para os ânions $[SeCN]^-$ e $[SCN]^-$. Os LIs $[C_2C_1Im][SeCN]$, $[C_2C_1Im][SCN]$ e $[C_2C_1Im][B(CN)_4]$, com os menores e o maior ânion na série investigada, são mais estruturados que os LIs $[C_2C_1Im][N(CN)_2]$ e $[C_2C_1Im][C(CN)_3]$. Existe uma evidência de correlação entre as viscosidades experimentais com a organização estrutural elucidada pelo fator de estrutura ponderado pelas cargas atômicas. A relação entre as correlações nos fatores de estrutura dos LIs transformadas em distâncias no espaço real e o volume do ânions abre uma nova perspectiva para previsão da organização estrutural em outros LIs similares.

4.4. Referências bibliográficas

(1) Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Moser, J. E.; Humphry-Baker, R.; Gratzel, M.: A solvent-free, SeCN-/$(SeCN)_3^-$ based ionic liquid electrolyte for high-efficiency dye-sensitized nanocrystalline solar cells. *The Journal of American Chemical Society* **2004**, *126*, 7164-7165.

(2) Kuang, D.; Uchida, S.; Humphry-Baker, R.; Zakeeruddin, S. M.; Graetzel, M.: Organic dye-sensitized ionic liquid based solar cells: Remarkable enhancement in performance through molecular design of indoline sensitizers. *Angewandte Chemie-International Edition* **2008**, *47*, 1923-1927.

(3) Scheers, J.; Johansson, P.; Jacobsson, P.: Anions for lithium battery electrolytes: A spectroscopic and theoretical study of the $B(CN)_4^-$ anion of the ionic liquid C_2mim[$B(CN)_4$]. *Journal of the Electrochemical Society* **2008**, *155*, A628-A634.

(4) Marszalek, M.; Fei, Z. F.; Zhu, D. R.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J.; Zakeeruddin, S. M.; Gratzel, M.: Application of ionic liquids containing tricyanomethanide $[C(CN)_3]^-$ or tetracyanoborate $[B(CN)_4]^-$ anions in dye-sensitized solar cells. *Inorganic Chemistry* **2011**, *50*, 11561-11567.

(5) Zhou, D.; Bai, Y.; Zhang, J.; Cai, N.; Su, M.; Wang, Y.; Zhang, M.; Wang, P.: Anion effects in organic dye-Sensitized mesoscopic solar cells with ionic liquid electrolytes: tetracyanoborate vs dicyanamide. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 816-822.

(6) Liang, M.; Castner, E. W.: Photo-Induced Electron-Tranfer from Cyanate-Anion Ionic Liquid Donors. *unpublished*.

(7) Kashyap, H. K.; Santos, C. S.; Murthy, N. S.; Hettige, J. J.; Kerr, K.; Ramati, S.; Gwon, J.; Gohdo, M.; Lall-Ramnarine, S. I.; Wishart, J. F.; Margulis, C. J.; Castner, E. W.: Structure of 1-Alkyl-1-methylpyrrolidinium Bis(trifluoromethylsulfonyl)amide Ionic Liquids with Linear, Branched, and Cyclic Alkyl Groups. *The Journal of Physical Chemistry B* **2013**, *117*, 15328-15337.

(8) Russina, O.; Triolo, A.; Gontrani, L.; Caminiti, R.: Mesoscopic Structural Heterogeneities in Room-Temperature Ionic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2012**, *3*, 27-33.

(9) Kashyap, H. K.; Santos, C. S.; Annapureddy, H. V. R.; Murthy, N. S.; Margulis, C. J.; Castner, E. W., Jr.: Temperature-dependent structure of ionic liquids: X-ray scattering and simulations. *Faraday Discussions* **2012**, *154*, 133-143.

(10) Santos, C. S.; Annapureddy, H. V. R.; Murthy, N. S.; Kashyap, H. K.; Castner, E. W., Jr.; Margulis, C. J.: Temperature-dependent structure of methyltributylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl) amide: X ray scattering and simulations. *The Journal of Chemical Physics* **2011**, *134*, 064501.

(11) Santos, C. S.; Murthy, N. S.; Baker, G. A.; Castner, E. W., Jr.: Communication: X-ray scattering from ionic liquids with pyrrolidinium cations. *The Journal of Chemical Physics* **2011**, *134*, 121101.

(12) Triolo, A.; Russina, O.; Fazio, B.; Appetecchi, G. B.; Carewska, M.; Passerini, S.: Nanoscale organization in piperidinium-based room temperature ionic liquids. *The Journal of Chemical Physics* **2009**, *130*, 164521.

(13) Russina, O.; Triolo, A.; Gontrani, L.; Caminiti, R.; Xiao, D.; Hines, L. G., Jr.; Bartsch, R. A.; Quitevis, E. L.; Pleckhova, N.; Seddon, K. R.: Morphology and intermolecular dynamics of 1-alkyl-3-methylimidazolium bis{(trifluoromethane)sulfonyl}amide ionic liquids: structural and dynamic evidence of nanoscale segregation. *Journal of Physics-Condensed Matter* **2009**, *21*, 424121.

(14) Dennington, R.; Keith, T.; Millam, J.: GaussView, Version 5. *Semichem Inc., Shawnee Mission KS* **2009**.

(15) Neves, C. M. S. S.; Kurnia, K. A.; Coutinho, J. A. P.; Marrucho, I. M.; Canongia Lopes, J. N.; Freire, M. G.; Rebelo, L. P. N.: Systematic study of the thermophysical properties of imidazolium-based ionic liquids with cyano-functionalized anions. *The Journal of Physical Chemistry B* **2013**, *117*, 10271-10283 .

(16) Navarro, P.; Larriba, M.; Rojo, E.; García, J.; Rodríguez, F.: Thermal properties of cyano-based ionic liquids. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2013**, *58*, 2187-2193.

(17) Koller, T. M.; Ramos, J.; Garrido, N. M.; Froba, A. P.; Economou, I. G.: Development of a united-atom force field for 1-ethyl-3-methylimidazolium tetracyanoborate ionic liquid. *Molecular Physics* **2012**, *110*, 1115-1126.

(18) Urahata, S. M.; Ribeiro, M. C. C.: Structure of ionic liquids of 1-alkyl-3-methylimidazolium cations: A systematic computer simulation study. *The Journal of Chemical Physics* **2004**, *120*, 1855-1863.

(19) Siqueira, L. J. A.; Ribeiro, M. C. C.: Charge ordering and intermediate range order in ammonium ionic liquids. *The Journal of Chemical Physics* **2011**, *135*, 204506.

(20) Annapureddy, H. V. R.; Kashyap, H. K.; De Biase, P. M.; Margulis, C. J.: What is the Origin of the Prepeak in the X-ray Scattering of Imidazolium-Based Room-Temperature Ionic Liquids? *The Journal of Physical Chemistry B* **2010**, *114*, 16838-16846.

(21) Hettige, J. J.; Kashyap, H. K.; Annapureddy, H. V. R.; Margulis, C. J.: Anions, the Reporters of Structure in Ionic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2012**, *4*, 105-110.

(22) Triolo, A.; Russina, O.; Bleif, H.-J.; Di Cola, E.: Nanoscale segregation in room temperature ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B* **2007**, *111*, 4641-4644.

(23) Triolo, A.; Russina, O.; Fazio, B.; Triolo, R.; Di Cola, E.: Morphology of 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate room temperature ionic liquids. *Chemical Physics Letters* **2008**, *457*, 362-365.

(24) Russina, O.; Triolo, A.: New experimental evidence supporting the mesoscopic segregation model in room temperature ionic liquids. *Faraday Discussions* **2012**, *154*, 97-109.

(25) Hardacre, C.; Holbrey, J. D.; Mullan, C. L.; Youngs, T. G. A.; Bowron, D. T.: Small angle neutron scattering from 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquids ($[C_n mim][PF_6]$, n = 4, 6, and 8). *The Journal of Chemical Physics* **2010**, *133*, 074510.

(26) Bondi, A.: Van der Waals volumes + radii. *The Journal of Physical Chemistry* **1964**, *68*, 441.

(27) Thar, J.; Brehm, M.; Seitsonen, A. P.; Kirchner, B.: Unexpected hydrogen bond dynamics in imidazolium-based ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B* **2009**, *113*, 15129-15132.

(28) Wendler, K.; Brehm, M.; Malberg, F.; Kirchner, B.; Delle Site, L.: Short time dynamics of ionic liquids in AIMD-based power spectra. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2012**, *8*, 1570-1579.

(29) Wendler, K.; Zahn, S.; Dommert, F.; Berger, R.; Holm, C.; Kirchner, B.; Delle Site, L.: Locality and Fluctuations: Trends in lmidazolium-Based Ionic Liquids and Beyond. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2011**, *7*, 3040-3044.

(30) Bruessel, M.; Brehm, M.; Pensado, A. S.; Malberg, F.; Ramzan, M.; Stark, A.; Kirchner, B.: On the ideality of binary mixtures of ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, *14*, 13204-13215.

(31) Pensado, A. S.; Brehm, M.; Thar, J.; Seitsonen, A. P.; Kirchner, B.: Effect of dispersion on the structure and dynamics of the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium thiocyanate. *Chemphyschem* **2012**, *13*, 1845-1853.

(32) Bedrov, D.; Borodin, O.: Thermodynamic, dynamic, and structural properties of ionic liquids comprised of 1-butyl-3-methylimidazolium cation and nitrate, azide, or dicyanamide anions. *The Journal of Physical Chemistry B* **2010**, *114*, 12802-12810.

(33) Weingärtner, H.: NMR studies of ionic liquids: Structure and dynamics. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2013**, *18*, 183-189.

(34) Lingscheid, Y.; Arenz, S.; Giernoth, R.: Heteronuclear NOE Spectroscopy of Ionic Liquids. *Chemphyschem* **2012**, *13*, 261-266.

(35) Balevicius, V.; Gdaniec, Z.; Dziaugys, L.; Kuliesius, F.; Marsalka, A.: H-1, C-13 NMR and DFT study of hydrogen bonding in imidazolium-based ionic liquids. *Acta Chimica Slovenica* **2011**, *58*, 458-464.

(36) Fumino, K.; Peppel, T.; Geppert-Rybczynska, M.; Zaitsau, D. H.; Lehmann, J. K.; Verevkin, S. P.; Koeckerling, M.; Ludwig, R.: The influence of hydrogen bonding on the physical properties of ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13*, 14064-14075.

(37) Cremer, T.; Kolbeck, C.; Lovelock, K. R. J.; Paape, N.; Wölfel, R.; Schulz, P. S.; Wasserscheid, P.; Weber, H.; Thar, J.; Kirchner, B.; Maier, F.; Steinrück, H.-P.: Towards a molecular understanding of cation–anion interactions—probing the electronic structure of imidazolium ionic liquids by NMR spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and theoretical calculations. *Chemistry – A European Journal* **2010**, *16*, 9018-9033.

(38) Fumino, K.; Wulf, A.; Ludwig, R.: The potential role of hydrogen bonding in aprotic and protic ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009**, *11*, 8790-8794.

(39) Fumino, K.; Wulf, A.; Ludwig, R.: Strong, localized, and directional hydrogen bonds fluidize ionic liquids. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 8731-8734.

(40) Huang, J. F.; Chen, P. Y.; Sun, I. W.; Wang, S. P.: NMR evidence of hydrogen bonding in 1-ethyl-3-methylimidazolium-tetrafluoroborate room temperature ionic liquid. *Inorganica Chimica Acta* **2001**, *320*, 7-11.

(41) Schroder, C.; Steinhauser, O.: The influence of electrostatic forces on the structure and dynamics of molecular ionic liquids. *The Journal of Chemical Physics* **2008**, *128*, 224503.

(42) Babarao, R.; Dai, S.; Jiang, D.-e.: Understanding the high solubility of CO_2 in an ionic liquid with the tetracyanoborate anion. *The Journal of Physical Chemistry B* **2011**, *115*, 9789-9794.

(43) Brehm, M.; Kirchner, B.: TRAVIS - A free analyzer and visualizer for monte carlo and molecular dynamics trajectories. *Journal of Chemical Information and Modeling* **2011**, *51*, 2007-2023.

(44) Skarmoutsos, I.; Dellis, D.; Matthews, R. P.; Welton, T.; Hunt, P. A.: Hydrogen bonding in 1-butyl- and 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B* **2012**, *116*, 4921-4933.

(45) Matthews, R. P.; Welton, T.; Hunt, P. A.: Competitive pi interactions and hydrogen bonding within imidazolium ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16*, 3238-3253.

5. CRISTALIZAÇÃO E TRANSIÇÃO VÍTREA DE LÍQUIDOS IÔNICOS COM ÂNION TRIFLATO: EFEITO DO CÁTION

5.1. Motivação

Os LIs baseados em cátions com anel imidazólio são, sem dúvida, a classe mais investigada destes sais fundidos. No capítulo anterior, a estrutura de LIs com o cátion $[C_2C_1Im]^+$ e diferentes ânions contendo grupos ciano foi investigada, enfatizando a influência do ânion na estrutura local do líquido. Neste capítulo, a estrutura do líquido, além dos processos de cristalização e transição vítrea e as respectivas fases formadas, são investigados do ponto de vista da influência do cátion. Para tanto o cátion imidazólio foi modificado sistematicamente (remoção do hidrogênio mais ácido, aumento da cadeia alquil e não-aromaticidade). A investigação baseou-se no uso da espectroscopia Raman em diferentes condições de temperatura e pressão. Pela variação da temperatura e pressão foi possível discriminar entre efeitos térmicos e de densidade na frequência vibracional, intensidade relativa e largura das bandas. As estruturas otimizadas dos pares iônicos dos LIs investigados foram obtidas por cálculos QC e as energias de interação cátion-ânion, além das frequências vibracionais, foram calculadas de forma a auxiliar na interpretação dos espectros Raman. Os LIs com os seguintes cátions foram investigados: 1-butil-3-metilimidazólio, $[C_4C_1Im]^+$, 1-butil-2,3-dimetilimidazólio, $[C_4C_1C_1Im]^+$, 1-octil-3-metilimidazólio, $[C_8C_1Im]^+$, e 1-butil-1-metilpirrolidínio, $[C_4C_1Pir]^+$. As mudanças na estrutura do cátion tem um grande efeito no arranjo estrutural local e no comportamento de fases do LI. O ânion trifluorometanosulfonato, ou triflato, $[TfO]^-$, foi escolhido por ser uma excelente sonda para o estudo do ambiente de coordenação através dos modos de vibração dos grupos $–CF_3$ e $–SO_3$.[1-6] Por questões de simplificação das análises, neste capítulo os resultados são apresentados previamente e, na sequência, são apresentadas as discussões e conclusões.

5.2. Resultados

As bandas Raman referentes ao modo vibracional de estiramento simétrico do grupo -SO_3, $\nu_s(SO_3)$, e ao modo de deformação angular simétrico do grupo -CF_3, $\delta_s(CF_3)$, foram utilizadas para observar modificações no ambiente local ao redor do ânion $[TfO]^-$, enquanto que outras bandas foram utilizadas para se inferir sobre a conformação da cadeia alquil no cátion. Os espectros Raman em condições ambiente na região das bandas referentes aos modos $\nu_s(SO_3)$ and $\delta_s(CF_3)$ são apresentados na Figura 5.1. Na mesma figura, também são apresentados os espectros Raman com as bandas atribuídas as conformações da cadeia alquil em LIs com cátions baseados no anel imidazólio. Exceto $[C_4C_1C_1Im][TfO]$, todos os LIs investigados são observados no estado líquido em condições ambientes. Todavia, quando aquecido a alguns graus acima da temperatura ambiente, $[C_4C_1C_1Im][TfO]$ funde-se e se mantêm no estado de líquido super-resfriado em condições ambientes.

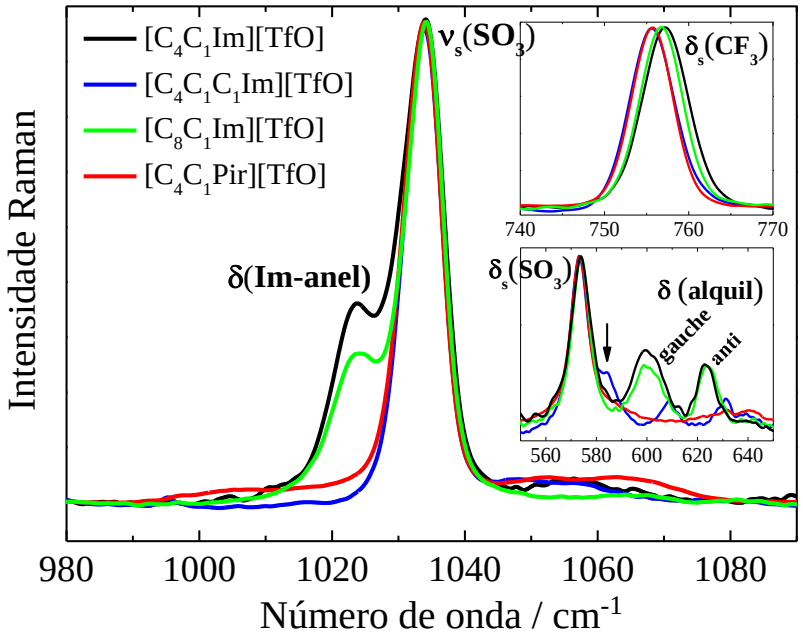


Figura 5.1. Espectros Raman dos LIs investigados em condições ambiente. As intensidades relativas foram normalizadas pela banda mais forte em cada região espectral. A seta indica uma banda referente ao modo de deformação do anel imidazólio em $[C_4C_1C_1Im][TfO]$.

A banda do modo $\nu_s(SO_3)$ é observado em 1034 cm^{-1} para todos os LIs, enquanto que a banda do modo $\delta_s(CF_3)$ é verificado em 757 cm^{-1} para $[C_4C_1Im][TfO]$ e $[C_8C_1Im][TfO]$ e, 756 cm^{-1} para $[C_4C_1C_1Im][TfO]$ e $[C_4C_1Pir][TfO]$. A banda em 1023 cm^{-1} presente nos LIs com com cátions $[C_4C_1Im]^+$ e $[C_8C_1Im]^+$ é atribuída a um modo de deformação do anel imidazólio, δ(Im-anel).[7,8] As bandas referentes aos modos $\nu_s(SO_3)$ e $\delta_s(CF_3)$ são simétricas e parecem não apresentar outras bandas sobrepostas. Contudo, como será discutido adiante, em alta pressão foram necessárias duas bandas para ajustar a banda para o modo $\nu_s(SO_3)$ em $[C_4C_1Pir][TfO]$ e também duas bandas para ajustar a banda para o modo $\delta_s(CF_3)$ em $[C_4C_1Im][TfO]$. O cátion $[C_4C_1Pir]^+$ apresenta um modo vibracional na região da banda $\nu_s(SO_3)$ e em alta pressão as duas bandas sofrem um desdobramento.[9] A região de 550-650 cm^{-1} contém as bandas dos modos vibracionais da cadeia alquil em cátions imidazólio que podem ser utilizadas para atribuir as diferentes conformações possíveis. As bandas em 600 e 625 cm^{-1} são atribuídas aos confôrmeros *gauche* e *anti* da cadeia alquil, respectivamente.[7,10] Estas bandas são deslocadas para 609 e 631 cm^{-1} no caso de $[C_4C_1C_1Im][TfO]$. A análise conformacional do cátion $[C_4C_1Pir]^+$ é melhor realizada utilizando-se a região de 860-950 cm^{-1} do espectro (não mostrada na Figura 5.1, *vide infra*).[9,11] É bem estabelecido na literatura que o estado líquido de LIs é composto por uma mistura de confôrmeros, o que é um efeito entrópico que contribui para reduzir o ponto de fusão desses sais como discutido na introdução. Uma banda em ~574 cm^{-1} presente no espectro de todos os LIs é atribuída ao modo de deformação angular simétrica do grupo $-SO_3$, $\delta_s(SO_3)$. $[C_4C_1C_1Im][TfO]$ apresenta uma banda em 584 cm^{-1} que é atribuída a um modo de deformação do anel imidazólio.[8]

Nas Figuras 5.2, 5.3, 5.4 e 5.5 são apresentadas as frequências dos modos $\nu_s(SO_3)$ e $\delta_s(CF_3)$ obtidas em diferentes condições de pressão e temperatura para os quatro LIs investigados. A temperatura de fusão, T_m, reportada para $[C_4C_1Im][TfO]$ é de 288 K (15°C),[12-15] enquanto que $[C_8C_1Im][TfO]$ funde-se a 278 K (5°C).[15] Essas temperaturas são indicadas

nas Figuras 5.2 e 5.4 como linhas verticais tracejadas. Para $[C_4C_1C_1Im][TfO]$ e $[C_4C_1Pir][TfO]$ não foram encontrados valores de T_m reportados, mas como $[C_4C_1C_1Im][TfO]$ é sólido em condições ambiente, pode-se estimar o valor de T_m maior que o valor reportado para $[C_4C_1Im][TfO]$. Para $[C_3C_1Pir][TfO]$ foi encontrado T_m igual a 350 K (77^oC)[16] e este valor apresenta uma grande diferença com o valor esperado para $[C_4C_1Pir][TfO]$, devido o último ser líquido em condições ambiente. As transições de fase observadas através de descontinuidades nos valores das frequências vibracionais com variação da pressão ou temperatura são indicadas como linhas verticais pontilhadas nas figuras. Algumas vezes as transições de fase em altas pressões não são evidentes através da análise da descontinuidade da frequência, como reportado no estudo de alguns LIs.[17-19] Assim, a largura das bandas na meia altura (*full width at half-maximum*, FWHM) também foi calculada para os modos $\nu_s(SO_3)$ e $\delta_s(CF_3)$ (gráficos ao lado direito nas figuras). Uma diminuição em FWHM é observada quando a cristalização ocorre evidenciando a maior organização da fase sólida. As mudanças em FWHM estão em concordância com as transições de fase verificadas através do deslocamento de frequências. Mais evidências para uma transição de fase são obtidas através da análise direta dos espectros Raman como na Figura 5.6 ou mesmo através da inspeção visual do compartimento de amostra no criostato ou na DAC. Por exemplo, o processo de cristalização na DAC é ilustrado pela sequência de fotografias obtidas pelo microscópio óptico na Figura 5.7. Através das fotografias pode-se perceber que o processo de nucleação na DAC dá-se de forma heterogênea, iniciando-se na borda do compartimento de amostra na gaxeta, provavelmente devido ao elevado grau de rugosidade produzido no processo de perfuração.

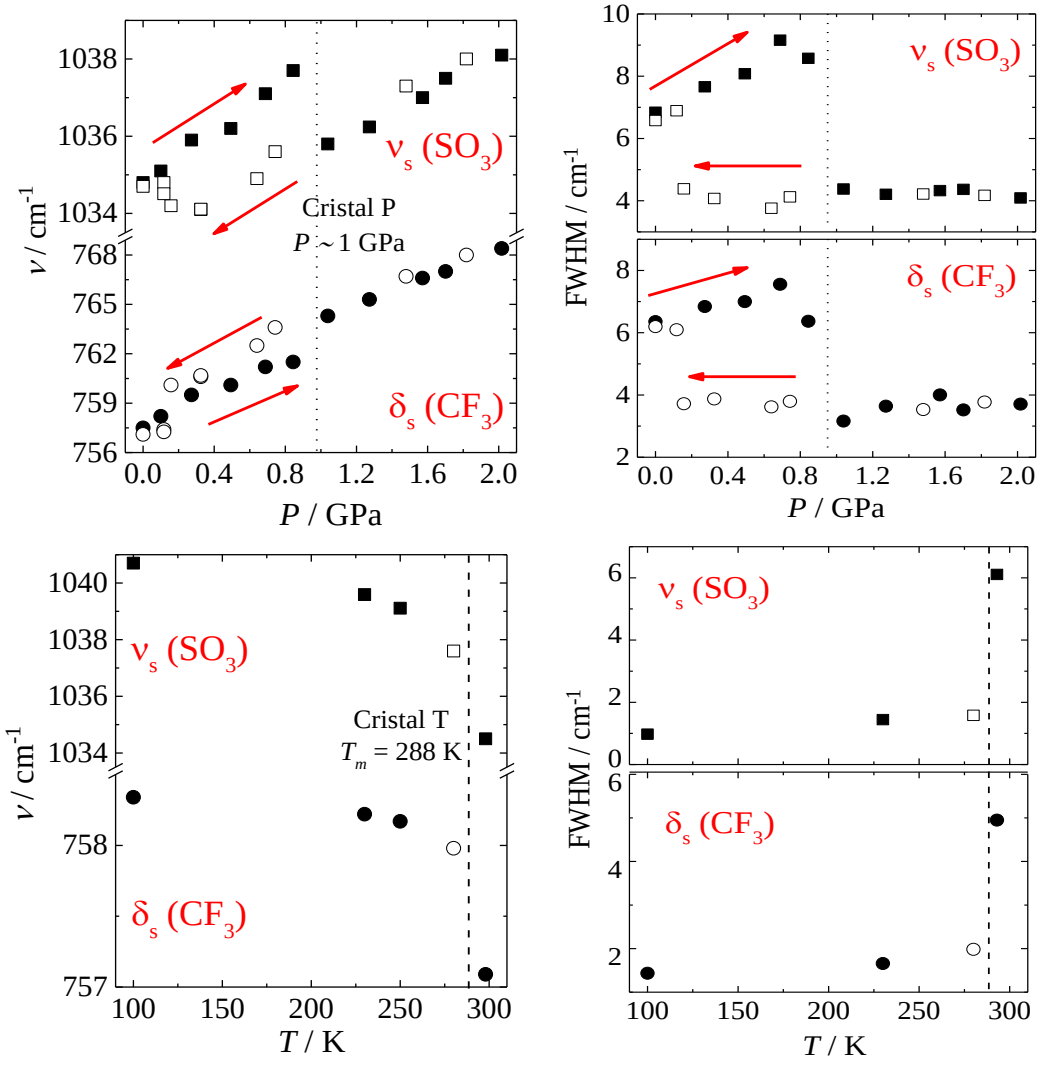


Figura 5.2. Frequências (ν) e larguras de banda (FWHM) dos modos $\nu_s(SO_3)$ e $\delta_s(CF_3)$ em diferentes condições de pressão e temperatura para $[C_4C_1Im][TfO]$. Símbolos cheios indicam o aumento da pressão ou diminuição da temperatura enquanto que símbolos vazios indicam liberação da pressão ou aumento da temperatura. As bandas foram ajustadas utilizando-se funções do tipo Voigt.

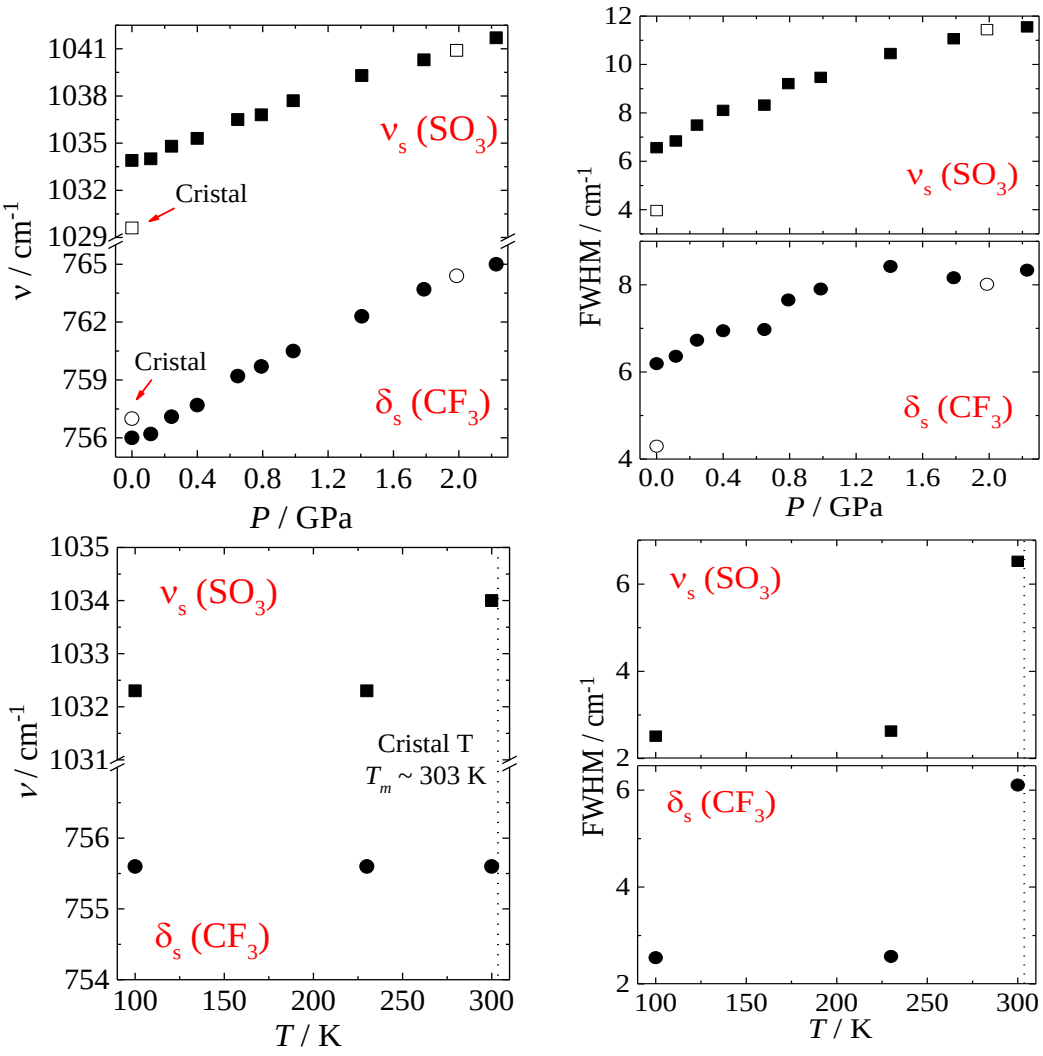


Figure 5.3. Frequências (ν) e larguras de banda (FWHM) dos modos $\nu_s(SO_3)$ e $\delta_s(CF_3)$ em diferentes condições de pressão e temperatura para $[C_4C_1C_1Im][TfO]$. Símbolos cheios indicam o aumento da pressão ou diminuição da temperatura enquanto que símbolos vazios indicam liberação da pressão ou aumento da temperatura. As bandas foram ajustadas utilizando-se funções do tipo Voigt.

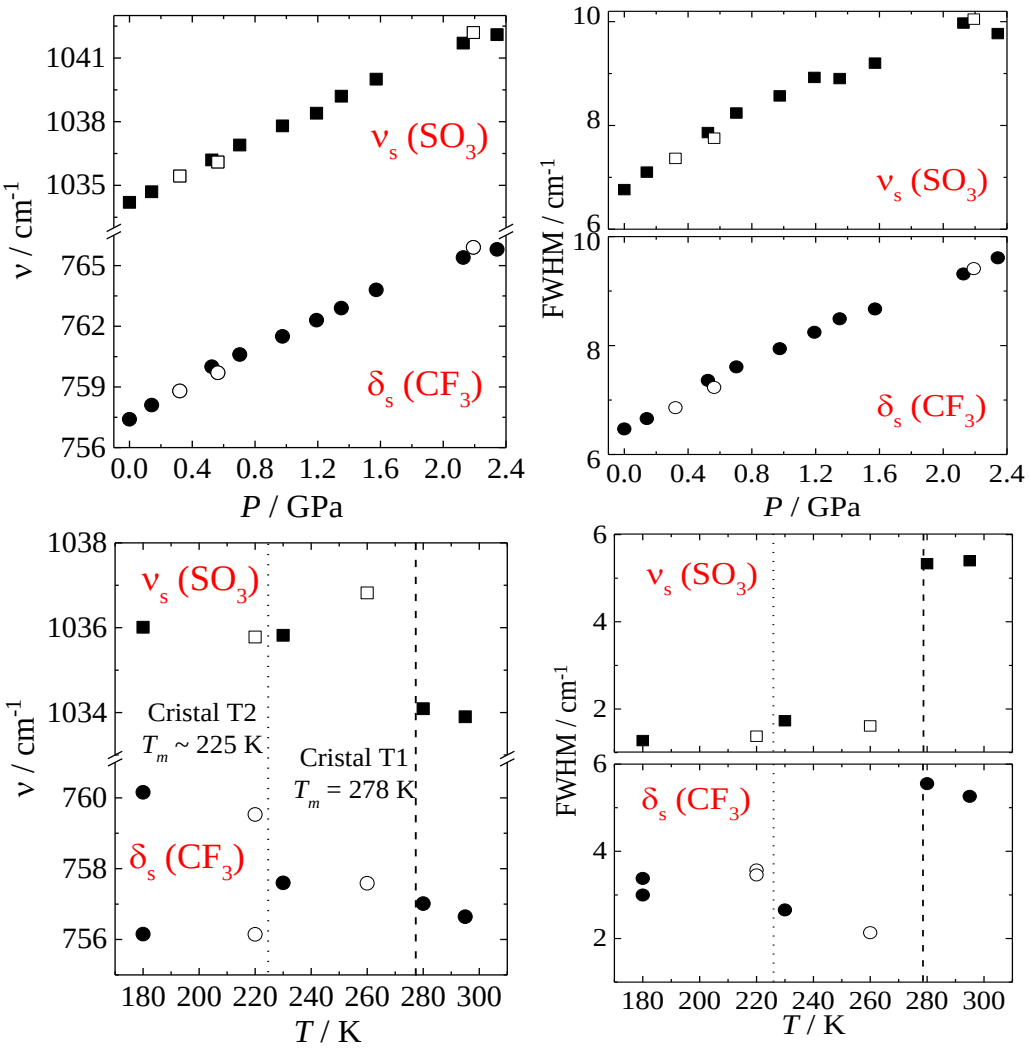


Figure 5.4: Frequências (ν) e larguras de banda (FWHM) dos modos $\nu_s(SO_3)$ e $\delta_s(CF_3)$ em diferentes condições de pressão e temperatura para $[C_8C_1Im][TfO]$. Símbolos cheios indicam o aumento da pressão ou diminuição da temperatura enquanto que símbolos vazios indicam liberação da pressão ou aumento da temperatura. As bandas foram ajustadas utilizando-se funções do tipo Voigt.

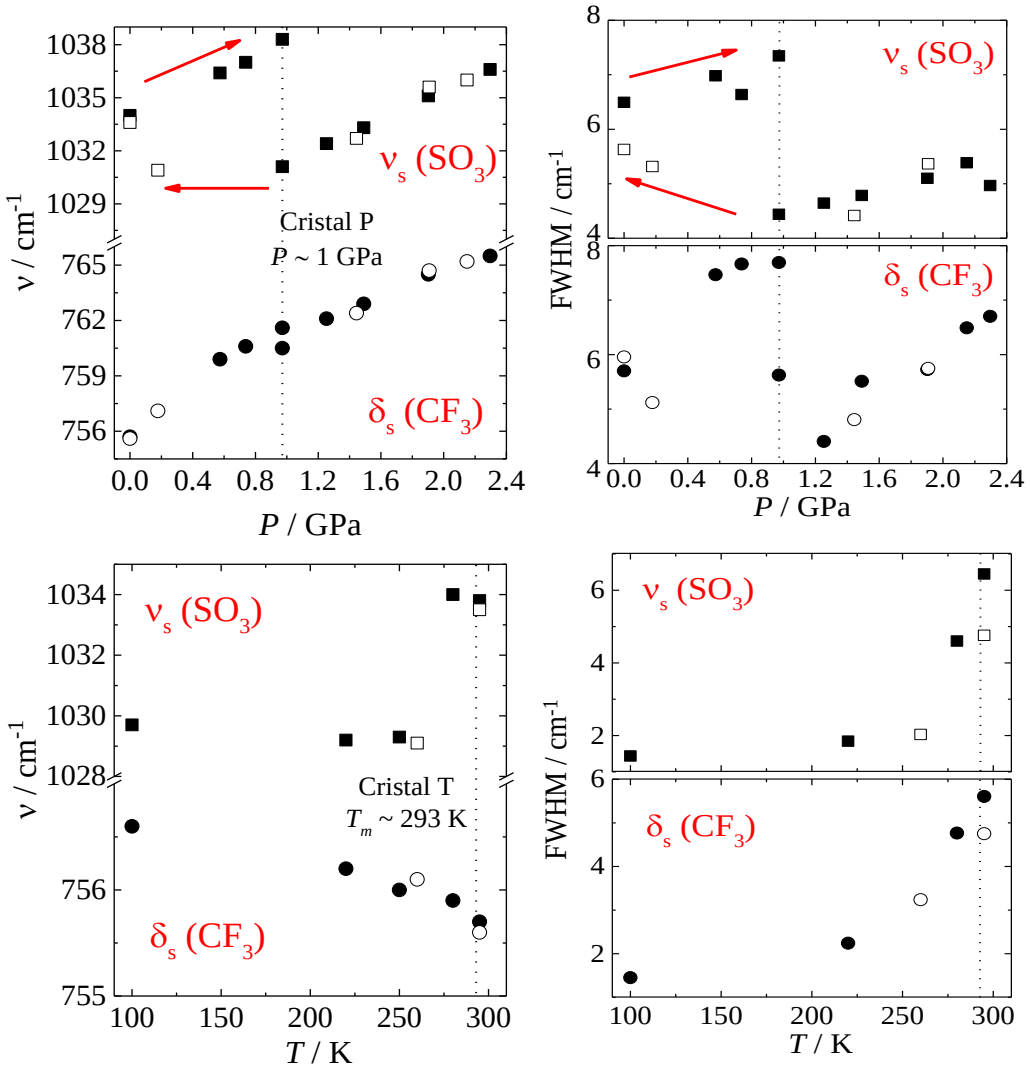


Figure 5.5. Frequências (ν) e larguras de banda (FWHM) dos modos $\nu_s(SO_3)$ e $\delta_s(CF_3)$ em diferentes condições de pressão e temperatura para $[C_4C_1Pir][TfO]$. Símbolos cheios indicam o aumento da pressão ou diminuição da temperatura enquanto que símbolos vazios indicam liberação da pressão ou aumento da temperatura. As bandas foram ajustadas utilizando-se funções do tipo Voigt.

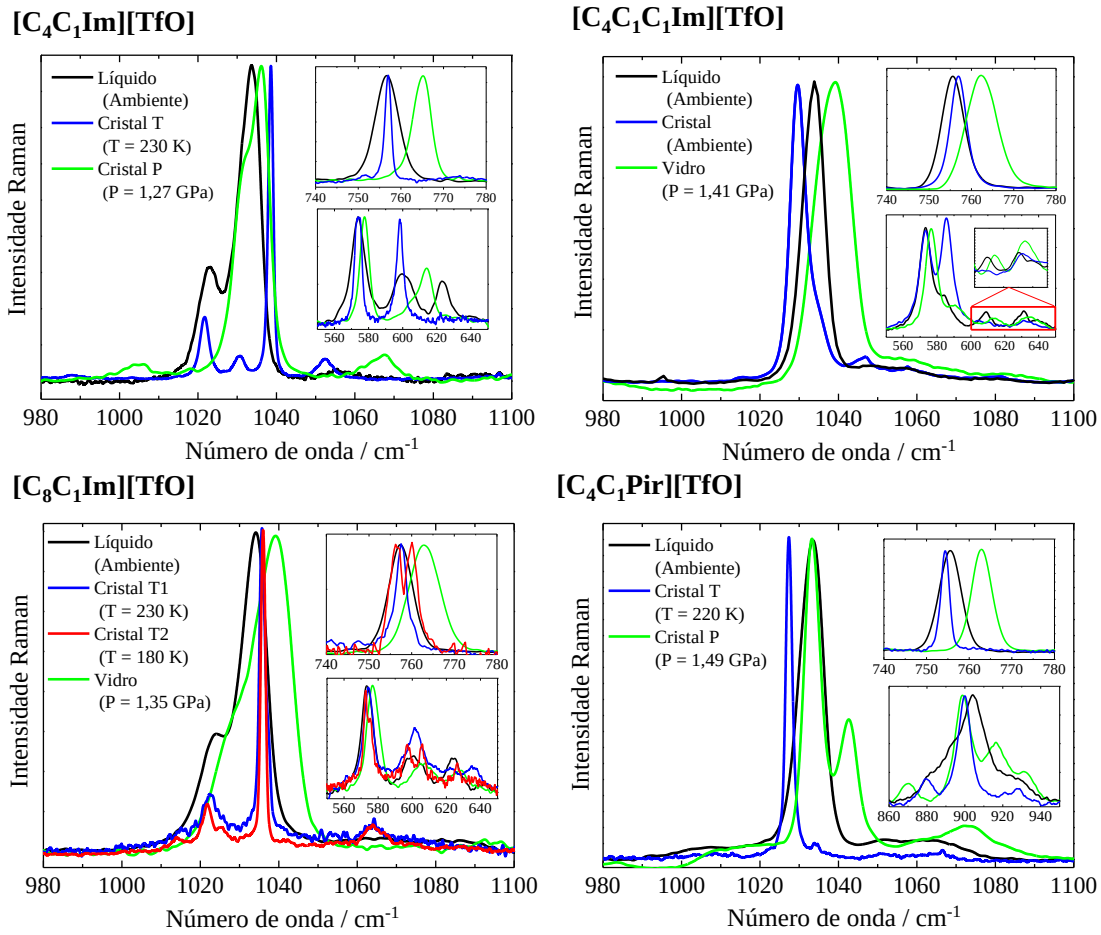


Figure 5.6: Espectros Raman dos LIs investigados com ânion $[TfO]^-$ em diferentes condições de pressão e temperatura. As intensidades foram normalizadas pela banda mais forte em cada região.

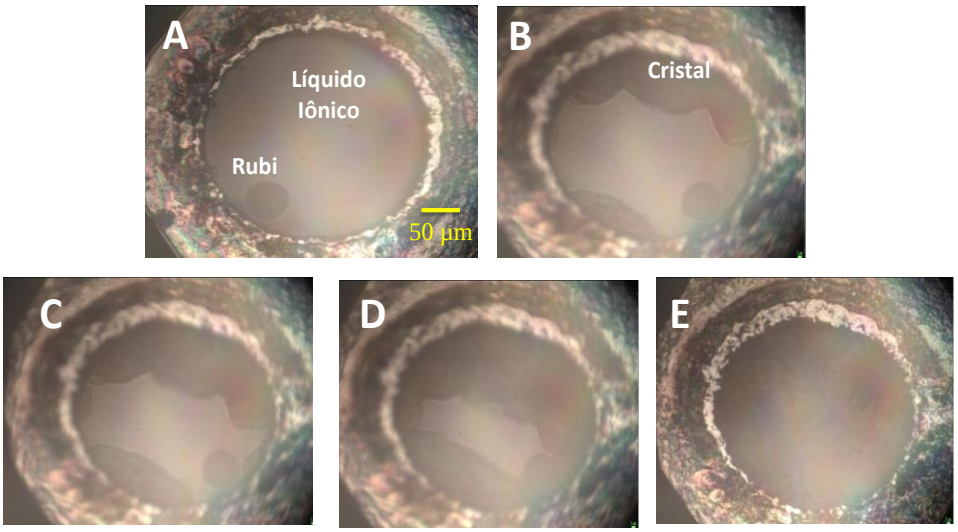


Figure 5.7: Fotografias A-E obtidas pelo microscópio óptico evidenciando o processo de cristalização heterogênea para $[C_4C_1Im][TfO]$ na DAC.

A cristalização é observada para $[C_4C_1Im][TfO]$ reduzindo-se a temperatura como esperado de acordo com estudos anteriores.[13-15] Ambas as bandas referentes aos modos $\nu_s(SO_3)$ and $\delta_s(CF_3)$ tem um aumento em frequência na fase cristalina em baixa temperatura (Cristal T). Contudo, a frequência do modo $\nu_s(SO_3)$ sofre um deslocamento muito maior que a frequência do modo $\delta_s(CF_3)$. A fase cristalina em alta pressão (Cristal P) foi verificada em ~1,0 GPa. É importante ressaltar que a frequência do modo $\nu_s(SO_3)$ é reduzida em Cristal P enquanto que o modo $\delta_s(CF_3)$ e outros modos vibracionais (não mostrados) tem o valor da frequência aumentado como usualmente verificado quando se eleva a pressão reduzindo-se a densidade. A frequência do modo $\nu_s(SO_3)$ bem como FWHM apresenta uma histerese na liberação da pressão até alcançarem o valor inicialmente observado em pressão atmosférica (ver quadrados vazios e setas vermelhas na Figura 5.2). O deslocamento da frequência do modo $\nu_s(SO_3)$ para menores valores em alta pressão e a histerese observada quando a pressão é liberada a partir da fase cristalina não são eventos triviais e comportamento similar ainda não foi observado para outros LIs.[17,20,21] Os espectros das fases cristalinas em baixa temperatura ou alta pressão indicam a predominância do confôrmero *gauche* da cadeia butil. Contudo, não é simples constatar se as fases cristalinas são isomórficas ou não baseado apenas no espectro Raman. Por exemplo, a região de 980-1100 cm^{-1} do espectro apresenta quatro bandas para Cristal T e Cristal P, apesar de as bandas serem deslocadas e largas para Cristal P. A Figura 5.8 apresenta a região de 2800-3100 cm^{-1} do espectro que contêm os modos de estiramento C-H para o cátion $[C_4C_1Im]^+$. Uma comparação entre os espectros das duas fases cristalinas indica um polimorfismo (*e.g.* verificar a banda em 2914 cm^{-1} no espectro do Cristal T que parece não ter equivalente no Cristal P).

Um fato interessante verificado para $[C_4C_1Im][TfO]$ é que elevando-se a pressão abruptamente, não ocorre a cristalização, sendo formada uma fase vítrea. A Figura 5.9 ilustra a formação da fase vítrea em alta pressão através do deslocamento do modo $\nu_s(SO_3)$. No

processo de liberação da pressão a partir da fase vítrea, ocorre a cristalização e a formação de Cristal P como evidenciado pela Figura 5.2. A cristalização na liberação da pressão a partir da fase vítrea seria um processo análogo à cristalização fria no aquecimento da fase vítrea. Do mesmo modo, a histerese é verificada até que ocorra a fusão. A região de baixas frequências no espectro Raman contêm informações sobre a dinâmica vibracional intermolecular de um sistema, podendo ser utilizada para caracterização das fases formadas com a mudança na temperatura e pressão. A região de baixas frequências Raman em função da pressão foi obtida para $[C_4C_1Im][TfO]$ devido ao seu comportamento singular. As Figuras 5.9 e 5.10 apresentam os espectros Raman na região de 8-250 cm^{-1} que são analisados na próxima seção.

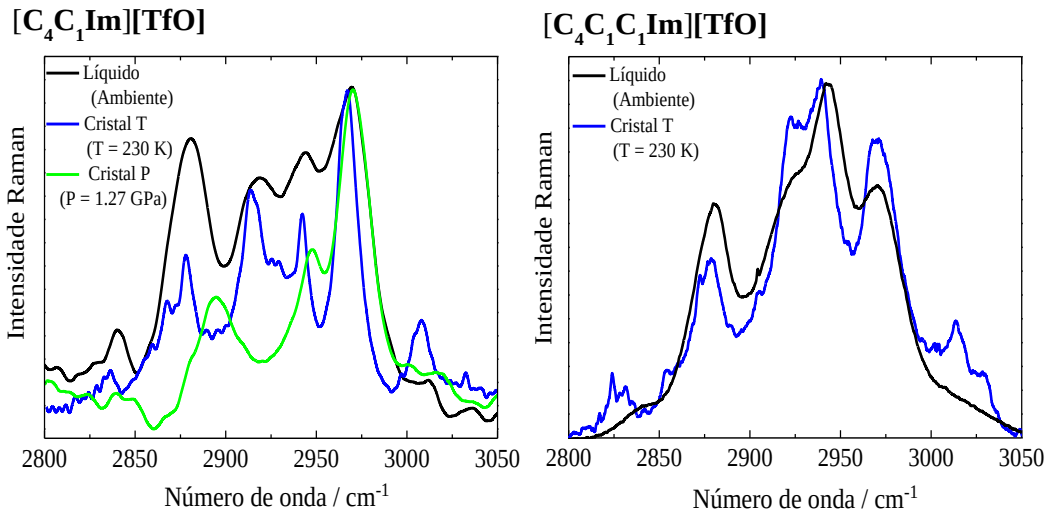


Figure 5.8. Espectro Raman na região dos modos de estiramento C-H dos LIs $[C_4C_1Im][TfO]$ e $[C_4C_1C_1Im][TfO]$ nas fases líquida e cristalina.

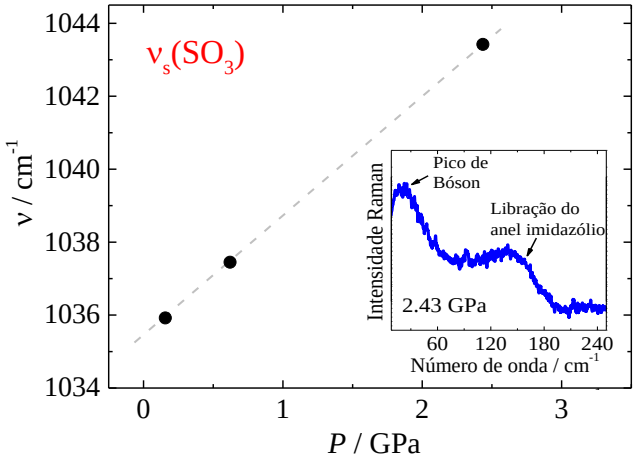


Figure 5.9. Deslocamento da frequência do modo $\nu_s(SO_3)$ com um aumento abrupto da pressão para $[C_4C_1Im][TfO]$. Em destaque o espectro Raman na região de frequências baixas para fase vítrea.

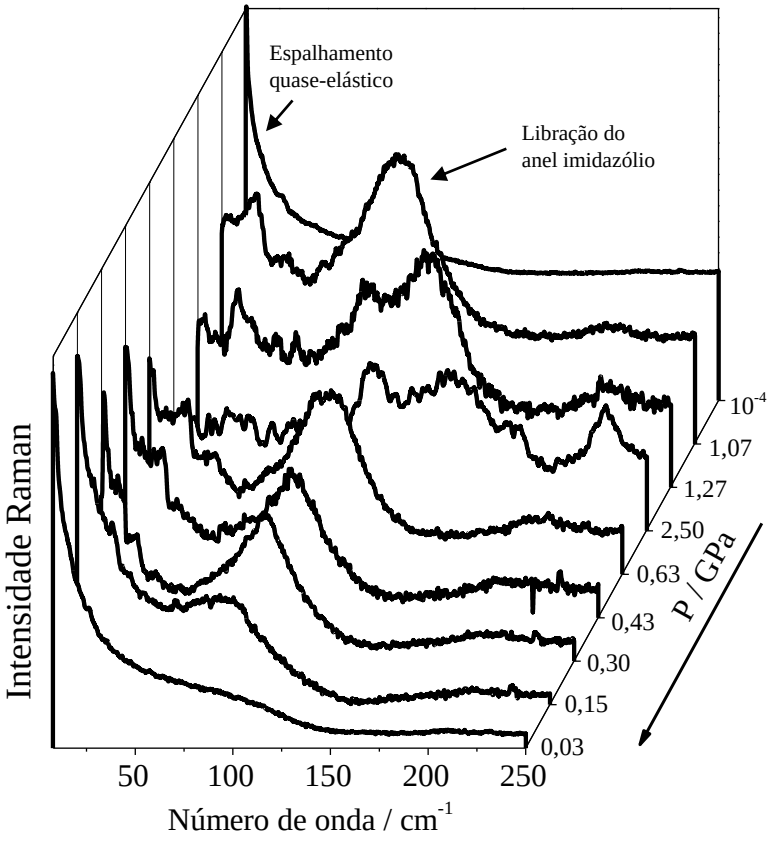


Figura 5.10. Espectros Raman em função da pressão na região de baixas frequência para $[C_4C_1Im][TfO]$. A seta indica o sentido da mudança na pressão no experimento.

O LI $[C_4C_1C_1Im][TfO]$ no estado líquido super-resfriado em condições ambiente cristaliza-se (Cristal T) quando a temperatura é reduzida. A banda do modo $\nu_s(SO_3)$ sofre deslocamento para menor frequência enquanto que o modo $\delta_s(CF_3)$ não tem mudança de frequência em Cristal T relativo à fase líquida. De maneira distinta ao comportamento de $[C_4C_1Im][TfO]$ em alta pressão, para $[C_4C_1C_1Im][TfO]$ não é verificada cristalização até a pressão de ~ 2,3 GPa. Provavelmente ocorre a transição vítrea, como verificado para $[C_4C_1Im][TfO]$ quando se aumenta a pressão abruptamente ou como reportado para os LIs com ânions $[BF_4]^-$, $[PF_6]^-$ e $[Tf_2N]^-$.[17,21-23] A cristalização a partir da fase vítrea é verificada no processo de liberação da pressão, sendo a fase cristalina formada igual à Cristal T. Através da comparação dos espectros em condições ambiente da fase líquida e cristalina de $[C_4C_1C_1Im][TfO]$ apresentados na Figura 5.6, pode-se observar que as bandas da fase cristalina são mais finas e deslocadas em relação as bandas da fase líquida, contudo as

mesmas bandas parecem estar presentes em ambos os espectros apenas com pequenas variações de intensidade. A similaridade é observada mesmo na região de altas frequências do espectro contendo os modos de estirameno C-H apresentada na Figura 5.8. A banda em ~584 cm^{-1} atribuída a um modo de deformação do anel imidazólio parece ser a única que sofre uma maior intensificação na fase cristalina. Desta forma, estes resulatos indicam que as estruturas da fase líquida e cristalina mantêm uma grande semelhança estrutural. Em relação à conformação da cadeia butil, o estado vítreo formado em alta pressão é composto por uma mistura de confôrmeros *anti*/*gauche*, enquanto que a fase cristalina é composta somente pelo confôrmero *anti* (verificar região de 600-650 cm^{-1} apresentada na Figura 5.6).

O LI $[C_8C_1Im][TfO]$ sofre cristalização em 278 K (5 °C) como evidenciado em análises prévias de DSC.[15] Uma transição sólido-sólido foi observada em ~ 225 K (-48° C), com a formação de Cristal T2. Em Cristal T1, as bandas dos modos $\nu_s(SO_3)$ e $\delta_s(CF_3)$ sofrem deslocamento para maiores valores de frequências. Uma característica distinta das fases cristalinas formadas é a presença de ambos os confôrmeros *anti*/*gauche* da cadeia aquil. A cristalização em alta pressão não foi observada até ~ 2,3 GPa e, provavelmente, ocorre a transição vítrea. As únicas mudanças notavéis no espectro da fase vítrea em alta pressão são o alargamento e deslocamento para maior frequência das bandas, como esperado para uma fase amorfa.

Finalmente, o LI $[C_4C_1Pir][TfO]$ se cristaliza em baixas temperaturas (Cristal T) ou altas pressões (Cristal P). Pelos espectros Raman na Figura 5.6 fica evidente que as fases cristalinas formadas são distintas. Em Cristal T, a banda do modo $\nu_s(SO_3)$ tem um grande decréscimo na frequência enquanto que o modo $\delta_s(CF_3)$ tem um pequeno deslocamento para maior frequência. Cristal P foi observado em ~ 1,0 GPa, com um grande decréscimo na frequência do modo $\nu_s(SO_3)$ enquanto o modo $\delta_s(CF_3)$ sofre apenas uma pequena diminuição na frequência. Da mesma forma que para $[C_4C_1Im][TfO]$, é verificada uma histerese quando a

pressão é liberada até que ocorra o processo de fusão (ver setas vermelhas na Figura 5.5). A região espectral de 860-950 cm^{-1} apresentada na Figura 5.6 para $[C_4C_1Pir][TfO]$ nas fases líquida e cristalinas pode ser usada para analisar a conformação do cátion $[C_4C_1Pir]^+$. Fujimori *et al.*[9] verificaram que cátions pirrolidínios podem assumir várias conformações em relação ao anel e o grupo N-aquil. Os mesmos autores também demonstraram que o líquido $[C_4C_1Pir][Tf_2N]$ é composto principalmente por uma mistura de conformações *envelope* do anel com o grupo butil na posição *axial* (*-ax*) ou *equatorial* (*-eq*) e a cadeia butil na conformação *anti*, *i.e.* conformações *ax-envelope-anti* e *eq-envelope-anti*.[9] Pode-se verificar que os mesmos confôrmeros estão presentes na fase líquida de $[C_4C_1Pir][TfO]$, enquanto que Cristal T é composto pelo confôrmero *ax-envelope-anti* e Cristal P é composto por uma mistura de *ax-* e *eq-envelope-anti*.

De forma a sintetizar todos os resultados expostos e facilitar a comparação entre os quatro LIs investigados, a Tabela 5.1 foi elaborada.

Tabela 5.1: Resultados obtidos pelos espectros Raman dos LIs em altas pressões ou baixas temperaturas.

LI	**Cristal T**	**Δν* / cm^{-1} $\nu_s(SO_3)/\delta_s(CF_3)$**	**Conformação da cadeia alquil**	**Cristal P**	**Δν* / cm^{-1} $\nu_s(SO_3)/\delta_s(CF_3)$**	**Conformação da cadeia alquil**
$[C_4C_1Im][TfO]$	288 K	+4,6 / +1,1	*gauche*	~ 1,0 GPa	-1,9 / +2,8	*gauche*
$[C_4C_1C_1Im][TfO]$	~ 303 K	-1,7 / 0	*anti*	vitrificação	-	*anti / gauche*
$[C_8C_1Im][TfO]$**	278 K	+1,7 / +0,6	*anti / gauche*	vitrificação	-	*anti / gauche*
$[C_4C_1Pir][TfO]$	~ 293 K	-4,7 / -0,1	*ax-envelope-anti*	~ 1,0 GPa	-7,2 / -1,1	*eq/ax-envelope-anti*

* Δν foi calculado através da diferença na frequência antes e após ao processo de cristalização.

** A primeira fase cristalina observada (Cristal T1) foi considerada. Cristal T2 foi observado em ~ 225 K (-48° C).

As estruturas otimizadas por DFT dos pares iônicos para os LIs $[C_4C_1Im][TfO]$, $[C_4C_1C_1Im][TfO]$ e $[C_4C_1Pir][TfO]$ são ilustradas na Figura 5.11 e na Tabela 5.2 são inseridos os valores da energia total (E_T), energia de ligação (E_L) e as frequências calculadas dos modos $\nu_s(SO_3)$ e $\delta_s(CF_3)$ para os pares iônicos e íons isolados. Foram obtidas duas estruturas

otimizadas para cada par iônico. Para $[C_4C_1Im][TfO]$ a diferença de energia entre a estrutura **AI**, na qual o ânion $[TfO]^-$ interage preferencialmente com o átomo de hidrogênio mais ácido H2, e **AII**, na qual o ânion $[TfO]^-$ interage preferencialmente com os átomos de hidrogênio H4 e H5 do anel imidazólio, é 51,7 kJ mol^{-1}. Diferença de energia próxima foi encontrada em estruturas otimizadas de pares iônicos similares para $[C_4C_1Im]Cl$,[24] $[C_3C_1Im]I$[25] e $[C_2C_1Im][Tf_2N]$.[26] Nos estudos reportados anteriormente,[24-26] as estruturas de menor energia dos pares iônicos com o cátion $[C_4C_1C_1Im]^+$ estão em concordância com a estrutura **BI**, na qual o ânion se localiza acima do anel imidazólio. A diferença de energia entre **BI** e **BII**, 22,9 kJ mol^{-1}, é menor que o valor verificado em estruturas de pares iônicos similares para $[C_4C_1C_1Im]Cl$[24] e $[C_3C_1C_1Im]I$,[25] mas em concordância com o valor encontrado para $[C_2C_1C_1Im][Tf_2N]$,[26] o que é justificado pelo fato do ânion $[TfO]^-$ ser mais volumoso como o ânion $[Tf_2N]^-$. A diferença de energia entre **CI** and **CII**, nas quais o cátion $[C_4C_1Pir]^+$ possui as conformações *ax-envelope-anti* e *eq-envelope-anti*, respectivamente, foi 8,6 kJ mol^{-1}. A conformação *axial* é mais estável para as estruturas de pares iônicos otimizadas, da mesma forma que para o cátion $[C_4C_1Pir]^+$ isolado a conformação *axial* é 2,8 kJ mol^{-1} mais estável que a conformação *equatorial*. Entretanto, o oposto foi verificado em um estudo anterior em que o confôrmero *equatorial* é ~3,5 kJ mol^{-1} mais estável.[11] Todavia, ambos os resultados indicam a pequena barreira de energia entre as diferentes conformações, o que explica a mistura de confôrmeros no estado líquido de $[C_4C_1Pir][TfO]$.

Os valores de E_L para os pares iônicos otimizados inseridos na Tabela 5.2 indicam que a interação cátion-ânion é mais forte em $[C_4C_1Im][TfO]$, seguida de $[C_4C_1Pir][TfO]$ e então $[C_4C_1C_1Im][TfO]$. Os valores de E_L obtidos para **AI** e **BI**, -342 kJ mol^{-1} e -318 kJ mol^{-1}, são similares aos valores encontrados para pares iônicos idênticos de $[C_2C_1Im][Tf_2N]$ e $[C_2C_1C_1Im][Tf_2N]$, -313 kJ mol^{-1} e -299 kJ mol^{-1},[26] respectivamente. O maior valor de E_L para **AI** e **BI** é esperado devido ao fato do ânion $[Tf_2N]^-$ ser mais volumoso e com menor poder de

coordenação. A Figura 5.12 apresenta um gráfico com as frequências vibracionais calculadas para o modo $\nu_s(SO_3)$ em função do valor de E_L para os pares iônicos. Pode-se observar uma correlação em que maiores valores de E_L implicam menores valores de frequência para o modo $\nu_s(SO_3)$ (ver seta na Figura 5.12). Estes resultados teóricos serão correlacionados aos experimentais na próxima seção.

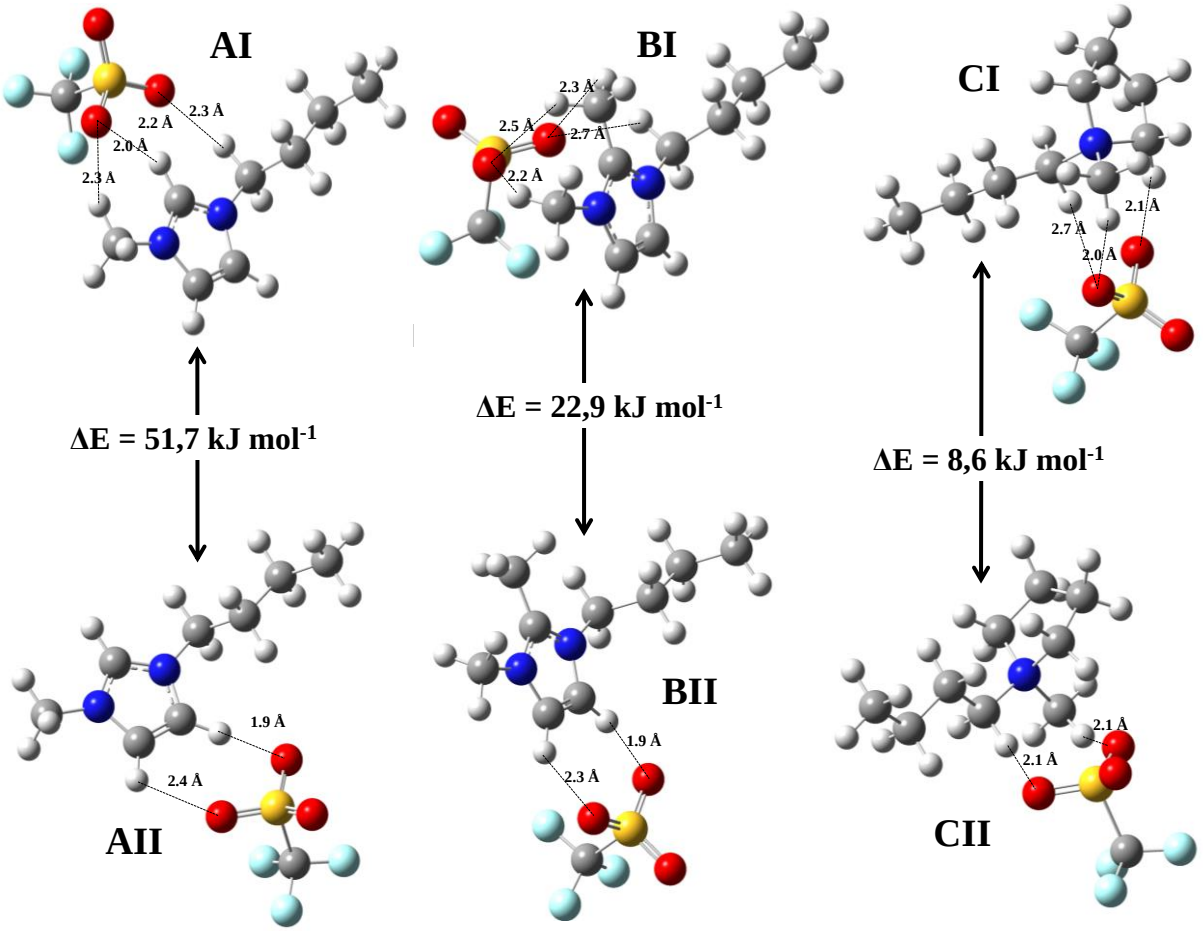


Figure 5.11. Estruturas dos pares iônicos otimizadas para os LIs com ânion $[TfO]^-$. **I** e **II** indicam as estruturas com menor e maior energia, respectivamente, e ΔE a diferença de enegia entre as estruturas.

Tabela 5.2: Energia total (E_T), energia de ligação (E_L) e frequência calculada para as estruturas otimizadas dos pares iônicos e íons isolados.

LI	E_T / kJ mol^{-1}	E_L / kJ mol^{-1}	$\nu_s(SO_3)$ / cm^{-1}	$\delta_s(CF_3)$ / cm^{-1}
AI	-3636708,917	-342,014	966,8	742,1
AII	-3636657,225	-290,321	972,4	740,6
BI	-3739959,992	-317,841	973	738,5
BII	-3739937,086	-294,935	972,9	738,7
CI	-3600864,992	-324,823	969,6	741,7
CII	-3600856,356	-319,043	970,1	743,2
$[TfO]^-$	-2525023,399	-	975,5	728,7
$[C_4C_1Im]^+$	-1111343,505	-	-	-
$[C_4C_1C_1Im]^+$	-1214618,752	-	-	-
ax-$[C_4C_1Pir]^+$	-1075516,77	-	-	-
eq-$[C_4C_1Pir]^+$	-1075513,914	-	-	-

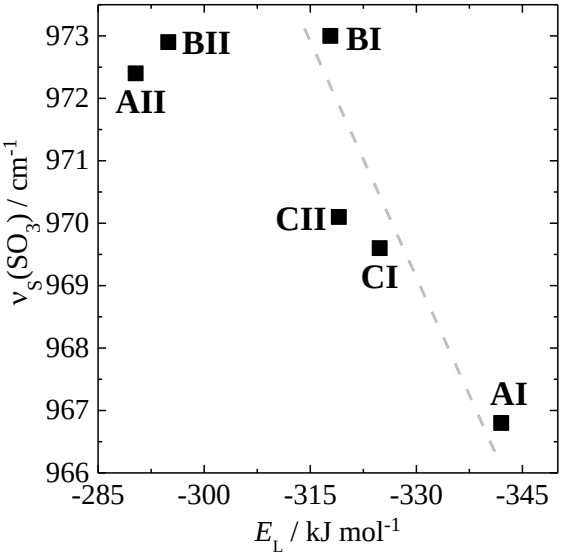


Figura 5.12: Frequência calculada para o modo $\nu_s(SO_3)$ em função da energia de ligação (E_L) para as estruturas dos pares iônicos otimizadas. A linha tracejada indica uma tendência.

5.3. Discussão

O ânion $[TfO]^-$ foi muito investigado devido ao fato de os sais de $[TfO]^-$ poderem ser usados para modificar propriedades elétricas e químicas de eletrólitos poliméricos.[1-6] As bandas dos modos $\nu_s(SO_3)$ e $\delta_s(CF_3)$ tem alta intensidade no espectro Raman e, por isso, as mesmas foram utilizadas para as análises estruturais nestes trabalhos reportados.[1-6] Cálculos QC e espectroscopia vibracional de Li[TfO] em diferentes solventes foram realizados para

investigar o deslocamento de frequência e o desdobramento das bandas vibracionais.[27] Os cálculos mostraram que a coordenação preferencial do ânion $[TfO]^-$ ocorre através dos átomos de oxigênio e que uma redistribuição eletrônica modifica as constantes de força em toda estrutura do ânion, afetando modos vibracionais envolvendo o grupo $–CF_3$. As frequências calculadas para os modos $\nu_s(SO_3)$ and $\delta_s(CF_3)$ nas estruturas otimizadas por DFT dos pares iônicos mostradas na Tabela 5.2 estão em concordância com esse estudo, porque apesar da coordenação ocorrer através do grupo $–SO_3$, as frequências do modo $\delta_s(CF_3)$ têm valores distintos. Pode-se notar que menores frequências para o modo $\nu_s(SO_3)$ implicam maiores frequências para o modo $\delta_s(CF_3)$.

Em condições ambiente e na fase líquida, a banda do modo $\nu_s(SO_3)$ ocorre na mesma frequência em todos os LIs investigados enquanto que a banda do modo $\delta_s(CF_3)$ tem um deslocamento de ~ 1 cm^{-1} entre $[C_4C_1C_1Im][TfO]$ / $[C_4C_1Pir][TfO]$ e $[C_4C_1Im][TfO]$ / $[C_8C_1Im][TfO]$. A diferença na frequência do modo $\delta_s(CF_3)$ pode ser justificada pelo ambiente de coordenação distinto relacionado às interações cátion-ânion no líquido. A interação específica cátion-ânion mais forte em LIs baseados em cátions 1-alquil-3-metilimidazólio ocorre através do átomo de hidrogênio mais ácido H2, como discutido no capítulo 4.[12,26,28-30] Desta forma, nos LIs com cátions $[C_4C_1Im]^+$ e $[C_8C_1Im]^+$ o grupo C2-H2 forma um forte interação por ligação de hidrogênio com ânion $[TfO]^-$, ausente nos LIs com cátions $[C_4C_1C_1Im]^+$ e $[C_4C_1Pir]^+$. Esta interação é evidenciada nas fases cristalinas reportadas na literatura para $[C_2C_1Im][TfO]$ e $[C_4C_1Im][TfO]$, nas quais o átomo de oxigênio do grupo $-SO_3$ é coordenado com o grupo C2-H2, formando cadeias de ligações entre cátion-ânion.[31,32] Um aspecto relevante nessas estruturas cristalinas é a cadeia de interações F···F entre os ânions. Esta interação pode estar presente também na fase líquida implicando no valor de frequência diferente verificado para o modo $\delta_s(CF_3)$ em relação aos LIs com cátions $[C_4C_1C_1Im]^+$ e $[C_4C_1Pir]^+$.

O efeito da remoção da interação cátion-ânion mais forte através da metilação do C2 no anel imidazólio foi reportada em muitos estudos na literatura.[8,12,24-26,28,33-38] Interessantemente, essa metilação causa o aumento do ponto de fusão e da viscosidade e reduz a condutividade do LI. Em princípio estas mudanças nas propriedades do LI são contra-intuitivas devido à redução das ligações de hidrogênio e enfraquecimento da interação cátion-ânion. A mesma tendência não foi observada com a metilação dos átomos de hidrogênio H4 e H5 do anel imidazólio.[12,39] Muitas explicações foram propostas para esse efeito aparantemente contraintuitivo e os resultados apresentados nesta tese são analisados com base nestas propostas.[41-49] Assim sendo, no LI $[C_4C_1C_1Im][TfO]$ a interação cátion-ânion ocorre principalmente através dos grupos C4-H4 / C5-H5 e grupos alquil, que formam interações mais fracas, como ilustrado pelos pares iônicos otimizados na Figura 5.11. De forma similar, o cátion $[C_4C_1Pir]^+$ tem sua carga concentrada no átomo de nitrogênio e não tem nenhum sítio para realizar ligações de hidrogênio tão efetivas quanto C2-H2. As análises dos espectros Raman em baixas temperaturas indicam que os LIs $[C_4C_1C_1Im][TfO]$ e $[C_4C_1Pir][TfO]$ tem comportamento similar, distinto do comportamento de $[C_4C_1Im][TfO]$ e $[C_8C_1Im][TfO]$.

Na cristalização com a redução da temperatura, a frequência do modo $\nu_s(SO_3)$ é deslocada para maiores valores em $[C_4C_1Im][TfO]$ e $[C_8C_1Im][TfO]$, enquanto que o oposto é verificado para $[C_4C_1C_1Im][TfO]$ e $[C_4C_1Pir][TfO]$. Esta é mais uma indicação do efeito da forte interação cátion-ânion *via* C2-H2…O na estrutura cristalina. A princípio, o deslocamento do modo $\nu_s(SO_3)$ para maiores frequências nas estruturas cristalinas evidenciando uma maior interação cátion-ânion é contraintuitivo, contudo está em concordância com investigações experimentais além de cálculos para pares iônicos Li^+-$[TfO]^-$.[27,40] Todavia, é importante ressaltar, que nos pares iônicos calculados uma forte interação cátion-ânion implica em menores valores de frequência para o modo $\nu_s(SO_3)$, indicando que na estrutura cristalina outras interações estão presentes e determinam o valor da

frequência de $\nu_s(SO_3)$ observada. Reforçando esta ideia, o modo $\delta_s(CF_3)$ tem um aumento da frequência em Cristal T para $[C_4C_1Im][TfO]$ e $[C_8C_1Im][TfO]$ provavelmente causado pelas interações F…F nas estruturas cristalinas.[31,32] O efeito do aumento da cadeia alquil e a formação de nanodomínios mais definidos no LI $[C_8C_1Im][TfO]$ parece não alterar significativamente a interação cátion-ânion via C2-H2...O na fase cristalina, como verificado pelo deslocamento das frequências dos modos $\nu_s(SO_3)$ e $\delta_s(CF_3)$. Contudo, o modo $\delta_s(CF_3)$ sofre um desdobramento na fase cristalina de $[C_8C_1Im][TfO]$ em 225 K (- 48° C) indicando uma transição sólido-sólido para Cristal T2. Esse fato pode ser interpretado como uma reorganização estrutural envolvendo o grupo $–CF_3$ do ânion e a cadeia octil do cátion devido a banda referente à conformação *gauche* em ~ 600 cm^{-1} também sofrer um desdobramento (ver Figura 5.6). O deslocamento para menores frequências do modo $\nu_s(SO_3)$ em Cristal T para $[C_4C_1C_1Im][TfO]$ e $[C_4C_1Pir][TfO]$ pode estar relacionado à uma diminuição de interações cátion-ânion específicas em detrimento de interações eletrostáticas de longo alcance em uma rede cristalina mais ordenada. Em linha com essa argumentação está a similaridade estrutural verificada entre as fases líquida e cristalina para $[C_4C_1C_1Im][TfO]$. Em Cristal T de $[C_4C_1C_1Im][TfO]$ e $[C_4C_1Pir][TfO]$, o modo $\delta_s(CF_3)$ praticamente não sofre deslocamento, indicando que o ambiente estrutural do grupo $-CF_3$ parece não se alterar tanto.

Um panorama mais amplo é obtido através dos espectros Raman dos LIs em alta pressão. A forte interação cátion-ânion em $[C_4C_1Im][TfO]$ *via* C2-H2…O é mais uma vez evidenciada com o deslocamento para menor frequência do modo $\nu_s(SO_3)$ na formação de Cristal P. Em alta pressão é esperado que as bandas desloquem-se para maiores frequências e tornem-se mais largas devido ao aumento da densidade e das contribuições repulsivas do potencial. O deslocamento do modo $\nu_s(SO_3)$ para menor frequência pode ser interpretado como resultado de uma constante de força mais fraca para ligação S-O causada por interações atrativas em Cristal P. O deslocamento do modo $\delta_s(CF_3)$ para maior frequência em Cristal P

de $[C_4C_1Im][TfO]$ é indicativo que as interações F...F entre os ânions são fracas ou inexistentes nessa fase cristalina. Em altas pressões foram necessárias duas funções Voigt para ajustar a banda referente ao modo $\delta_s(CF_3)$ e a assimetria da banda é evidente através da análise do espectro de Cristal P na Figura 5.6 (os valores de frequência e FWHM inseridos na Figura 5.2 são para a função Voigt mais intensa em maior frequência). As duas bandas ajustadas indicam domínios distintos experimentados pelo ânion $[TfO]^-$ no Cristal P e a banda de menor frequência e intensidade pode estar relacionada à presença de interações F...F.

A taxa de variação da pressão é um fator determinante para ocorrência da cristalização ou transição vítrea em $[C_4C_1Im][TfO]$. Quando a pressão é aumentada rapidamente observa-se a transição vítrea. O espectro Raman na região de frequências baixas obtido em 2,43 GPa, em anexo na Figura 5.9, ajuda a comprovar este fato com a presença do chamado pico de Bóson em aproximadamente 18 cm^{-1}. Esta banda característica da fase amorfa é motivo de grande controvérsia na literatura, sendo atribuída geralmente à um excesso na densidade de estados vibracionais do sistema.[41,42] A banda larga em ~140 cm^{-1} no espectro é atribuída a um modo de libração do anel imidazólio.[41] Por outro lado, quando a pressão é aumentada em pequenos intervalos, a cristalização é observada em ~ 1,0 GPa como evidenciado nos espectros da Figura 5.10. A cauda da banda centrada em 0 cm^{-1} no espectro Raman conhecida como espalhamento quase-elástico (*quasielastic scattering*, QES) é resultante da dinâmica rotacional e translacional das moléculas na fase líquida.[43-45] O desaparecimento desta banda e a presença de modos de rede na região de baixas frequências, além da redução da largura da banda do modo de libração do anel imidazólio, indicam claramente o evento de cristalização. A histerese verificada para os modos vibracionais do ânion $[TfO]^-$ quando retornando a pressão ambiente a partir da fase cristalina em alta pressão, pode estar relacionada a um ordenamento local remanescente na estrutura ou, a uma fase cristalina metaestável que permanece até quase a pressão atmosférica. A região de baixas frequências do espectro

Raman na Figura 5.10 parece estar indicando o ordenamento local, visto que a relaxação QES característica do estado líquido é observada enquanto a histerese na frequência e FWHM dos modos $\nu_s(SO_3)$ e $\delta_s(CF_3)$ é mantida. Tomando como referência a interação local cátion-ânion mais forte C2-H2...O no LI $[C_4C_1Im][TfO]$, estes resultados podem ser interpretados dentro do contexto da teoria baseada na ordem orientacional de ligação.[46,47] Quando a pressão é aumentada lentamente, o LI teria tempo suficiente para intensificação da ordem orientacional C2-H...O e da ordem posicional ou ordenamento de densidade, levando a cristalização. Quando a pressão é aumentada abruptamente, levando a uma rápida redução do volume livre e aumento da densidade, não haveria tempo suficiente para este ordenamento local compatível com simetria cristalina nem de um ordenamento posicional. Assim, não é verificado o deslocamendo para menor frequência do modo $\nu_s(SO_3)$ do ânion $[TfO]^-$ e a transição vítrea é observada em temperatura ambiente. A cristalização verificada na liberação da pressão a partir da fase vítrea seria o resultado da intensificação do ordenamento local e de densidade com o aumento do volume livre. A histerese na fusão da fase cristalina poderia ser interpretada como a permanência do ordenamento local enquanto que a ordem posicional é perdida.

A cristalização de $[C_4C_1Pir][TfO]$ também é observada em ~ 1,0 GPa e a banda do modo $\nu_s(SO_3)$ se desloca para menor frequência. Entretanto, um deslocamento muito maior que o verificado para $[C_4C_1Im][TfO]$ é observado, -7,2 cm^{-1} contra -1,9 cm^{-1}. O modo $\delta_s(CF_3)$ se desloca para menor frequência em Cristal P de $[C_4C_1Pir][TfO]$, o oposto verificado para $[C_4C_1Im][TfO]$. O deslocamento de ambas as bandas dos modos $\nu_s(SO_3)$ e $\delta_s(CF_3)$ para menor frequência em Cristal P de $[C_4C_1Pir][TfO]$ é uma evidência que interações específicas não são tão importantes, ao contrário do observado para $[C_4C_1Im][TfO]$. Isto concorda com o que foi argumentado para fase cristalina formada em baixa temperatura. A histerese na frequência e largura de banda dos modos $\nu_s(SO_3)$ e $\delta_s(CF_3)$ também é observada quando

liberando-se a pressão de Cristal P. Neste caso, como uma interação específica cátion-ânion similar a observada em $[C_4C_1Im][TfO]$ não é evidenciada, mais estudos precisam ser realizados para o entendimento da natureza microscópica desta histerese. É importante ressaltar que essa histerese a partir de uma fase cristalina formada em alta pressão não foi observada para outros LIs.[17,20,21]

Diferente do comportamento verificado para $[C_4C_1Im][TfO]$ e $[C_4C_1Pir][TfO]$, em $[C_4C_1C_1Im][TfO]$ e $[C_8C_1Im][TfO]$ não ocorre cristalização até pressões de ~ 2,3 GPa. As viscosidades reportadas para os LIs investigados aumentam na sequência: $[C_4C_1Im][TfO]$ (64 cP),[48-50] $[C_4C_1Pir][TfO]$ (130 cP),[51] e $[C_8C_1Im][TfO]$ (274 cP),[48] sendo todas as viscosidades para a temperatura de 303 K. Não foi encontrada viscosidade reportada para $[C_4C_1C_1Im][TfO]$, mas considerando que este se apresenta no estado cristalino em condições ambientes e a elevada viscosidade reportada para outros LIs com cátions $[C_4C_1C_1Im]^+$,[52,53] provavelmente este LI tem o maior valor de viscosidade na série investigada. Neste sentido, pode-se entender a transição vítrea de $[C_4C_1C_1Im][TfO]$ e $[C_8C_1Im][TfO]$ como consequência da viscosidade mais elevada. Todavia, é interessante o fato de que ambos os líquidos cristalizam em baixa temperatura e, desta forma, pode-se tentar racionalizar a ausência de cristalização em alta pressão como um efeito de densidade.

A transição vítrea em $[C_8C_1Im][TfO]$ sob alta pressão pode ser explicada pela longa cadeia alquil que pode assumir diferentes conformações e, portanto, uma organização estrutural em alta densidade se torna dificultada contribuindo para ineficiência no empacotamento cristalino. Estudos indicando o aumento da temperatura de transição vítrea em função do tamanho da cadeia alquil em LIs foram reportados.[54,55] A flexibilidade da cadeia alquil para assumir diferentes conformações em $[C_8C_1Im][TfO]$ é evidenciada nas fases cristalinas formadas em baixa temperatura que são compostas por uma mistura de confôrmeros *anti* e *gauche*.

Não obstante, não é tão simples entender a transição vítrea em $[C_4C_1C_1Im][TfO]$ sob alta pressão. A metilação do hidrogênio mais ácido em LIs com anel imidazólio tem grande efeito na estrutura e dinâmica como já exposto.[8,12,24-26,28,33-38] O comportamento distinto entre $[C_4C_1Im][TfO]$ e $[C_4C_1C_1Im][TfO]$ é analisado a seguir utilizando as principais teorias que tentam explicar as diferenças entre LIs baseados em cátions $[C_4C_1Im]^+$ e $[C_4C_1C_1Im]^+$.[24-26,38] Hunt *et al.*[24] propuseram que é a perda da variação configuracional em LIs com cátion $[C_4C_1C_1Im]^+$ que causa o aumento no ponto de fusão e viscosidade. Dentro dessa interpretação, pode-se entender a transição vítrea em $[C_4C_1C_1Im][TfO]$ devido ao espaço configuracional reduzido para $[C_4C_1C_1Im]^+$ que dificulta o rearranjo da cadeia butil para o empacotamento cristalino em alta densidade. Izgorodina *et al.*[25] usando cálculos QC propuseram que uma elevada barreira de energia potencial restringe a mobilidade iônica em LIs com grupo C2 metilado. Desta forma, a transição vítrea de $[C_4C_1C_1Im][TfO]$ em alta pressão pode ser o resultado da dificuldade de superar essa barreira de energia potencial para o rearranjo estrutural necessário ao empacotamento cristalino. Em contraponto, a cristalização de $[C_4C_1C_1Im][TfO]$ em baixa temperatura é justificada pela redução da barreira de energia potencial. Um estudo recente do volume livre de LIs com ânion $[Tf_2N]^-$ e cátions $[C_nC_1Im]^+$ bem como $[C_nC_1C_1Im]^+$ (n = 3 - 8), mostrou que o volume livre é reduzido em aproximadamente 4,5 mL mol^{-1} em uma temperatura de 25 ^oC devido a metilação de C2.[38] Assim, o volume livre menor em $[C_4C_1C_1Im][TfO]$ pode também contribuir para transição vítrea sob alta pressão. Por fim, Ludwig *et at.*[26] propuseram que a ligação de hidrogênio através do grupo C2-H2 causa "defeitos" na estrutura cristalina e que a metilação desse grupo implica em uma rede cristalina mais ordenada com aumento da interação coulômbica. Dentro desta última proposta, não fica evidente uma explicação para a diferença entre o comportamento em alta pressão de $[C_4C_1Im][TfO]$ e $[C_4C_1C_1Im][TfO]$.

Os cálculos DFT concordam com o verificado através dos espectros Raman em diferentes condições de pressão e temperatura. Ambos os LIs $[C_4C_1Im][TfO]$ e $[C_4C_1Pir][TfO]$ sofrem cristalização em baixa temperatura ou alta pressão, sendo os maiores valores de E_L obtidos para os pares iônicos destes LIs (**AI** e **CI**). A frequência calculada para o modo $\nu_s(SO_3)$ é correlacionada ao valor de E_L, reforçando o uso do modo $\nu_s(SO_3)$ como uma boa sonda para investigar interações cátion-ânion. A forte interação cátion-ânion pela ligação de hidrogênio formada em $[C_4C_1Im][TfO]$ e $[C_8C_1Im][TfO]$, como verificado através das análises dos espectros Raman e estruturas cristalinas reportadas na literatura,[31,32] é reiterada pelo par iônico calculado **AI**. A ausência de interações específicas fortes em $[C_4C_1C_1Im][TfO]$ e $[C_4C_1Pir][TfO]$ é corroborada pela diferença entre as frequências calculadas do modo $\nu_s(SO_3)$ e a diferença de energia ΔE nos pares iônicos **BI** / **BII** e **CI** / **CII** em relação à **AI** / **AII**.

Sumarizando, no LI $[C_4C_1Im][TfO]$ a interação cátion-ânion *via* C2-H2…O é muito importante e é uma das forças dirigentes para o empacotamento cristalino em baixa temperatura ou alta pressão. A interação F...F entre ânions parece também apresentar um papel importante no empacotamento cristalino. A interação C2-H2…O é menos efetiva em $[C_8C_1Im][TfO]$ provavelmente devido à efeitos de impedimento estérico da longa cadeia alquil. O aumento da cadeia alquil também faz com que $[C_8C_1Im][TfO]$ não se cristalize em elevadas pressões. A eliminação do sítio de interação C2-H2 através da metilação de C2 modifica o comportamento de fases do LI. Para o LI $[C_4C_1C_1Im][TfO]$ não é verificada cristalização em alta pressão. Este fato é não pode ser explicado dentro da teoria de "defeitos", desde que a ligação de hidrogênio parece ser um elemento essencial para o empacotamento cristalino. O cátion $[C_4C_1Pir]^+$, sem deslocalização de carga e átomos de hidrogênio ácido como H2, tem uma forte interação com o ânion $[TfO]^-$. Todavia, interações locais específicas parecem ser menos efetivas que as observadas em $[C_4C_1Im][TfO]$.

5.4. Conclusões

Os estados líquido, cristalino e vítreo de quatro LIs com ânion $[TfO]^-$ foram investigados através da espectroscopia Raman em diferentes condições de pressão e temperatura. Além disso, cálculos DFT dos pares iônicos permitiram um maior entendimento da interação cátion-ânion e interpretação dos espectros Raman. As mudanças estruturais no cátion permitiram a inferência sobre interações específicas que tem uma grande influência no comportamento de fase macroscópico desses LIs. A importância da formação da ligação de hidrogênio com o ânion a partir do hidrogênio mais ácido do anel imidazólio em cátions 1-alquil-3-metil-imidazólio foi mais uma vez reforçada para estes LIs. O efeito da metilação desse hidrogênio no comportamento de fase do LI foi analisado considerando-se as principais teorias presentes na literatura. Uma histerese foi observada a partir da fase cristalina formada em alta pressão na liberação da pressão. Mais estudos serão realizados para o entendimento da origem desta histerese, como por exemplo, espalhamento de raios X em alta pressão utilizando radiação síncrotron. A conformação das cadeias alquil no cátion foi atribuída nas fases obtidas em diferentes condições de temperatura e pressão, evidenciando a importância da liberdade conformacional na determinação das fases formadas. Como tem sido estabelecido desde que LIs se tornaram amplamente investigados, apesar das interações eletrostáticas serem as principais forças nesse sais fundidos, interações como ligação de hidrogênio e forças de dispersão juntamente aos efeitos entrópicos desempenham um papel fundamental para criar o rico panorama estrutural observado em LIs.

5.5. Referências bibliográficas

(1) Bernson, A.; Lindgren, J.: Free ions and ion-pairing/clustering in the system $LiCF_3SO_3$-PPO_n. *Solid State Ionics* **1993**, *60*, 37-41.

(2) Manning, J.; Frech, R.: The structure of associated ionic species in poly(propylene oxide) alkali-metal trifluoromethanesulfonate complexes. *Polymer* **1992**, *33*, 3487-3494.

(3) Jacobsson, P.; Albinsson, I.; Mellander, B. E.; Stevens, J. R.: Ion association effects and phase-separation in poly(propylene oxide) modified poly(dimethylsiloxane) complexed with triflate salts. *Polymer* **1992**, *33*, 2778-2783.

(4) Stevens, J. R.; Jacobsson, P.: A Comparison of acetone and poly(propylene glycol) as solvents for lithium triflate and lithium perchlorate. *Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie* **1991**, *69*, 1980-1984.

(5) Schantz, S.; Torell, L. M.; Stevens, J. R.: Ion-pairing effects in poly(propylene glycol)-salt complexes as a function of molecular-weight and temperature – a Raman-scattering study using $NaCF_3SO_3$ and $LiClO_4$. *The Journal of Chemical Physics* **1991**, *94*, 6862-6867.

(6) Kakihana, M.; Schantz, S.; Torell, L. M.: Raman-spectroscopic study of ion-ion interaction and its temperature-dependence in a poly(propylene-oxide)-based $NaCF_3SO_3$-polymer electrolyte. *The Journal of Chemical Physics* **1990**, *92*, 6271-6277.

(7) Berg, R. W.: Raman spectroscopy and ab-initio model calculations on ionic liquids. *Monatshefte Fur Chemie* **2007**, *138*, 1045-1075.

(8) Noack, K.; Schulz, P. S.; Paape, N.; Kiefer, J.; Wasserscheid, P.; Leipertz, A.: The role of the C2 position in interionic interactions of imidazolium based ionic liquids: a vibrational and NMR spectroscopic study. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12*, 14153-14161.

(9) Fujimori, T.; Fujii, K.; Kanzaki, R.; Chiba, K.; Yamamoto, H.; Umebayashi, Y.; Ishiguro, S.-i.: Conformational structure of room temperature ionic liquid N-butyl-N-methyl-pyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide - Raman spectroscopic study and DFT calculations. *Journal of Molecular Liquids* **2007**, *131*, 216-224.

(10) Hamaguchi, H.-O.; Ozawa, R.: Structure of ionic liquids and ionic liquid compounds: are ionic liquids genuine liquids in the conventional sense? In *Advances in Chemical Physics*, Rice, S. A., Ed., **2005**, *131*, 85-104.

(11) Canongia Lopes, J. N.; Shimizu, K.; Pádua, A. A. H.; Umebayashi, Y.; Fukuda, S.; Fujii, K.; Ishiguro, S.-i.: A Tale of Two Ions: The Conformational Landscapes of Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide and N,N-Dialkylpyrrolidinium. *The Journal of Physical Chemistry B* **2008**, *112*, 1465-1472.

(12) Bonhôte, P.; Dias, A.-P.; Papageorgiou, N.; Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M.: Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts†. *Inorganic Chemistry* **1996**, *35*, 1168-1178.

(13) Fredlake, C. P.; Crosthwaite, J. M.; Hert, D. G.; Aki, S.; Brennecke, J. F.: Thermophysical properties of imidazolium-based ionic liquids. *Journal of Chemical and Engineering Data* **2004**, *49*, 954-964.

(14) Tokuda, H.; Hayamizu, K.; Ishii, K.; Susan, M. A. B. H.; Watanabe, M.: Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids. 1. Variation of Anionic Species. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 16593-16600.

(15) Papaiconomou, N.; Yakelis, N.; Salminen, J.; Bergman, R.; Prausnitz, J. M.: Synthesis and Properties of Seven Ionic Liquids Containing 1-Methyl-3-octylimidazolium or 1-Butyl-4-methylpyridinium Cations. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2006**, *51*, 1389-1393.

(16) Domanska, U.: Physico-Chemical Properties and Phase Behaviour of Pyrrolidinium-Based Ionic Liquids. *International Journal of Molecular Sciences* **2010**, *11*, 1825-1841.

(17) Yoshimura, Y.; Abe, H.; Takekiyo, T.; Shigemi, M.; Hamaya, N.; Wada, R.; Kato, M.: Superpressing of a Room Temperature Ionic Liquid, 1-Ethyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate. *The Journal of Physical Chemistry B* **2013**, *117*, 12296-12302.

(18) Su, L.; Zhu, X.; Wang, Z.; Cheng, X.; Wang, Y.; Yuan, C.; Chen, Z.; Ma, C.; Li, F.; Zhou, Q.; Cui, Q.: In Situ Observation of Multiple Phase Transitions in Low-Melting Ionic Liquid BMIM BF4 under High Pressure up to 30 GPa. *The Journal of Physical Chemistry B* **2012**, *116*, 2216-2222.

(19) Su, L.; Li, M.; Zhu, X.; Wang, Z.; Chen, Z.; Li, F.; Zhou, Q.; Hong, S.: In Situ Crystallization of Low-Melting Ionic Liquid BMIM PF(6) under High Pressure up to 2 GPa. *The Journal of Physical Chemistry B* **2010**, *114*, 5061-5065.

(20) *The Structure of Ionic Liquids*; Caminiti, R.; Gontrani, L, Eds.; Springer, **2014**.

(21) Yoshimura, Y.; Abe, H.; Imai, Y.; Takekiyo, T.; Hamaya, N.: Decompression-Induced Crystal Polymorphism in a Room-Temperature Ionic Liquid, N,N-Diethyl-N-methyl-N-(2-methoxyethyl) Ammonium Tetrafluoroborate. *The Journal of Physical Chemistry B* **2013**, *117*, 3264-3269.

(22) Ribeiro, M. C. C.; Pádua, A. A. H.; Gomes, M. F. C.: Glass transition of ionic liquids under high pressure. *The Journal of Chemical Physics* **2014**, *140*, 244514.

(23) Faria, L. F. O.; Nobrega, M. M.; Temperini, M. L. A.; Ribeiro, M. C. C.: Ionic liquids based on the bis(trifluoromethylsulfonyl)imide anion for high-pressure Raman spectroscopy measurements. *Journal of Raman Spectroscopy* **2012**, *44*, 481-484.

(24) Hunt, P. A.: Why does a reduction in hydrogen bonding lead to an increase in viscosity for the 1-butyl-2,3-dimethyl-imidazolium-based ionic liquids? *The Journal of Physical Chemistry B* **2007**, *111*, 4844-4853.

(25) Izgorodina, E. I.; Maganti, R.; Armel, V.; Dean, P. M.; Pringle, J. M.; Seddon, K. R.; MacFarlane, D. R.: Understanding the Effect of the C2 Proton in Promoting Low Viscosities and High Conductivities in Imidazolium-Based Ionic Liquids: Part I. Weakly Coordinating Anions. *The Journal of Physical Chemistry B* **2011**, *115*, 14688-14697.

(26) Fumino, K.; Wulf, A.; Ludwig, R.: Strong, Localized, and Directional Hydrogen Bonds Fluidize Ionic Liquids. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 8731-8734.

(27) Huang, W. W.; Frech, R.; Wheeler, R. A.: Molecular-structures and normal vibrations of $CF_3SO_3^-$ and its lithium ion-pairs and aggregates. *The Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98*, 100-110.

(28) Fumino, K.; Wulf, A.; Ludwig, R.: The potential role of hydrogen bonding in aprotic and protic ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009**, *11*, 8790-8794.

(29) Cremer, T.; Kolbeck, C.; Lovelock, K. R. J.; Paape, N.; Wölfel, R.; Schulz, P. S.; Wasserscheid, P.; Weber, H.; Thar, J.; Kirchner, B.; Maier, F.; Steinrück, H.-P.: Towards a Molecular Understanding of Cation–Anion Interactions—Probing the Electronic Structure of Imidazolium Ionic Liquids by NMR Spectroscopy, X-ray Photoelectron Spectroscopy and Theoretical Calculations. *Chemistry – A European Journal* **2010**, *16*, 9018-9033.

(30) Weingärtner, H.: NMR studies of ionic liquids: Structure and dynamics. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2013**, *18*, 183-189.

(31) Choudhury, A. R.; Winterton, N.; Steiner, A.; Cooper, A. I.; Johnson, K. A.: In situ Crystallization of Low-Melting Ionic Liquids. *The Journal of American Chemical Society* **2005**, *127*, 16792-16793.

(32) Choudhury, A. R.; Winterton, N.; Steiner, A.; Cooper, A. I.; Johnson, K. A.: In situ crystallization of ionic liquids with melting points below -25 ^{o}C. *Crystengcomm* **2006**, *8*, 742-745.

(33) Zahn, S.; Bruns, G.; Thar, J.; Kirchner, B.: What keeps ionic liquids in flow? *Physical Chemistry Chemical Physics* **2008**, *10*, 6921-6924.

(34) Wulf, A.; Fumino, K.; Ludwig, R.: Spectroscopic Evidence for an Enhanced Anion-Cation Interaction from Hydrogen Bonding in Pure Imidazolium Ionic Liquids. *Angewandte Chemie-International Edition* **2010**, *49*, 449-453.

(35) Endo, T.; Kato, T.; Nishikawa, K.: Effects of Methylation at the 2 Position of the Cation Ring on Phase Behaviors and Conformational Structures of Imidazolium-Based Ionic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry B* **2010**, *114*, 9201-9208.

(36) Fumino, K.; Peppel, T.; Geppert-Rybczynska, M.; Zaitsau, D. H.; Lehmann, J. K.; Verevkin, S. P.; Koeckerling, M.; Ludwig, R.: The influence of hydrogen bonding on the physical properties of ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13*, 14064-14075.

(37) Zhang, Y.; Maginn, E. J.: The effect of C2 substitution on melting point and liquid phase dynamics of imidazolium based-ionic liquids: insights from molecular dynamics simulations. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, *14*, 12157-12164.

(38) Chen, Z. J.; Lee, J.-M.: Free Volume Model for the Unexpected Effect of C2-Methylation on the Properties of Imidazolium Ionic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry B* **2014**, *118*, 2712-2718.

(39) Peppel, T.; Roth, C.; Fumino, K.; Paschek, D.; Koeckerling, M.; Ludwig, R.: The Influence of Hydrogen-Bond Defects on the Properties of Ionic Liquids. *Angewandte Chemie-International Edition* **2011**, *50*, 6661-6665.

(40) Burba, C. M.; Rocher, N. M.; Frech, R.; Powell, D. R.: Cation-anion interactions in 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate-based ionic liquid electrolytes. *The Journal of Physical Chemistry B* **2008**, *112*, 2991-2995.

(41) Penna, T. C.; Faria, L. F. O.; Matos, J. R.; Ribeiro, M. C. C.: Pressure and temperature effects on intermolecular vibrational dynamics of ionic liquids. *The Journal of Chemical Physics* **2013**, *138*, 104503.

(42) Tanaka, H.: Bond orientational order in liquids: Towards a unified description of water-like anomalies, liquid-liquid transition, glass transition, and crystallization. *The European Physical Journal E* **2012**, *35*, 1-84.

(43) Tanaka, H.: Roles of bond orientational ordering in glass transition and crystallization. *Journal of Physics-Condensed Matter* **2011**, *23*, 284115.

(44) Seddon, K. R.; Stark, A.; Torres, M. J.: Viscosity and density of 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids. In *Clean Solvents: Alternative Media for Chemical Reactions and Processing*; Abraham, M. A., Moens, L., Eds.; Amer Chemical Soc: Washington, **2002**, *819*, 34-49.

(45) Tokuda, H.; Tsuzuki, S.; Susan, M. A. B. H.; Hayamizu, K.; Watanabe, M.: How ionic are room-temperature ionic liquids? An indicator of the physicochemical properties. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 19593-19600.

(46) Shamsipur, M.; Beigi, A. A. M.; Teymouri, M.; Pourmortazavi, S. M.; Irandoust, M.: Physical and electrochemical properties of ionic liquids 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate and 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. *Journal of Molecular Liquids* **2010**, *157*, 43-50.

(47) Gacino, F. M.; Regueira, T.; Lugo, L.; Comunas, M. J. P.; Fernandez, J.: Influence of Molecular Structure on Densities and Viscosities of Several Ionic Liquids. *Journal of Chemical and Engineering Data* **2011**, *56*, 4984-4999.

(48) Gacino, F. M.; Paredes, X.; Comunas, M. J. P.; Fernandez, J.: Pressure dependence on the viscosities of 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide and two tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate based ionic liquids: New measurements and modelling. *Journal of Chemical Thermodynamics* **2013**, *62*, 162-169.

(49) Bou Malham, I.; Turmine, M.: Viscosities and refractive indices of binary mixtures of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium tetrafluoroborate with water at 298 K. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2008**, *40*, 718-723.

(50) Moschovi, A. M.; Dracopoulos, V.; Nikolakis, V.: Inter- and Intramolecular Interactions in Imidazolium Protic Ionic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry B* **2014**, *118*, 8673-8683.

(51) Paulechka, Y. U.; Blokhin, A. V.; Kabo, G. J.; Strechan, A. A.: Thermodynamic properties and polymorphism of 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(triflamides). *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2007**, *39*, 866-877.

6. CRISTALIZAÇÃO E TRANSIÇÃO VÍTREA DE LÍQUIDOS IÔNICOS COM ÂNION BIS(TRIFLUORO-METANOSULFONIL)IMIDA

6.1. Motivação

Equiparável em termos de número de investigações aos LIs compostos por cátions baseados no anel imidazólio, estão os LIs compostos pelo ânion bis(trifluorometanosulfonil)imida, $[Tf_2N]^-$.[1-8] O ânion $[Tf_2N]^-$ além de possuir um fraco poder de coordenação, pode apresentar diferentes conformações, de forma que os LIs formados por esse ânion possuem um ponto de fusão menor comparado com LIs formados por outros ânions típicos, como por exemplo, os reportados nos capítulos anteriores. Foram verificadas duas conformações para o ânion $[Tf_2N]^-$, *transóide* (com os grupos $–CF_3$ em lados opostos) e *cisóide* (com os grupos $–CF_3$ do mesmo lado). O estado líquido é composto por uma mistura destes confôrmeros,[1-5] enquanto que estruturas cristalinas com ânion em uma conformação ou outra foram obtidas.[6-8] Neste capítulo dois LIs são investigados, bis(trifluorometanosulfonil)imida de butiltrimetilamônio, $[C_4C_1C_1C_1N][Tf_2N]$, e bis(trifluorometanosulfonil)imida de tributilmetilamônio, $[C_4C_4C_4C_1N][Tf_2N]$. A escolha dos dois LIs reside no fato destes serem facilmente super-resfriados e cristalização parcial ser observada no processo de resfriamento ou aquecimento da fase vítrea. O comportamento térmico complexo destes LIs é investigado por espectroscopia Raman, DSC e XRD. Além disso, cálculos QC para as diferentes conformações dos íons isolados foram realizados para auxiliar na interpretação dos espectros. Desta forma, uma correlação entre propriedades macroscópicas e as estruturas locais microscópicas das fases formadas em diferentes ciclos de resfriamento e aquecimento é efetuada. Diferentemente do capítulo anterior e do próximo, em que estudos em altas pressões também são reportados, este capítulo contempla apenas o estudo do comportamento térmico. A justificativa é que usualmente LIs baseados no ânion $[Tf_2N]^-$ não se cristalizam em altas pressões, ocorrendo apenas o processo de transição vítrea.[9,10] Primeiramente são apresentadas as análises para $[C_4C_1C_1C_1N][Tf_2N]$, depois as

análises para $[C_4C_4C_4C_1N][Tf_2N]$ e, por fim, é realizada uma análise comparativa entre os dois LIs.

6.2. Resultados e Discussão

6.2.1. Bis(trifluorometanosulfonil)imida de butiltrimetilamônio

A Figura 6.1 apresenta as curvas DSC para $[C_4C_1C_1C_1N][Tf_2N]$ obtidas com diferentes taxas de resfriamento, 1,0 K min^{-1} (A) e 5,0 K min^{-1} (B). Fica evidente a partir das curvas DSC que o pico exotérmico indicando o processo de cristalização obtido com resfriamento lento (T_c = 227 K) é mais fino e intenso que o pico correspondente verificado no resfriamento rápido (T_c = 217 K). As oscilações antes da cristalização, principalmente no processo de resfriamento lento, sugerem que o sistema experimenta sucessivas tentativas de cristalização. As áreas dos picos endotérmicos no processo de fusão em T_m = 281 K indicam um valor de entalpia similar. No DSC com resfriamento rápido do LI, a transição vítrea é verificada em T_g = 191 K, que é um valor típico para LIs em geral.[11-15] Também no resfriamento rápido, um pico exotérmico é verificado dentro do intervalo $T_g < T < T_m$, que é atribuído ao processo de cristalização fria em T_{cc} = 219 K. Um pico largo em 262 K em ambos as curvas DSC pode ser notado antes do pico referente ao processo de fusão. Este pico é reportado em estudos por DSC de outros LIs.[15-19] As medidas de DSC de LIs com cátions imidazólio utilizando calorímetros com elevada precisão indicam que esse fenômeno de pre-fusão (*pre-melting*) é devido à mudanças conformacionais da cadeia alquil do cátion em domínios locais onde um processo de fusão começa ocorrer previamente.[17-19] Além disso, o DSC no resfriamento rápido apresenta um pequeno pico endotérmico em 295 K depois do pico referente à fusão. O comportamento térmico complexo de LIs foi caracterizado como tendo "cristalização e fusão rítmica" (*crystallization and rhythmic melting*), e atribuído a formação e colapso de domínios polares e não-polares ocorrendo na pre-fusão ou no líquido depois da fusão da amostra.[17-19] A

origem deste comportamento térmico complexo está relacionada a mudanças conformacionais cooperativas dos íons flexíveis implicando em transições de fase. Os experimentos XRD e espectros Raman em baixa temperatura discutidos mais adiante ajudam numa interpretação mais completa deste comportamento térmico.

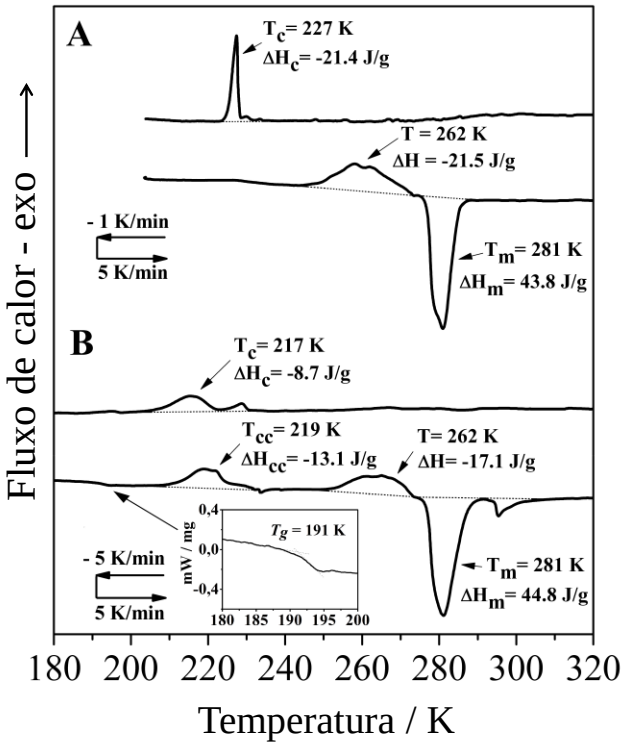


Figura 6.1. Curvas DSC para $[C_4C_1C_1C_1N][Tf_2N]$: (A) resfriamento lento (-1,0 K min^{-1}) seguido de aquecimento (5,0 K min^{-1}); (B) resfriamento rápido (-5,0 K min^{-1}) seguido de aquecimento (5,0 K min^{-1}).

A comparação das curvas DSC na Figura 6.1 indica que a cristalização do LI no resfriamento rápido não é completa como a cristalização no resfriamento lento. Um processo de cristalização adicional ocorre para a amostra resfriada rapidamente em T_{cc}, *i.e.* depois que a fase vítrea formada é aquecida acima de T_g na faixa de líquido super-resfriado. É importante mencionar que em ambos os DSCs a soma do calor liberado é muito próxima à quantidade de calor absorvida no processo de fusão. As medidas de XRD em diferentes temperaturas discutidas a seguir confirmam a cristalização parcial de $[C_4C_1C_1C_1N][Tf_2N]$.

Na Figura 6.2 são inseridos os difratogramas obtidos para $[C_4C_1C_1C_1N][Tf_2N]$ seguindo dois protocolos de resfriamento: lento (A) e rápido (B). No processo de resfriamento lento os difratogramas foram obtidos com a temperatura reduzida em intervalos de 20 K,

aplicando uma isoterma de 10 min em cada temperatura para obtenção do difratograma. No resfriamento rápido uma taxa de - 7 K min^{-1} foi utilizada. Em ambos os casos, o procedimento de aquecimento foi aumentar a temperatura intervalos de 20 K aplicando uma isoterma de 10 min para obtenção do difratograma. Na Figura 6.2 são apresentados apenas os difratogramas nas temperaturas mais relevantes para interpretação das curvas DSC. Os difratogramas para a fase líquida constam de dois halos em torno de 11º e 18º e um halo fraco em torno de 7º. A origem e significado destes três halos no fator de estrutura estático de LIs é discutida com detalhes no capítulo 4 desta tese. Um ponto interessante é que este halo amorfo fraco em menor ângulo indica a ocorrência da segregação de domínios polares/não-polares neste LI.

No processo de resfriamento lento (Figura 6.2A) a cristalização do sistema é verificada em 250 K. Esta temperatura maior em relação à verificada no DSC pode ser justificada pela diferença do volume de amostra utilizada e da taxa de resfriamento distinta (menor no caso dos experimentos XRD), além de efeitos dos porta-amostras distintos. A origem do processo de pre-fusão verificado no DSC como um pico largo iniciando-se em torno de 250 K é elucidada pelos difratogramas. Este processo pode ser atribuído a uma transição sólido-sólido tendo em vista a mudança do perfil do difratograma. Essa transição sólido-sólido deve envolver mudanças conformacionais, como proposto pelos outros estudos reportados na literatura.[17-19]

No processo de resfriamento rápido (Figura 6.2B) a amostra apresenta transição vítrea, como evidenciado pelo difratograma em 180 K que tem perfil similar ao da fase líquida. A única mudança verificada é um deslocamento dos picos para maiores ângulos relacionado à redução de volume com a temperatura. Cristalização parcial não é evidenciada pelo difratograma, dada à ausência de picos finos referentes a uma organização cristalina. Com o aquecimento da fase vítrea, o LI passa para o estado de líquido super-resfriado em 200 K e cristalização parcial é então verificada em 220 K. A mistura entre a fase cristalina e amorfa

fica mais evidente através da Figura 6.3 com os difratogramas em maior escala. Podemos perceber os picos finos característicos da fase cristalina sobrepostos aos halos amorfos característicos da fase amorfa. Portanto, da mesma forma que verificado para muitos líquidos moleculares bons formadores de vidro, um estado glacial composto de uma mistura de cristalitos e líquido super-resfriado pode ser obtido para $[C_4C_1C_1C_1N][Tf_2N]$. A cristalização total é verificada em 240 K e pode-se perceber a mudança de intensidade dos picos no difratograma, contudo a posição dos picos permanece a mesma, sendo mais uma indicação da cristalização parcial. Por fim, o processo de pre-fusão é evidenciado com mudanças nos difratogramas em 260 K e 280 K, da mesma forma que no aquecimento da fase cristalina formada por resfriamento lento. É importante mencionar que os perfis dos difratogramas das fases cristalinas obtidas por resfriamento lento e rápido são diferentes. A distinção entre as fases cristalinas obtidas usando-se diferentes protocolos de variação de temperatura é também comprovada através da análise dos espectros Raman.

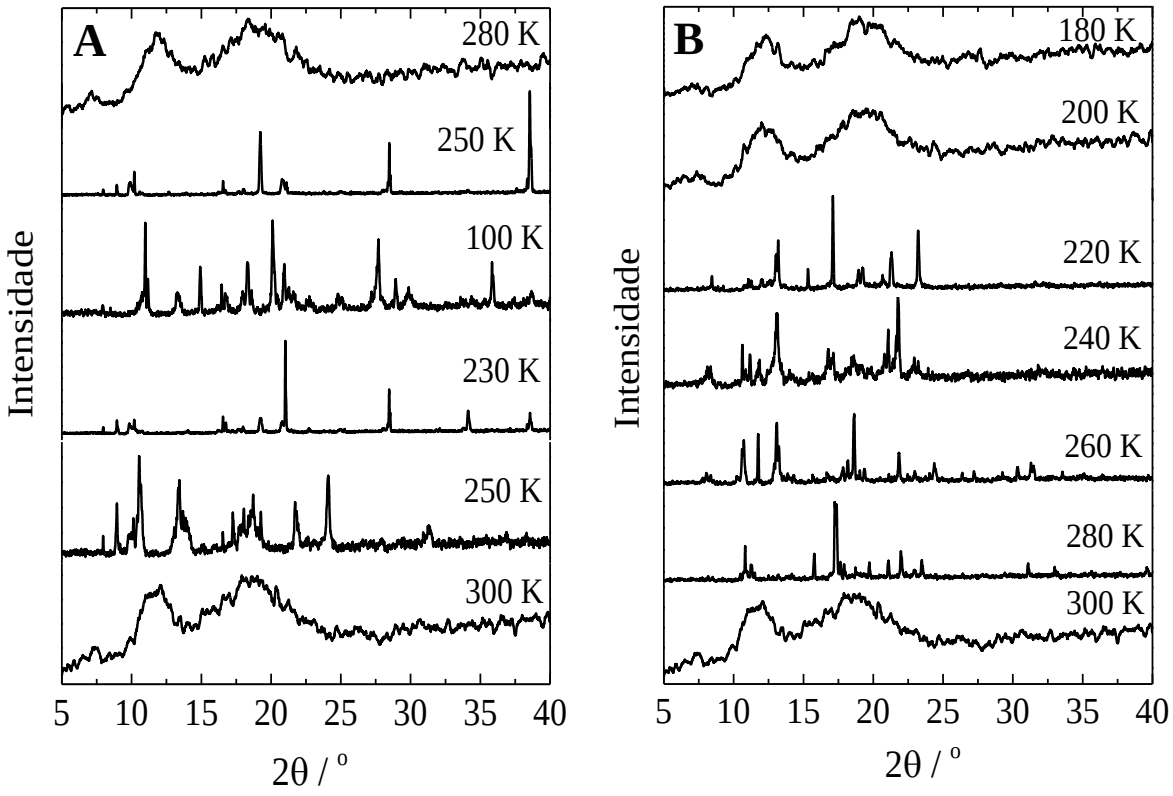


Figura 6.2. XRD para $[C_4C_1C_1C_1N][Tf_2N]$: (A) Resfriamento lento seguido de aquecimento; (B) Resfriamento rápido seguido de aquecimento. A evolução da temperatura do sistema é mostrada de cima para baixo. Mais informações sobre o protocolo de variação de temperatura para obtenção dos difratogramas no texto.

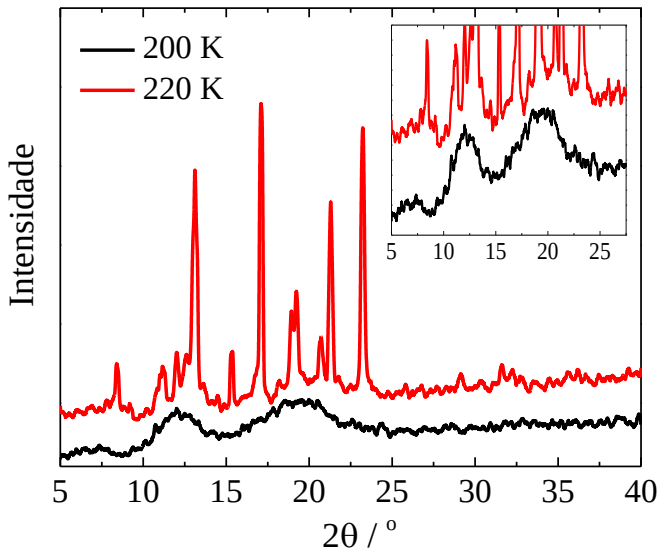


Figura 6.3. XRD para o estado líquido super-resfriado (200 K) e glacial (220 K) de $[C_4C_1C_1C_1N][Tf_2N]$. Em destaque uma amplificação dos difratogramas.

Os espectros Raman foram obtidos com protocolos de resfriamento lento ou rápido seguidos de aquecimento para comparação com os resultados adquiridos por DSC e XRD. No

resfriamento rápido uma taxa de 20 K min^{-1} foi utilizada e a amostra foi aquecida em intervalos de 10 K sendo aplicada uma isoterma de 30 min para obtenção de cada espectro. No resfriamento lento o líquido foi resfriado em intervalos de 10 K sendo aplicada uma isoterma de 30 min para obtenção de cada espectro.

A Figura 6.4 apresenta os espectros Raman na região de baixas frequências para $[C_4C_1C_1C_1N][Tf_2N]$. Em destaque na Figura 6.4 também são apresentados os espectros Raman na representação em susceptibilidade, $\chi''(\nu) = I(\nu)/[n(\nu)+1]$, onde $I(\nu)$ é o espectro Raman experimental e $n(\nu)$ o fator de população de Bose-Einsten, $n(\nu) = [exp(h\nu/kT)-1]^{-1}$. A vantagem da representação em susceptibilidade é a possibilidade de comparação direta com os espectros obtidos por espectroscopia de efeito Kerr óptico (*optical Kerr effect*, OKE)[20,21] e, além disso, modos característicos da dinâmica intermolecular se tornam mais evidentes. Como já mencionado no capítulo anterior, a região de baixas frequências do espectro Raman contêm informações resultantes da dinâmica intermolecular do sistema, podendo ser utilizada para análise das fases formadas com a mudança da temperatura. O espalhamento quase-elástico (QES) centrado em 0 cm^{-1} resultante de relaxações rápidas (picosegundos) tem a intensidade diminuída a medida que o líquido é super-resfriado com redução da temperatura.[22,23] No estado vítreo ou cristalino, o QES é geralmente muito reduzido ou imperceptível no espectro evidenciando-se os modos referentes a dinâmica intermolecular.[24-28]

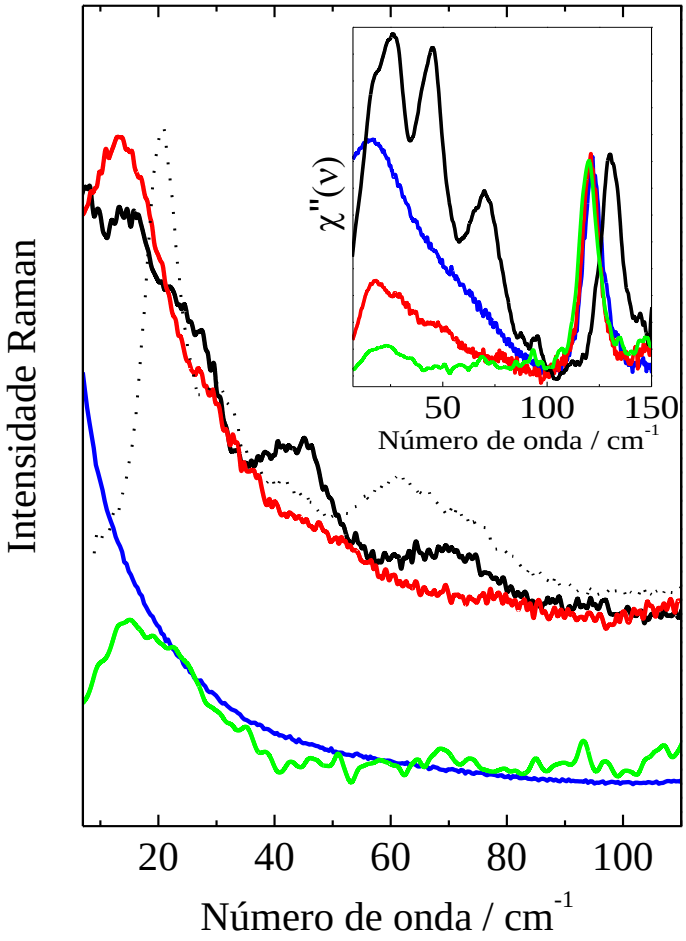


Figure 6.4. Espectros Raman de $[C_4C_1C_1C_1N][Tf_2N]$ na região de baixas frequências para os estados: líquido (T = 293 K, linha azul), vítreo (T = 170 K, linha verde) e parcialmente cristalizado depois de resfriamento lento (T = 240 K, linha preta) e cristalização fria (T = 230 K, linha vermelha). O espectro do LI totalmente cristalizado em 250 K após aquecimento da fase parcialmente cristalizada por resfriamento lento também é apresentado (linha preta pontilhada). Em destaque os espectros na representação de susceptibilidade normalizados pela intensidade da banda em 120 cm^{-1} atribuída a um modo de vibração do ânion $[Tf_2N]^-$.

O espectro da fase líquida na Figura 6.4 contém o característico QES. Contudo, como reportado num estudo anterior,[29] a banda em ~100 cm^{-1} atribuída ao movimento de libração de um cátion aromático em LIs, *e.g.* anel imidazólio, é ausente no espectro de $[C_4C_1C_1C_1N][Tf_2N]$. No protocolo de resfriamento rápido a fase vítrea é confirmada pela presença do pico de Bóson em 14 cm^{-1} (~ 20 cm^{-1} na representação em $\chi''(\nu)$). A posição do pico de Bóson é próxima a verificada no capítulo anterior para $[C_4C_1Im][TfO]$ em alta pressão (18 cm^{-1}), como também da posição verificada para outros LIs.[22,29] Essa região de baixas frequências do espectro Raman foi utilizada em outros estudos para mostrar a formação do estado glacial.[30-33] No caso de uma mistura de cristalitos e líquido super-resfriado é possível observar bandas finas características de modos de rede da fase cristalina sobrepostas a banda larga característica da fase amorfa. O espectro na Figura 6.4 para amostra resfriada lentamente

indica este caso, principalmente na representação em $\chi''(\nu)$. Um perfil espectral similar foi obtido para o estado glacial de líquidos moleculares, por exemplo, trifenilfosfina,[30] n-butanol[32] e salol.[33] Em contraste com o espectro para fase vítrea ou líquida, o espectro Raman da amostra resfriada lentamente exibe bandas de domínios cristalinos na matriz de líquido super-resfriado. A cristalização completa da amostra é obtida com o aquecimento do estado glacial, como evidenciado pelo espectro em 280 K. Nesse caso somente os picos finos característicos da fase cristalina são verificados. O espectro da amostra após resfriamento rápido com a vitrificação seguida da cristalização fria é diferente do espectro obtido para fase vítrea e cristalização com resfriamento lento. Contudo, é importante mencionar que uma cristalização parcial também é evidenciada. Nos experimentos de DSC e DRX uma cristalização parcial só foi evidenciada no processo de cristalização fria. A região de frequências mais altas no espectro contendo modos vibracionais intramoleculares discutidas na sequência mostra as diferenças entre as fases cristalinas formadas de forma mais clara. Por exemplo, a banda em 120 cm^{-1} nos espectros da Figura 6.4 é um modo atribuído à deformação angular CSN do ânion $[Tf_2N]^-$ pelos cálculos QC. A frequência deste modo normal é deslocada para 130 cm^{-1} na amostra após resfriamento lento. Os cálculos QC indicam que essa diferença na frequência vibracional é devida aos confôrmeros *transóide* e *cisóide* do ânion $[Tf_2N]^-$, respectivamente. Esta é uma primeira indicação que os domínios cristalinos resultantes do resfriamento lento ou cristalização fria tem estruturas locais diferentes, como é verificado em outras regiões espectrais mais apropriadas para discriminar entre as diferentes conformações do ânion $[Tf_2N]^-$.

A região espectral que tem sido extensivamente utilizada para caracterizar os confôrmeros do ânion $[Tf_2N]^-$ é apresentada na Figura 6.5 para $[C_4C_1C_1C_1N][Tf_2N]$.[1-5] Fica evidente que os espectros Raman na região de 250-450 cm^{-1} são muito diferentes para as amostras depois do resfriamento lento ou depois da cristalização fria (linhas preta e vermelha

no painel superior). Um investigação prévia de LIs com cátions amônio quaternários e ânion $[Tf_2N]^-$ sugeriu que cristais com confôrmeros distintos do ânion $[Tf_2N]^-$ poderiam ser obtidos dependendo da taxa de resfriamento,[34] embora nenhuma diferença direta foi fornecida nos espectros Raman reportados neste trabalho. A Tabela 6.1 compara as frequências vibracionais observadas nesta região espectral com as calculadas pelos métodos DFT e MP2 para o ânion $[Tf_2N]^-$ nas conformações *transóide* e *cisóide*. Um fator de escala (*scaling fator*) de 1,082 foi utilizado para correção das frequências vibracionais do ânion $[Tf_2N]^-$ calculadas por DFT. O fator de escala foi definido pelo ajuste do valor calculado do modo normal mais intenso do ânion para a banda Raman experimental verificada em 741 cm^{-1}. As frequências e intensidades relativas dos modos normais calculados por DFT são também inseridas na Figura 6.5. Não foram encontrados cálculos prévios de frequências vibracionais para o ânion $[Tf_2N]^-$ por MP2 e a análise da Tabela 6.1 indica que os resultados são similares ao obtidos por DFT (o mesmo é válido para outras regiões espectrais não apresentadas).

Os modos vibracionais na Tabela 6.1 foram atribuídos a *twisting*, *rocking*, *wagging*, e torção dos grupos $-SO_2$ e $-CF_3$ do ânion.[1-5] Entre as frequências vibracionais listadas na Tabela 6.1, as mais características para definição da conformação do ânion $[Tf_2N]^-$ são as em 328 cm^{-1} para o confôrmero *cisóide*, 315 e 342 cm^{-1} para o confôrmero *transóide*. Os autovetores para estes três modos normais de vibração obtidos pelos cálculos DFT são apresentados na Figura 6.6, indicando que a atribuição destes modos é muito complexa, pois deslocamentos comparáveis de muitos átomos estão envolvidos na coordenada normal. Por meio dos espectros Raman de $[C_4C_1C_1C_1N][Tf_2N]$ fica evidente que a fase obtida por cristalização fria é composta predominantemente pelo confôrmero *transóide*, enquanto que a fase obtida por resfriamento lento é composta pelo confôrmero *cisóide*. Este fato está em linha com os padrões dos difratogramas discutidos anteriormente que indicam fases cristalinas distintas obtidas por diferentes protocolos de variação de temperatura. Também em acordo

com os difratogramas, os espectros Raman das fases líquida e vítrea na Figura 6.5 são muito similares. Ademais, na Figura 6.5 é apresentado o espectro obtido como a soma dos espectros DFT calculados para os confôrmeros *transóide* e *cisóide* do ânion $[Tf_2N]^-$, considerando uma contribuição de 60% e 40%, respectivamente, e assumindo-se uma forma de banda Lorentziana com 10 cm^{-1} de largura para os modos normais. Desta forma, fica evidente que as fases líquida e vítrea são compostas por uma mistura dos confôrmeros, como observado para outros LIs,[1,2,35] o que é razoável dada à diferença de energia entre os confôrmeros de somente ~3,5 kJ mol^{-1}.[3,5] O confôrmero *transóide* tem menor energia, o que explica a sua predominância sobre o confôrmero *cisóide*.[3,5]

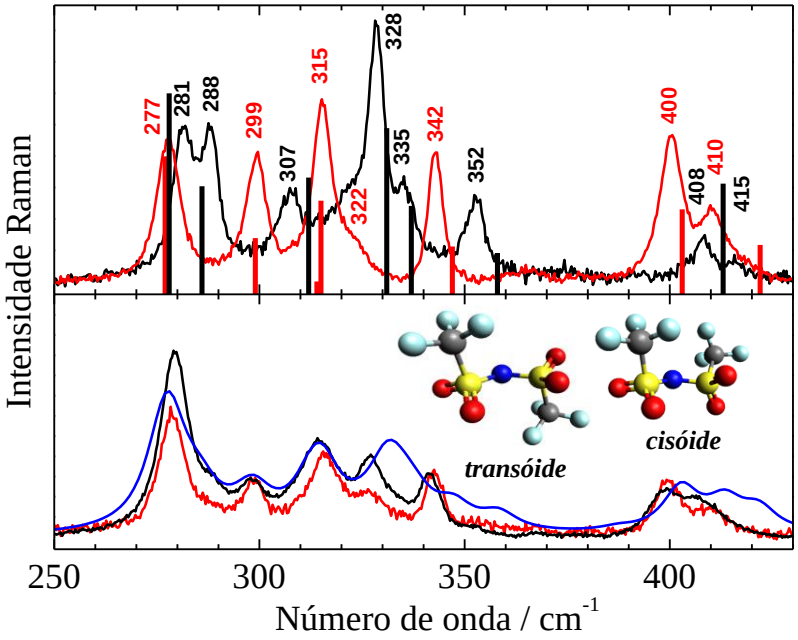


Figure 6.5. *Painel superior*: Espectros Raman de $[C_4C_1C_1C_1N][Tf_2N]$ parcialmente cristalizado depois de resfriamento lento (T = 240 K, linha preta) e depois da cristalização fria (T = 230 K, linha vermelha). As linhas verticais indicam os números de onda e intensidades Raman relativas para as bandas dos modos normais de vibração calculados por DFT para o ânion $[Tf_2N]^-$ nas conformações *transóide* (linhas vermelhas) e *cisóide* (linhas pretas). *Painel inferior*: espectros Raman para fase líquida (T = 293 K, linha preta) e vítrea (T = 170 K, linha vermelha). A linha azul é o espectro Raman simulado através dos cálculos DFT para o ânion $[Tf_2N]^-$ nas conformações *transóide* e *cisóide* considerando o ajuste com funções Lorentzianas com FWHM de 10 cm^{-1} e uma proporção entre os confôrmeros de 3:2, respectivamente.

Tabela 6.1. Frequências vibracionais (em cm^{-1}) para os modos normais do ânion $[Tf_2N]^-$ na região de 250–450 cm^{-1} do espectro Raman de $[C_4C_1C_1C_1N][Tf_2N]$. Frequências e intensidades relativas (em parênteses) calculadas por DFT e MP2 são dadas para os confôrmeros *transóide* e *cisóide* do ânion $[Tf_2N]^-$.

Experimento	*transóide*		*cisóide*	
	DFT	MP2	DFT	MP2
277 [a]	277 (10,5)	275 (7,9)	-	-
281 [b]	-	-	278 (7,8)	277 (5,9)
288 [b]	-	-	286 (3,9)	282 (2,8)
299 [a]	299 (3,7)	287 (3,6)		
307 [b]	-	-	312 (4,3)	302 (4,1)
315 [a]	315 (6,8)	306 (5,9)	-	-
322 [a]	314 (0,02)	315 (0,02)	-	-
328 [b]	-	-	331 (6,3)	323 (6,7)
335 [b]	-	-	337 (3,1)	328 (2,8)
342 [a]	347 (3,0)	336 (3,5)	-	-
352 [b]	-	-	358 (1,2)	346 (1,9)
400 [a]	403 (6,1)	390 (5,1)	-	-
408 [b]	-	-	413 (4,1)	397 (3,6)
410 [a]	422 (3,1)	406 (3,0)	-	-
415 [b]	-	-	455 (1,2)	423 (1,3)

a. Fase cristalina obtida por cristalização fria, T = 230 K.

b. Fase cristalina obtida por resfriamento lento, T = 240 K.

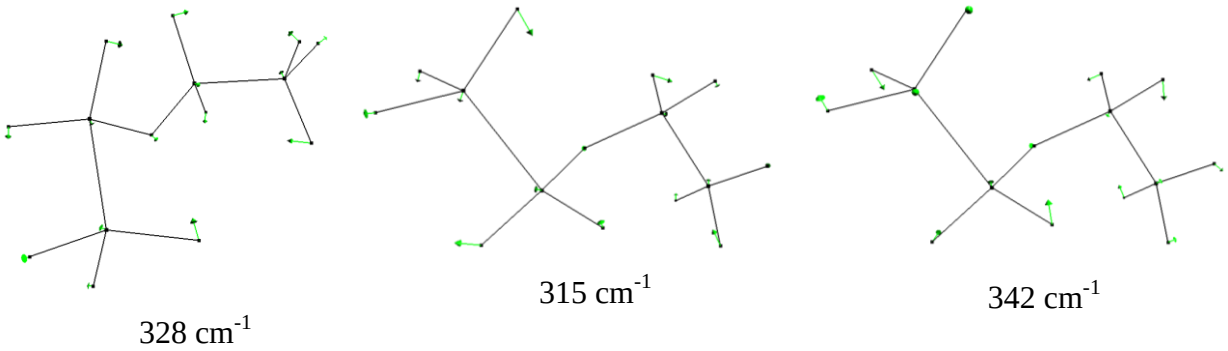


Figure 6.6. Deslocamentos atômicos para autovetores calculados por DFT para alguns modos normais característicos do ânion $[Tf_2N]^-$ nas conformações *cisóide* (328 cm^{-1}) e *transóide* (315 and 342 cm^{-1}).

A conformação da cadeia butil do cátion $[C_4C_1C_1C_1N]^+$ também pode ser investigada através da análise dos espectros Raman. A Figura 6.7 apresenta as regiões de 500 – 750 cm^{-1} e 850 – 1100 cm^{-1} utilizadas para caracterização conformacional. A região de 500 – 750 cm^{-1} é usualmente considerada para discriminar entre os confôrmeros *anti-anti* e *gauche-anti* de LIs baseados em cátions $[C_4C_1Im]^+$.[36] Todavia, existem bandas atribuídas ao ânion $[Tf_2N]^-$ nesta região espectral (ver região de 530 – 620 cm^{-1} indicada pelo quadrado na Figura 6.7). As bandas Raman nesta região também indicam as diferentes conformações do ânion $[Tf_2N]^-$ nas fases cristalinas obtidas por resfriamento rápido ou lento, enquanto as fases vítrea e líquida são compostas pela mistura dos confôrmeros. A vantagem da utilização da região de 850 – 1100 cm^{-1} é a ausência de bandas do ânion $[Tf_2N]^-$, como evidenciado pelos cálculos de QC. As frequências vibracionais para o cátion $[C_4C_1C_1C_1N]^+$ nas conformações *anti–anti* e *gauche–anti* inseridas na Figura 6.7 foram calculadas por DFT e um fator de escala de 1,010 foi utilizado. A comparação entre os espectros Raman das amostras parcialmente cristalizadas após resfriamento lento ou cristalização fria (painel superior da Figura 6.7) indicam somente pequenas diferenças nas frequências e intensidades relativas das bandas do cátion $[C_4C_1C_1C_1N]^+$. Portanto, não existe nenhuma indicação de que um confôrmero é predominante nas fases cristalinas resultantes de diferentes histórias térmicas. Os espectros Raman sugerem que uma mistura dos confôrmeros *anti-anti* e *gauche-anti* presentes na fase líquida permanecem na fase vítrea e nas fases parcialmente cristalizadas de $[C_4C_1C_1C_1N][Tf_2N]$.

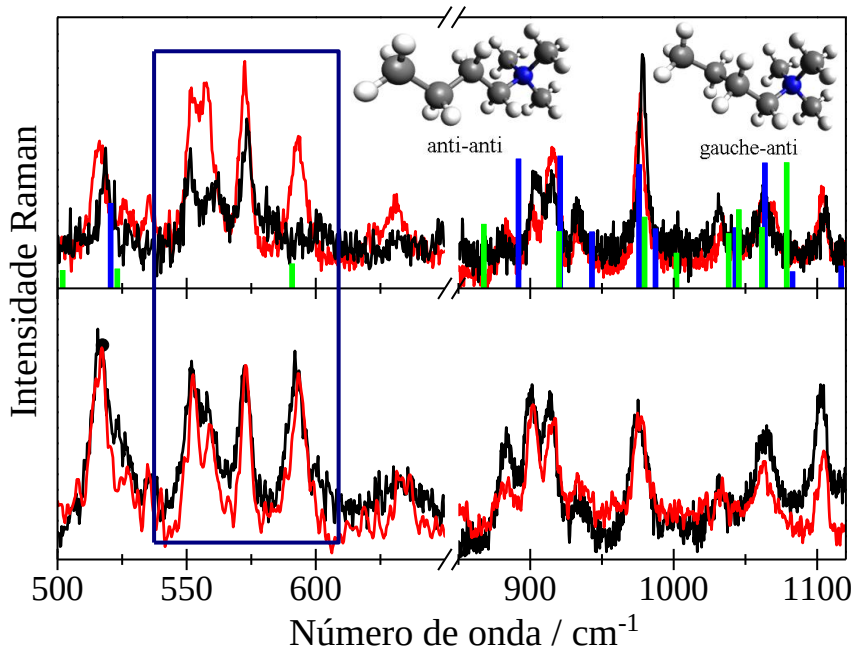


Figure 6.7. *Painel superior*: Espectros Raman de $[C_4C_1C_1C_1N][Tf_2N]$ parcialmente cristalizado depois de resfriamento lento (T = 240 K, linha preta) e depois da cristalização fria (T = 230 K, linha vermelha). As linhas verticais indicam os números de onda e intensidades Raman relativas para os modos normais de vibração calculados por DFT para o cátion $[C_4C_1C_1C_1N]^+$ nas conformações *anti-anti* (linhas azuis) e *gauche-anti* (linhas verdes). As bandas Raman na região de 530 - 620 cm^{-1} dentro do quadrado são atribuídas ao ânion $[Tf_2N]^-$. *Painel inferior*: espectros Raman para fase líquida (T = 293 K, linha preta) e vítrea (T = 170 K, linha vermelha).

A segregação em domínios polares/apolares no LI $[C_4C_1C_1C_1N][Tf_2N]$ é evidenciada pela presença do halo amorfo fraco em baixo ângulo nos XRD para fase líquida. Os espectros Raman indicam que enquanto a conformação do ânion é otimizada no domínio polar do LI durante a cristalização lenta de $[C_4C_1C_1C_1N][Tf_2N]$, uma mistura de conformações da cadeia butil do cátion permanece nos domínios não-polares. Isto é um fato interessante tendo-se em vista estudos que indicam que a segregação em LIs não-aromáticos não é tão eficiente quanto em LIs aromáticos com cadeia alquil similar e o ânion $[Tf_2N]^-$.[37-41] Por exemplo, LIs com cátion $[C_4C_1Im]^+$ apresentam um pequeno pico em baixo vetor de onda no fator de estrutura estático indicando a ordem intermediária, enquanto que o mesmo pico não foi encontrado nos

experimentos WAXS para $[C_4C_4C_4C_1N][Tf_2N]$.[37] Na próxima seção, análises para este LI são apresentadas contrapondo os resultados obtidos para $[C_4C_1C_1C_1N][Tf_2N]$. Usualmente em LIs não aromáticos, a segregação aparece somente para cátions com cadeia alquil mais longa.[41] Os experimentos realizados neste trabalho apontam que interações locais cátion-ânion são otimizadas na parte polar das estruturas cristalinas, enquanto que as cadeias butil permanecem com uma mistura de conformações características da fase líquida durante a cristalização parcial de $[C_4C_1C_1C_1N][Tf_2N]$. Algumas medidas prévias de capacidade calorífica para LIs baseados em cátions 1-alquil-3-metilimidazólio e ânion $[Tf_2N]^-$ sugerem um comportamento análogo.[42] Neste estudo prévio, um ponto de inflexão nas curvas de capacidade calorífica, $C_p(T)$, em $T \sim 230$ K, foi atribuído à formação de cristais metaestáveis resultantes de confôrmeros distintos do ânion $[Tf_2N]^-$ em vez dos confôrmeros da cadeia alquil do cátion imidazólio.[42] Em contrapartida, no aquecimento da fase vítrea de LIs em temperaturas muito baixas, experimentos de espalhamento de nêutrons mostraram que o desencadeamento da dinâmica era iniciado por movimentos conformacionais das cadeias alquil antes que difusão iônica pudesse ser observada em elevadas temperaturas.[12]

É notável que os domínios cristalinos obtidos por resfriamento lento de $[C_4C_1C_1C_1N][Tf_2N]$ sejam formados pelo confôrmero *cisóide* do ânion $[Tf_2N]^-$, desde que a conformação *transóide* é usualmente verificada em LIs com cátions grandes e volumosos. O ânion $[Tf_2N]^-$ geralmente tende a permanecer na conformação *cisóide* quando o cátion é uma espécie pequena tal como metais alcalinos,[43,44] uma vez que o ânion $[Tf_2N]^-$ é coordenado mais fortemente ao cátion. Uma das poucas estruturas cristalinas reportadas para LIs em que o confôrmero *cisóide* foi encontrado é para $[C_1C_1Im][Tf_2N]$.[6] Neste estudo de difração de raios X do monocristal de $[C_1C_1Im][Tf_2N]$, verificou-se que o confôrmero *cisóide* é estabilizado por muitas ligações de hidrogênio com os cátions $[C_1C_1Im]^+$. De forma similar, a conformação *cisóide* para o ânion $[Tf_2N]^-$ verificada na cristalização parcial no resfriamento

lento de $[C_4C_1C_1C_1N][Tf_2N]$ pode ser entendida como consequência de ligações de hidrogênio do ânion com os grupos metil do cátions $[C_4C_1C_1C_1N]^+$.

Por outro lado, na cristalização parcial verificada no processo de cristalização fria o ânion $[Tf_2N]^-$ assume a confôrmação *transóide*. O espectro Raman apresentado na Figura 6.5 para as fases líquida e vítrea de $[C_4C_1C_1C_1N][Tf_2N]$ sugerem que a população relativa do confôrmero *transóide* é maior em relação ao confôrmero *cisóide* nas fases amorfas. A predominância do confôrmero *transóide* sobre o confôrmero *cisóide* para fase líquida foi encontrada em investigações prévias de outros LIs.[2,5] A conformação *transóide* do ânion $[Tf_2N]^-$ obtida na cristalização fria indica que nos núcleos cristalinos formados no resfriamento rápido da amostra esta conformação é dominante. No aquecimento da fase vítrea, estes núcleos crescem e o processo de cristalização é evidenciado pelas várias técnicas empregadas neste estudo. Contudo, a estrutura cristalina não é a mesma encontrada para a fase cristalina mais organizada formada no processo de resfriamento lento, com os ânions $[Tf_2N]^-$ na conformação *cisóide*. A conversão entre os confôrmeros $[Tf_2N]^-$ é um processo dinâmico lento, provavelmente porque depende de rearranjos coletivos na estrutura, como previamente proposto para as mudanças conformacionais das cadeias alquil dos cátions $[C_4C_1Im]^+$ no LI $[C_4C_1Im]Cl$.[45] Esta dinâmica lenta pode contribuir para a habilidade de $[C_4C_1C_1C_1N][Tf_2N]$ ser um bom formador de vidro.

6.2.2. Bis(trifluorometanosulfonil)imida de tributilmetilamônio

O LI $[C_4C_4C_4C_1N][Tf_2N]$ foi escolhido para estudo por possibilitar uma comparação com os resultados interessantes obtidos para $[C_4C_1C_1C_1N][Tf_2N]$. Medidas de DSC encontradas na literatura indicaram transição vítrea em T_g = 205 K, ocorrência de cristalização fria em T_{cc} = 243 K, seguida de um pico endotérmico em T_s = 278 K atribuído a uma transição

sólido-sólido e fusão em T_m = 300 K.[15,37] Esses resultados prévios não indicaram cristalização no processo de resfriamento com uma taxa de 10 K min^{-1}. Da mesma forma, nas medidas de DSC realizadas neste trabalho para o LI $[C_4C_4C_4C_1N][Tf_2N]$ utilizando duas taxas de resfriamento, 10 K min^{-1} e 1 K min^{-1}, a cristalização não pode ser observada. Mesmo com uma taxa de resfriamento de - 1 K min^{-1} o processo de cristalização não é observado e a transição vítrea é verificada em torno de T_g = 194 K. Na Figura 6.8 são apresentadas as curvas DSC obtidas no aquecimento da fase vítrea para $[C_4C_4C_4C_1N][Tf_2N]$.

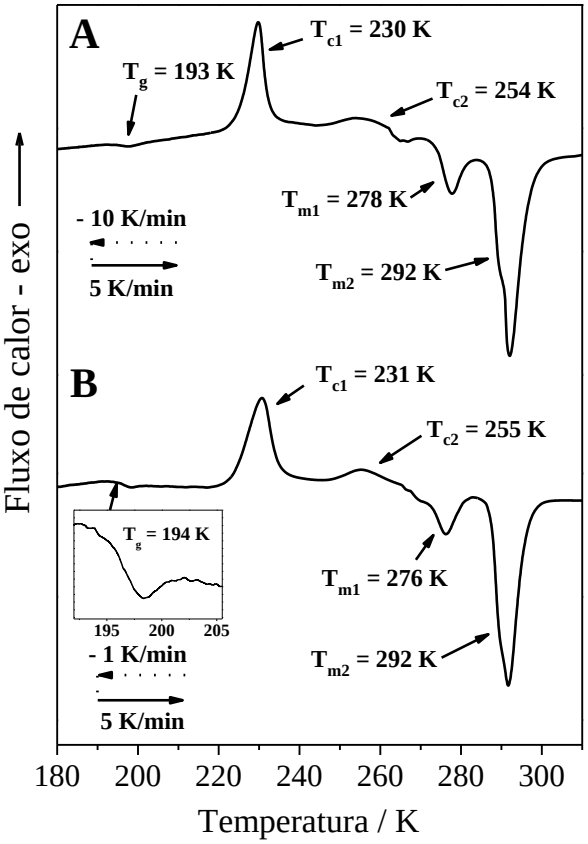


Figura 6.8. Curvas DSC no aquecimento para $[C_4C_4C_4C_1N][Tf_2N]$ após resfriamento com diferentes taxas: (A) resfriamento rápido (-10,0 K min^{-1}); (B) resfriamento lento (-1,0 K min^{-1}).

As curvas DSC apresentadas na Figura 6.8 são muito similares às curvas reportadas nos trabalhos anteriores.[15,37] Na Figura 6.8A verifica-se a transição vítrea em T_g ~ 194 K e a cristalização fria em T_c ~ 230 K, valores ligeiramente diferentes dos encontrados no trabalho de Santos *et al.*[37] Um pico largo iniciando-se em T ~ 250 K não é atribuído na referência 37. O pico verificado em T_s ~ 278 K é atribuído por Santos *et al.*[37] a uma transição sólido-sólido e em T_m = 292 K observa-se a fusão da fase cristalina formada. Apesar do cátion $[C_4C_4C_4C_1N]^+$

possuir 3 cadeias butil e uma metil, sendo assim muito mais volumoso e podendo apresentar um número maior de conformações que o LI formado pelo cátion $[C_4C_1C_1C_1N]^+$, o LI $[C_4C_4C_4C_1N][Tf_2N]$ possui um ponto de fusão mais elevado (292 K) que o verificado para $[C_4C_1C_1C_1N][Tf_2N]$ (281 K). As curvas DSC obtidas para $[C_4C_4C_4C_1N][Tf_2N]$ com resfriamento em taxas distintas seguido do aquecimento indicam que o processo de resfriamento não interfere tanto no comportamento de fases como observado previamente para $[C_4C_1C_1C_1N][Tf_2N]$. As medidas de XRD discutidas a seguir ajudam numa interpretação mais ampla dos picos verificados nas curvas DSC.

Na Figura 6.9 são apresentados os difratogramas obtidos para $[C_4C_4C_4C_1N][Tf_2N]$ em diferentes temperaturas. As medidas XRD foram realizadas com uma taxa de resfriamento de 7 K min^{-1} seguida de aquecimento em intervalos de 20 K, aplicando-se uma isoterma de 10 min em cada temperatura para obtenção do difratograma. O difratograma típico da fase vítrea foi obtido em 180 K e, em 220 K, o perfil se mantém o mesmo para o estado líquido super-resfriado de acordo com as curvas DSC na Figura 6.8. Nas fases amorfas são verificados dois halos amorfos em aproximadamente 11º e 19º de forma análoga ao verificado para $[C_4C_1C_1C_1N][Tf_2N]$. Uma assimetria pode ser notada no halo amorfo em baixos ângulos, sendo mais evidente na fase vítrea em 180 K. Outro fato interessante é o deslocamento do halo amorfo em maior ângulo de 18º para 19º (em 300 K) com a mudança do cátion $[C_4C_1C_1C_1N]^+$ para $[C_4C_4C_4C_1N]^+$, respectivamente. Esta é uma indicação de que as distâncias médias cátion-ânion são menores em $[C_4C_4C_4C_1N][Tf_2N]$ comparado à $[C_4C_1C_1C_1N][Tf_2N]$. Dado o maior volume e número de conformações do cátion $[C_4C_4C_4C_1N]^+$ em relação à $[C_4C_1C_1C_1N]^+$, este é um resultado expressivo. O processo de cristalização fria é verificado em 240 K com o surgimento dos picos finos característicos da fase cristalina no difratograma. Todavia, os halos amorfos característicos da fase amorfa podem ainda ser verificados indicando a dinâmica lenta do sistema e a formação de um estado

glacial. No difratograma obtido em 260 K observa-se transição de fase sólido-sólido e que o sistema está completamente cristalizado. Portanto, o pico em T ~ 250 K no DSC pode ser atribuído a uma transição sólido-sólido. Na sequência os espectros Raman para o LI $[C_4C_4C_4C_1N][Tf_2N]$ são discutidos de forma a elucidar a estrutura local e conformações dos íons nas diferentes fases formadas.

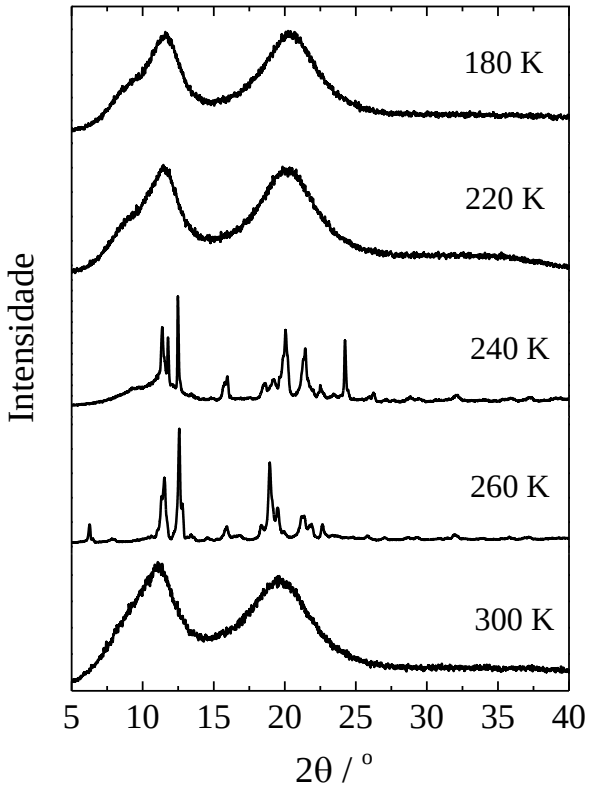


Figura 6.9. XRD para $[C_4C_4C_4C_1N][Tf_2N]$. A evolução da temperatura do sistema é mostrada de cima para baixo. Mais informações sobre o protocolo de variação de temperatura para obtenção dos difratogramas no texto.

Os espectros Raman foram registrados em diferentes temperaturas com o LI submetido a um processo de resfriamento rápido (-10 K min^{-1}) seguido de aquecimento em intervalos de 10 K, aplicando-se uma isoterma de 30 min para obtenção dos espectros em cada temperatura. Os espectros foram obtidos na região de frequências baixas (Figura 6.10), na região de 200 a 450 cm^{-1} característica para análise dos confôrmeros do ânion $[Tf_2N]^-$ (Figura 6.11) e na região de 840 a 980 cm^{-1} (Figura 6.12). Nesta última região do espectro são encontrados modos vibracionais característicos das conformações das cadeias butil do cátion $[C_4C_4C_4C_1N]^+$, como verificado pelos cálculos das frequências por DFT.

Os espectros na Figura 6.10 podem ser correlacionados aos resultados derivados das medidas de DSC e XRD. No resfriamento rápido da amostra a transição vítrea é verificada pelo pico de Bóson em torno de 18 cm^{-1}. A cristalização fria é verificada pela mudança do perfil do espectro e através das mudanças nas bandas referentes aos modos intramoleculares na região de altas frequências. Contudo, como indica o espectro Raman sem a presença de bandas finas características dos modos de rede da fase cristalina e como verificado através do difratograma em 240 K, a cristalização ocorre de forma parcial com a formação do estado glacial. A formação de uma fase cristalina embebida em uma fase amorfa é também elucidada pela fotografia do LI no tubo dentro do criostato. Na fotografia os pontos claros indicam os cristalitos formados na matriz amorfa do líquido super-resfriado. Um perfil de cristalização total com bandas finas é verificado para o cristal obtido no aquecimento do estado glacial, em acordo com os difratogramas na Figura 6.9. Na sequência, a região de altas frequências é analisada para inferência da conformação dos íons e a estrutura local das fases cristalinas formadas.

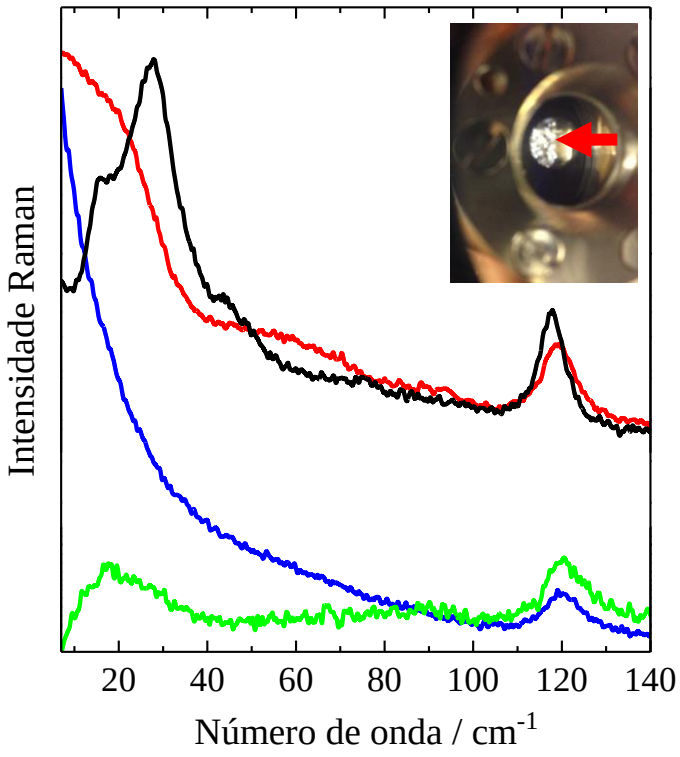


Figure 6.10. Espectros Raman de $[C_4C_4C_4C_1N][Tf_2N]$ na região de baixas frequências para os estados: líquido (T = 293 K, linha azul), vítreo (T = 160 K, linha verde), parcialmente cristalizado depois da cristalização fria (T = 230 K, linha vermelha) e totalmente cristalizado (T = 280 K, linha preta). Em destaque uma fotografia do tubo contendo o LI (indicado pela seta) no estado glacial (230 K) dentro do criostato.

A região de 250 a 430 cm^{-1} apresentada na Figura 6.10 indica que o estado líquido e vítreo é composto por uma mistura de confôrmeros do ânion $[Tf_2N]^-$ de maneira similar a $[C_4C_1C_1C_1N][Tf_2N]$ e a outros LIs.[1,2,35] Ambas as fases cristalinas formadas na cristalização fria e cristalização total verificada em 280 K são compostas essencialmente pelo confôrmero *transóide* do ânion $[Tf_2N]^-$, diferentemente do que foi verificado para $[C_4C_1C_1C_1N][Tf_2N]$. A região de 840 a 980 cm^{-1} é adequada para atribuição da conformação do cátion $[C_4C_4C_4C_1N]^+$ como evidenciado pelas frequências dos modos normais calculadas por DFT na Figura 6.12 para os confôrmeros do cátion $[C_4C_4C_4C_1N]^+$ com todas as cadeias butil na conformação *anti* e todas as cadeias butil na conformação *gauche*. Esta região não apresenta bandas do ânion $[Tf_2N]^-$, sendo todas as bandas atribuídas a modos normais de deformação das cadeias butil do cátion. No estado líquido em T = 293 K verifica-se duas bandas largas intensas em 882 e 905 cm^{-1}. Estas bandas indicam uma mistura de confôrmeros, o que fica evidente através da comparação com as frequências calculadas para os diferentes confôrmeros, sendo a banda em 882 cm^{-1} devido à presença dos confôrmeros *gauche-anti* e a banda em 905 cm^{-1} devido à presença dos confôrmeros *anti-anti*. Santos *et al.*[37] realizaram simulações MD para este LI verificando que na temperatura de 300 K realmente existe uma mistura de conformações da cadeia butil no estado líquido. Nestas simulações pode-se constatar que 45% dos cátions possuíam apenas uma cadeia butil na conformação *anti-anti*, 21% dos cátions possuíam duas cadeias butil na conformação *anti-anti* e não foram encontrados cátions com as três cadeias butil na conformação *anti-anti*. Portanto, 34 % dos cátions não possuíam nenhuma cadeia butil na conformação *anti-anti* em T = 300 K. No estado vítreo, a banda em 882 cm^{-1} sofre uma grande diminuição de intensidade, indicando a redução de confôrmeros com cadeia butil *gauche* na estrutura. No estado glacial a conformação *anti-anti* é predominante. A fase cristalina formada em T = 280 K parece ser composta por cátions com as cadeias butil em conformação variadas devido à presença das bandas características de ambos os confôrmeros.

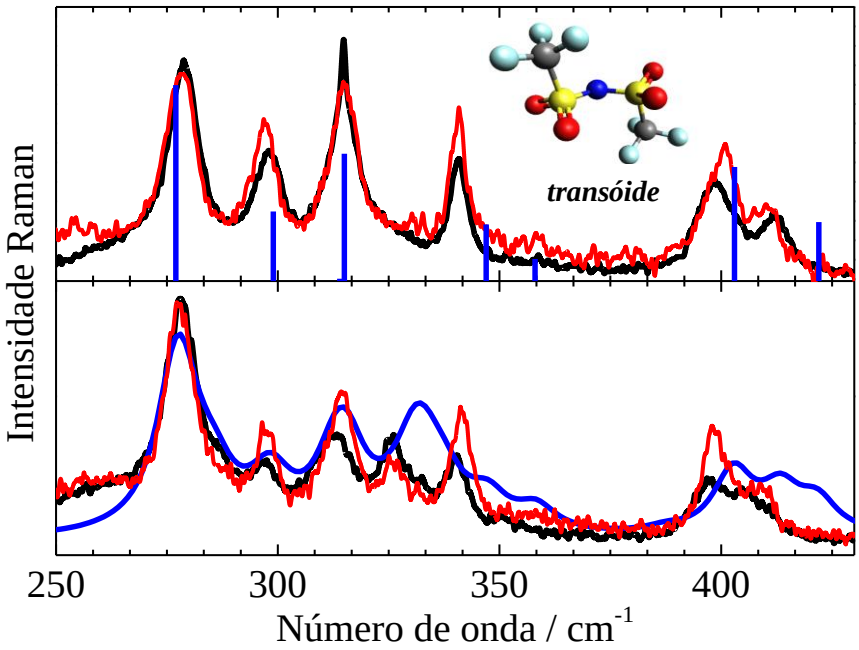


Figura 6.11. *Painel superior*: Espectros Raman de $[C_4C_4C_4C_1N][Tf_2N]$ parcialmente cristalizado depois de cristalização fria (T = 230 K, linha vermelha) e totalmente cristalizado (T = 280 K, linha preta). As linhas verticais azuis indicam os números de onda e intensidades Raman relativas para as bandas dos modos normais de vibração calculados por DFT para o ânion $[Tf_2N]^-$ na conformações *transóide*. *Painel inferior*: espectros Raman para fase líquida (T = 293 K, linha preta) e vítrea (T = 160 K, linha vermelha). A linha azul é o espectro Raman simulado através dos cálculos DFT para o ânion $[Tf_2N]^-$ nas conformações *transóide* e *cisóide* considerando bandas ajustadas com funções Lorentzianas com FWHM de 10 cm^{-1} e uma proporção entre os confôrmeros de 3:2, respectivamente.

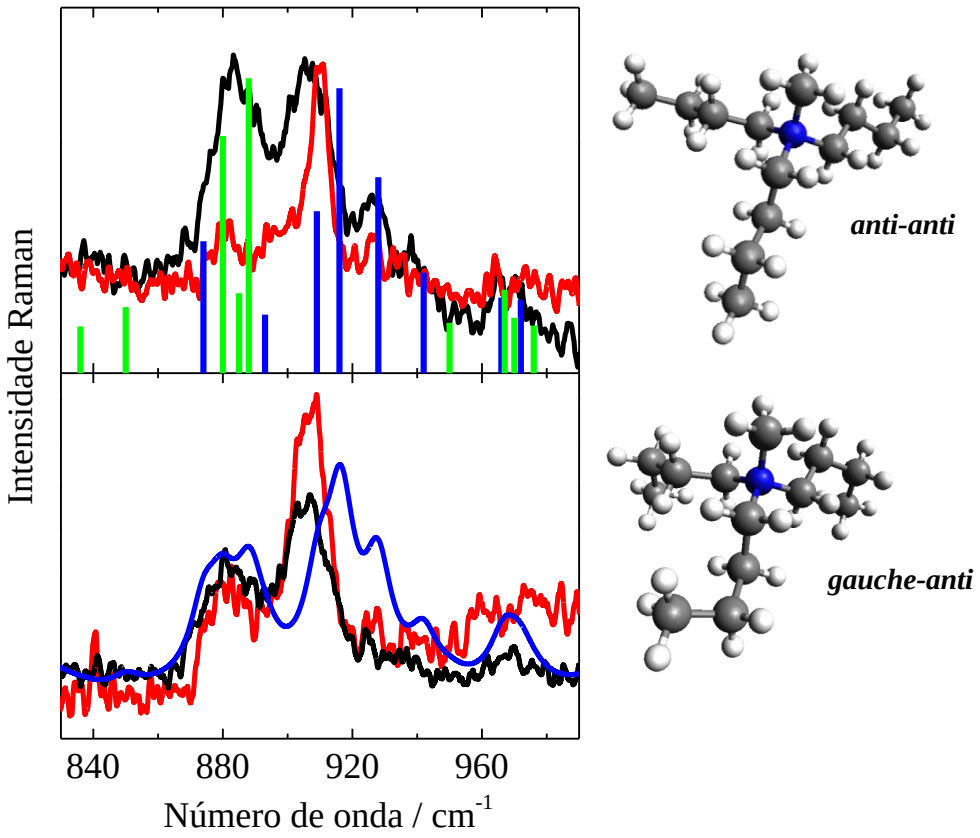


Figura 6.12. *Painel superior*: Espectros Raman de $[C_4C_4C_4C_1N][Tf_2N]$ parcialmente cristalizado depois de cristalização fria (T = 230 K, linha vermelha) e totalmente cristalizado (T = 280 K, linha preta). As linhas verticais indicam os números de onda e intensidades Raman relativas para as bandas dos modos normais de vibração calculados por DFT para o cátion $[C_4C_4C_4C_1N]^+$ com todas as três cadeias butil nas conformações *anti-anti* (linhas azuis) e *gauche-anti* (linhas verdes). *Painel inferior*: espectros Raman para fase líquida (T = 293 K, linha preta) e vítrea (T = 160 K, linha vermelha). A linha azul é o espectro Raman simulado através dos cálculos DFT para o cátion $[C_4C_4C_4C_1N]^+$ com todas as três cadeias butil nas conformações *anti-anti* e *gauche-anti* considerando o ajuste das bandas com funções Lorentzianas com FWHM de 10 cm^{-1} e uma proporção entre os confôrmeros de 3:2, respectivamente.

A partir dos resultados obtidos para os LIs $[C_4C_1C_1C_1N][Tf_2N]$ e $[C_4C_4C_4C_1N][Tf_2N]$ neste trabalho, das análises por simulações MD e WAXS realizadas por Santos *et al.*[37] para $[C_4C_4C_4C_1N][Tf_2N]$ e dos resultados obtidos por simulações MD por Siqueira e Ribeiro[38,39] para $[C_4C_2C_1C_1N][Tf_2N]$, podemos fazer algumas considerações sobre o comportamento

estrutural destes sais. O cátion $[C_4C_2C_1C_1N]^+$ possui um grupo etil ao invés de três grupos metil como no LI $[C_4C_1C_1C_1N][Tf_2N]$ investigado neste trabalho, fato que julga-se pouco relevante para a análise. Os resultados experimentais (XRD e WAXS) e teóricos (simulações MD) indicam que o LI $[C_4C_4C_4C_1N][Tf_2N]$ não apresenta o *FSDP* (*first sharp diffraction peak*) no fator de estrutura estático, *S(k)*, característico de LIs que apresentam a segregação em domínios polares/apolares na estrutura. Porém, os resultados XRD indicam um halo amorfo fraco em baixo ângulo nos difratogramas de $[C_4C_1C_1C_1N][Tf_2N]$. Além disso, os resultados teóricos obtidos para $[C_4C_2C_1C_1N][Tf_2N]$ indicam a formação dessa segregação na estrutura, porém não tão extensa quanto as verificadas para LIs baseados no anel imidazólico.[38,39,46]

A diferença no comportamento térmico e das conformações dos íons nas fases cristalinas formadas pode estar relacionada a esta diferença de heterogeneidade estrutural verificada na fase líquida. Diferentes conformações do ânion $[Tf_2N]^-$ são obtidas nas fases cristalinas do líquido $[C_4C_1C_1C_1N][Tf_2N]$, enquanto que a conformação da cadeia butil do cátion $[C_4C_1C_1C_1N]^+$ permanece como uma mistura nestas fases cristalinas. Já no caso do LI $[C_4C_4C_4C_1N][Tf_2N]$, o ânion $[Tf_2N]^-$ se apresenta apenas na conformação *transóide* nas fases cristalinas obtidas, enquanto que a cadeia butil dos cátions é favorecida na conformação *anti* em uma fase cristalina e permanece como uma mistura de conformações na outra fase. Uma possível justificativa para esta distinção entre as fases cristalinas obtidas a partir dos líquidos é que um domínio polar mais definido em $[C_4C_1C_1C_1N][Tf_2N]$, permite o ânion $[Tf_2N]^-$ adotar diferentes conformações, enquanto que o domínio apolar mais definido permite a cadeia butil do cátion $[C_4C_1C_1C_1N]^+$ adotar uma mistura de conformações em ambas as fases cristalinas. Já no caso de $[C_4C_4C_4C_1N][Tf_2N]$, domínios polares e apolares menos definidos na fase líquida, favorecem uma fase cristalina com uma estrutura com os íons em conformações bem estabelecidas na rede. Talvez por isso, somente o confôrmero *transóide* do ânion $[Tf_2N]^-$ é

observada nas fases cristalinas. Ordenamento de carga mais efetivo faz com que a interação Coulômbica seja mais forte, o que pode explicar o aumento no ponto de fusão de $[C_4C_4C_4C_1N][Tf_2N]$ em relação à $[C_4C_1C_1C_1N][Tf_2N]$. Outra evidência corroborando estes argumentos é a redução da distância média cátion-ânion em $[C_4C_4C_4C_1N][Tf_2N]$ relativo à $[C_4C_1C_1C_1N][Tf_2N]$ (deslocamento do halo amorfo em 18° para 19° nos difratogramas). A Figura 6.13 apresenta uma comparação entre funções de distribuição espacial (SDFs) do ânion $[Tf_2N]^-$ em torno dos cátions $[C_4C_4C_4C_1N]^+$ e $[C_4C_2C_1C_1N]^+$, retiradas das referências 37 e 38, respectivamente. Em ambas as SDFs os ânions estão distribuídos de forma tetraédrica em torno do cátion. Todavia, a distribuição parece ser mais simétrica no caso de $[C_4C_4C_4C_1N][Tf_2N]$. Uma vez que a comparação entre as SDFs de duas simulações MD distintas implica em questões como o efeito do campo de força utilizado na simulação e, além disso, um cátion diferente de $[C_4C_1C_1C_1N]^+$ foi considerado, simulações MD estão sendo realizadas no grupo do Prof. Dr. Mauro C. C. Ribeiro para os LIs investigados neste trabalho. Essas simulações permitirão o cálculo de outras funções estruturais (como *g(r)* e *S(k)*) para uma análise mais aprofundada.

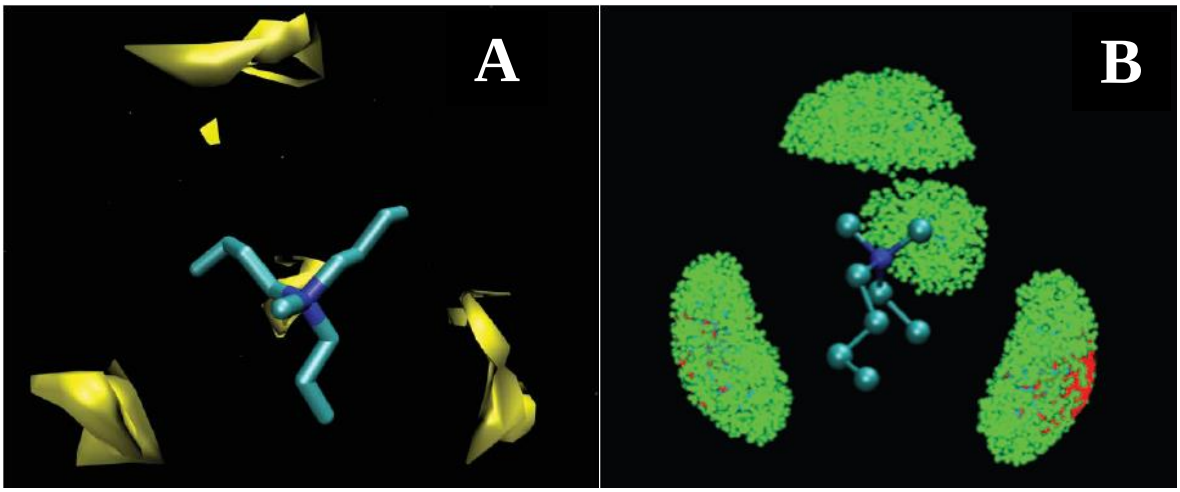


Figura 6.13. Funções de distribuição espacial do ânion $[Tf_2N]^-$ em torno dos cátions $[C_4C_4C_4C_1N]^+$ (A) e $[C_4C_2C_1C_1N]^+$ (B) obtidas por médias sobre configurações geradas por simulações MD. Figuras reproduzidas com permissão das referências 37 e 38. Copyright (c) American Institute of Physics.

A comparação entre os LIs com cátion $[C_4C_1C_1C_1N]^+$ e $[C_4C_4C_4C_1N]^+$ suscita a questão da importância da contribuição entálpica e entrópica dos sistemas, ou seja, a relação entre a contribuição da interações, principalmente a interação Coulômbica, e o volume e liberdade conformacional dos cátions. O LI $[C_4C_4C_4C_1N][Tf_2N]$ tem a possibilidade de formar muito mais confôrmeros que o $[C_4C_1C_1C_1N][Tf_2N]$, contudo tem um ponto de fusão maior, o que é causado por ordenamento de cargas mais efetivo, com aumento da interação coulômbica e com isso um aumento da energia de rede da fase cristalina. As simulações MD que estão sendo realizadas ajudarão na análise das energias nestes sistemas.

6.3. Conclusões

Uma mudança relativamente pequena na taxa de resfriamento (-1,0 e -5,0 $Kmin^{-1}$) é o suficiente para produzir curvas DSC muito diferentes para $[C_4C_1C_1C_1N][Tf_2N]$. Em contrapartida, mesmo uma maior mudança na taxa de resfriamento (-1,0 e -10,0 $Kmin^{-1}$) não

produz curvas de DSC distintas para $[C_4C_4C_4C_1N][Tf_2N]$. Em ambos os LIs a transição vítrea foi observada seguida da cristalização fria no processo de aquecimento. A formação do estado glacial, uma mistura de cristalitos embebidos em líquido super-resfriado, foi evidenciada para os dois LIs investigados através da região de baixas frequências do espectro Raman e dos difratogramas. No caso de $[C_4C_1C_1C_1N][Tf_2N]$, as fases cristalinas formadas no processo de cristalização fria e resfriamento lento são diferentes, com o ânion $[Tf_2N]^-$ nas conformações *transóide* e *cisóide*, respectivamente, enquanto que o cátion $[C_4C_1C_1C_1N]^+$ permanece com mistura de conformações. No caso de $[C_4C_4C_4C_1N][Tf_2N]$, a fase cristalina formada na cristalização fria é distinta da fase cristalina verificada na cristalização total obtida no aquecimento do estado glacial. Todavia, em ambas as fases o ânion $[Tf_2N]^-$ é encontrado na conformação *transóide*, enquanto que o cátion é $[C_4C_4C_4C_1N]^+$ é observado com todas as cadeias butil na conformação *anti-anti* na cristalização fria e na cristalização total é verificado uma mistura de conformações. Desta forma, a alteração do número de cadeias butil nos cátions amônio afetam substancialmente as propriedades estruturais do LI, o que é refletido em um comportamento macroscópico bastante distinto. As mudanças conformacionais dos íons na estrutura dos LIs devem envolver rearranjos coletivos. A habilidade destes líquidos serem bons formadores de vidro provavelmente está relacionada à dinâmica coletiva lenta que impede a cristalização e proporciona a formação do estado glacial.

6.4. Referências Bibliográficas

(1) Herstedt, M.; Smirnov, M.; Johansson, P.; Chami, M.; Grondin, J.; Servant, L.; Lassegues, J. C.: Spectroscopic characterization of the conformational states of the bis (trifluoromethanesulfonyl)imide anion (TFSI-). *Journal of Raman Spectroscopy* **2005**, *36*, 762-770.

(2) Martinelli, A.; Matic, A.; Johansson, P.; Jacobsson, P.; Borjesson, L.; Fernicola, A.; Panero, S.; Scrosati, B.; Ohno, H.: Conformational evolution of TFSI(-) in protic and aprotic ionic liquids. *Journal of Raman Spectroscopy* **2011**, *42*, 522-528.

(3) Fujii, K.; Fujimori, T.; Takamuku, T.; Kanzaki, R.; Umebayashi, Y.; Ishiguro, S. I.: Conformational equilibrium of bis(trifluoromethanesulfonyl) imide anion of a room-temperature ionic liquid: Raman spectroscopic study and DFT calculations. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**,

110, 8179-8183.

(4) Rey, I.; Johansson, P.; Lindgren, J.; Lassegues, J. C.; Grondin, J.; Servant, L.: Spectroscopic and theoretical study of (CF3SO2)(2)N- (TFSI-) and (CF3SO2)(2)NH (HTFSI). *The Journal of Physical Chemistry A* **1998**, *102*, 3249-3258.

(5) Lassegues, J. C.; Grondin, J.; Holomb, R.; Johansson, P.: Raman and ab initio study of the conformational isomerism in the 1-ethyl-3-methyl-imidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ionic liquid. *Journal of Raman Spectroscopy* **2007**, *38*, 551-558.

(6) Holbrey, J. D.; Reichert, W. M.; Rogers, R. D.: Crystal structures of imidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide 'ionic liquid' salts: the first organic salt with a cis-TFSI anion conformation. *Dalton Transactions* **2004**, 2267-2271.

(7) Choudhury, A. R.; Winterton, N.; Steiner, A.; Cooper, A. I.; Johnson, K. A.: In situ crystallization of low-melting ionic liquids. *The Journal of American Chemical Society* **2005**, *127*, 16792-16793.

(8) Stefan, C. S.; Lemordant, D.; Biensan, P.; Siret, C.; Claude-Montigny, B.: Thermal stability and crystallization of N-alkyl-N-alkyl'-pyrrolidinium imides. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2010**, *102*, 685-693.

(9) Faria, L. F. O.; Nobrega, M. M.; Temperini, M. L. A.; Ribeiro, M. C. C.: Ionic liquids based on the bis(trifluoromethylsulfonyl)imide anion for high-pressure Raman spectroscopy measurements. *Journal of Raman Spectroscopy* **2012**, *44*, 481-484.

(10) Ribeiro, M. C. C.; Pádua, A. A. H.; Gomes, M. F. C.: Glass transition of ionic liquids under high pressure. *The Journal of Chemical Physics* **2014**, *140*, 244514.

(11) Hagiwara, R.; Ito, Y.: Room temperature ionic liquids of alkylimidazolium cations and fluoroanions. *Journal of Fluorine Chemistry* **2000**, *105*, 221-227.

(12) Triolo, A.; Mandanici, A.; Russina, O.; Rodriguez-Mora, V.; Cutroni, M.; Hardacre, C.; Nieuwenhuyzen, M.; Bleif, H. J.; Keller, L.; Ramos, M. A.: Thermodynamics, structure, and dynamics in room temperature ionic liquids: The case of 1-butyl-3-methyl imidazolium hexafluorophosphate (bmim PF6). *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 21357-21364.

(13) Nishikawa, K.; Wang, S. L.; Katayanagi, H.; Hayashi, S.; Hamaguchi, H. O.; Koga, Y.; Tozaki, K. I.: Melting and freezing behaviors of prototype ionic liquids, 1-butyl-3-methylimidazolium bromide and its chloride, studied by using a nano-watt differential scanning calorimeter. *The Journal of Physical Chemistry B* **2007**, *111*, 4894-4900.

(14) Xu, W.; Cooper, E. I.; Angell, C. A.: Ionic liquids: Ion mobilities, glass temperatures, and fragilities. *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 6170-6178.

(15) Castner, E. W.; Wishart, J. F.; Shirota, H.: Intermolecular Dynamics, Interactions, and Solvation in Ionic Liquids. *Accounts of Chemical Research* **2007**, *40*, 1217-1227.

(16) Diogo, H. P.; Ramos, J. J. M.: Thermal behaviour of two room-temperature ionic liquids containing the methylimidazolium cation. *Phase Transitions* **2005**, *78*, 357-368.

(17) Nishikawa, K.; Tozaki, K.-i.: Intermittent crystallization of an ionic liquid: 1-isopropyl-3-methylimidazolium bromide. *Chemical Physics Letters* **2008**, *463*, 369-372.

(18) Nishikawa, K.; Wang, S.; Tozaki, K.-i.: Rhythmic melting and crystallizing of ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium bromide. *Chemical Physics Letters* **2008**, *458*, 88-91.

(19) Imanari, M.; Fujii, K.; Endo, T.; Seki, H.; Tozaki, K.-i.; Nishikawa, K.: Ultraslow Dynamics at Crystallization of a Room-Temperature Ionic Liquid, 1-Butyl-3-methylimidazolium Bromide. *The Journal of Physical Chemistry B* **2012**, *116*, 3991-3997.

(20) Kinoshita, S.; Kai, Y.; Yamaguchi, M.; Yagi, T.: Direct comparison between ultrafast optical Kerr-effect and high-resolution light scattering spectroscopy. *Physical Review Letters* **1995**, *75*, 148-151.

(21) Cho, M. H.; Du, M.; Scherer, N. F.; Fleming, G. R.; Mukamel, S.: Off-Resonant

transient birefringence in liquids. *The Journal of Chemical Physics* **1993**, *99*, 2410-2428.

(22) Ribeiro, M. C. C.: Low-frequency Raman spectra and fragility of imidazolium ionic liquids. *The Journal of Chemical Physics* **2010**, *133*, 024503.

(23) Ribeiro, M. C. C.: Correlation between quasielastic Raman scattering and configurational entropy in an ionic liquid. *The Journal of Physical Chemistry B* **2007**, *111*, 5008-5015.

(24) Kojima, S.: Low-frequency Raman investigation of the liquid-glass transition in glycerol. *Physical Review B* **1993**, *47*, 2924-2927.

(25) Sokolov, A. P.; Rossler, E.; Kisliuk, A.; Quitmann, D.: Dynamics of strong and fragile glass formers - differences and correlation with low-temperature properties. *Physical Review Letters* **1993**, *71*, 2062-2065.

(26) Sokolov, A. P.; Kisliuk, A.; Quitmann, D.; Kudlik, A.; Rossler, E.: The dynamics of strong and fragile glass formers - vibrational and relaxation contributions. *Journal of Non-Crysttaline Solids* **1994**, *172*, 138-153.

(27) Cummins, H. Z.; Li, G.; Du, W. M.; Pick, R. M.; Dreyfus, C.: Origin of depolarized light scattering in supercooled liquids: Orientational fluctuation versus induced scattering mechanisms. *Physical Review E* **1996**, *53*, 896-904.

(28) Yannopoulos, S. N.; Papatheodorou, G. N.: Critical experimental facts pertaining to models and associated universalities for low-frequency Raman scattering in inorganic glass formers. *Physical Review B* **2000**, *62*, 3728-3734.

(29) Ribeiro, M. C. C.: Intermolecular vibrations and fast relaxations in supercooled ionic liquids. *The Journal of Chemical Physics* **2011**, *134*, 244507.

(30) Guinet, Y.; Denicourt, T.; Hedoux, A.; Descamps, M.: The contribution of the Raman spectroscopy to the understanding of the polyamorphism situation in triphenyl phosphite. *Journal of Molecular Structure* **2003**, *651*, 507-517.

(31) Hedoux, A.; Guinet, Y.; Descamps, M.; Hernandez, O.; Derollez, P.; Dianoux, A. J.; Foulon, M.; Lefebvre, J.: A description of the frustration responsible for a polyamorphism situation in triphenyl phosphite. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2002**, *307*, 637-643.

(32) Wypych, A.; Guinet, Y.; Hedoux, A.: Isothermal transformation of supercooled liquid n-butanol near the glass transition: Polyamorphic transitions in molecular liquids investigated using Raman scattering. *Physical Review B* **2007**, *76*, 144202.

(33) Baran, J.; Davydova, N. A.; Drozd, M.: The role of nucleation in vitrification of supercooled liquids. *Journal of Physics-Condensed Matter* **2010**, *22*, 155108.

(34) Le, M. L. P.; Alloin, F.; Strobel, P.; Lepretre, J.-C.; del Valle, C. P.; Judeinstein, P.: Structure-Properties Relationships of Lithium Electrolytes Based on Ionic Liquid. *The Journal of Physical Chemistry B* **2010**, *114*, 894-903.

(35) Fujii, K.; Seki, S.; Fukuda, S.; Kanzaki, R.; Takamuku, T.; Ulmebayashi, Y.; Ishiguro, S.-i.: Anion conformation of low-viscosity room-temperature ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(fluorosulfonyl) imide. *The Journal of Physical Chemistry B* **2007**, *111*, 12829-12833.

(36) Berg, R. W.: Raman spectroscopy and ab-initio model calculations on ionic liquids. *Monatshefte Fur Chemie* **2007**, *138*, 1045-1075.

(37) Santos, C. S.; Annapureddy, H. V. R.; Murthy, N. S.; Kashyap, H. K.; Castner, E. W., Jr.; Margulis, C. J.: Temperature-dependent structure of methyltributylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl) amide: X ray scattering and simulations. *The Journal of Chemical Physics* **2011**, *134*, 064501.

(38) Siqueira, L. J. A.; Ribeiro, M. C. C.: Charge ordering and intermediate range order in ammonium ionic liquids. *The Journal of Chemical Physics* **2011**, *135*, 204506.

(39) Siqueira, L. J. A.; Ribeiro, M. C. C.: Alkoxy Chain Effect on the Viscosity of a

Quaternary Ammonium Ionic Liquid: Molecular Dynamics Simulations. *The Journal of Physical Chemistry B* **2009**, *113*, 1074-1079.

(40) Russina, O.; Triolo, A.: New experimental evidence supporting the mesoscopic segregation model in room temperature ionic liquids. *Faraday Discussions* **2012**, *154*, 97-109.

(41) Triolo, A.; Russina, O.; Fazio, B.; Appetecchi, G. B.; Carewska, M.; Passerini, S.: Nanoscale organization in piperidinium-based room temperature ionic liquids. *The Journal of Chemical Physics* **2009**, *130*, 164521.

(42) Paulechka, Y. U.; Blokhin, A. V.; Kabo, G. J.; Strechan, A. A.: Thermodynamic properties and polymorphism of 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(triflamides). *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2007**, *39*, 866-877.

(43) Zak, Z.; Ruzicka, A.; Michot, C.: Structures of bis(fluorosulfonyl)imide HN(SO2F)(2), bis(trifluoromethylsulfonyl)imide HN(SO2CF3)(2), and their potassium salts at 150 K. *Zeitschrift Fur Kristallographie* **1998**, *213*, 217-222.

(44) Xue, L. X.; Padgett, C. W.; DesMarteau, D. D.; Pennington, W. T.: Synthesis and structures of alkali metal salts of bis (trifluoromethyl)sulfonyl imide. *Solid State Sciences* **2002**, *4*, 1535-1545.

(45) Okajima, H.; Hamaguchi, H.-o.: Unusually Long trans/gauche Conformational Equilibration Time during the Melting Process of BmimC1, a Prototype Ionic Liquid. *Chemistry Letters* **2011**, *40*, 1308-1309.

(46) Siqueira, L. J. A.; Ribeiro, M. C. C.: Molecular dynamics simulation of the ionic liquid N-Ethyl-N,N-dimethyl-N-(2-methoxyethyl)ammonium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide. *The Journal of Physical Chemistry B* **2007**, *111*, 11776-11785.

7. CRISTALIZAÇÃO DO LÍQUIDO IÔNICO PRÓTICO NITRATO DE PROPILAMÔNIO

7.1. Motivação

LIs próticos (LIPs) são uma classe particular de sais fundidos e muitas aplicações tem sido propostas para sua utilização, por exemplo, como solvente e catalisador em reações de síntese orgânica e eletrólito em células de combustível baseadas em condução de próton.[1] Tanto em LIPs quanto em LIs apróticos (LIAs), o motivo estrutural principal é o ordenamento de carga devido as interações Coulômbicas, como evidenciado nos capítulos anteriores. Além disso, a heterogeneidade estrutural em nanoescala devido à segregação em domínios polares/apolares também existe em LIPs.[2-4] O que distingue os LIPs dos outros LIs é a existência de fortes ligações de hidrogênio cátion-ânion que desempenham um papel muito relevante na determinação da estrutura de equilíbrio. Estas ligações de hidrogênio implicam em interações locais direcionais e uma rede tridimensional extensa que, como os outros motivos estruturais, afetam a dinâmica do sistema e transições de fase para uma fase vítrea ou cristalina com ocorrência de polimorfismo.[1,5-9]

Dentre os LIPs, a classe mais investigada é a dos nitratos de alquilamônio. Estes LIPs exibem a heterogeneidade estrutural mesmo com cátions com cadeias alquil relativamente curtas.[2-5,10] Os domínos polares possuem fortes interações Coulômbicas envolvendo os ânions $[NO_3]^-$ e o átomo de nitrogênio do cátion alquilamônio em um rede distorcida pela direcionalidade das ligações de hidrogênio. Medidas XRD e cálculos QC realizados por Bodo *et al.*[6] para $[CH_3NH_3][NO_3]$ revelaram que os ânions são coordenados de forma assimétrica aos cátions. Um dado ânion $[NO_3]^-$ não está envolvido em três ligações de hidrogênio iguais, mas, ao contrário, uma das ligações de hidrogênio é significativamente mais fraca que as outras duas. Tal assimetria na ligação de hidrogênio também foi observada por Zahn *et al.*[11] através de simulações AIMD para $[CH_3NH_3][NO_3]$, por Bodo *et al.*[12] em QC dos *clusters* de $[CH_3NH_3][NO_3]$, $[C_2H_5NH_3][NO_3]$, e $[C_3H_7NH_3][NO_3]$ e, por fim, por Gontrani *et al.*[13] em

simulações MD realizadas com modelo de interação de três corpos para $[C_2H_5NH_3][NO_3]$. Dados de difração de nêutrons para diversos LIPs baseados em ânions com diferentes números de sítios receptores e doadores foram analisados por Hayes *et al.*,[14] demonstrando que $[C_2H_5NH_3][NO_3]$ e $[C_3H_7NH_3][NO_3]$ possuem ligações de hidrogênio relativamente longas e não-lineares. Fumino *et al.*[15-17] identificaram modos intermoleculares em baixas frequências nos espectros de infravermelho distante (*far infrared*) associados a ligações de hidrogênio cátion-ânion de nitratos de alquilamônio. Na região de altas frequências dos modos vibracionais intramoleculares, espectroscopia Raman forneceu informações sobre mudanças na estrutura local em transições líquido-sólido e sólido-sólido de $[CH_3NH_3][NO_3]$[6] e $[C_2H_5NH_3][NO_3]$.[7]

Neste último capítulo da tese, a espectroscopia Raman foi utilizada para revelar a organização estrutural local do LIP $[C_3H_7NH_3][NO_3]$, em baixas temperaturas ou altas pressões. Um dos motivos para escolha deste LIP seria a característica interessante no espectro Raman, no qual a banda correspondente ao modo de estiramento simétrico do ânion, $\nu_s(NO_3)$, é uma boa sonda para estudos do ambiente local ao redor dos ânions, enquanto que as bandas Raman na região de 800 – 900 cm^{-1} podem ser utilizadas para análise da conformação da cadeia alquil do cátion. Assim, os arranjos estruturais locais nos domínios polares e não-polares são investigados em função da temperatura e pressão, de forma a possibilitar um maior entendimento da estrutura desta classe singular de LI.

7.2. Resultados e Discussão

7.2.1. Efeitos da Temperatura

Na Figura 7.1 é apresentada a curva DSC para $[C_3H_7NH_3][NO_3]$. Mesmo com uma alta taxa de resfriamento (-20 K min^{-1}), a amostra se cristaliza em T_c = 209 K e uma transição

de fase sólido-sólido é iniciada em ~ T_s = 220 K no aquecimento da fase cristalina formada. Um pico endotérmico antes do processo de fusão é observado em T_{pm} = 242 K. Como discutido no capítulo anterior, esse pico de pré-fusão em LIs deve estar relacionado a mudanças conformacionais em certos domínios na estrutura que desencadeiam transições de fases seguida da fusão completa do sistema. No caso de [$C_3H_7NH_3$][NO_3] a fusão é verificada em T_m = 271 K. Os espectros Raman dependentes da temperatura discutidos na sequência mostram que esses rearranjos estruturais nas transições de fase ocorrem tanto nos domínios polares quanto nos não-polares de [$C_3H_7NH_3$][NO_3].

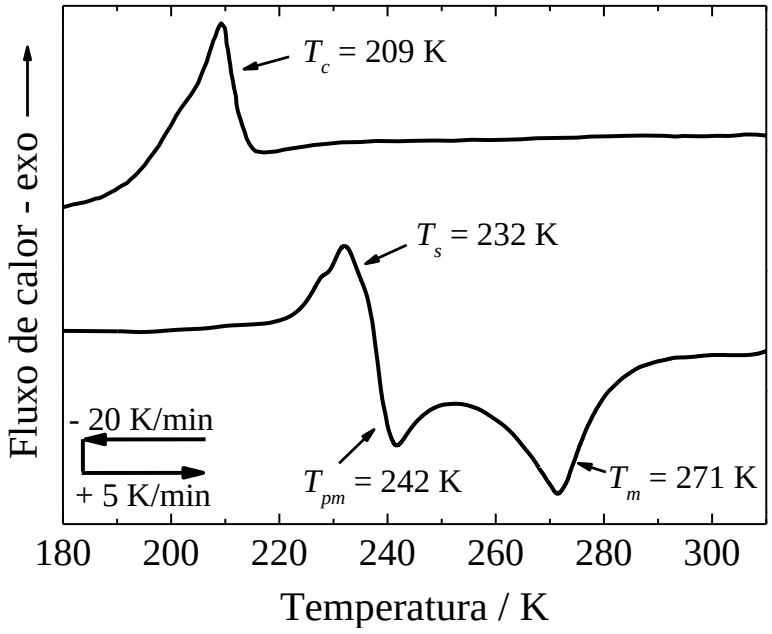


Figura 7.1. Curvas DSC para [$C_3H_7NH_3$][NO_3].

Para comparação direta com as medidas DSC, os espectros Raman de [$C_3H_7NH_3$][NO_3] foram obtidos após o resfriamento da amostra à uma taxa de 20 K min^{-1} para 180 K. A amostra foi então aquecida em intervalos de 10 K aplicando-se uma isoterma de 30 min para obtenção do espectro em cada temperatura. A Figura 7.2 apresenta o espectro Raman nas regiões de 700-900 cm^{-1} e 1000-1100 cm^{-1} para [$C_3H_7NH_3$][NO_3] em temperaturas relevantes para análise das curvas DSC. Fica evidente a partir dos espectros a diferença entre

a fase cristalina em mais baixa temperatura, em 180 K (Cristal T2), e a fase cristalina obtida no aquecimento, em 220 K (Cristal T1). As bandas Raman correspondentes aos modos vibracionais do ânion $\delta(NO_3)$ em 717 cm^{-1} e $\nu_s(NO_3)$ em 1041 cm^{-1} na fase líquida em 280 K, se desdobram em um número diferente de bandas nas fases cristalinas. Henderson *et al.*[7] observaram uma modificação similar das bandas do ânion $[NO_3]^-$ indicando uma transição de fase sólido-sólido em 220 K e fusão em T_m = 280 K para $[C_2H_5NH_3][NO_3]$. O desdobramento de um modo normal degenerado, como $\delta(NO_3)$, é comumente verificado devido a simetria no sítio cristalino, entretanto, o desdobramento de um modo totalmente simétrico, como $\nu_s(NO_3)$, tem sido atribuído ao fato que a estrutura cristalina determinada por XRD de $[C_2H_5NH_3][NO_3]$ é composta por uma unidade assimétrica contendo dois ânions e dois cátions.[7] A ocorrência de duas bandas do modo $\nu_s(NO_3)$ no espectro Raman de Cristal T1 é razoável tendo-se em vista os dois ânions $[NO_3]^-$ não equivalentes na célula unitária de $[C_2H_5NH_3][NO_3]$. O padrão complexo do espectro Raman na região do modo $\nu_s(NO_3)$ para Cristal T2 pode estar relacionado ao fato que o ânion $[NO_3]^-$ tem três diferentes distâncias N-O nesta fase cristalina em mais baixa temperatura ou, a existência de uma banda Raman fraca do cátion $[C_3H_7NH_3][NO_3]$ nesta faixa espectral.[7] Todavia, os espectros Raman na Figura 7.2 fortemente sugerem que o ambiente local ao redor dos ânions muda de uma maneira similar a previamente encontrada para $[C_2H_5NH_3][NO_3]$,[7] independentemente da diferença do comprimento da cadeia alquil. O efeito de uma cadeia alquil mais curta é visto nos espectros Raman reportados por Bodo *et al.*[6] para $[CH_3NH_3][NO_3]$: a transição Cristal T2 – Cristal T1 ocorre numa temperatura muito maior, 315 K, e o espectro Raman para Cristal T1 é muito similar ao espectro para fase líquida. Apesar de os cristais em mais alta temperatura (Cristal T1) de $[C_2H_5NH_3][NO_3]$ e $[C_3H_7NH_3][NO_3]$ serem certamente mais diferenciados que os cristais em mais baixa temperatura (Cristal T2), para estes sistemas existe uma diferença clara

entre os espectros Raman de Cristal T1 na faixa de 220-280 K e os espectros para a fase líquida.

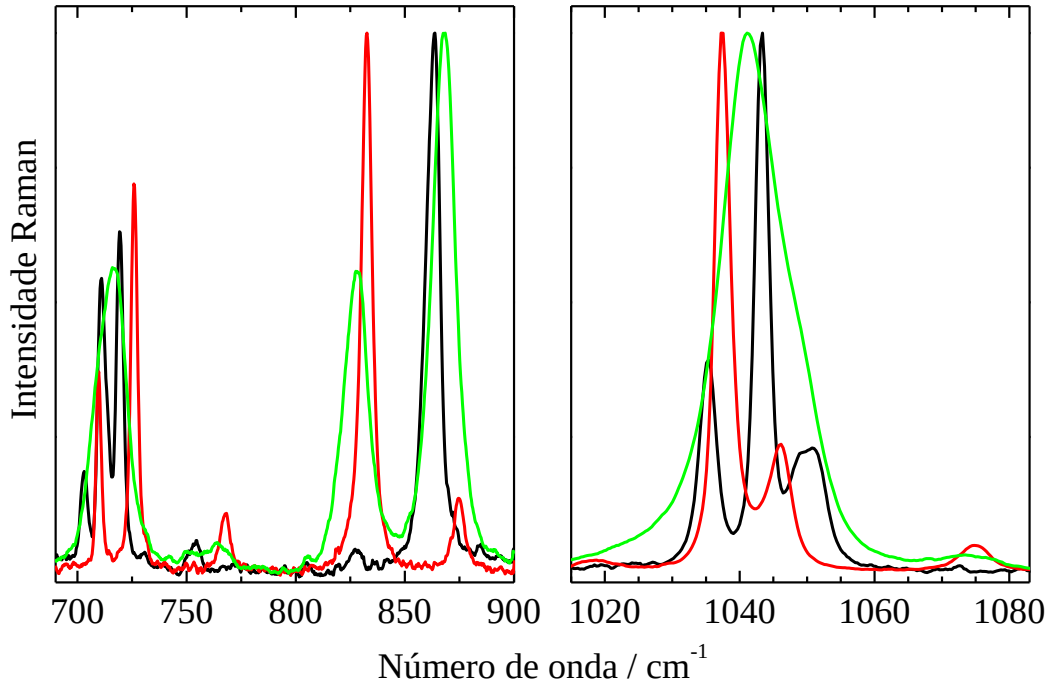


Figura 7.2. Espectros Raman para [$C_3H_7NH_3$][NO_3] em função da temperatura em pressão atmosférica: líquido (293K, linha verde), Cristal T1 (220 K, linha vermelha) e Cristal T2 (180 K, linha preta). As intensidades foram normalizadas adequadamente em cada região.

Uma característica que distingue o LIP [$C_3H_7NH_3$][NO_3] em comparação com os resultados previamente reportados para [CH_3NH_3][NO_3][6] e [$C_2H_5NH_3$][NO_3],[7] é a modificação do espectro Raman na região de 800–900 cm^{-1} para as diferentes fases formadas. Os cálculos DFT discutidos abaixo indicam que as bandas em 828 e 868 cm^{-1} são atribuídas aos confôrmeros *gauche* e *anti* do cátion $[C_3H_7NH_3]^+$, respectivamente. Através dos espectros Raman na Figura 7.2 pode-se constatar que a fase líquida contém uma distribuição de cátions em ambas as conformações, Cristal T2 contém cátions na conformação *anti* e Cristal T1 contém cátions principalmente na conformação *gauche* com uma pequena população de confôrmeros *anti*. Nos domínios polares, os rearranjos dependentes da temperatura das

estruturas cátion-ânion são essencialmente os mesmos verificados para $[C_2H_5NH_3][NO_3]$ e $[C_3H_7NH_3][NO_3]$.

A banda relativamente larga referente ao modo $\nu_s(NO_3)$ na fase líquida na Figura 7.2 tem um ombro em alta frequência sugerindo que a distribuição de ambientes experimentados pelos ânions permanece após a fusão. A Figura 7.3 mostra que a banda em 1042 cm^{-1} torna-se menos assimétrica em temperatura mais elevada (423 K) porque a intensidade relativa do ombro em 1049 cm^{-1} diminui. É bem conhecido que as frequências vibracionais dos modos do ânion $[NO_3]^-$ são fortemente dependentes da força de interação cátion-ânion nos sais fundidos em altas temperaturas de nitratos de metais alcalinos (*e.g.* ver referência 18). Desta forma, é interessante comparar a banda em 1042 cm^{-1} e o ombro em 1049 cm^{-1} observados no espectro Raman do LIP $[C_3H_7NH_3][NO_3]$ com os valores verificados para nitratos de metais alcalinos. Janz e James[19] mostraram que na série $Cs[NO_3]$, $Rb[NO_3]$, $K[NO_3]$, $Na[NO_3]$ e $Li[NO_3]$, a frequência do modo $\nu_s(NO_3)$ aumenta, 1043, 1046, 1048, 1053 e 1067 cm^{-1}, respectivamente. Em soluções aquosas, a frequência do modo $\nu_s(NO_3)$ é encontrada em 1050 cm^{-1}.[19] No caso de $[C_3H_7NH_3][NO_3]$, o fato de a intensidade da banda Raman para o modo $\nu_s(NO_3)$ mudar com a temperatura fortalece a hipótese da ocorrência de uma distribuição de estruturas locais em torno dos ânions na fase líquida.

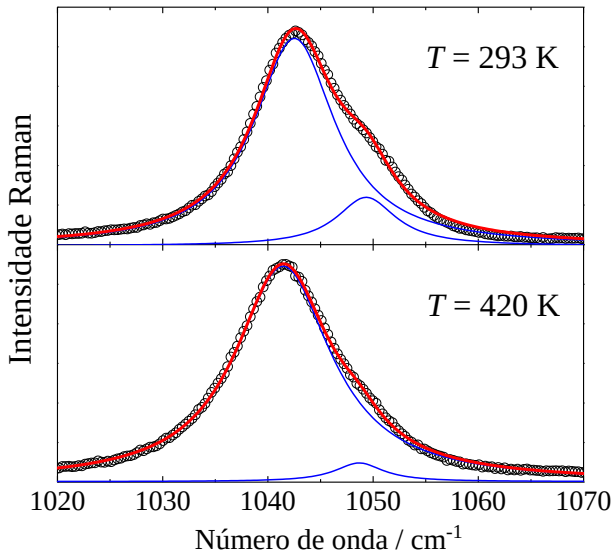


Figura 7.3. Banda Raman referente ao modo $\nu_s(NO_3)$ para $[C_3H_7NH_3][NO_3]$ em 293 K e 420 K. Os círculos pretos e as linhas vermelhas são os espectros experimentais e ajustados com duas funções Lorentzianas (linhas azuis), respectivamente.

Os cálculos QC tem sido de grande valor para inferência das estruturas dos agregados iônicos em nitratos de alquilamônio.[6,12] O cálculo das frequências vibracionais por DFT para o ânion $[NO_3]^-$ no LIP $[C_3H_7NH_3][NO_3]$ não é viável para um único par iônico porque ocorre a transferência de próton com a formação do ácido nítrico e propilamina, como ilustrado na Figura 7.4. Neste trabalho foram realizados cálculos DFT para os dois confôrmeros *gauche* e *anti* do ângulo diedro CCCN do cátion $[C_3H_7NH_3]^+$, de maneira a atribuir as bandas na região de 800 – 900 cm^{-1} (Figura 7.5) e, além disso, cálculos dos *clusters* $([C_3NH_3][NO_3])_n$ com número crescente de pares iônicos (n = 2, 3 e 4) com os cátions sempre na conformação *anti* (Figura 7.4).

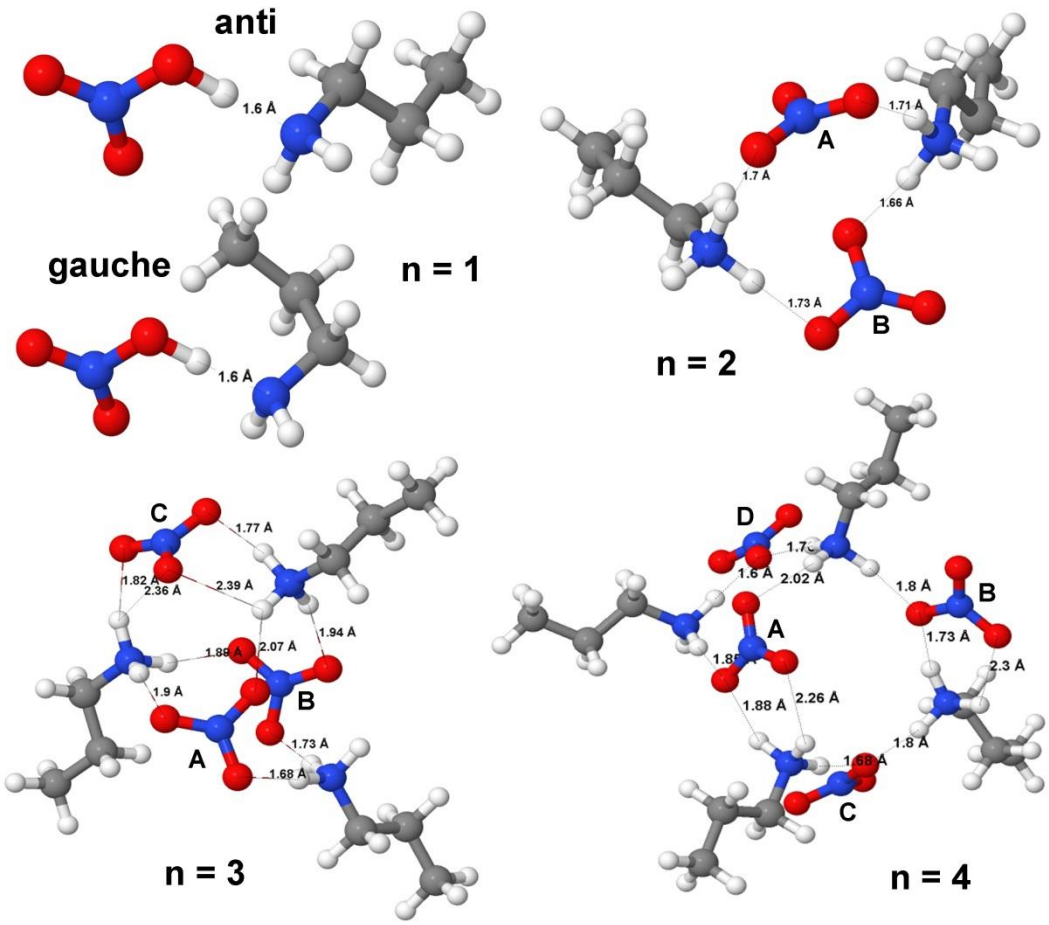


Figura 7.4. Geometrias otimizadas por DFT para os *clusters* $([C_3NH_3][NO_3])_n$, com n variando de 1 a 4. Os confôrmeros *anti* e *gauche* do cátion foram obtidos para n = 1. As distâncias H...O são dadas em Ångströms. As frequências vibracionais calculadas para o modo $\nu_s(NO_3)$ dos ânions indicados de A-D são dadas na Figura 7.6B.

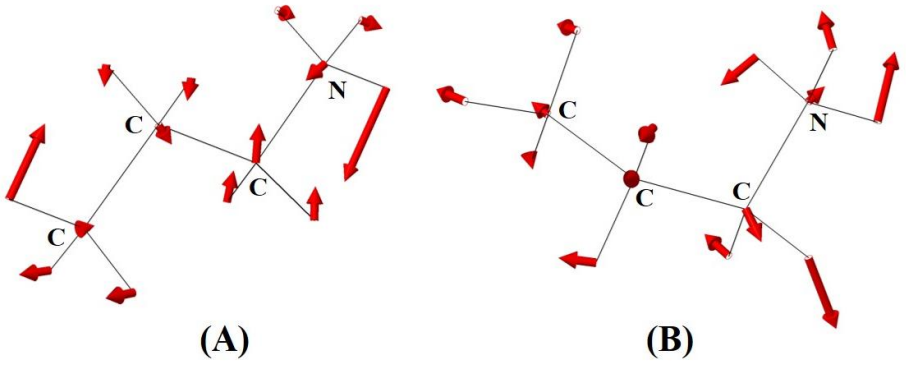


Figura 7.5. Estrutura otimizada por DFT dos confôrmeros *anti* (A) e *gauche* (B) do cátion $[C_3H_7NH_3]^+$ e vetores de deslocamento calculados para os modos normais característicos em 837 e 803 cm^{-1}, respectivamente.

Os cálculos DFT evidenciam que uma banda forte é esperada na região de 800 – 900 cm^{-1} dependendo da conformação do cátion $[C_3H_7NH_3]^+$. Na Figura 7.5 o complexo padrão dos vetores de deslocamento atômico calculados para estes dois modos normais das conformações *anti* e *gauche* são ilustrados. Assim, os cálculos DFT possibilitam uma clara atribuição para as duas bandas observadas entre 800 – 900 cm^{-1} nos espectros experimentais, cuja intensidade relativa depende fortemente do estado termodinâmico de $[C_3H_7NH_3][NO_3]$.

Em linha com os cálculos previamente realizados por Bodo *et al.*,[6,12] uma melhor concordância entre o espetro Raman experimental e as frequências calculadas é verificada com o aumento do número de pares iônicos no *cluster*, como comprovado pela análise dos espectros na Figura 7.6A. Na Figura 7.6B as frequências vibracionais e intensidades relativas da posição dos modos $\delta(NO_3)$ e $\nu_s(NO_3)$ obtidas pelos cálculos DFT para os diferentes *clusters* são apresentadas. O desdobramento do modo normal $\delta(NO_3)$ é evidenciado através da análise das frequências no painel superior da Figura 7.6B. Por exemplo, para o *cluster* $([C_3H_7NH_3][NO_3])_4$, é verificado um grupo de quatro bandas dentro da região de 707 – 712 cm^{-1}, e outro grupo de quatro bandas dentro da região de 720 – 733 cm^{-1}. Ainda considerando o *cluster* $([C_3H_7NH_3][NO_3])_4$, as frequências calculadas para o modo $\nu_s(NO_3)$ são verificadas

entre a região de 1040–1070 cm^{-1}, de forma que os cálculos confirmam que frequências significativamente diferentes são esperadas para uma distribuição de estruturas locais com interações cátion-ânion distintas. Pela análise das estruturas dos *clusters* na Figura 7.4 fica claro que os ânions $[NO_3]^-$ interagem com o grupo $–NH_3$ dos cátions, enquanto que as cadeias alquil apontam para fora da estrutura. São encontradas distâncias curtas $O^{\cdots}H$ e ângulos $O^{\cdots}H–N$ menores que 180^o em concordância com os resultados de Bodo *et al.*[6,12] O ânion $[NO_3]^-$ indicado como D na Figura 7.4, com a menor frequência observada para o modo $\nu_s(NO_3)$ (ver Figura 7.6B), tem as menores distâncias em relação aos cátions, enquanto que o ânion $[NO_3]^-$ indicado como A, com a maior frequência observada para o modo $\nu_s(NO_3)$, tem as maiores distâncias em relação aos cátions. Este fato está em concordância com as conclusões de Bodo *et al.*,[6] de que a ligação de hidrogênio relativamente forte implica no enfraquecimento da ligação N-O do ânion. Portanto, estes resultados teóricos fortemente sugerem que a assimetria da forma da banda Raman para o modo $\nu_s(NO_3)$ resulta de uma distribuição de distâncias cátion-ânion produzidas por uma rede de ligações de hidrogênio muito distorcida.

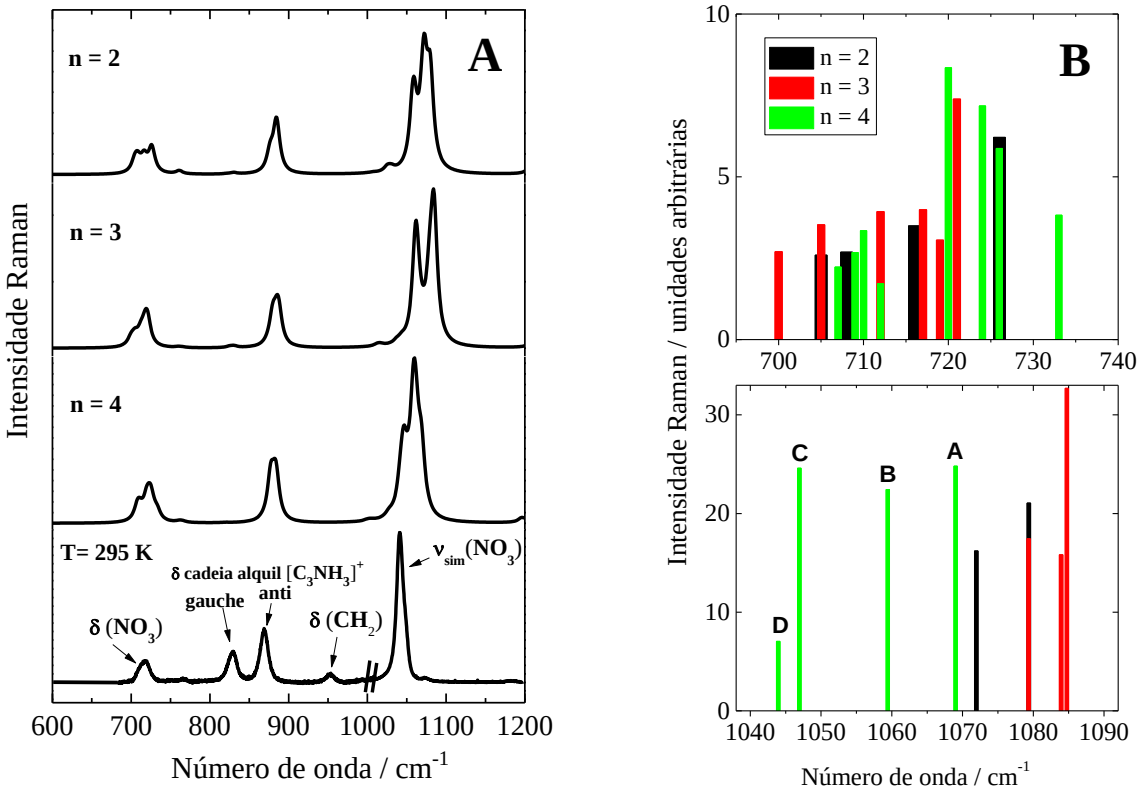


Figura 7.6. A. Espectros Raman calculados por DFT para os *clusters* $([C_3H_7NH_3][NO_3])_n$ com n = 2, 3 e 4 em comparação com o espectro Raman experimental em 295 K (normalizado adequadamente em diferentes regiões). Os espectros teóricos foram gerados considerando o ajuste das bandas com funções Lorentzianas com FWHM de 10 cm^{-1}. **B.** Frequências vibracionais e intensidades relativas calculadas por DFT para os modos $\delta(NO_3)$ (painel superior) e $\nu_s(NO_3)$ (painel inferior). As letras A-D correspondem aos ânions $[NO_3]^-$ do *cluster* $([C_3H_7NH_3][NO_3])_4$ indicados na Figura 7.4.

7.2.2. Efeitos da Pressão

No caso de $[C_3H_7NH_3][NO_3]$, o fato de os ânions experimentarem uma distribuição de ambientes com diferentes forças de interação cátion-ânion na fase líquida tem um impacto significativo sobre a determinação da estrutura em alta pressão. Neste estudo, verificou-se que uma heterogeneidade microscópica se desenvolve na amostra dentro da DAC dependendo da taxa de aumento da pressão. Primeiramente, na Figura 7.7 é apresentado o espectro Raman

obtido após a cristalização de $[C_3H_7NH_3][NO_3]$ quando a pressão foi aumentada rapidamente para 2,0 GPa. A cristalização é facilmente identificada pela inspeção do compartimento de amostra na DAC pelo microscópico óptico (ver fotografia na Figura 7.7). Neste caso, o espectro Raman é o mesmo nas diferentes partes da amostra sem indicação de heterogeneidade microscópica, portanto uma cristalização total é verificada. A homogeneidade dos ambientes locais experimentados pelos ânions é indicada pela banda fina para o modo $\nu_s(NO_3)$ em 1070 cm^{-1}. É importante mencionar que nenhum desdobramento é verificado para a banda Raman correspondente ao modo $\delta(NO_3)$ em 727 cm^{-1}. Por outro lado, a ocorrência de cátions em ambas as conformações *gauche* e *anti* nesta fase cristalina é evidenciada pelas bandas Raman em 858 e 883 cm^{-1}, respectivamente. A inversão da intensidade relativa destas bandas na fase cristalina em alta pressão parece indicar uma inversão de população dos confôrmeros *gauche*/*anti* em relação à fase líquida. Todavia, é importante mencionar que essa mudança de intensidade pode também estar relacionada a uma mudança na seção de choque de espalhamento Raman nesta fase em alta pressão, como evidenciado pela intensificação da banda do modo $\delta(NO_3)$ na fase cristalina em relação à fase líquida. Não obstante, estes resultados em alta pressão estão em linha com os resultados em baixa temperatura, que indicam que rearranjos estruturais com estruturas locais mais ou menos organizadas podem ocorrer nos domínios polares e não-polares de $[C_3H_7NH_3][NO_3]$ de forma independente.

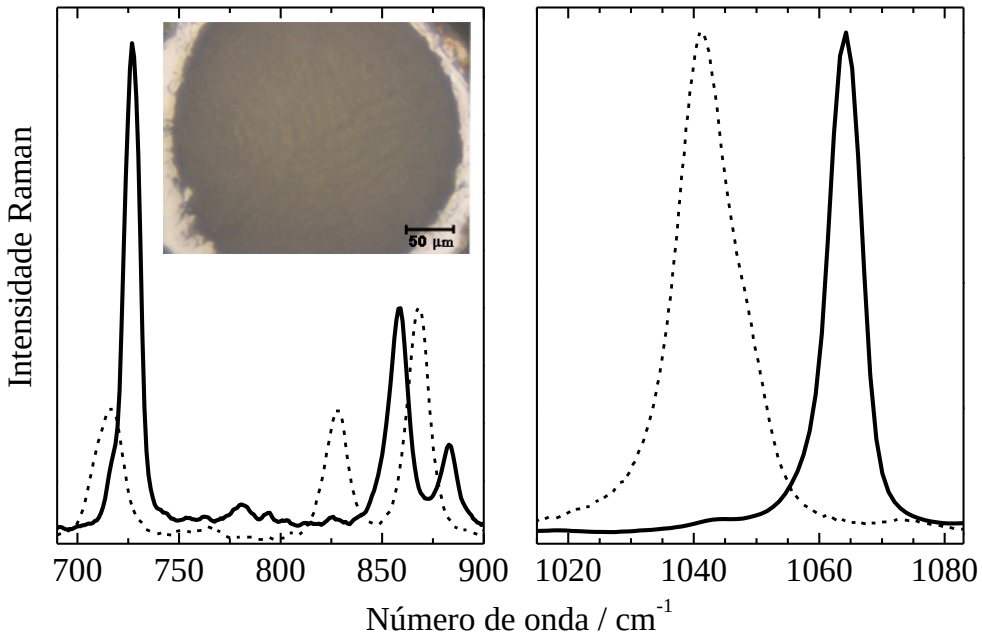


Figura 7.7. Espectro Raman da fase cristalina obtida em 2,0 GPa para [$C_3H_7NH_3$][NO_3] (linha cheia) em comparação com o espectro para fase líquida em condições ambiente (linha tracejada). As intensidades foram normalizadas adequadamente em cada região. Em destaque a fotografia do compartimento com a amostra totalmente cristalizada na DAC em 2,0 GPa.

A Figura 7.8 apresenta outro experimento no qual a pressão foi aumentada em pequenos passos até 1,0 GPa. Desta maneira, observa-se espectros Raman diferentes em partes distintas da amostra na DAC. Uma banda em 1062 cm^{-1} é intensificada (ver quadrado azul no painel direito da Figura 7.8), mas a banda principal do modo $\nu_s(NO_3)$ é mantida em 1050 cm^{-1}. Esta banda intensificada se apresenta próxima ao valor verificado para fase cristalina analisada no espectro da Figura 7.7, em 1064 cm^{-1}. A diferença clara na forma da banda para o modo $\nu_s(NO_3)$ permitiu a realização do mapeamento Raman (*Raman mapping*) da amostra na DAC utilizando a região espectral indicada pelo quadrado azul na Figura 7.8. Em destaque na Figura 7.8 é apresentada a imagem gerada pelo mapeamento da amostra na DAC com as cores correspondentes aos espectros Raman. Deve-se notar que ambos os espectros na Figura 7.8 indicam cátions na conformação *anti* em detrimento de diferentes perfis para as bandas do ânion. Estes resultados mostram que diferentes estruturas locais nos

domínios polares são permitidas enquanto que nos domínios não-polares a conformação *anti* do cátion é preponderante.

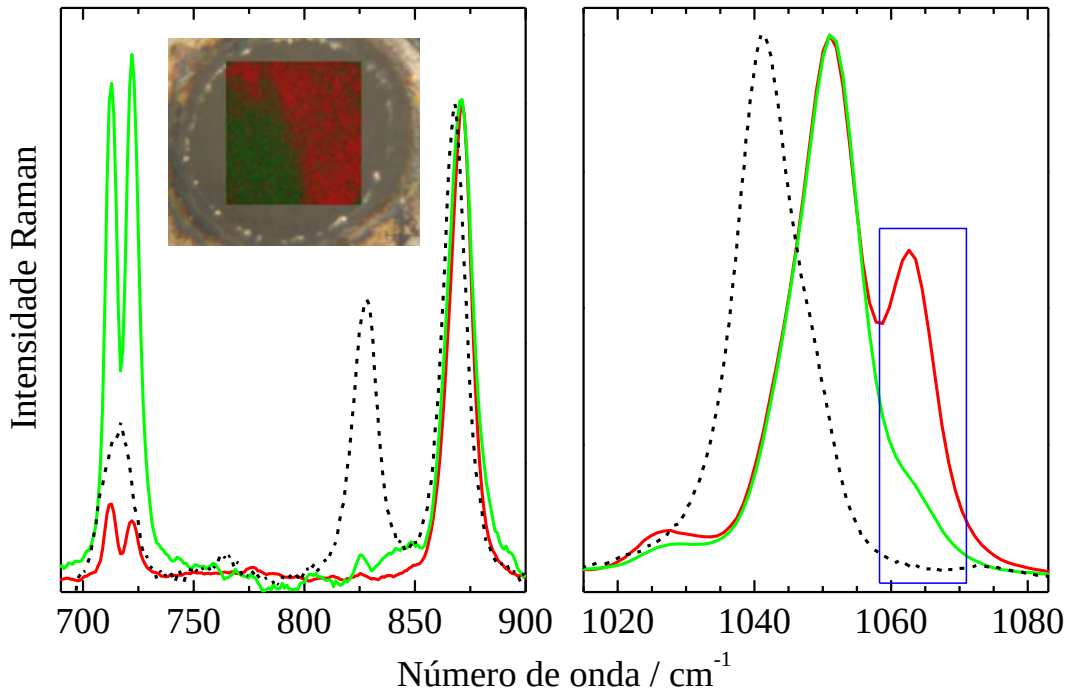


Figura 7.8. Espectros Raman das fases cristalinas obtidas em 1,0 GPa para [$C_3H_7NH_3$][NO_3] após aumentar a pressão lentamente (linhas verde e vermelha) em comparação com o espectro para fase líquida em condições ambiente (linha tracejada). As intensidades foram normalizadas adequadamente em cada região. Em destaque a imagem gerada pelo mapeamento Raman considerando a região do espectro inserido no quadrado azul do compartimento com a amostra na DAC em 1,0 GPa. As cores na imagem são correspondentes às cores dos espectros.

Os espectros Raman em baixas frequências fornecem evidências que as duas fases observadas pelo mapeamento Raman de [$C_3H_7NH_3$][NO_3] sob pressão correspondem a fases cristalinas ao invés de uma fase vítrea. A ausência do QES e do pico de Bóson (discutidos nos capítulos 5 e 6) e a presença de bandas finas nos espectros Raman na Figura 7.9 evidenciam a formação de fases cristalinas. Assim, a heterogeneidade microscópica na cristalização de [$C_3H_7NH_3$][NO_3] em alta pressão é confirmada. Em destaque na Figura 7.9 os espectros Raman em baixas frequências para as fases cristalinas formadas em função da temperatura.

Os espectros indicam que as fases cristalinas formadas em baixa temperatura são distintas das fases cristalinas formadas em alta pressão, em linha com as análises dos modos vibracionais intramoleculares em altas frequências.

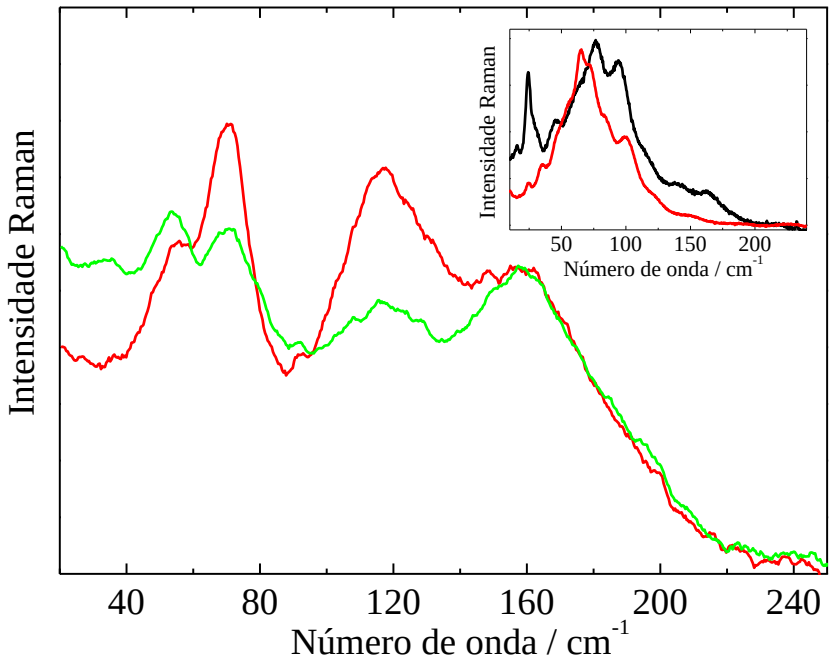


Figura 7.9. Espectros Raman na região de baixas frequências para as duas regiões observadas na imagem gerada por mapeamento Raman da amostra de $[C_3H_7NH_3][NO_3]$ em 1,0 GPa, apresentada na Figura 7.8. Em destaque os espectros na região de baixas frequências para as fases cristalinas formadas em baixas temperaturas: Cristal T2 (180 K, linha preta) e Cristal T1 (220 K, linha vermelha).

A Figura 7.10 contendo o espectro Raman de $[C_3H_7NH_3][NO_3]$ em 1,5 GPa ilustra outro experimento no qual heterogeneidade microscópica também é verificada. Neste caso, a pressão foi aumentada rapidamente para 1,5 GPa. Entretanto, heterogeneidade também é observada aumentando-se a pressão em pequenos passos, porém com um perfil mais similar aos espectros apresentados na Figura 7.8. O mapeamento Raman foi realizado utilizando-se a região do espectro inserida no quadrado azul da Figura 7.10 e a imagem gerada (com as cores correspondentes de cada espectro) é apresentada em destaque. Neste experimento, observa-se que parte da amostra tem cátions na conformação *anti* (linha vermelha), enquanto que outra

parte da amostra tem uma distribuição de cátions nas conformações *anti* e *gauche* (linha verde). A imagem gerada pelo mapeamento Raman ilustra claramente a heterogeneidade microscópica na cristalização de $[C_3H_7NH_3][NO_3]$ e fortemente sugere que os núcleos são gerados aleatoriamente na amostra com diferentes estruturas locais, mas seu crescimento torna-se frustrado. O perfil do espectro Raman obtido depende da taxa de variação de pressão e da pressão final alcançada. Este fato, possivelmente, é justificado pela natureza probabilística da formação dos núcleos cristalinos. Como discutido no capítulo 6 desta tese para LIs com ânion $[Tf_2N]^-$ e em outros trabalhos na literatura,[20-23] a dinâmica lenta na cristalização em baixas temperaturas de LIs é relacionada a natureza cooperativa dos rearranjos moleculares e mudanças conformacionais. Pode-se esperar que a viscosidade muito elevada de LIs em altas pressões deve implicar em uma dinâmica coletiva lenta análoga à verificada na cristalização em baixa temperatura. Neste trabalho observou-se que uma vez que o padrão de heterogeneidade microscópica era gerado, este permanecia por muitas semanas sem alteração. Este fato é devido ao impedimento da dinâmica em alta pressão que impossibilita a cristalização homogênea da amostra.

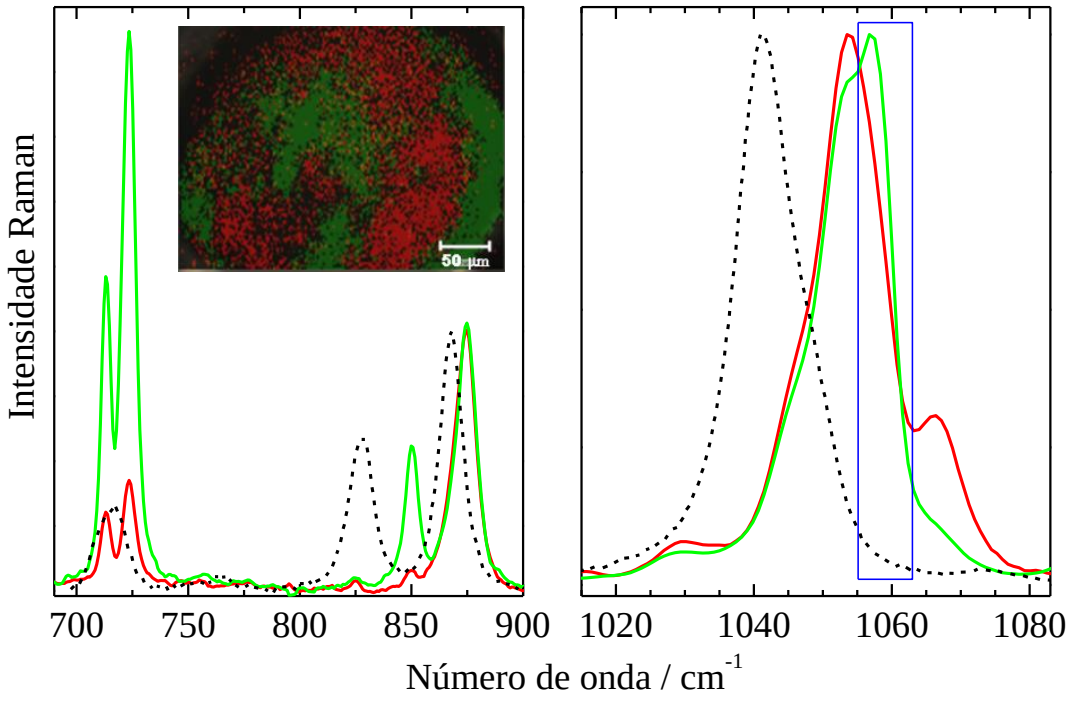


Figura 7.10. Espectro Raman das fases cristalinas obtidas em 1,5 GPa para [$C_3H_7NH_3$][NO_3] depois de aumentar a pressão rapidamente (linhas verde e vermelha) em comparação com o espectro para fase líquida em condições ambiente (linha tracejada). As intensidades foram normalizadas adequadamente em cada região. Em destaque a imagem gerada pelo mapeamento Raman considerando a região do espectro inserido no quadrado azul do compartimento com a amostra na DAC em 1,5 GPa. As cores na imagem são correspondentes às cores dos espectros.

7.3. Conclusões

Polimorfismo cristalino do LIP [$C_3H_7NH_3$][NO_3] foi verificado pela análise dos espectros Raman em função da temperatura evidenciando rearranjos estruturais ocorrendo nos domínios não-polares, nos quais interações de van der Waals entre as cadeias alquil dos cátions predominam, e nos domínios polares, nos quais interações Coulômbicas e ligações de hidrogênio predominam entre os ânions $[NO_3]^-$ e os grupos $–NH_3$ dos cátions. A rede distorcida de interações cátion-ânion causadas pelas ligações de hidrogênio implica em uma distribuição de ambientes locais em torno dos ânion. Em altas pressões, estas estruturas locais

diferentes favorecem a heterogeneidade microscópica na cristalização de $[C_3H_7NH_3][NO_3]$. Os espectros Raman em altas pressões mostram que os rearranjos estruturais ocorridos nos domínios polares e não-polares parecem ser independentes um do outro. Como a principal contribuição para energia potencial deriva das interações Coulômbicas e ligações de hidrogênio, as mudanças nas estruturas locais nos domínios polares devem ser uma força motriz mais importante para o polimorfismo verificado no LIP $[C_3H_7NH_3][NO_3]$ que as diferentes conformações da cadeia alquil nos domínios não-polares.

7.4. Referências Bibliográficas

(1) Greaves, T. L.; Drummond, C. J.: Protic ionic liquids: Properties and applications. *Chemical Reviews* **2008**, *108*, 206-237.

(2) Atkin, R.; Warr, G. G.: The smallest amphiphiles: Nanostructure in protic room-temperature ionic liquids with short alkyl groups. *The Journal of Physical Chemistry B* **2008**, *112*, 4164-4166.

(3) Greaves, T. L.; Kennedy, D. F.; Mudie, S. T.; Drummond, C. J.: Diversity Observed in the Nanostructure of Protic Ionic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry B* **2010**, *114*, 10022-10031.

(4) Hayes, R.; Imberti, S.; Warr, G. G.; Atkin, R.: Amphiphilicity determines nanostructure in protic ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13*, 3237-3247.

(5) Greaves, T. L.; Weerawardena, A.; Fong, C.; Krodkiewska, I.; Drummond, C. J.: Protic ionic liquids: Solvents with tunable phase behavior and physicochemical properties. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 22479-22487.

(6) Bodo, E.; Postorino, P.; Mangialardo, S.; Piacente, G.; Ramondo, F.; Bosi, F.; Ballirano, P.; Caminiti, R.: Structure of the Molten Salt Methyl Ammonium Nitrate Explored by Experiments and Theory. *The Journal of Physical Chemistry B* **2011**, *115*, 13149-13161.

(7) Henderson, W. A.; Fylstra, P.; De Long, H. C.; Trulove, P. C.; Parsons, S.: Crystal structure of the ionic liquid EtNH3NO3-Insights into the thermal phase behavior of protic ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, *14*, 16041-16046.

(8) Hayes, R.; Imberti, S.; Warr, G. G.; Atkin, R.: Pronounced sponge-like nanostructure in propylammonium nitrate. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13*, 13544-13551.

(9) Capelo, S. B.; Mendez-Morales, T.; Carrete, J.; Lago, E. L.; Vila, J.; Cabeza, O.; Rodriguez, J. R.; Turmine, M.; Varela, L. M.: Effect of Temperature and Cationic Chain Length on the Physical Properties of Ammonium Nitrate-Based Protic Ionic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry B* **2012**, *116*, 11302-11312.

(10) Song, X. D.; Hamano, H.; Minofar, B.; Kanzaki, R.; Fujii, K.; Kameda, Y.; Kohara, S.; Watanabe, M.; Ishiguro, S.; Umebayashi, Y.: Structural Heterogeneity and Unique Distorted Hydrogen Bonding in Primary Ammonium Nitrate Ionic Liquids Studied by High-Energy X-ray

Diffraction Experiments and MD Simulations. *The Journal of Physical Chemistry B* **2012**, *116*, 2801-2813.

(11) Zahn, S.; Thar, J.; Kirchner, B.: Structure and dynamics of the protic ionic liquid monomethylammonium nitrate (CH3NH3 NO3) from ab initio molecular dynamics simulations. *The Journal of Chemical Physics* **2010**, *132*, 124506.

(12) Bodo, E.; Mangialardo, S.; Ramondo, F.; Ceccacci, F.; Postorino, P.: Unravelling the Structure of Protic Ionic Liquids with Theoretical and Experimental Methods: Ethyl-, Propyl- and Butylammonium Nitrate Explored by Raman Spectroscopy and DFT Calculations. *The Journal of Physical Chemistry B* **2012**, *116*, 13878-13888.

(13) Gontrani, L.; Bodo, E.; Triolo, A.; Leonelli, F.; D'Angelo, P.; Migliorati, V.; Caminiti, R.: The Interpretation of Diffraction Patterns of Two Prototypical Protic Ionic Liquids: a Challenging Task for Classical Molecular Dynamics Simulations. *The Journal of Physical Chemistry B* **2012**, *116*, 13024-13032.

(14) Hayes, R.; Imberti, S.; Warr, G. G.; Atkin, R.: The Nature of Hydrogen Bonding in Protic Ionic Liquids. *Angewandte Chemie-International Edition* **2013**, *52*, 4623-4627.

(15) Fumino, K.; Wulf, A.; Ludwig, R.: Hydrogen Bonding in Protic Ionic Liquids: Reminiscent of Water. *Angewandte Chemie-International Edition* **2009**, *48*, 3184-3186.

(16) Fumino, K.; Reichert, E.; Wittler, K.; Hempelmann, R.; Ludwig, R.: Low-Frequency Vibrational Modes of Protic Molten Salts and Ionic Liquids: Detecting and Quantifying Hydrogen Bonds. *Angewandte Chemie-International Edition* **2012**, *51*, 6236-6240.

(17) Fumino, K.; Fossog, V.; Wittler, K.; Hempelmann, R.; Ludwig, R.: Dissecting AnionCation Interaction Energies in Protic Ionic Liquids. *Angewandte Chemie-International Edition* **2013**, *52*, 2368-2372.

(18) Kirillov, S. A.: Interactions and picosecond dynamics in molten salts: A review with comparison to molecular liquids. *Journal of Molecular Liquids* **1998**, *76*, 35-95.

(19) Janz, G. J.; James, D. W.: Raman spectra and ionic interactions in molten nitrates. *The Journal of Chemical Physics* **1961**, *35*, 739.

(20) Berg, R. W.: Raman spectroscopy and ab-initio model calculations on ionic liquids. *Monatshefte Fur Chemie* **2007**, *138*, 1045-1075.

(21) Hamaguchi, H.-O.; Ozawa, R.: Structure of ionic liquids and ionic liquid compouds: are ionic liquids genuine liquids in the conventional sense? In *Advances in Chemical Physics*; Rice, S. A., Ed., 2005; *131*, 85-104.

(22) Imanari, M.; Fujii, K.; Endo, T.; Seki, H.; Tozaki, K.; Nishikawa, K.: Ultraslow Dynamics at Crystallization of a Room-Temperature Ionic Liquid, 1-Butyl-3-methylimidazolium Bromide. *The Journal of Physical Chemistry B* **2012**, *116*, 3991-3997.

(23) Diogo, H. P.; Pinto, S. S.; Moura Ramos, J. J.: Slow molecular mobility in the amorphous solid and the metastable liquid states of three 1-alkyl-3-methylimidazolium chlorides. *Journal of Molecular Liquids* **2013**, *178*, 142-148.

8. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os estudos reportados nesta tese foram realizados principalmente no sentido de aprofundar o entendimento da estrutura de LIs. Uma grande variedade de LIs formados por espécies de cátions e ânions diferentes foram investigados por uma conjunção de metodologias experimentais e simulações computacionais correlatas. As fases líquida, líquido super-resfriado, vítrea e cristalina de LIs foram investigadas através da mudança das variáveis termodinâmicas temperatura e pressão. A fase líquida possui uma estruturação principalmente devido ao ordenamento de carga, mas interações específicas como forças de van der Waals e ligações de hidrogênio tem um papel importante na determinação da estrutura, *e.g.* nas heterogeneidades formadas pela segregação em domínios polares/apolares. A possibilidade de múltiplas conformações dos íons é outro fenômeno que contribuí para o rico panorama estrutural de LIs, implicando polimorfismo e transições de fase sólido-sólido. Contudo, rearranjos apenas nos domínios polares, englobando a parte polar do cátion e o ânion, também podem ocorrer. Transição vítrea ou cristalização são observadas dependendo das taxas de variação da temperatura e pressão, refletindo a dinâmica complexa do sistema. A característica de LIs serem bons formadores de vidro está relacionada a dinâmica coletiva lenta que também proporciona a formação do estado glacial. Neste sentido, LIs são excelentes modelos para o estudo dos processos concorrentes de cristalização e transição vítrea. O estado glacial, composto por cristalitos envoltos em líquido super-resfriado, resultante da frustração do processo de nucleação e crescimento cristalino, antes somente observado para líquidos moleculares, foi identificado em LIs. Em altas pressões, uma heterogeneidade microscópica no processo de cristalização foi observada, possivelmente também relacionada a um processo de nucleação frustada. Segue um sumário dos principais resultados obtidos:

- A mudança da organização local cátion-ânion foi verificada na fase líquida para série de LIs com cátion $[C_2C_1Im]^+$ e ânions $[SeCN]^-$, $[SCN]^-$, $[N(CN)_2]^-$, $[C(CN)_3]^-$ e $[B(CN)_4]^-$. As análises realizadas abrem uma perspectiva para inferência da organização estrutural de LIs similares;
- A alteração do cátion em LIs baseados no anel imidazólio (metilação do hidrogênio mais ácido, aumento da cadeia alquil e não-aromaticidade) tem grande impacto na organização estrutural e comportamento de fase, com observação da transição vítrea ou cristalização devido a redução da temperatura ou aumento da pressão;
- O comportamento térmico dos LIs $[C_4C_1C_1C_1N][Tf_2N]$ e $[C_4C_4C_4C_1N][Tf_2N]$ foi analisado correlacionando mudanças micro e macroscópicas. A formação do estado glacial resultante da dinâmica coletiva lenta que dificulta a cristalização foi evidenciada.
- O estudo do LIP $[C_3H_7NH_3][NO_3]$ permitiu a verificação de rearranjos estruturais ocorrendo em domínios polares/apolares de forma independente. Verificou-se que a rede distorcida de interações cátion-ânion causada pelas ligações de hidrogênio no LIP implica em uma distribuição de ambientes locais em torno dos ânions. Estas estruturas locais diferentes favorecem a heterogeneidade microscópica na cristalização em altas pressões.

Todos os resultados ilustram a versatilidade das propriedades físico-químicas de LIs e justificam a intensa pesquisa destes sais fundidos para aplicação em diferentes áreas e, também, para o entendimento de questões científicas mais fundamentais.

ANEXO - SÚMULA CURRICULAR

1. DADOS PESSOAIS

Nome: Luiz Felipe de Oliveira Faria
Local e data de nascimento: Rio das Flores / RJ, 24 de maio de 1988

2. EDUCAÇÃO

Ensino fundamental e médio
Colégio Estadual Dr. Oswaldo Terra - Valença / RJ (1992-1999)
Instituto de Educação Deputado Luiz Pinto - Valença / RJ (2000-2005)

Graduação
Bacharel em química - Universidade Federal de Juiz de Fora - Juiz de Fora / MG (2006-2010)
Estágio na Universidade do Porto / Portugal (6 meses / 2009-2010)

Pós-graduação em andamento
Doutorado direto em química - Universidade de São Paulo - São Paulo / SP (2010-atual)
Estágio na Rutgers, The State University of New Jersey / USA (1 ano / 2013-2014)

3. OUTROS ESTÁGIOS

1. Iniciação científica no Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular na Universidade Federal de Juiz de Fora sob orientação do Prof. Dr. Luiz Fernando Cappa de Oliveira (2007-2010).

2. Monitor da disciplina Físico-Química III (QFL4430) do curso de graduação em Química da Universidade de São Paulo pelo Programa de Aperfeiçoamento de Ensino (PAE) sob supervisão do Prof. Dr. Mauro C. C. Ribeiro no 2º semestre de 2011.

3. Monitor da disciplina Físico-Química I (QFL4410) do curso de graduação em Química da Universidade de São Paulo pelo Programa de Aperfeiçoamento de Ensino (PAE) sob supervisão do Prof. Dr. Rômulo A. Ando no 2º semestre de 2012.

4. PUBLICAÇÕES

1. Faria, L. F. O.; Soares, A. L., Jr.; Diniz, R.; Yoshida, M. I.; Edwards, H. G. M.; de Oliveira, L. F. C., Mixed salts containing croconate violet, lanthanide and potassium ions: Crystal structures and spectroscopic characterization of supramolecular compounds. *Inorganica Chimica Acta* **2010,** *363*, 49-56.

2. Faria, L. F. O.; Matos, J. R.; Ribeiro, M. C. C., Thermal Analysis and Raman Spectra of Different Phases of the Ionic Liquid Butyltrimethylammonium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. *The Journal of Physical Chemistry B* **2012**, *116*, 9238−9245.

3. Faria, L. F. O.; Nobrega, M. M.; Temperini, M. L. A.; Ribeiro, M. C. C., Ionic liquids based on the bis(trifluoromethylsulfonyl)imide anion for high-pressure Raman spectroscopy measurements. *Journal of Raman Spectroscopy* **2013**, *44*, 481–484.

4. Faria, L. F. O.; Penna, T. C.; Ribeiro, M. C. C., Raman Spectroscopic Study of Temperature and Pressure Effects on the Ionic Liquid Propylammonium Nitrate. *The Journal of Physical Chemistry B* **2013,** *117*, 10905-10912.

5. Penna, T. C.; **Faria, L. F. O.**; Matos, J. R.; Ribeiro, M. C. C., Pressure and temperature effects on intermolecular vibrational dynamics of ionic liquids. *The Journal of Chemical Physics* **2013,** *138*, 104503.

6. Penna, T. C.; **Faria, L. F. O.**; Ribeiro, M. C. C., Raman band shape analysis of cyanate-anion ionic liquids. *Journal of Molecular Liquids* **2015,** *submetido*.

7. Faria, L. F. O.; Ribeiro, M. C. C., Phase transitions of triflate-based ionic liquids: a Raman spectroscopy study. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015,** *em preparação*.

8. Faria, L. F. O.; Liang, M. ; Margulis, C. J. ; Castner Jr., E. W. ; Ribeiro, M. C. C. Structure of cyanate-anion ionic liquids: X-ray scattering and simulations **2015**, *em preparação*.