

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

RAFAEL BOFFO DE SOUZA

**ESTABILIDADE TÉRMICA DE LÍQUIDOS IÔNICOS
HIPERGÓLICOS: UMA ABORDAGEM
MECANÍSTICA E ESPECTROSCÓPICA**

Versão corrigida da dissertação

São Paulo

Data do Depósito na SPG:

10/01/2023

RAFAEL BOFFO DE SOUZA

**ESTABILIDADE TÉRMICA DE LÍQUIDOS IÔNICOS
HIPERGÓLICOS: UMA ABORDAGEM
MECANÍSTICA E ESPECTROSCÓPICA**

*Dissertação apresentada ao Instituto de Química
da Universidade de São Paulo para obtenção do
Título de Mestre em Ciências – Programa:
Química*

Orientador: Prof. Dr. Rômulo Augusto Ando

São Paulo

2023

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Ficha Catalográfica elaborada eletronicamente pelo autor, utilizando o programa desenvolvido pela Seção Técnica de Informática do ICMC/USP e adaptado para a Divisão de Biblioteca e Documentação do Conjunto das Químicas da USP

Bibliotecária responsável pela orientação de catalogação da publicação: Marlene Aparecida Vieira - CRB - 8/5562

Souza, Rafael Boffo

B662e Estabilidade térmica de líquidos iônicos hipergólicos: uma abordagem mecanística e espectroscópica / Rafael Boffo Souza. - São Paulo, 2023.

163 p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.

Orientador: Ando, Rômulo Augusto

1. Materiais energéticos. 2. Líquidos iônicos hipergólicos. 3. Estrutura molecular e reatividade química. I. T. II. Ando, Rômulo Augusto, orientador.

"Estabilidade térmica de líquidos iônicos hipergólicos: uma abordagem mecanística e espectroscópica"

RAFAEL BOFFO DE SOUZA

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências - no Programa de Química.

APROVADO(A) POR:

Prof. Dr. Rômulo Augusto Ando
(Orientador e Presidente)

Prof. Dr. Danilo Manzani
IQSC – USP

Prof. Dr. Alvaro Takeo Omori
UFABC

SÃO PAULO
05 de abril de 2023

Dedico este trabalho à minha mãe Suely, aos meus irmãos Rodolfo e Felipe, aos meus queridos avô Luiz Boffo e avó Marina, e a todos de minha família e amigos, que sempre me apoiaram e contribuíram para a concretização de um sonho. Em especial à Évellin, pelo companheirismo e dedicação ao longo de muitos anos. A todos vocês, o meu muito obrigado!

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Rômulo Augusto Ando, por sua confiança em meu trabalho e possibilitar que o desenvolvesse de forma plena, elevando desta maneira o meu crescimento profissional. Sua contribuição foi também essencial no incentivo e na preocupação durante os momentos mais difíceis desta trajetória.

Ao professor Dr. Mauro C. Costa Ribeiro pela convivência diária no laboratório e por estar sempre solícito a ajudar. Também, aos professores Dr. Ataulpa A. C. Braga, Dr. Peter W. Tiedeman e Dr. Jivaldo do Rosário Matos, que gentilmente aceitaram a participar da minha banca de qualificação e contribuíram com valiosas sugestões para este trabalho de pesquisa.

Aos funcionários do IQ-USP, ao técnico de laboratório Marcelo da Purificação e à Dra. Michele A. Rocha, a qual, gentilmente, me auxiliou e acompanhou durante as análises térmicas, além de compartilhar parte da sua vasta experiência sobre este campo de pesquisa. Ao professor Dr. Mauricio Yonamine e à técnica de laboratório Beatriz A. P. B. Paranhos, por disponibilizarem o acesso e treinamento operacional do equipamento de GC-MS do Laboratório de Análises Toxicológicas da FCF-USP.

Aos inestimáveis amigos Lucas Grippa, Ivan Seidel e João Pedro Vilas Boas, pelo companheirismo e todo suporte computacional ao longo destes anos, além da contribuição no desenvolvimento do *software* de controle térmico utilizado neste trabalho. Ao meu querido irmão Rodolfo Boffo de Souza pela imensa contribuição no desenvolvimento do *software SpringField*, empregado no cálculo das constantes de força moleculares.

Aos colegas do Laboratório de Espectroscopia Molecular (LEM), pelas discussões, ensinamentos e convívio diário: Giovanni, Ahmed, Ícaro Francescato, Leandro, Vitor, Éster, Jayr Marinho, Marí, Fernanda, Rafaela, Douglas, Gabriela, Letícia, Otávio, Giordano, Clara Rangel e Juliana Nakagawa. Em especial à Beatriz Moraes, Dieric Abreu e Karolina Abreu, para quem tornaram-se parte da minha vida e que os carregarei sempre comigo.

À Fundação de Apoio ao Pesquisador do Estado de São Paulo (FAPESP, 2020/06307-4) pela bolsa de mestrado e auxílio financeiro para a execução deste trabalho. Também ao CNPq e à CAPES pelo apoio ao fornecimento de recursos para o LEM.

“The task is not to see what has never been seen before, but to think what has never been thought before about what you see everyday.” Erwin Schrödinger

RESUMO

Souza, R. B. **Estabilidade térmica de líquidos iônicos hipergólicos: uma abordagem mecanística e espectroscópica**. 2023. 163 p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós – Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Este trabalho concentrou-se em investigar os principais mecanismos de reação que ocorrem durante os processos de decomposição térmica de uma classe de líquidos iônicos energéticos (LIE's), os chamados líquidos iônicos hipergólicos, a fim de compreender a relação entre a variação da estrutura química de cátions nitrogenados e os fatores que governam a modulação da estabilidade térmica destes compostos. Para isso, o trabalho assim desenvolvido foi dividido em duas partes, e baseou-se em uma investigação sistemática dos líquidos iônicos (LI's) formados pela combinação entre o ânion dicianamida e diferentes estruturas catiônicas.

Na Parte I deste estudo, o sistema investigado era composto pelos LI's contendo uma série de cátions nitrogenados, com estruturas centrais distintas e todos possuindo os substituintes alquílicos butil e metil. O efeito da estrutura do cátion sobre a estabilidade térmica foi obtido por análises de TGA/DTG, de forma que os principais caminhos de decomposição foram determinados por Py – GC/MS, por meio da identificação e quantificação dos produtos gasosos gerados durante o processo pirolítico. Desta forma, foi possível designar que o principal evento de perda mássica está associado à reação de desalquilação de um grupo -CH₃ das estruturas catiônicas, seguindo um mecanismo de S_N2. Aliado a cálculos teóricos (*Hartree-Fock*), os resultados das análises energéticas para os caminhos de reação nos sítios H₃C – N⁺(LG) mostraram que o comportamento de estabilidade térmica tem origem estritamente na barreira energética da reação, $\Delta E^\ddagger(\zeta)$, a qual é acompanhada pela mesma variação das T_{peak} 's. Utilizando os Modelos de Tensão de Ativação e Interseção de Curvas de Potenciais Harmônicos para analisar o perfil energético das reações, identificou-se que a energia necessária para rearranjar os reagentes até a formação do estado de transição (TS), é a parcela responsável por governar a variação da barreira energética para os diferentes cátions, de tal forma que a força das ligações reativas do tipo N⁺ – C é o parâmetro modulador da reatividade química dentro de um mesmo grupo substituinte. Com o intuito de sondar a estrutura eletrônica dos diferentes cátions, medidas espectroscópicas de deslocamento químico de ¹³C, obtidas por RMN, mostraram que o aumento da reatividade química/diminuição da estabilidade térmica, associada à redução da força das ligações reativas N⁺ – C, tem sua origem na diminuição da densidade eletrônica próximo à estas regiões da estrutura molecular.

Na Parte II deste trabalho, a partir das conclusões prévias obtidas anteriormente, mostrou-se que é possível correlacionar medidas espectroscópicas de deslocamento de ^{13}C com propriedades de reatividade química/estabilidade térmica para um número maior de estruturas catiônicas energéticas que se decompõe via reação de $\text{S}_{\text{N}}2$. A investigação da estrutura eletrônica de cátions de 1-alkil-3-metilimidazólio por meio das espectroscopias de RMN e vibracional no infravermelho, mostrou que a redução da estabilidade térmica para estes compostos está diretamente relacionada à diminuição da densidade eletrônica no anel imidazol. Com isso, o poder retirador de elétrons associado à funcionalização alquílica ligada diretamente a estrutura catiônica, apresentou a seguinte ordem de hierarquia entre os seguintes substituintes: *-benzil > -alil > -octil \approx -hexil > -butil > -etil > -metil.*

Palavras-chave: líquidos iônicos, estabilidade térmica, reatividade $\text{S}_{\text{N}}2$, relação estrutura-reatividade, constante de força

ABSTRACT

Souza, R. B. **Thermal stability of hypergolic ionic liquids: a mechanistic and spectroscopic approach**. 2023. 163 p. Master's thesis – Postgraduate Program in Chemistry. Institute of Chemistry, University of São Paulo, São Paulo.

This work focused on investigating the main reaction mechanisms that occur during the thermal decomposition processes of a class of energetic ionic liquids (EIL's), known as hypergolic ionic liquids, in order to understand the relationship between the variation of the chemical structure of nitrogenous cations and the factors that govern the modulation of the thermal stability of these compounds. For this, the work thus developed was divided into two parts and was based on a systematic investigation of ionic liquids (IL's) formed by the combination between the dicyanamide anion and different cationic structures.

In Part I of this study, the investigated system was composed of IL's containing a series of nitrogenous cations, with distinct central structures and all having butyl and methyl alkyl substituents. The effect of the cation structure on the thermal stability was obtained by TGA/DTG analysis, so that the main decomposition paths were determined by Py - GC/MS, through the identification and quantification of the gaseous products generated during the pyrolytic process. In this way, it was possible to designate that the main mass loss event is associated with the dealkylation reaction of $-CH_3$ group of the cationic structures, following an S_N2 mechanism. Allied to theoretical calculations (*Hartree-Fock*), the results of the energetics analysis for the reaction pathways at the $H_3C - N^+(LG)$ sites showed that the thermal stability behavior has its origin strictly in the energy barrier of the reaction, $\Delta E^\ddagger(\zeta)$, which is accompanied by the same variation of the *T_{peak}'s*. Using the Activation Strain and Intersection of Harmonic Potential Curves Models to analyze the energy profile of the reactions, it was identified that the energy required to rearrange the reactants until the formation of the transition state (TS) is the portion responsible for governing the variation of the energy barrier for the different cations, in such a way that the strength of the reactive bonds of the type $N^+ - C$ reactive bonds is the parameter that modulates the chemical reactivity within the same substituent group. With the aim of probing the electronic structure of the different cations, spectroscopic measurements of ^{13}C chemical shifts, obtained by NMR, showed that the increase in chemical reactivity/decrease in thermal stability, associated with the reduction in the strength of reactive $N^+ - C$ bonds, has its origin in the attenuation of the electron density in these regions of the molecular structure.

In Part II of this work, based on the previous conclusions obtained previously, it was shown that it is possible to correlate spectroscopic measurements of ^{13}C displacement with chemical reactivity/thermal stability properties for a larger number of energetic cationic structures that decompose via the $\text{S}_{\text{N}}2$ reaction. The investigation of the electronic structure of 1-alkyl-3-methylimidazolium cations by means of NMR and vibrational infrared spectroscopy showed that the reduction of thermal stability for these compounds is directly related to the decrease of electronic density in the imidazole ring. With this, the electron withdrawing power associated with the alkyl functionalization directly linked to the cationic structure, presented the following order of hierarchy between the following substituents: $-\text{benzyl} > -\text{allyl} > -\text{octyl} \approx -\text{hexyl} > -\text{butyl} > -\text{ethyl} > -\text{methyl}$.

Keywords: ionic liquids, thermal stability, $\text{S}_{\text{N}}2$ reactivity, structure-reactivity relationship, force constant

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Estruturas químicas dos principais cátions orgânicos e ânions orgânicos/inorgânicos formadores de líquidos iônicos energéticos.....	28
Figura 2. Ânions com capacidade de inicializar reações de ignição hipergólica, baseados em grupos ciano e compostos contendo boro.....	29
Figura 3. (A) Tempo de atraso de ignição (IDT) da reação entre o líquido iônico 1-butil-3-metilimidazólio de dicianamida e HNO ₃ . (B) Relação de dependência entre reatividade hipergólica e estabilidade térmica.....	31
Figura 4. Representação esquemática para análise termogravimétrica (TGA/DTG).....	33
Figura 5. Estabilidade térmica de líquidos iônicos para diferentes tipos de ânions coordenantes e estruturas catiônicas.....	35
Figura 6. Exemplos de modificações estruturais no cátion de 1-butil-3-metilimidazólio e variações de estabilidade térmica associadas à estas mudanças.....	36
Figura 7. Esquema geral representativo dos caminhos de reação mais prováveis para cátions nitrogenados formadores de LI's.....	38
Figura 8. Reação para a decomposição térmica de sais contendo o ânion [DCA].....	39
Figura 9. Representação do mecanismo de uma típica reação de S _N 2.....	40
Figura 10. Perfil energético para a reação de S _N 2 em fase gasosa.....	41
Figura 11. Diagrama de tensão de ativação para reações de S _N 2, mostrando a posição do estado de transição e as curvas de energia de tensão e de interação.....	43
Figura 12. Tratamento do curso de uma reação química pelo Modelo de Intersecção de Curvas de Potenciais Harmônicos.....	45
Figura 13. Representação esquemática do modelo quântico para o desdobramento de níveis de energia para os estados de spin α (<i>up</i>) e β (<i>down</i>).....	47
Figura 14. Curvas de energia potencial para uma molécula diatômica.....	49

Figura 15. Imagem do conjunto experimental desenvolvido para a decomposição controlada dos LI's e aprisionamento dos produtos voláteis gerados durante o processo termolítico.....	55
Figura 16. Exemplificação das condições experimentais de pirólise, destacando a região de condição isotérmica e temperatura limite de máxima operação do forno.....	56
Figura 17. Imagem da câmara de decomposição em aço inox 304 e do conjunto de cadinhos de platina destinados à deposição das amostras.....	57
Figura 18. Visualização dos parâmetros associados à obtenção das constantes de força das ligações reativas N ⁺ – C, e que são fornecidos da implementação da teoria física no escopo do desenvolvimento do <i>software Springfield</i>	60
Figura 19. Interface para o usuário do <i>software Springfield</i>	62
Figura 20. Estruturas moleculares do ânion [DCA] ⁻ e dos cátions formadores dos LI's butil-metil substituídos.....	63
Figura 21. Análises termogravimétricas (TGA/DTG) dos LI's da série de cátions butil-metil substituídos nas taxas de 40, 10 e 5 K min ⁻¹	65
Figura 22. Análise da dinâmica de perda mássica nas condições experimentais das taxas de aquecimento de 5 K, 10 K e 40 K min ⁻¹	67
Figura 23. Análise de Py – GC/MS para os LI's da série de cátions butil-metil substituídos.....	69
Figura 24. Padrão de fragmentação para o semelhante produto encontrado na decomposição dos LI's BMPyrrDCA e tBMAMDCA.....	72
Figura 25: Estrutura do cátion [tBMAM] ⁺ mostrando a proporção de sítios suscetíveis a reações de S _N 2.....	73
Figura 26. Representação esquemática do mecanismo de reação que ocorre durante o processo de decomposição dos LI's via S _N 2 no sítio metílico.....	75
Figura 27. Perfis energéticos para as reações de S _N 2 em sítios de reação metílicos envolvendo os cátions butil-metil substituídos como substratos.....	76
Figura 28. Configurações geométricas das estruturas dos cátions reagentes e dos estados de transição para as reações de S _N 2 nos sítios metílicos, empregando os íons Cl ⁻ e [DCA] ⁻ como nucleófilos.....	79

Figura 29. Análise de Tensão de Ativação para a reação de S _N 2 em sítios metílicos.....	81
Figura 30. (A) Relação entre habilidade dos grupos abandonadores N(LG) e estabilidade térmica. (B) Correlação linear entre $\Delta E^\ddagger(\zeta)/\Delta E^\ddagger(\zeta)_{Tensão}$ e reatividade química / estabilidade térmica.....	83
Figura 31. Correlação entre as constantes de força das ligações reativas H ₃ C – N ⁺ (LG) e $\Delta E^\ddagger(\zeta)$, tendo como base as reações de S _N 2 entre o ânion [DCA] ⁻ e os diferentes cátions butil-metil substituídos.....	84
Figura 32. Comparação entre as energias de deformação, E_{def}^\ddagger , para as reações de S _N 2 nos sítios de reação metílicos do tipo H ₃ C – N ⁺ (LG)	87
Figura 33. Configurações espaciais das espécies reagentes em 3 situações distintas ao longo do progresso da reação de decomposição do líquido iônico de BMIMDCA.....	90
Figura 34. Análise energética para a decomposição do líquido iônico BMIMDCA, indicando a posição das 3 configurações dos reagentes ao longo da superfície $\Delta E(\zeta)$	91
Figura 35A. Representação espacial para o formato do orbital molecular HOMO presente no ânion de [DCA] ⁻	92
Figura 35B. Representação esquemática dos orbitais moleculares de fronteira (HOMO e LUMO) obtidos para o par iônico formado entre o ânion de dicianamida e o cátion de 1-butil-3-metilimidazólio. As estruturas associadas às Configurações de 1 a 3 são as mesmas daquelas selecionadas ao longo do caminho da reação de decomposição do líquido iônico de BMIMDCA via S _N 2.....	94
Figura 36. Reação de decomposição dos LI's via S _N 2 no sítio butílico, H ₉ C ₄ – N ⁺ (LG)*, para os cátions butil-metil substituídos.....	96
Figura 37. Perfis energéticos para as reações de S _N 2 em sítios de reação butílicos, envolvendo os cátions butil-metil substituídos como substratos.....	97
Figura 38. Configurações geométricas para as estruturas dos cátions reagentes e para os estados de transição das reações de S _N 2 nos sítios butílicos, empregando os íons Cl ⁻ e [DCA] ⁻ como nucleófilos atacantes.....	99
Figura 39. Análise de Tensão de Ativação para a reação de S _N 2 em sítios butílicos, empregando os cátions formadores de LI's como substratos.....	102

Figura 40. Análise comparativa mostrando a correlação direta entre a força das ligações reativas do tipo $H_9C_4 - N^+(LG)^*$ e a barreira de reação $\Delta E^\#(\zeta)$, tendo como base as reações de S_N2 entre o ânion $[DCA]^-$ e os diferentes cátions.....	103
Figura 41. Energias de deformação ($E_{def}^\#$) para as reações de S_N2 nos sítios de reação $H_3C - N^+(LG)$ e $H_9C_4 - N^+(LG)^*$, empregando o ânion $[DCA]^-$ como nucleófilo atacante.....	107
Figura 42. Deslocamentos de ^{13}C para os carbonos dos centros de ataque nucleofílico nos sítios de reação metil e butil.....	109
Figura 43. Correlação entre estabilidade térmica e medidas espectroscópicas de RMN para deslocamentos químicos de $^{13}C_{metil}$	110
Figura 44. Efeitos da variação da densidade eletrônica nas vizinhanças das ligações reativas $N^+ - C$ para os substituintes alquílicos metil e butil ligados à mesma estrutura catiônica.....	111
Figura 45. Espectros vibracionais dos LI's BMMIMDCA e BMIMDCA para a região associada aos modos de vibração no plano do anel imidazol.....	112
Figura 46. Estruturas moleculares para a série de cátions funcionalizados de 1-alkuil-3-metilimidazólio	115
Figura 47. Correlação entre medidas de constantes de força das ligações reativas do tipo $N^+ - C$ e deslocamento químico de ^{13}C para os sítios de reação de S_N2	117
Figura 48. Estrutura química do cátion de 2,2-dimetiltriazanium, $[TrAzN]^+$, na qual é encontrado o centro metílico do tipo $H_3C - N^+(LG)$ de maior reatividade dentre as estruturas avaliadas neste trabalho.....	119
Figura 49. Correlação entre medidas de constantes de força e deslocamentos químicos de ^{13}C para as ligações $N^+ - C$ do ponto de ancoramento da funcionalização ao anel imidazólico, tendo como base os cátions da série de 1-alkuil-3-metilimidazólio.....	121
Figura 50. Deslocamentos químicos de ^{13}C (ppm) para os carbonos pertencentes aos sítios de reação em $N^+ - C_{metil}$ ($^{13}C_{metil}$) e $N^+ - C_{func}$ ($^{13}C_{func}$), presentes na série de cátions de 1-alkuil-3-metilimidazólio, bem como as correspondentes posições atômicas em relação ao carbono da funcionalização (C_{func}).....	123

Figura 51. Comportamento da banda espectral em torno de 1164 cm^{-1} , atribuída ao modo de vibração no plano do anel imidazólico e associada aos dois modos de estiramento das ligações $N^+ - C: N^+ - C_{metil}$ e $N^+ - C_{func}$124

Figura 52. Análise termogravimétrica (TGA/DTG) mostrando o comportamento de estabilidade térmica para os LI's de $[DCA]^-$ e formados com os cátions de 1-alkil-3-metilimidazólio125

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Correlação entre constantes de força de ligação (k), energia de dissociação (D_{298}^0) e frequência vibracional ($\tilde{\nu}$) para grupos moleculares de natureza química semelhante.....	50
Tabela 2. Condições experimentais de rampa de aquecimento e parâmetros de comparação de estabilidade térmica para LI's.....	66
Tabela 3. Condições experimentais e resultados das análises de Py – GC/MS.....	70
Tabela 4. Resultados das análises energéticas e parâmetros geométricos para as estruturas do estado de transição das reações de S_N2 para os ânions Cl^- e $[DCA]^-$	78
Tabela 5. Valores das constantes de força para as ligações reativa do tipo $H_3C - N^+(LG)$	84
Tabela 6. Comparação entre as energias de ativação para os caminhos de reação de S_N2 nos sítios metílicos, $H_3C - N^+(LG)$, e butílicos, $H_9C_4 - N^+(LG)^*$	98
Tabela 7. Valores das constantes de força para as ligações reativa do tipo $H_9C_4 - N^+(LG)^*$	104
Tabela 8. Estiramentos das ligações reativas $N^+ - C$ na formação do estado de transição para as reações de S_N2 empregando o ânion $[DCA]^-$ como nucleófilo.....	106
Tabela 9. Valores de deslocamentos de $^{13}C_{metil}$, comprimentos de ligação $N^+ - C_{metil}$ e distribuição de carga parcial para o átomo de nitrogênio quaternário ligado diretamente ao carbono do substituinte $-CH_3$	114
Tabela 10. Parâmetros associados à reatividade química e estabilidade térmica obtidos para os cátions de $[BMMIM]^+$, $[tMAM]^+$ e $[TrAzN]^+$	119
Tabela 11. Variação do deslocamento químico para os átomos de ^{13}C , constantes de força e comprimentos de ligações $N^+ - C_{func}$, para as estruturas da série de cátions funcionalizados de 1-alquil-3-metilimidazólio.....	122

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ATR	Reflectância Total Atenuada
B_0	Campo magnético externo
B_{local}	Campo magnético local
C_{metil}/C_{butil}	Carbonos ligados diretamente ao nitrogênio quaternário catiônico, presentes em grupos metílicos (C_{metil}) e butílicos (C_{butil})
C_{func}	Notação designada para o carbono da funcionalização alquílica o qual está diretamente ligado ao nitrogênio quaternário em LI's contendo os cátions de 1 – alquil – 3 – metilimidazólio e também está presente em outras estruturas catiônicas de sais energéticos
$^{13}C_{func}$	Deslocamento químico de ^{13}C obtidos para o carbono da funcionalização catiônica e ligado diretamente ao nitrogênio quaternário
DFT	Teoria do Funcional da Densidade
DMSO-d6	Dimetilsulfóxido deuterado
DTG	Termogravimetria Derivada
D_{298}^0	Energia de Dissociação tomada à temperatura de 298 K
EDA	Análise de Decomposição de Energia (<i>Energy Decomposition Analysis</i>)
$E_{def}^{\#}$	Energia de Deformação
$\Delta E^{\#}(\zeta)$	Energia de Ativação ao longo do caminho de reação
$\Delta E^{\#}(\zeta)_{Tensão}$	Energia de Tensão de Ativação
$\Delta E(\zeta)_{Interação}$	Energia de Interação
$\Delta E_{OI}(\zeta)$	Energia de Interação Orbital
$\Delta E_{Pauli}(\zeta)$	Energia de Repulsão de Pauli
$H_3C - N^+(LG)$	Sítios metílicos presentes nas diferentes estruturas catiônicas formadoras de líquidos iônicos

H – C – N ⁺ (LG)	Indicação dos ângulos de ligação entre H – C – N que são distorcidos na formação do estado de transição para as reações de S _N 2
H ₉ C ₄ – N ⁺ (LG)*	Sítios butílicos presentes nas diferentes estruturas catiônicas formadoras de líquidos iônicos
HF	Nível da teoria de Hartree-Fock, baseado na função de onda como método de cálculo
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
IDT	Tempo de atraso de ignição (<i>Ignition Delay Time</i>)
IR	Infravermelho
IRC	Coordenada de Reação Intrínseca
IRFNA	Ácido nítrico fumegante com porcentagens de N ₂ O ₄ dissolvido (<i>Inhibited Red Fuming Nitric Acid</i>)
k_{NC}	Constante de força para as ligações reativas do tipo N ⁺ – C
$k_{médio}$	Constante de força média tomadas para k_{NC} e k_{CN}
k_r	Constante de força das ligações químicas reativas
LG	Grupo Abandonador
LI's	Líquidos Iônicos
LIE's	Líquidos Iônicos Energéticos
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
m/z	Razão entre massa e carga
MIR	Região espectral do infravermelho médio
MMH	Monometil hidrazina
N(LG)*	Grupos Abandonadores formados pela desalquilação de um grupo butílico das estruturas catiônicas precursoras
N(LG)	Grupos Abandonadores formados pela desalquilação de um grupo metílico das estruturas catiônicas precursoras

$N^+ - C$	Ligação química reativa, presente em LI's de cátions de nitrogênio quaternário, por onde majoritariamente ocorrem as reações de decomposição térmica para estruturas catiônicas alquil-substituídas
$N^+ - C_{func}$	Designação para as ligações reativas do tipo $N^+ - C$ as quais estão presentes em compostos de 1 – alquil – 3 – metilimidazólio e são associadas ao sítio de ancoramento dos diferentes substituintes alquílicos ao anel imidazol
NBO	Análise de distribuição de carga baseada em orbitais de ligação naturais
NTO/N ₂ O ₄	Tetróxido de dinitrogênio
Nu	Nucleófilo
PED	Distribuição de Energia Potencial
Py – GC/MS	Técnica analítica de Pirólise seguida de análise por Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas
ΔQ_r	Estiramento associado às ligações químicas reativas
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
S _N	Reação de Substituição Nucleofílica
S _N 2	Reação de Substituição Nucleofílica Bimolecular
STO-3G	Conjunto de base mínima utilizado nos cálculos das energias envolvidas nas reações de decomposição e obtenção das constantes de forças intramoleculares
T _{5%} e T _{50%}	Temperaturas onde são registradas as perdas de 5% e 50%, respectivamente, da massa inicial da amostra
TGA	Análise Termogravimétrica
T _{onset}	Temperatura extrapolada de início de decomposição térmica
T _{peak's}	Temperaturas de pico, a qual está associada a máxima taxa de perda mássica
TS	Estado de Transição

UDMH	Dimetil hidrazina assimétrica
u^{NC}	Vetor unitário paralelo a direção das ligações reativas do tipo N – C
$\Delta V_{eletr}(\zeta)$	Energia Eletrostática (Energia de Coulomb)
WFNA	Ácido nítrico fumegante (<i>White Fuming Nitric Acid</i>)
Å	Ângstron
$\frac{dm}{dT}$	Taxa de variação mássica em função da variação de temperatura
$\frac{\partial \mu}{\partial r}$	Taxa de variação do momento de dipolo em relação à coordenada de posição
δF_N	Incremento de força sentido no referencial de um átomo de N devido ao deslocamento de um átomo de C
δr_C	Deslocamento de um átomo de C em relação ao referencial de um átomo de N
λ_i^{NC}	Autovalores obtidos da matriz 3X3 representativa do estiramento da ligação N ⁺ – C
v_i^{NC}	Autovetores normalizados associados aos autovalores λ_i^{NC}
$\tilde{\nu}$	Número de onda – unidades em cm ⁻¹
μ	Massa reduzida
σ	Constante de blindagem
$[k_{NC}]^T$	Matriz resultante da transposição da matriz $[k_{NC}]$
$[Ac]^-$	Ânion acetato
$[BF_4]^-$	Ânion tetrafluoroborato
$[Br]^-$	Ânion brometo
$[C(CN)_3]^-$	Ânion tricilanometanida
$[Cl]^-$	Ânion cloreto
$[DCA]^-$	Ânion dicianamida

$[\text{H}_2\text{B}(\text{CN})_2]^-$	Ânion Dicianoborohidreto
$[\text{H}_3\text{BCN}]^-$	Ânion cianoborohidreto
$[\text{I}]^-$	Ânion iodeto
$[\text{N}(\text{CN})_2]^-$	Ânion dicianamida
$[\text{N}(\text{NO}_2)(\text{CN})]^-$	Ânion nitrocianamida
$[\text{NO}_3]^-$	Ânion nitrato
$[\text{OCN}]^-$	Ânion cianato
$[\text{PF}_6]^-$	Ânion hexafluorofosfato
$[\text{SCN}]^-$	Ânion tiocianato
$[\text{Tf}_2\text{N}]^-$	Ânion bis(trifluorometilsulfonil)imida
$[\text{TFO}]^-$	Ânion trifluorometilsulfonato

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	26
1.1 Líquidos iônicos energéticos e hipergólicos.....	27
1.1.1 A importância do entendimento do fenômeno da estabilidade térmica de líquidos iônicos energéticos no contexto da modulação da reatividade hipergólica.....	30
1.2 Comportamento térmico de líquidos iônicos.....	32
1.2.1 Análise Termogravimétrica – Curvas de TGA / DTG.....	32
1.2.2 Estrutura química de líquidos iônicos e sua relação com a estabilidade térmica....	34
1.3 Análise por Py – GC/MS na determinação dos produtos de decomposição.....	36
1.3.1 Possíveis caminhos de reação para a decomposição térmica de líquidos iônicos	37
1.4 Mecanismo e análise da reatividade química de reações de S _N 2.....	40
1.4.1 Modelo de Tensão de Ativação.....	42
1.4.2 Modelo de Intersecção de Curvas de Potenciais Harmônicos.....	44
1.5 Relação entre mudanças estruturais e reatividade química sondada por métodos espectroscópicos.....	46
1.5.1 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear – RMN.....	47
1.5.2 Espectroscopia Vibracional no Infravermelho.....	49
2. OBJETIVOS.....	52
2.1 Objetivo Geral.....	52
2.2 Objetivos Específicos.....	52
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	53
3.1 Materiais e Reagentes.....	53

3.2 Metodologia Experimental	54
3.2.1 Análises Termogravimétricas – TGA’s.....	54
3.2.2 Análises de Py – GC/MS e confecção do forno pirolisador.....	54
3.2.3 Medidas espectroscópicas: RMN ¹³ C e Vibracional no Infravermelho.....	58
3.2.4 Cálculos Teóricos.....	58
3.2.4.1 Análise do Campo de Força Intramolecular: desenvolvimento do <i>software</i> <i>Springfield</i>	59
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	63
4.1 Parte I: Investigação do comportamento de decomposição térmica para os LI’s da série de cátions nitrogenados butil-metil substituídos.....	63
4.1.1 Análise do comportamento de decomposição térmica.....	64
4.1.2 Análise dos produtos de decomposição obtidos por Py – GC/MS e identificação dos principais caminhos de reação.....	68
4.1.3 Análise energética para as reações de S _N 2 em centros reativos metílicos do tipo H ₃ C – N ⁺ (LG).....	74
4.1.3.1 Avaliação da reatividade química por meio da análise das energias de ativação ($\Delta E^{\#}(\zeta)$) em reações associadas a centros metílicos.....	74
4.1.3.2 Análise da reatividade química empregando o Modelo de Tensão de Ativação e relações de força entre as ligações reativas do tipo N ⁺ – C _{metil}	80
4.1.3.3 Reatividade química empregando o Modelo de Intersecção de Curvas de Potenciais Harmônicos: análise da variação entre as $\Delta E^{\#}(\zeta)_{Tensão}$ na comparação entre as reações empregando os ânions de [DCA] ⁻ e Cl ⁻	86

4.1.3.4 Origem da diferença do comportamento entre as curvas de $\Delta E^\#(\zeta)_{Interação}$ para os ânions de $[DCA]^-$ e Cl^-	88
4.1.4 Análise energética para as reações de S_N2 em centros reativos butílicos do tipo $H_9C_4 - N^+(LG)^*$	95
4.1.4.1 Avaliação da reatividade química por meio da análise das energias de ativação ($\Delta E^\#(\zeta)$) em reações associadas a centros butílicos.....	95
4.1.4.2 Análise da reatividade química empregando o Modelo de Tensão de Ativação e relações de força entre as ligações reativas do tipo $N^+ - C_{butil}$	101
4.1.4.3 Emprego do Modelo de Intersecção de Curvas de Potenciais Harmônicos na análise da reatividade química em centros de reação de grupos metílicos e butílicos do tipo $H_3C - N^+(LG)$ e $H_9C_4 - N^+(LG)^*$	104
4.1.5 Relação entre estrutura eletrônica de cátions nitrogenados e propriedades de reatividade química/estabilidade térmica sondadas por espectroscopias de RMN e Vibracional no IR.....	108
4.2 Parte II: Extensão do entendimento da reatividade química e estabilidade térmica para reações de decomposição de LI's energéticos.....	115
4.2.1 Relação entre deslocamento químico de ^{13}C e reatividade química em ligações do tipo $N^+ - C$ associadas a potenciais sítios de reações de S_N2	116
4.2.2 Análise da reatividade química e estabilidade térmica da série de cátions de 1-alkuil-3-metilimidazólio com base em medidas espectroscópicas de RMN e Vibracional no Infravermelho.....	120
5. CONCLUSÃO.....	127
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	130
ANEXO I.....	145

ANEXO II.....	151
ANEXO III.....	152
SÚMULA CURRICULAR	162

1. INTRODUÇÃO

Historicamente, propelentes químicos têm sido empregados como a principal fonte de energia propulsiva em foguetes e espaçonaves, bem como utilizados para manter o controle de navegação e demais parâmetros orbitais de satélites e outros instrumentos no espaço ^[1]. Na década de 1920, o desenvolvimento de motores de foguetes baseados em combustíveis líquidos expandiu-se pelo mundo, resultando na descoberta dos combustíveis hipergólicos nas duas décadas seguintes, e se tornando a base para sistemas de propulsão espacial de grandes espaçonaves desde a década de 1960 ^[2]. Desta forma, têm-se investigado e desenvolvido novos avanços na área de bipropelentes hipergólicos desde então ^[1,3-5].

No contexto aeroespacial, costuma-se designar um sistema bipropelente hipergólico como aquele constituído de um par combustível/oxidante capaz de inicializar uma reação de combustão autossustentada sem a necessidade do fornecimento de energia externa. Atualmente os sistemas hipergólicos ainda em uso consistem de hidrazina e seus derivados, tais como a monometil hidrazina (MMH) e a dimetil hidrazina assimétrica (UDMH), em combinação com ácido nítrico (HNO_3) ou tetróxido de dinitrogênio (NTO, N_2O_4) como agentes oxidantes ^[3,6-8].

Tais combustíveis propelentes empregados hoje em dia são extremamente tóxicos e carcinogênicos, altamente voláteis e sensíveis à compressão adiabática, tornando-os de difícil manuseio e encarecendo os custos de estocagem e empregabilidade ^[8-9]. Assim, a pesquisa para o desenvolvimento de combustíveis propelentes alternativos, os chamados propelentes verdes, os quais são ambientalmente sustentáveis e exibem propriedades de desempenho semelhantes às da hidrazina, tem sido uma demanda cada vez mais urgente da ciência espacial. Recentemente, o novo conceito de empregar líquidos iônicos energéticos com características hipergólicas como combustíveis propelentes verdes de nova geração, têm ganhado grande destaque ^[6,10-11].

Em 2008, um grupo de pesquisadores da Força Aérea dos Estados Unidos (Base de Edwards), trabalhando no desenvolvimento de combustíveis verdes de menor toxicidade, observou que líquidos iônicos de sais de dicianamida ($[\text{DCA}]^-$) com cátions imidazólicos apresentavam reatividade hipergólica quando em contato com ácido nítrico fumegante (WFNA), ou seu análogo com porcentagens de N_2O_4 dissolvido (IRFNA) ^[12]. Desde então é reconhecido que o ânion de dicianamida, bem como outros ânions possuindo o grupo energético ciano ($\text{C}\equiv\text{N}$) são os responsáveis pelo fenômeno da hipergolicidade (ignição espontânea) e,

cabendo ao cátion, papel fundamental na modulação da reatividade hipergólica e demais propriedades físico-químicas [13-14].

Atualmente, é aceito que a iniciação da reação de autoignição em sistemas contendo o ânion hipergólico dicianamida é dependente da geração de compostos gasosos voláteis que ocorrem durante a etapa de decomposição térmica [15-16]. Sendo assim, o entendimento do fenômeno da estabilidade térmica destes LI's, que pode ser modulada por meio da funcionalização da estrutura catiônica [12-14], está diretamente relacionado à reatividade hipergólica e aos processos de inicialização da combustão propriamente dita.

Com isso, a identificação dos fatores estruturais que controlam a estabilidade térmica destes LI's, bem como a compreensão dos mecanismos de reação de decomposição que ocorrem durante a etapa de aquecimento, são de grande importância para o direcionamento na obtenção de novos cátions energéticos na formação de modernos combustíveis verdes com elevado desempenho nas aplicações espaciais.

1.1 Líquidos iônicos energéticos e hipergólicos

Nas duas décadas passadas, os LI's têm sido uma das descobertas científicas mais excitantes na ciência química. Hoje em dia, a definição mais aceita de um líquido iônico é um sal que funde abaixo dos 100 °C, sendo formado por grandes cátions assimétricos e ânions orgânicos ou inorgânicos [17]. Devido a suas propriedades únicas tais como baixa pressão de vapor, liquidez sobre uma ampla faixa de temperaturas, elevada estabilidade térmica, condutividade iônica e capacidade de dissolver uma grande variedade de espécies químicas, os LI's fizeram uma revolução verde na química e engenharia. Neste sentido, o termo “líquido iônico” é quase tido como um sinônimo para “solventes verdes” e seguros [18-19].

No entanto, a aplicação dos líquidos iônicos como versáteis “blocos de construção” para materiais funcionais de nova geração tem mudado esta antiga noção sobre a química dos LI's. Com isso, numerosos líquidos iônicos energéticos com diferentes estruturas e propriedades vêm sendo explorados em uma variedade de aplicações energéticas [11].

Os LIE's são compostos que apresentam propriedades físico-químicas semelhantes aos tradicionais LI's, mas possuem características adicionais de armazenarem grandes quantidades de energia química, tendo a capacidade de liberar seu conteúdo energético na forma de gases quentes em um intervalo de tempo estritamente curto. Sendo assim, estes materiais podem ser

projetados como poderosos explosivos, combustíveis inflamáveis e artefatos pirotécnicos, dependendo da seleção dos íons componentes utilizados [19].

De maneira geral, a estrutura molecular destes líquidos iônicos energéticos de alta performance é formada pela combinação de um cátion orgânico com elevada porcentagem de nitrogênio e ânions volumosos com um ou mais grupos energéticos: tais como grupos nitro, -NO₂; azida, -N₃; ciano, -C≡N. Geralmente os cátions são formados por compostos heteroatômicos N – substituídos ou por derivados de sais de amônio: a maioria deles incluem cátions imidazólicos, triazólicos, tetrazólicos, triazínicos ou hidrazínicos. Ânions, são comumente constituídos de azolatos, dicianamidas, nitrocianamidas, triclanometanidas, picratos, nitratos, percloratos, azidas, borohidretos, cianoborohidretos e nitro complexos metálicos (**Figura 1**) [11,14,19-21].

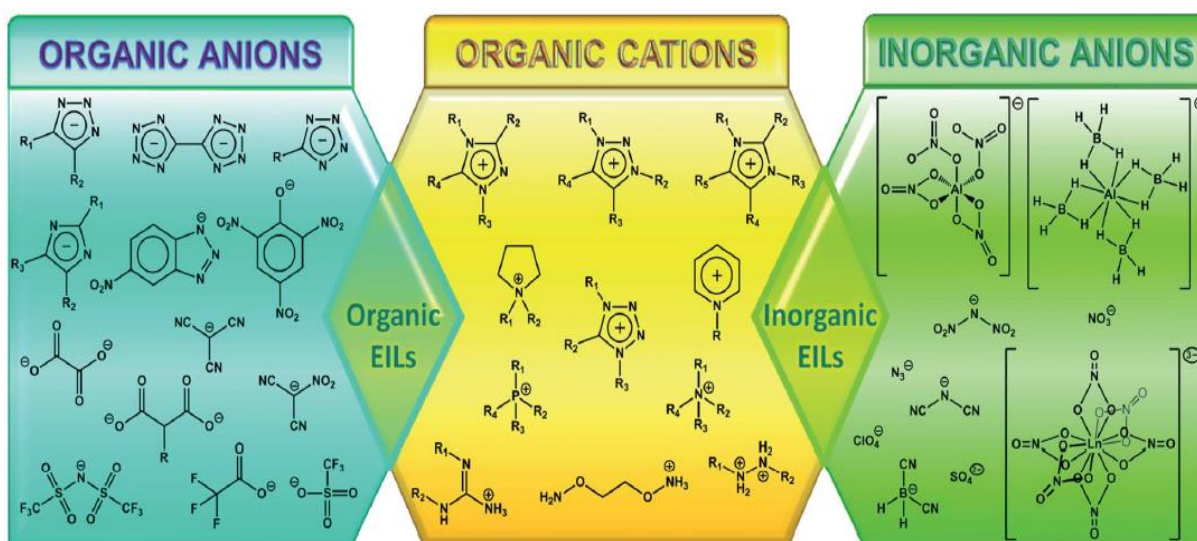


Figura 1. Estruturas químicas dos principais cátions orgânicos e ânions orgânicos/inorgânicos formadores de líquidos iônicos energéticos. Adaptado de Sebastião *et al.* [19].

Em aplicações como combustíveis propelentes hipergólicos, são empregadas combinações de pares iônicos ricos em ligações N – N e N – C as quais levam à compostos com elevados calores de formação e maiores densidades energéticas, contribuindo para aumentar o impulso específico e, portanto, a capacidade de transporte das cargas úteis (*payload*) das espaçonaves [22]. Além das propriedades energéticas, LI's hipergólicos com baixa viscosidade são altamente desejáveis, pois contribuem para o transporte de massa e podem facilitar o processo de mistura do oxidante com o combustível, levando à rápida combustão. Neste sentido,

quando comparados a outros cátions energéticos, a escolha de cátions imidazólicos assimétricos mostra-se vantajosa na formação de LI's hipergólicos de menor viscosidade ^[11,23].

Originalmente, na busca por novos combustíveis propelentes verdes, o comportamento hipergólico foi primeiro observado para LIE's contendo cátions de 1-alkil-3-metilimidazólios substituídos, possuindo o ânion de dicianamida como contra-íon ^[13]. Estudos posteriores mostraram que o ânion de [DCA]⁻ desempenhava papel decisivo no estágio de indução no processo de autoignição, e desde então novos ânions com grupos iniciadores de reação hipergólica baseados em grupos ciano foram descobertos (**Figura 2**): [N(NO₂)(CN)]⁻ ^[24], [SCN]⁻ ^[25], [H₃BCN]⁻ ^[26], [H₂B(CN)₂]⁻ ^[27]. Também, em anos recentes, abriu-se uma nova perspectiva no campo destes combustíveis ao ser relatado um aumento da reatividade hipergólica para uma série de compostos baseados em boro ^[26-30].

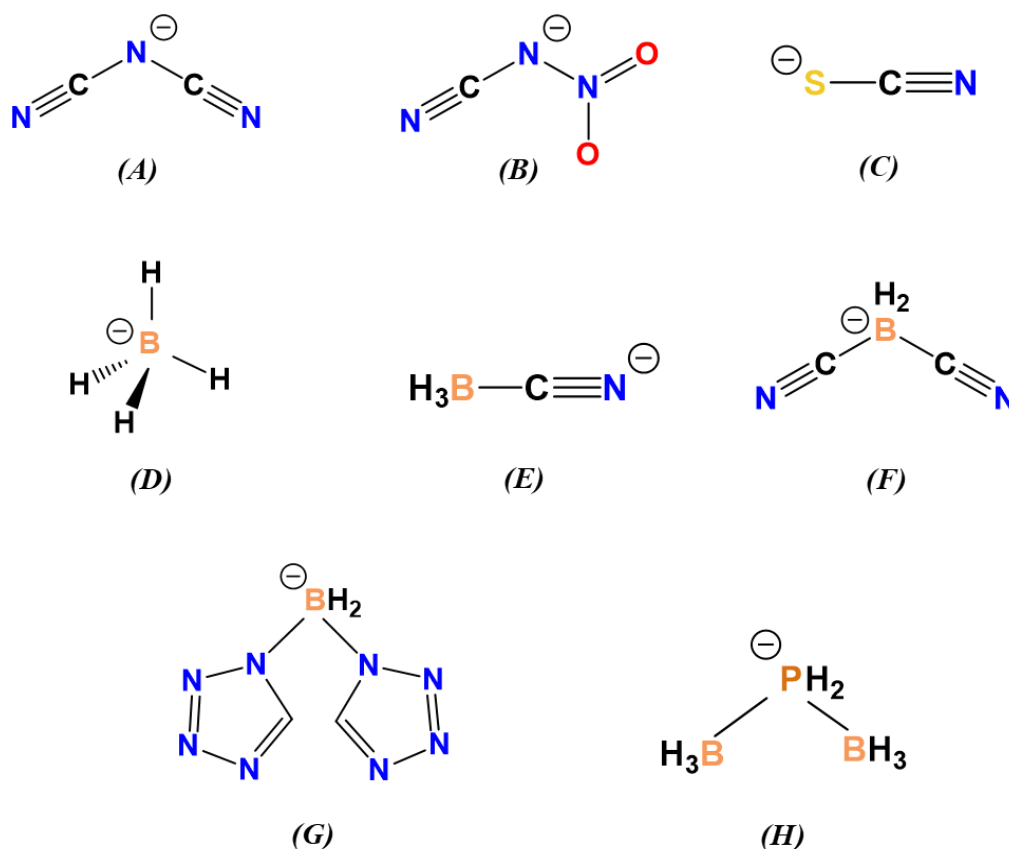


Figura 2. Ânions com capacidade de inicializar reações de ignição hipergólica baseados em grupos ciano e compostos contendo boro: (A) dicianamida; (B) nitrocianamida; (C) tiocianato; (D) borohidreto; (E) cianoborohidreto; (F) dicianoborohidreto; (G) bishidrobis(tetrazol-1-il)borato; (H) bis(borano)hipofosfito.

1.1.1 A importância do entendimento do fenômeno da estabilidade térmica de líquidos iônicos energéticos no contexto da modulação da reatividade hipergólica

Apesar do processo de iniciação da combustão depender essencialmente da natureza do ânion ^[12], a modulação da reatividade hipergólica (hipergolicidade) é determinada pela estrutura química do cátion energético e pelas funcionalizações adicionais inseridas. De fato, para uma grande variedade de cátions é visto que a inserção de cadeias laterais insaturadas tais como alil (-CH₂-CH=CH₂) e propargil (-CH₂-C≡CH) são responsáveis por potencializar a reação hipergólica ^[13-14,22].

Historicamente, uma das formas de mensurar a reatividade de um par hipergólico é feita medindo-se o tempo de duração para o surgimento da primeira chama de combustão, após o contato do combustível com o oxidante: o chamado tempo de atraso de ignição – IDT ^[12] (**Figura 3A**). Curtos IDT's, obtidos na escala dos milissegundos, são característicos de combustíveis de elevada hipergolicidade e desejáveis para a segurança e adequado funcionamento dos motores a propelentes líquidos ^[32-33].

Assim, uma questão que ainda limita a aplicação destes LI's como futuros combustíveis propelentes de nova geração, diz respeito à menor reatividade hipergólica frente à reação com o oxidante, se comparados aos tradicionais combustíveis hidrazínicos utilizados atualmente (IDT ~ 5 ms) ^[6,32,34]. É amplamente reconhecido que uma das etapas fundamentais durante a iniciação em reações hipergólicas, e que ocorre na fase de pré-ignição a baixas temperaturas, é a formação de espécies reativas gasosas que são geradas durante os processos termolíticos e oxidativos na fase condensada. Uma vez que a temperatura e a concentração destas espécies-chaves alcançam níveis críticos, a ignição ocorre na fase gasosa e a temperatura aumenta dramaticamente promovendo a combustão ^[15-16].

Neste sentido, a reatividade hipergólica em LI's está diretamente relacionada à formação dos produtos gasosos que ocorrem durante a decomposição térmica dos LI's utilizados como combustíveis e, portanto, ao comportamento de estabilidade térmica observado para esta classe de compostos. Assim, LI's contendo cátions termicamente menos estáveis, ou seja, que apresentam menores temperaturas de decomposição, são os mais reativos perante a reação com o oxidante (HNO₃) ^[12-14,35]. De fato, como pode ser visto na **Figura 3B**, há uma forte correlação entre as medidas de IDT's e as temperaturas de decomposição térmica quando são comparados cátions imidazólicos funcionalizados, contendo o mesmo ânion hipergólico de dicianamida.

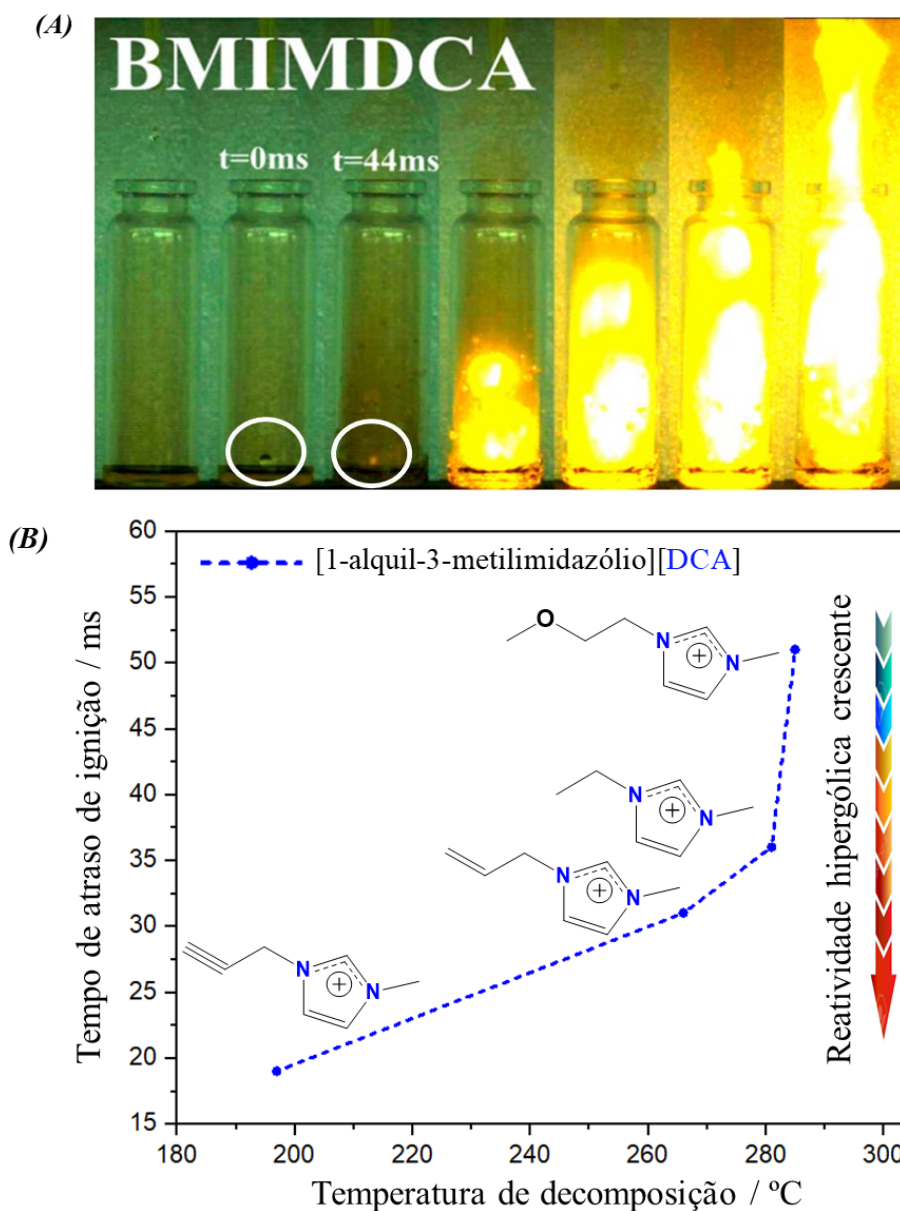


Figura 3. (A) Tempo de atraso de ignição (IDT) da reação entre o líquido iônico de 1-butil-3-metilimidazólio de dicianamida (BMIMDCA) e HNO_3 . Adaptado de Sun *et al.* (2017) ^[31]. (B) Relação de dependência entre a estabilidade térmica dos líquidos iônicos energéticos e a variação da reatividade hipergólica mensurada a partir dos IDT's. Adaptado de McCrary *et al.* (2014) ^[13].

Portanto, o entendimento do fenômeno da estabilidade térmica e dos mecanismos químicos pelos quais são gerados os produtos gasosos durante a decomposição de LI's de dicianamida, são de extrema importância para a compreensão das etapas iniciais de ignição destes materiais e, também, para o desenvolvimento de novos combustíveis hipergólicos de maior reatividade visando a substituição dos perigosos derivados de hidrazina empregados atualmente.

1.2 Comportamento térmico de líquidos iônicos

1.2.1 Análises Termogravimétricas – Curvas de TGA/DTG

Usualmente o comportamento térmico e a obtenção dos parâmetros que definem a estabilidade térmica de LI's são alcançados por análises termogravimétricas – TGA's [36]. Nesta técnica, a variação da massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto o material está sujeito a um programa controlado de aquecimento (**Figura 4A**). A elevação da temperatura ocorre por meio do suprimento de energia térmica, e quando é fornecida energia suficiente ao sistema, transformações químicas que alteram a estrutura e propriedades moleculares da amostra podem ocorrer [37].

A temperatura ou faixa de temperatura que um determinado evento acontece são característicos da natureza do material e por vezes do método empregado para seu estudo [37]. Experimentos de TGA em condições não-isotérmicas é a forma mais adequada para acessar a estabilidade térmica relativa de uma série de compostos quando os experimentos são realizados em condições uniformes [38].

Nas análises dinâmicas de decomposição térmica de LI's a perda mássica é registrada em função do aumento linear de temperatura, e a taxa de aquecimento mais usualmente empregada é a de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ [36]. Uma representação alternativa dos resultados é alcançada tomando-se a derivada da curva experimental original, para fornecer a taxa de perda mássica em função da temperatura ($\frac{dm}{dT}$) (**Figura 4B**). A produção de tais curvas é chamada de Termogravimetria Derivada - DTG [37,39].

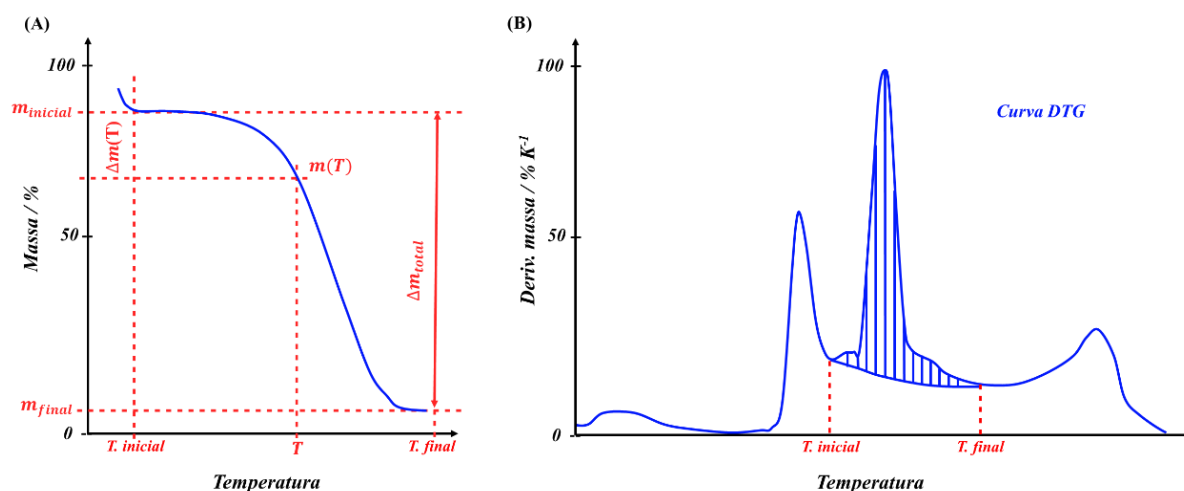


Figura 4. (A) Representação esquemática de uma análise termogravimétrica (TGA) mostrando a perda de massa que ocorre durante um evento térmico bem definido. (B) Curva de DTG associada ao evento térmico delimitado pelas temperaturas $T_{inicial}$ e T_{final} .

As curvas de DTG's auxiliam na interpretação dos processos térmicos decorrentes das perdas mássicas, uma vez que a ocorrência de reações sobrepostas pode aparecer como duplos picos ou ombros sobre o pico principal. Desta forma, quando uma substância é passível de sofrer múltiplas reações, estas devem ser tratadas separadamente, de tal forma que cada uma terá um máximo de perda mássica para um mecanismo em específico e temperaturas características de início e fim da reação (**Figura 4B**) [37].

Devido ao fato que a decomposição térmica transcorre ao mesmo tempo em que a temperatura está continuamente sendo elevada, a reação acontece por uma ampla faixa de temperaturas. Por esta razão, um cuidado na definição da “temperatura de decomposição” deve ser tomado, uma vez que não há uma padronização na literatura para líquidos iônicos.

Neste sentido, uma das definições típicas e adotada tanto aqui como em outros trabalhos da área [36,40-43] tem como parâmetro de comparação da estabilidade térmica entre os LI's, a temperatura associada com a máxima taxa de perda mássica, designada aqui como T_{peak} . Tal parâmetro pode ser obtido diretamente das curvas de DTG's, sendo que é nesta temperatura que as velocidades combinadas das reações de decomposição associadas a um evento térmico ocorrem mais rapidamente [37].

Em grande medida, tem-se que os valores associados às T_{peak} 's atribuídos à um evento térmico em específico estão, de certa forma, acima das temperaturas onde se tem o início da quebra das ligações nos compostos em análise [37]. Assim, também outros parâmetros comparativos da estabilidade térmica encontrados na literatura são a temperatura extrapolada

de início da reação, T_{onset} , e as temperaturas em que a conversão em produtos alcança 5% e 50% da perda total: $T_{5\%}$ e $T_{50\%}$, respectivamente.

Em análises dinâmicas, as medidas de estabilidade térmica são sensíveis a diferentes velocidades de aquecimento, de modo que taxas elevadas resultam em temperaturas de decomposição deslocadas para valores comparativamente mais altos ^[44]. De forma semelhante, para processos de decomposição susceptíveis a mais de um caminho de reação, a dependência da degradação térmica com a rampa de aquecimento e também com a temperatura pode implicar em diferentes rotas de formação de produtos gasosos ^[45-46].

Uma das formas de avaliar os mecanismos de reação que ocorrem durante a decomposição por aquecimento e suas eventuais mudanças durante o fornecimento de calor, é comparando as perdas de massa obtidas durante os eventos térmicos com os resultados teóricos esperados. De fato, se a reação ocorre em condições próximas às estequiométricas e a variação mássica do processo pode ser identificada como um evento térmico distinto, tal como exemplificado na **Figura 4B**, a massa molar da molécula eliminada pode ser estimada ^[37,39].

1.2.2 Estrutura química de líquidos iônicos e sua relação com a estabilidade térmica

Devido às suas características de natureza iônica, de maneira geral, os líquidos iônicos apresentam baixa pressão de vapor e não entram em ebulição, sendo que o limite de temperatura superior é atingido quando se inicia o processo de degradação térmica ^[36]. Atualmente é reconhecido que a estabilidade térmica de LI's é dependente da estrutura dos pares iônicos empregados. Mais significativamente, a estabilidade térmica de sais análogos com diferentes ânions correlaciona-se bem com a natureza coordenante do ânion, sua nucleofilicidade e hidrofobicidade ^[36,41].

De maneira geral, a estabilidade térmica de ânions comuns pode ser sintetizada na seguinte ordem relativa: $[Ac]^- < [Cl]^- < [Br]^- < [I]^- < [SCN]^- < [N(CN)_2]^- < [C(CN)_3]^- < [TFO]^- < [BF_4]^- < [Tf_2N]^- < [PF_6]^-$. De fato, quando são comparados diferentes tipos de ânions para um mesmo cátion, é observado que a estabilidade térmica decresce à medida que a força de interação cátion-ânion aumenta. Assim, pode ser alcançado variações de temperaturas da ordem dos 220 °C apenas intercambiando o tipo do ânion pareado com um mesmo cátion. Desta forma, na **Figura 5**, pode ser observado o comportamento aqui descrito tomando-se fixo o cátion de 1-butil-3-metilimidazólio, o $[BMIM]^+$, e realizando a substituição de um ânion $[PF_6]^-$ fracamente coordenante, por um ânion $[Ac]^-$ que interage mais fortemente com este cátion ^[41].

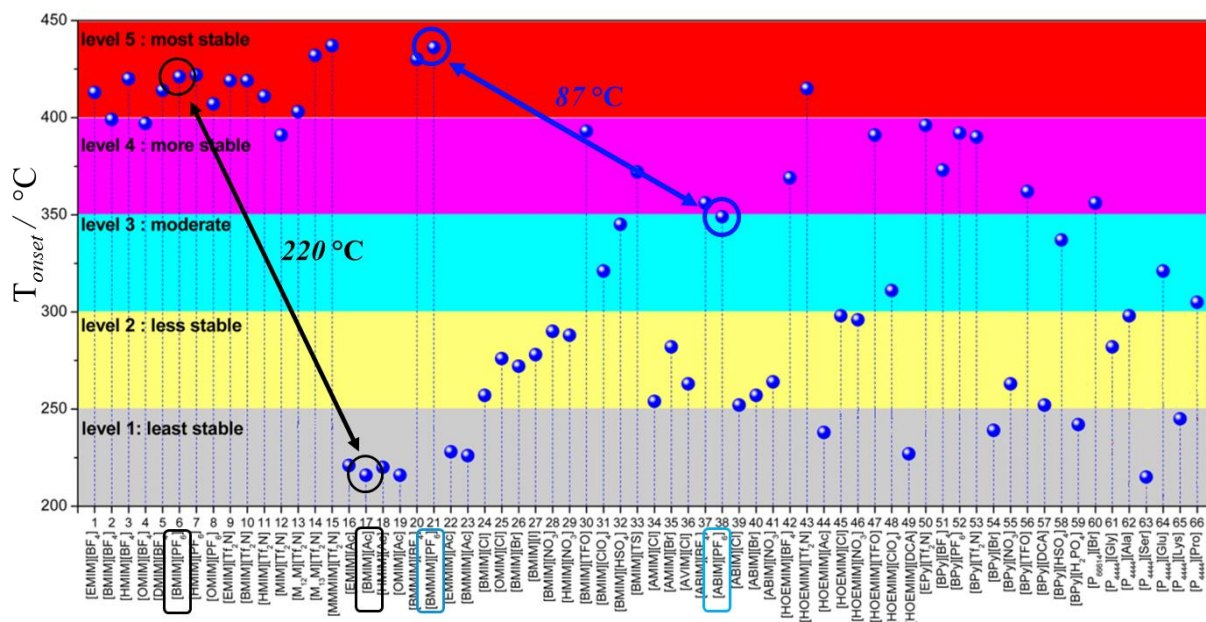


Figura 5. Estabilidade térmica de LI's para diferentes tipos de ânions coordenantes e estruturas catiônicas. Os 66 LI's foram agrupados em níveis de estabilidade conforme a temperatura de decomposição T_{onset} . A seta em preto indica a variação de temperatura associada à mudança do ânion coordenante de $[PF_6]^-$ para $[Ac]^-$. Por sua vez, a seta em azul mostra a variação de temperatura associada à cátions de diferentes estruturas químicas: variação entre os cátions de 1-butil-2,3-dimetilimidazólio ($[BMMIM]^+$) e 1-alil-3-butylimidazólio ($[ABMIM]^+$). Adaptado de Cao e Mu (2014) [41].

No caso do ânion dicianamida é observado um comportamento similar aos ânions mais fortemente coordenantes como os encontrados em LI's baseados em haletos. Além disso, a estabilidade térmica de líquidos iônicos contendo ânions ciano-funcionalizados aumenta conforme o número de grupos ciano ($C\equiv N$) é acrescido: $[SCN]^- < [N(CN)_2]^- < [C(CN)_3]^-$ [45].

De forma semelhante à observada para a escolha dos ânions, a modulação da estabilidade térmica também pode ser alcançada quando são efetuadas alterações nas estruturas catiônicas, de modo que também é obtida grande variação de reatividade entre os diferentes tipos de cátions. De fato, como exemplo disso, ao comparar o comportamento térmico de cátions derivados do cátion de $[BMIM]^+$, tendo como contra-íon comum o ânion $[PF_6]^-$, é possível verificar como pequenas mudanças na estrutura molecular podem levar a variações significativas na temperatura de decomposição da ordem dos 87 °C (Figura 5).

Assim, tal como é amplamente reconhecido na literatura, na Figura 6 pode ser observado como a substituição do hidrogênio mais ácido na posição C(2) do anel imidazol por um grupo metila ($-CH_3$), faz aumentar a estabilidade térmica do composto de 1-butil-2,3-dimetilimidazólio ($[BMMIM]^+$) [23,36,41,47-48]. Alternativamente, de maneira oposta, a funcionalização do anel com substituintes insaturados próximos à ligação $N^+ - C$, tal como vista

aqui para o cátion 1-alil-3-butilimidazólio ([ABMIM]⁺), faz diminuir consideravelmente a temperatura de decomposição, reduzindo a estabilidade térmica dos LI's formados por este tipo de estrutura.

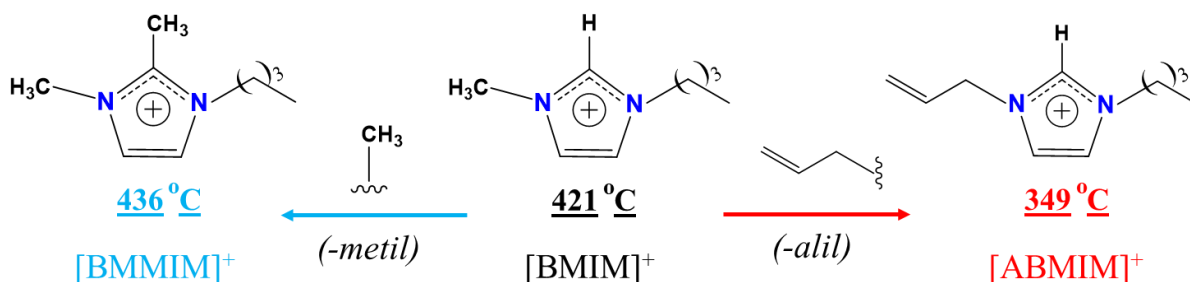


Figura 6. Exemplos de modificações estruturais no cátion de 1-butil-3-metilimidazólio, [BMIM]⁺, que promovem significativas variações na estabilidade térmica deste íon. O contra-íon aqui empregado na análise comparativa foi o ânion de [PF₆]⁻. Valores de temperaturas de decomposição extraídos de Cao e Mu (2014) ^[41].

Modificações análogas que resultam na inserção de cadeias laterais insaturadas em outros cátions nitrogenados (piridínicos, triazínicos, pirrolidínicos ^[13], hidrazínicos ^[14], etc) também levam ao mesmo efeito de diminuição da estabilidade térmica, mesmo quando são combinados a outros ânions diferentes do [PF₆]⁻, como é o caso do dicianamida.

O comprimento da cadeia alquílica também tem significativa influência sobre a estabilidade térmica de LI's em cátions nitrogenados. O aumento do número de carbonos na cadeia lateral substituinte faz diminuir a estabilidade térmica em cátions imidazólicos tanto com ânions básicos [Cl]⁻ ^[49-50], quanto para aqueles fracamente coordenantes como o [BF₄]⁻ ^[51], o [Tf₂N]⁻ ^[52] e o [PF₆]⁻ ^[41]. A mesma tendência é vista para outros cátions como os de N-alkil-N-metilpirrolidina ^[42] e sais de tetraalquilamônio ^[53].

Apesar do conhecimento do comportamento térmico descrito anteriormente para cátions modificados com a adição de insaturações ou mesmo para a inserção de substituintes com longas cadeias alquílicas, não se tem relato na literatura sobre um estudo sistemático que avalie a estabilidade térmica em termos de mudanças estruturais e suas consequências sobre a reatividade em processos de decomposição de LI's.

1.3 Análise por Py – GC/MS na determinação dos produtos de decomposição

O mecanismo exato de degradação térmica em líquidos iônicos não é conhecido de maneira direta, uma vez que diversos fatores devem ser levados em conta. Assim, os mecanismos de decomposição estão sujeitos a múltiplas reações de iniciação simultâneas, com

caminhos de reação competindo com diferentes velocidades e dependentes da temperatura e taxa de aquecimento [46]. Métodos analíticos combinados são geralmente empregados com o propósito de auxiliar a desvendar os mecanismos mais prováveis.

O método de pirólise em combinação com outras técnicas analíticas tem sido extensamente relatado nos estudos de decomposição térmica em materiais energéticos [54-55] e no campo dos LI's de maneira geral [46,56-57]. Tais técnicas permitem a compreensão dos mecanismos de reação a partir da identificação e quantificação relativa dos produtos voláteis gerados durante o processo de aquecimento.

A pirólise é uma ferramenta de análise baseada na fragmentação de grandes moléculas em constituintes menores, por meio do fornecimento de energia térmica. O modo como grandes moléculas comportam-se em temperaturas elevadas depende, sobretudo, da força relativa das ligações químicas às quais mantêm a molécula unida. A chave para um experimento de pirólise analítica é selecionar uma temperatura na qual as macromoléculas degradem produzindo uma ampla variedade de produtos, já que em temperaturas muito elevadas a degradação pode ocorrer extensivamente sem formação de produtos específicos [58]. Da mesma forma, a reprodutibilidade experimental é alcançada quando os parâmetros que levam à formação do pirolisado são devidamente controlados e otimizados, já que influenciam diretamente nos mecanismos de degradação térmica [59].

O uso associado com as técnicas de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas, permite que a mistura complexa das espécies voláteis geradas durante a degradação térmica seja devidamente separada e quantificada sequencialmente. Quando a etapa pirolítica não é efetuada de forma hifenada às demais operações analíticas, a técnica é designada como *Py – GC/MS offline*.

1.3.1 Possíveis caminhos de reação para a decomposição térmica de líquidos iônicos

O comportamento de decomposição térmica de líquidos iônicos varia consideravelmente com a estrutura do sal empregado. Para muitos LI's contendo cátions nitrogenados com substituintes alquílicos, na maior parte dos processos de degradação térmica, as reações transcorrem por mecanismos que passam em alguma etapa pela clivagem das ligações reativas do tipo $N^+ - C$ (**Figura 7A**) [53,56-57]. Os caminhos de decomposição mais comuns envolvem desde reações de simples fragmentação térmica e rearranjos estruturais, quando estão envolvidos ânions fracamente coordenantes; passando por reações de eliminação de Hofmann e de formação de carbenos, para aqueles ânions com características mais básicas,

até processos de abstração de grupos alquílicos via mecanismos de substituição nucleofílica - S_N (Figura 7B).

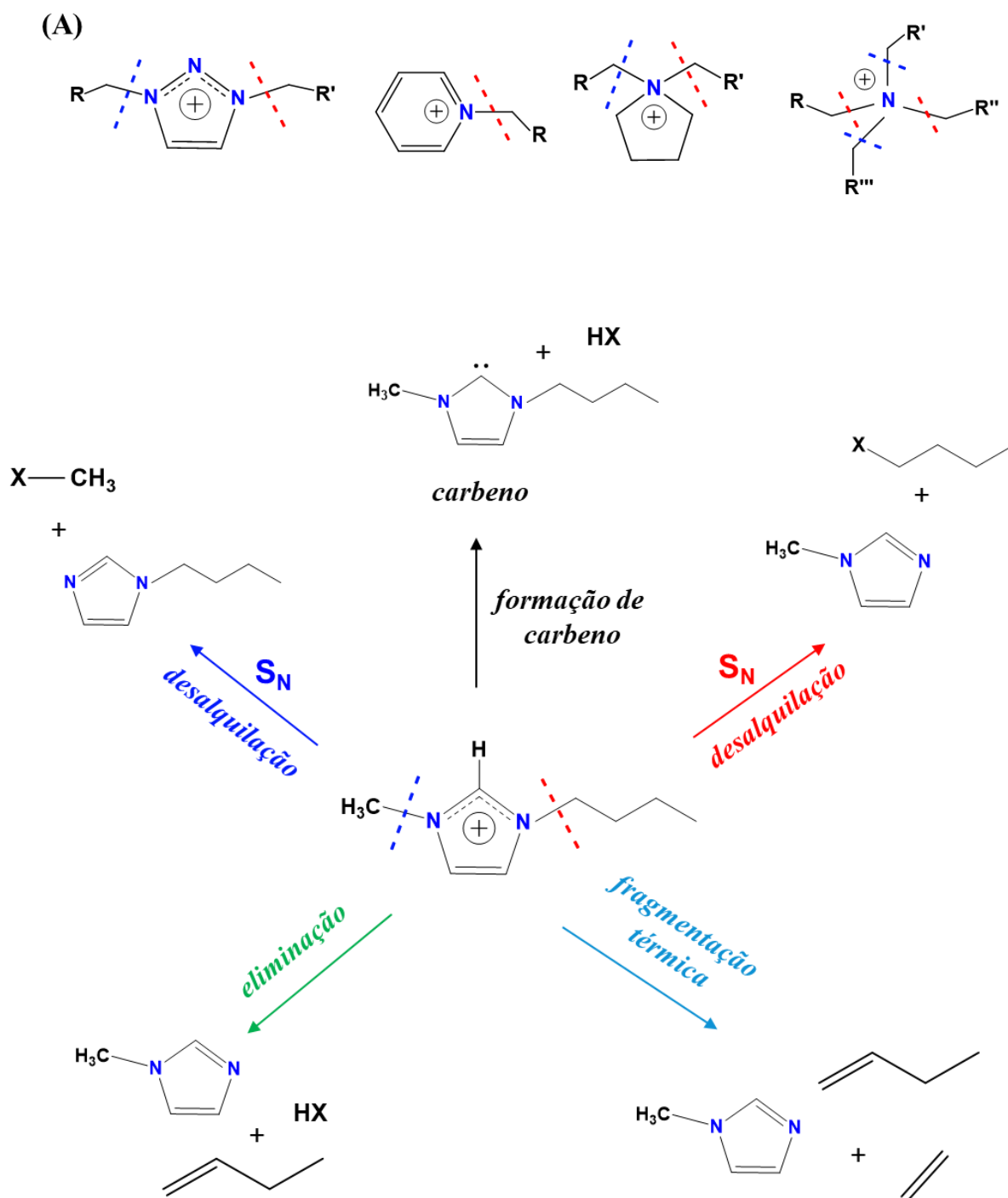


Figura 7. (A) Sítios de reação de decomposição térmica para cátions nitrogenados: clivagem das ligações reativas do tipo $N^+ - C$. (B) Esquema geral para as possíveis rotas de decomposição do cátion 1-butil-3-metilimidazólio e para eventuais cátions nitrogenados formadores de LI's.

Semelhante ao comportamento visto para as temperaturas de decomposição (**Figura 5**), os mecanismos de degradação térmica são também dependentes, sobretudo, da natureza do ânion empregado. Ânions fortemente coordenantes e de natureza nucleofílica são os menos estáveis termicamente e são esperados sofrerem processos de degradação térmica via reação de substituição nucleofílica bimolecular - S_N2 [47,50,56].

De fato, a estabilidade térmica dos sais e os parâmetros cinéticos referentes a dinâmica de decomposição podem ser descritos por uma reação do tipo Menshutkin reversa [36]. Assim, tal como para os íons haletos, acredita-se que o mecanismo de degradação térmica envolvendo LI's contendo o ânion de $[DCA]^-$ aconteça por meio da desalquilação do cátion via S_N2 , com formação de uma espécie nitrogenada como grupo abandonador que é despreendida na forma gasosa nas temperaturas das análises de TGA's (**Figura 8**) [45,60-61].

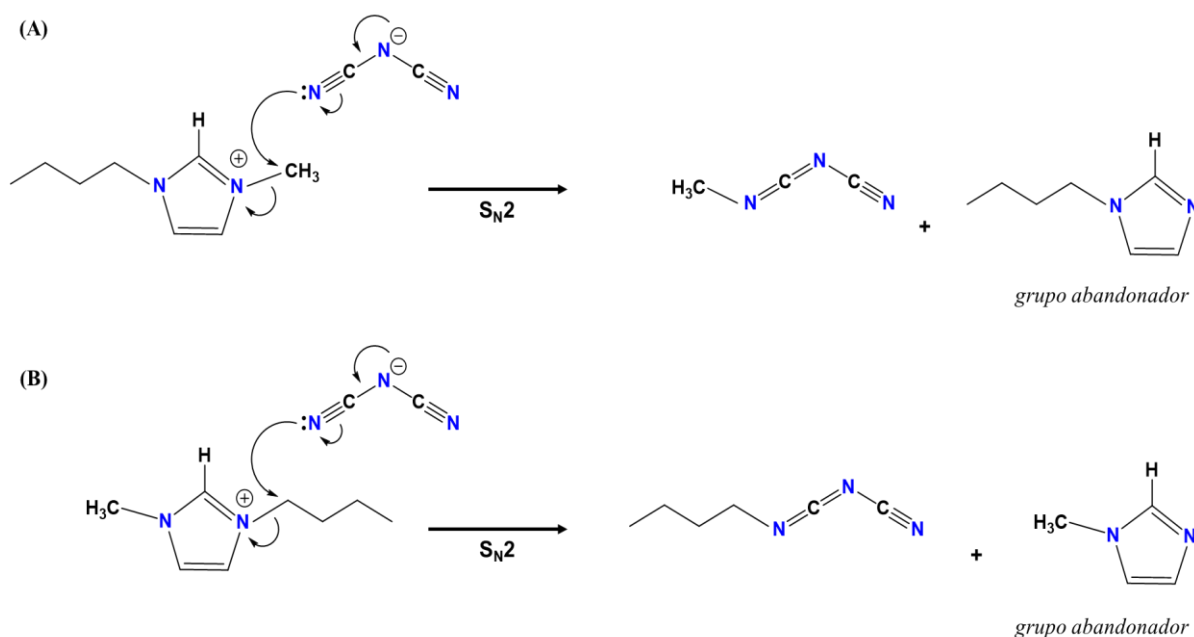


Figura 8. Esquema representativo dos prováveis mecanismos de reação que ocorrem durante a decomposição térmica envolvendo o ânion de $[DCA]^-$. (A) Desalquilação do cátion via S_N2 no centro de reação do grupo metil. (B) Desalquilação do cátion via S_N2 no centro de reação do grupo butil.

Desta forma, o entendimento mecanístico das reações de S_N2 e os fatores que governam sua reatividade é de grande importância para a compreensão da estabilidade térmica e dos processos de degradação em líquidos iônicos contendo ânions com caráter nucleofílico, como é o caso do ânion dicianamida.

1.4 Mecanismo e análise da reatividade química de reações de S_N2

A compreensão das reações químicas e reatividade é um dos objetivos centrais da ciência química e, mais amplamente, das ciências naturais. O desenvolvimento de teorias para explicar os fatores que afetam a reatividade é altamente valorizado para o entendimento do porquê as reações acontecem e quão rápido uma determinada reação pode ser.

As reações de substituição nucleofílica bimoleculares, S_N2, são uma das mais comuns e bem estudadas reações na Química. Elas ocorrem entre um centro de carbono com hibridização sp³, tendo ligado diretamente a ele um grupo abandonador (LG) eletronegativo. O nucleófilo (Nu), uma espécie com um par de elétrons não compartilhados, entra pelo lado oposto à posição de saída do grupo abandonador levando à um estado de transição próximo àquele adotado para uma geometria trigonal bipyramidal (**Figura 9**) [62].

A quebra da ligação C – LG e a formação da nova ligação Nu – C ocorrem simultaneamente, tal que a reação é de segunda ordem global e acontece segundo um mecanismo dito ser concertado. Assim, tanto o grupo de entrada (Nu) como o grupo abandonador estão envolvidos na etapa determinante da velocidade da reação [62]. Neste sentido, parâmetros cinéticos das reações de S_N2 podem ser utilizados como uma ferramenta de avaliação dos efeitos das mudanças estruturais sobre a facilidade relativa dos deslocamentos neste tipo de reação [63].

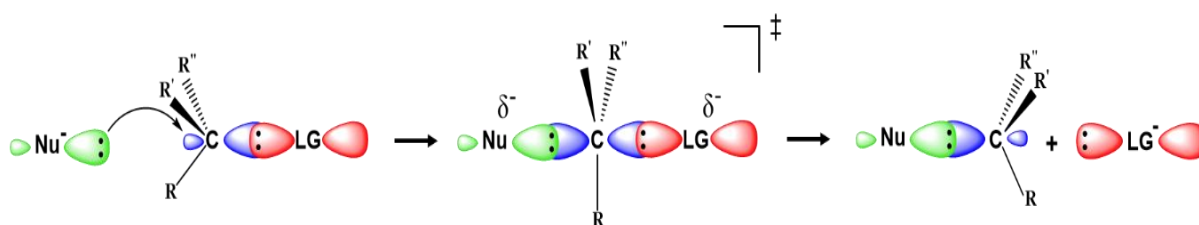


Figura 9. Representação do mecanismo de uma típica reação de S_N2, com formação de um estado de transição de geometria próxima da trigonal bipyramidal e saída de um grupo abandonador (LG) na direção oposta ao lado de entrada do nucleófilo (Nu) atacante.

A reatividade S_N2 é controlada tanto pelo nucleófilo atacante quanto pelo átomo ou molécula que está sendo substituída (LG). Geralmente, um bom grupo abandonador é definido

pela extensão a qual ele diminui a barreira do estado de transição da reação em questão (**Figura 10**) [64]. A habilidade para um substituinte agir como um bom grupo abandonador é frequentemente associada com a força da ligação C – LG [65-67] e a sua capacidade em aceitar uma carga negativa adicional [68], a qual pode estar relacionada em muitos casos à eletronegatividade do fragmento molecular de saída [69-70]. Quando as estruturas dos grupos abandonadores são similarmente comparáveis, há uma correlação direta entre estes parâmetros (força de ligação e eletronegatividade) e a reatividade global [64].

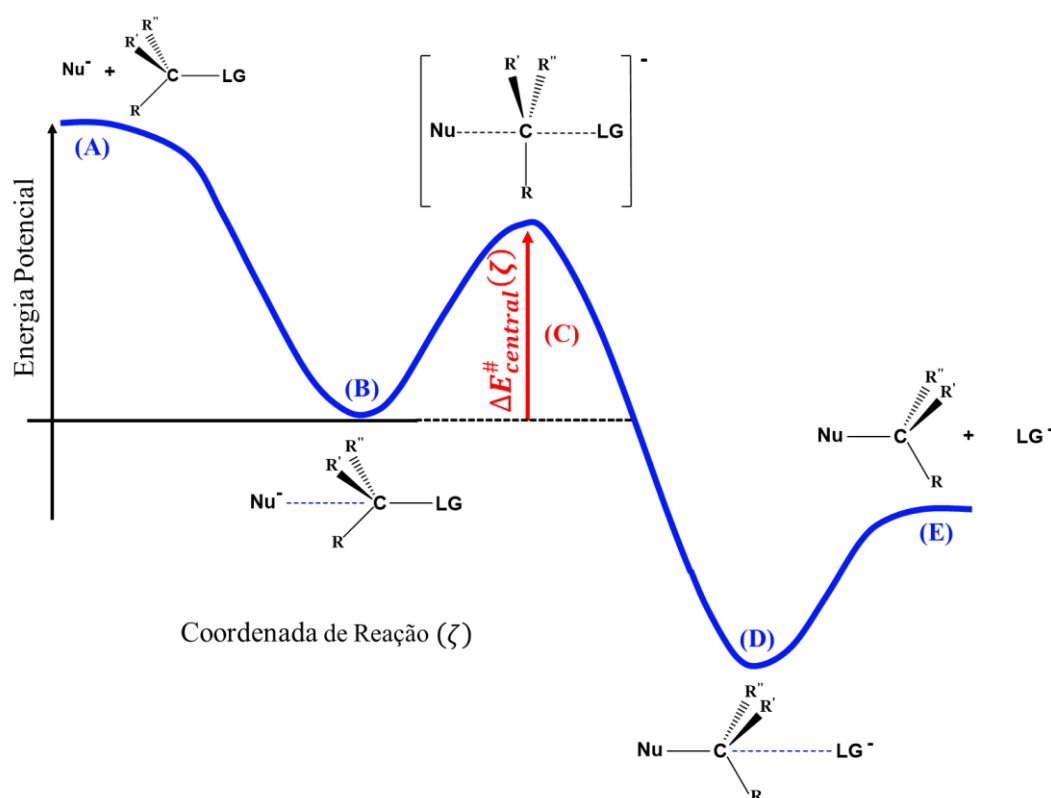


Figura 10. Perfil energético de uma típica reação de $\text{S}_{\text{N}}2$ em fase gasosa: (A) Reagentes isolados; (B) Complexo Reagente (RC); (C) Barreira energética central para a formação do estado de transição - $\Delta E_{\text{central}}^{\#}(\zeta)$; (D) Complexo Produto; (E) Produtos isolados.

Efeitos estéricos de substituintes ligados diretamente ao carbono do sítio de reação influenciam consideravelmente a velocidade das reações de $\text{S}_{\text{N}}2$. Grupos substituintes volumosos retardam este tipo de reação devido ao bloqueio efetivo à aproximação do nucleófilo ao centro eletrofílico [62]. No entanto, apesar deste conceito possuir ampla empregabilidade e ser de fundamental importância para o entendimento da reatividade química, fatores que ditam a sua contribuição para a barreira energética da reação ainda não são completamente compreendidos.

1.4.1 Modelo de Tensão de Ativação

Nas duas últimas décadas vários estudos teóricos aliados a dados experimentais têm sido conduzidos no sentido de explorar as tendências de reatividade, bem como a natureza da superfície de energia potencial para as reações de S_N2. Assim, a utilização de modelos de reatividade tal como o Modelo de Tensão de Ativação tem se mostrado uma ferramenta útil na compreensão dos fatores que governam a reatividade química em termos da análise da barreira energética da reação [71].

Com base no Modelo de Tensão de Ativação de Bickelhaupt e Houk (2017) [71], a reatividade química é explicada em termos dos reagentes e suas energias de distorção e mudanças na energia eletrônica requerida para alcançar a configuração do estado de transição. Neste modelo, a superfície de energia potencial, $\Delta E(\zeta)$, é decomposta em duas contribuições energéticas ao longo da coordenada de reação ζ (Equação 1): uma é a energia de distorção (ou energia de tensão), $\Delta E(\zeta)_{Tensão}$, associada com a deformação estrutural que os reagentes sofrem durante a reação; e a outra é a energia de interação entre os reagentes distorcidos, $\Delta E(\zeta)_{Interação}$.

$$\Delta E(\zeta) = \Delta E(\zeta)_{Tensão} + \Delta E(\zeta)_{Interação} \quad (1)$$

A energia de tensão é determinada pela extensão para a qual os grupos químicos devem ser reorganizados em um mecanismo particular e pela rigidez dos reagentes, principalmente devido às forças das ligações que devem ser quebradas ou a flexibilidade de ângulos distorcidos durante o progresso da reação. Assim, a extensão da distorção e, portanto, a energia de tensão são parâmetros característicos de um caminho de reação em particular. No geral, a $\Delta E(\zeta)_{Tensão}$ é positiva e, assim, um fator de contribuição desestabilizante que faz aumentar a energia da barreira de ativação. Este termo, por sua vez, pode ser ainda particionado em contribuições individuais derivadas de cada um dos reagentes separados envolvidos no mecanismo de reação avaliado [71-72].

Assim, com esta ferramenta pode-se explicar a tendência na reatividade química de reações de S_N2 quando são comparados diferentes substratos, tendo um mesmo ânion nucleofílico atacante (Nu). Na **Figura 11A** é esquematizado a análise energética para uma reação de S_N2 envolvendo substratos de natureza distinta. Nela, pode ser visto como a reatividade química é diminuída quando estão envolvidos substratos com grupos

abandonadores (LG) “menos eficientes”, de tal forma que a barreira de ativação da reação é elevada por meio da contribuição da curva de tensão desestabilizante, $\Delta E(\zeta)_{Tensão}$. Da mesma forma, estiramentos de fortes ligações reativas do tipo C – LG contribuem para a elevação do gasto energético na transposição da barreira da reação [65,71].

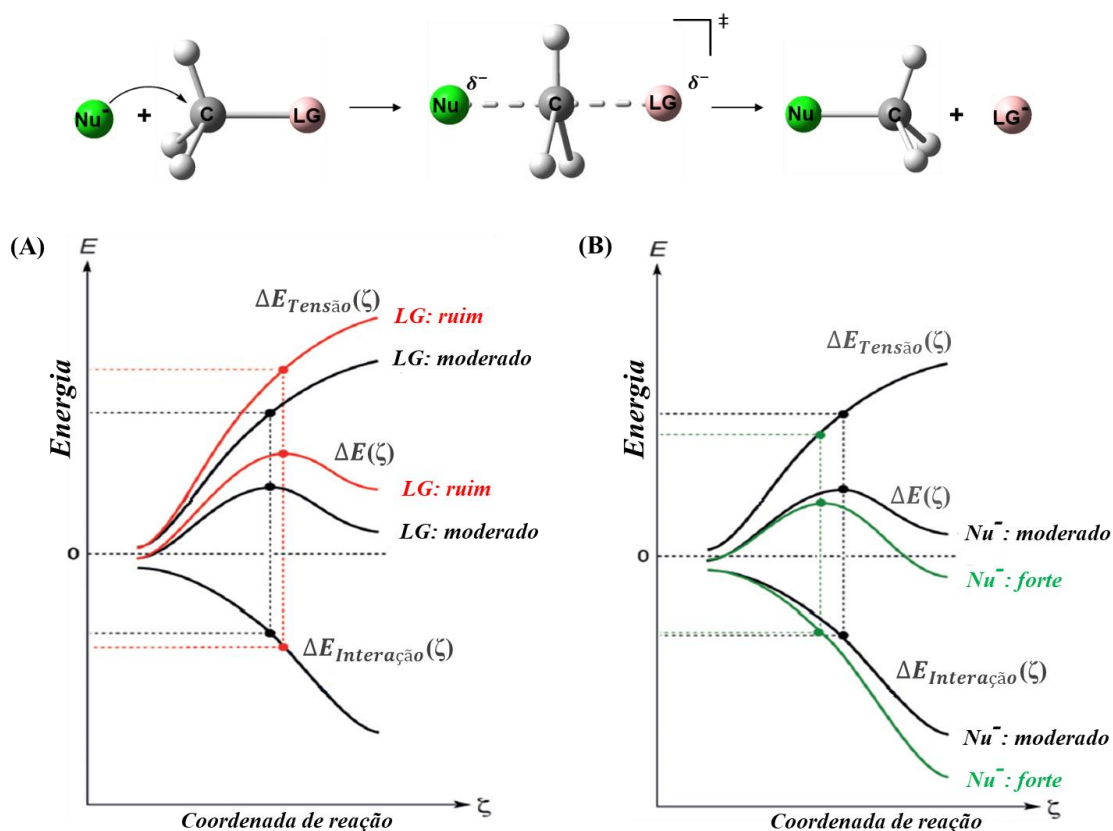


Figura 11. Diagrama de tensão de ativação para típicas reações de S_N2 , mostrando a posição do estado de transição (pontos preenchidos) e as curvas de energia de tensão e interação: $\Delta E(\zeta)_{Tensão}$ e $\Delta E(\zeta)_{Interação}$, respectivamente. Em (A) e (B), as curvas em preto denotam o mesmo sistema de reação de referência, com grupo abandonador e nucleófilo ambos moderados: *LG: moderado* e *Nu⁻: moderado*. Em (A), as curvas vermelhas mostram o efeito de se usar um grupo abandonador “ruim”, mas mantendo inalterado a espécie nucleofílica. Em contrapartida, em (B), as curvas em verde mostram uma condição ideal do efeito de se usar um “bom” nucleófilo, mas sem alterar a qualidade do grupo abandonador. Adaptado de Bickelhaupt e Houk (2017) [71].

Em contrapartida, a energia de interação, $\Delta E(\zeta)_{Interação}$, entre os reagentes na maioria dos casos é negativa e, portanto, contribui de forma estabilizante como um fator que contrapõe o termo energético de tensão e causa eventualmente uma diminuição da barreira de ativação. Esta contribuição energética depende da estrutura eletrônica dos reagentes e de como eles estão mutuamente orientados conforme se aproximam. Com isso, melhores nucleófilos diminuem a

barreira em reações de S_N2 pela melhoria da interação estabilizante em qualquer ponto ao longo da coordenada de reação (**Figura 11B**). Em muitas situações, este efeito é originário de uma forte basicidade de Lewis na fase gasosa do melhor nucleófilo [64-65,71].

O mecanismo da ligação química por de trás da $\Delta E(\zeta)_{Interação}$ pode ser analisado e entendido com base na análise de decomposição de energia (EDA) [73-74], destacando o significado físico de seus termos constituintes (Equação 2):

$$\Delta E_{Interação}(\zeta) = \Delta V_{eletr}(\zeta) + \Delta E_{Pauli}(\zeta) + \Delta E_{OI}(\zeta) \quad (2)$$

O termo $\Delta V_{eletr}(\zeta)$ corresponde à interação eletrostática clássica entre as distribuições de carga não perturbadas dos reagentes deformados e é usualmente atrativa. Da mesma forma a contribuir com uma energia estabilizante do estado de transição, está a energia de interação orbital, $\Delta E_{OI}(\zeta)$, que leva em consideração efeitos de polarização e de transferência de carga. É nesta parcela que estão incluídas as energias de interação entre os orbitais moleculares de fronteira HOMO/LUMO [71,75], os quais são empregados em muitas ocasiões para explicar a reatividade em reações controladas por interação orbital [22,25,76-78].

Por fim, ao contrário das demais contribuições, a energia de repulsão de Pauli, $\Delta E_{Pauli}(\zeta)$, compreende a parcela desestabilizante devido às interações entre orbitais ocupados com elétrons de mesmo *spin*, sendo responsável por qualquer repulsão estérica entre os fragmentos interagentes [71-72].

1.4.2 Modelo de Intersecção de Curvas de Potenciais Harmônicos

A utilização do Modelo de Intersecção de Curvas de Potenciais Harmônicos mostra-se como uma ferramenta de grande valia na compreensão das tendências da reatividade química em termos dos fatores estruturais dos reagentes e suas modificações no percurso da reação.

A reatividade química depende, sobretudo, da relação de energia ao longo da coordenada de reação, de modo que certas características são comuns para uma série ou família de reações químicas [79]. Reações de substituição nucleofílica (S_N1 e S_N2) podem ser relacionadas à uma grande família que possuem um componente de transferência eletrônica (ET) no mecanismo de reação [66,80-81] e podem ser representadas por superfícies de energia potencial semelhantes [66].

Na descrição da transferência eletrônica segundo a abordagem de Marcus, a energia potencial para a distorção do sistema ao longo da coordenada vibracional de reação é representada por duas parábolas, tal como mostrado na **Figura 12**: uma para a distorção dos reagentes ao longo da coordenada de reação e a segunda para a distorção dos produtos. Nesta situação, uma reação química pode ser considerada como um transiente entre dois mínimos para estas duas superfícies, de tal forma que a intersecção das duas curvas seja uma boa aproximação para o estado de transição [71,81-82].

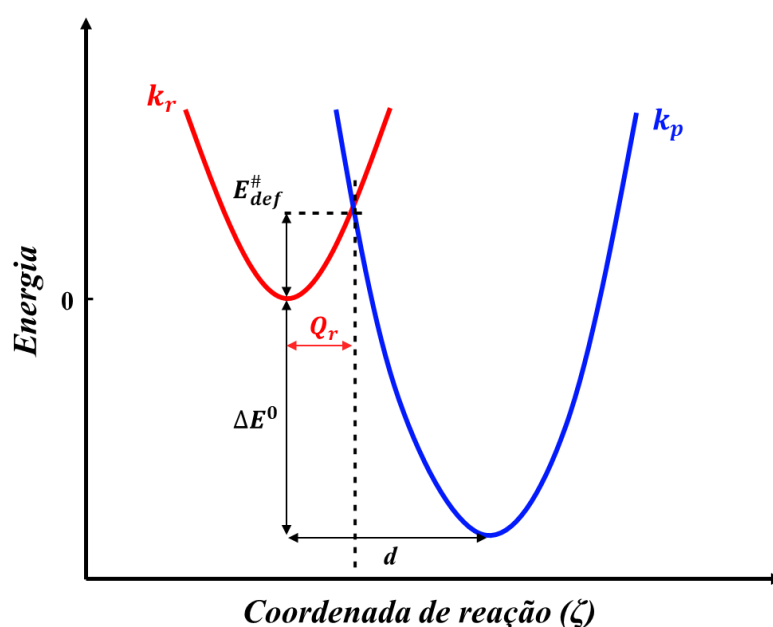


Figura 12. Tratamento do curso de uma reação química pelo Modelo de Intersecção de Curvas de Potenciais Harmônicos. A curva em vermelho representa o “poço” de potencial dos reagentes e a curva em azul está associada ao “poço” de potencial dos produtos. As constantes k_r e k_p , associadas à profundidade dos poços, são as constantes de força das ligações quebradas e formadas durante a reação química. A energia $E_{def}^{\#}$ representa a energia de deformação associada ao estiramento das ligações reativas dos reagentes (Q_r) até a configuração do estado de transição (cruzamento das parábolas), e em grande parte é a força motriz que governa a barreira energética da reação.

Assim, do tratamento do curso da reação sendo feito pela intersecção de duas curvas sob potenciais harmônicos [79,81,83], a barreira de energia associada à deformação dos reagentes, $E_{def}^{\#}$, pode ser relacionada à reatividade química de uma reação. Desta forma, tomando como referência o patamar energético dos reagentes, a Equação 3 expressa a variação da energia em termos das características estruturais intrínsecas do sistema molecular reacional.

$$E_{def}^{\#} = \frac{1}{2} k_r \Delta Q_r^2 \quad (3)$$

Na equação acima, ΔQ_r é o estiramento da molécula reagente até a configuração do estado de transição e k_r é a constante de força da ligação reativa presente na estrutura dos reagentes e que deve ser quebrada durante o progresso da reação. Nesta situação ideal, a variação da barreira energética seria dominada apenas pela mudança em um único fator estrutural: a ligação química reativa. Sendo assim, outras mudanças não seriam significativas ao longo do caminho da reação [79]. Com isso, no caso especial dos cátions energéticos formadores de LI's, pode-se esperar que a descrição da reatividade química para as reações de S_N2 esteja associada apenas ao conhecimento de fatores estruturais como a força das ligações reativas do tipo N⁺ – C e a magnitude do seu estiramento na formação do estado de transição.

Portanto, a sondagem experimental destas ligações presentes nos cátions formadores de LI's também pode fornecer informações relevantes sobre a reatividade química nos processos de decomposição térmica e contribuir para o entendimento dos mecanismos de reação que acontecem entre os íons reagentes.

1.5 Relação entre mudanças estruturais e reatividade química sondada por métodos espectroscópicos

A visão de que a capacidade das moléculas reagirem depende, em última análise, de suas propriedades estruturais tem sido uma questão de grande importância para os químicos, e a noção de que elas contêm toda a informação necessária para entender sua reatividade tem provado ser de extrema utilidade [79]. De fato, este simples conceito de “reatividade intrínseca” levou ao desenvolvimento de muitos índices de reatividade estáticos [84], que podem ser úteis para calcular e prever caminhos de reação que ocorrem preferencialmente [84-85]. Com base nisso, parâmetros como distribuição de densidade de carga nos sítios de reação do tipo N⁺ – C, obtidos experimentalmente por espectroscopia de RMN, e relações de forças entre estas ligações, alcançadas por cálculos teóricos e também sondadas por espectroscopia vibracional no IR, foram tomados como fatores preponderantes para explicar as tendências de reatividade observadas nas reações de decomposição avaliadas neste trabalho.

1.5.1 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear – RMN

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) é uma técnica ressonante envolvendo a absorção e emissão de energia pelos núcleos atômicos na região de radiofrequência do espectro eletromagnético. Esta técnica depende das propriedades magnéticas do núcleo atômico e a variação na frequência ressonante nos dá informação sobre a estrutura molecular e ambiente eletrônico próximo a ligações químicas de interesse. Com isso, a relevância da espectroscopia de RMN neste trabalho reside em distinguir e sondar os núcleos atômicos das ligações reativas do tipo $N^+ - C$, localizados em diferentes ambientes químicos presentes nas estruturas dos cátions formadores de líquidos iônicos energéticos.

No modelo da mecânica quântica, núcleos ativos no RMN (ex., 1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{31}P), os chamados núcleos de “*spin* $\frac{1}{2}$ ”, existem em dois estados quânticos representados como spin “*up*” (α) e spin “*down*” (β). Na ausência de campo magnético externo estes dois estados têm a mesma energia, e no equilíbrio térmico metade dos núcleos estão no estado “*up*” e outra metade está no estado “*down*”. Na aplicação de um campo magnético externo (B_0), entretanto, o estado “*up*” o qual está alinhado com o campo, possui energia mais baixa do que o estado “*down*”, que tem orientação oposta. Esta separação de energia ou “*gap*” entre os dois estados quânticos é proporcional à força do campo magnético externo, e aumenta com a força do campo aplicado (**Figura 13**)^[86].

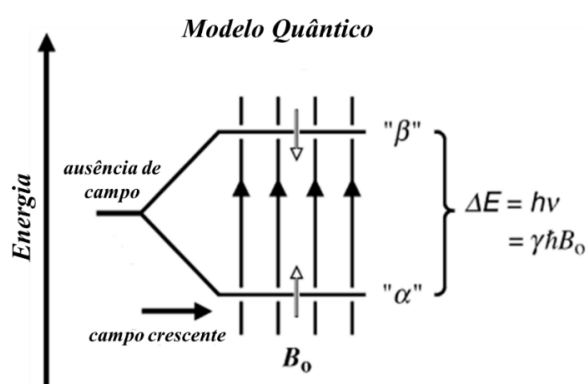


Figura 13. Representação esquemática do modelo quântico para o desdobramento de energia na aplicação de um campo magnético externo B_0 para os dois estados de spin: α (*up*) e β (*down*). Adaptado de Jacobsen (2007)^[86].

Sendo assim, um núcleo pode ser promovido à um estado de mais alta energia quando absorve um fóton de radiação eletromagnética com energia equivalente ao “*gap*” (ΔE) entre os dois estados:

$$\Delta E = h\nu_0 = \frac{h\gamma B_0}{2\pi} \quad (4)$$

$$\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (5)$$

Na Equação 4, γ é a razão giromagnética e ν_0 é a frequência ressonante do sistema, que é idêntica a frequência de precessão (frequência de Larmor) predita pela teoria clássica ^[86].

A frequência de ressonância não é somente dependente do tipo de núcleo, mas varia levemente devido à posição do átomo na molécula. Isso ocorre devido aos elétrons das ligações gerarem seu próprio campo magnético o qual modifica o campo externo nas vizinhanças dos núcleos ^[86]. Em resposta ao campo magnético externo (B_0), os elétrons circundantes geram campos magnéticos secundários que são combinados à perturbação incidente e resultam no campo magnético local (B_{local}) experimentado pelo núcleo ^[87].

$$B_{local} = B_0 - \sigma B_0 = B_0(1 - \sigma) \quad (6)$$

Na equação 6, σ é a constante de blindagem e está relacionada diretamente com a densidade eletrônica ao redor do núcleo. Com isso, a Equação 5 assume a forma:

$$\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi}(1 - \sigma) \quad (7)$$

Na prática, a frequência de ressonância obtida conforme mostrada na Equação 7 é expressa como uma variação em relação à um composto de referência, em partes por milhão, e designada como deslocamento químico, $\delta(ppm)$ (Equação 8) ^[88]. Desta forma, o deslocamento químico acaba sendo uma medida relativa da constante de blindagem (Equação 9) e, portanto, fornece informações acerca da distribuição de densidade eletrônica ao redor de um núcleo. Comparativamente, quando são avaliados grupamentos de átomos em estruturas moleculares semelhantes, são esperados maiores deslocamentos químicos em núcleos posicionados em regiões deficientes em densidade eletrônica e, portanto, menos blindados.

$$\delta_{ppm} = \frac{\nu - \nu_{referência}}{\nu_{referência}} \times 10^6 \quad (8)$$

$$\delta_{ppm} = \frac{\sigma_{refer\hat{e}ncia} - \sigma}{1 - \sigma_{refer\hat{e}ncia}} \quad (9)$$

1.5.2 Espectroscopia Vibracional no Infravermelho

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho corresponde a interação entre a matéria e a radiação eletromagnética com comprimento de onda na faixa espectral de 100 a 10000 cm^{-1} , com energia adequada para promover a transição entre dois níveis vibracionais da molécula no estado eletrônico fundamental. Para uma molécula diatômica tendo pequenos deslocamentos em torno de sua posição de equilíbrio (r_0), seu comportamento pode ser modelado por um sistema físico do tipo oscilador harmônico (**Figura 14**). A condição para que ocorra uma transição vibracional é alcançada para a configuração em que o momento de dipolo, μ , não permaneça constante durante a vibração. Em outras palavras, durante o movimento vibracional a derivada do momento de dipolo molecular, em torno de r_0 , deve ser diferente de zero: $\left(\frac{\partial\mu}{\partial r}\right) \neq 0$ [89].

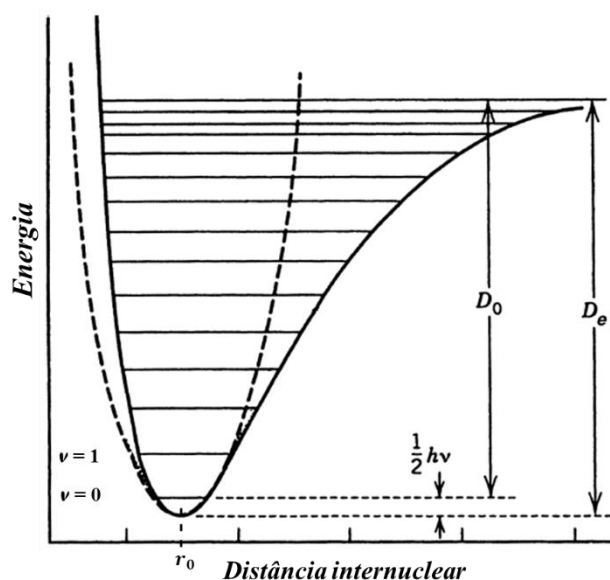


Figura 14. Curvas de energia potencial para uma molécula diatômica: potencial real (linha sólida) e potencial de oscilador harmônico (linha pontilhada). Adaptado de Nakamoto (2008) [89].

Neste modelo, considerando dois átomos mantidos unidos por uma força restauradora proporcional ao deslocamento, $F = -k(r - r_0)$, a energia de excitação absorvida pela

molécula equivale à frequência de vibração do sistema. Desta forma, a assinatura espectral da vibração está relacionada à força da ligação, e pode ser expressa pela Equação 10:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (10)$$

Considerando que na Equação 10 μ é a massa reduzida do par atômico envolvido no estiramento, ligações mais rígidas são associadas a sítios de reação proporcionalmente menos reativos, e possuem a tendência de serem observadas em frequências vibracionais ($\tilde{\nu}$) mais elevadas. De fato, apesar da constante de força ser uma medida da curvatura do poço de potencial próximo à posição de equilíbrio, $k = \left(\frac{d^2V}{dr^2}\right)$, para ligações químicas de similar natureza pode-se estabelecer uma correspondência entre a energia de dissociação da ligação (D_{298}^0) e a constante de força (k) que mantêm o par atômico unido (**Tabela 1**)^[89].

Tabela 1. Correlação entre constante de força de ligação (k), energia de dissociação (D_{298}^0) e frequência vibracional ($\tilde{\nu}$) para grupos moleculares de natureza química semelhante. Adaptado de Arnaut e Formosinho (2007)^[66].

<i>Ligação</i>	$k[\text{kcal mol}^{-1}\text{Å}^{-2}]$	$D_{298}^0[\text{kcal mol}^{-1}]$	$\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$
$H_3C - I$	271	57,6	533
$H_3C - Br$	340	72,1	611
$H_3C - Cl$	416	83,7	732
$H_3C - F$	704	115	1049
$H_3C - OCH_3$	732	82,9	1102
$H_3C - SCH_3$	420	73,6	743
$H_3C - H$	720	104,9	2917
$H_3C - CH_2CH_3$	585	88,5	1054

No caso de moléculas poliatômicas, quando é razoável assumir que o estiramento de uma ligação em particular faz a principal contribuição para um modo normal de vibração, a frequência vibracional do sistema pode ser associada a uma constante de força representativa de uma molécula diatômica vibrando na mesma frequência de ressonância da radiação de excitação^[90]. Com isso, a utilização de métodos baseados na análise de distribuição de energia

potencial (PED) torna-se uma ferramenta útil na interpretação dos espectros vibracionais gerados por cálculos teóricos, permitindo descrever quantitativamente a contribuição do movimento de um dado grupo de átomos em um modo normal de vibração ^[91].

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Investigar os mecanismos de reação química que estão associados a processos de decomposição térmica em uma classe de líquidos iônicos energéticos, os chamados líquidos iônicos hipergólicos, a fim de compreender a relação entre mudanças na estrutura molecular de cátions nitrogenados e os fatores que contribuem para a modulação da estabilidade térmica destes compostos.

2.2 Objetivos Específicos

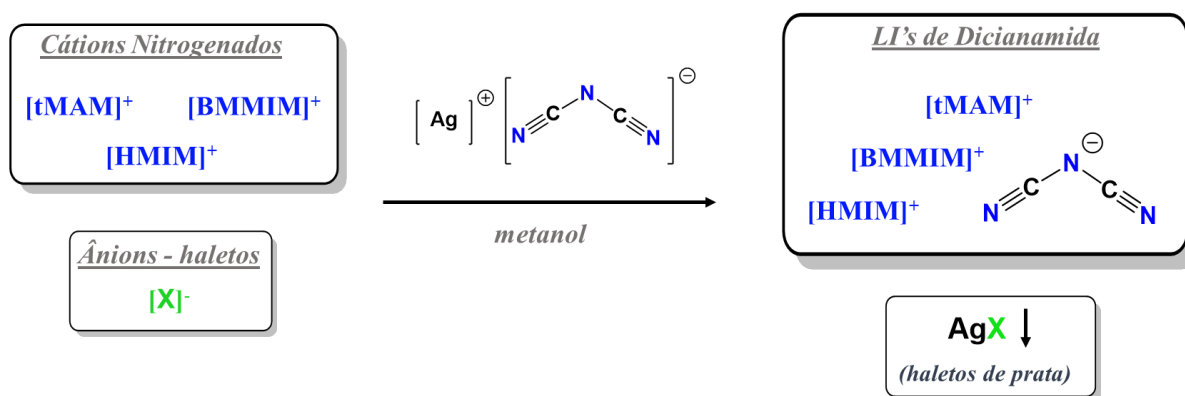
- Avaliar o comportamento de estabilidade térmica e perda mássica para a decomposição de LI's formados pela combinação de diferentes cátions nitrogenados e o ânion de dicianamida;
- Conceber e construir um forno pirolisador que forneça condições controladas de decomposição e que permita o aprisionamento dos produtos gasosos gerados durante os processos termolíticos;
- Identificar/quantificar os compostos de degradação obtidos por Py – GC/MS e determinar os caminhos de decomposição térmica majoritários a partir dos produtos de reação;
- Desenvolver um *software* destinado a obtenção do campo de força intramolecular e análise sistemática da rigidez das ligações reativas do tipo $N^+ - C$;
- Utilizar de cálculos teóricos para avaliar a reatividade química de reações de decomposição de LI's, empregando os modelos de Tensão de Ativação e Intersecção de Curvas de Potenciais Harmônicos na análise da barreira energética;
- Utilizar das espectroscopias de RMN e vibracional no infravermelho para investigar os efeitos da variação de densidade eletrônica em cátions energéticos e sua relação com a estabilidade térmica e reatividade química.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais e Reagentes

Parte dos líquidos iônicos empregados nos experimentos foram obtidos comercialmente com pureza superior a 98% e utilizados sem purificação prévia. Os sistemas investigados nestas condições eram formados por LI's contendo o ânion comum de dicianamida, $[DCA]^-$, e os seguintes cátions nitrogenados: 1-metil-1-butilpirrolidina, $[BMPyrr]^+$; tributimetilamônio, $[tBMAM]^+$; 1-etil-3-metilimidazólio, $[EMIM]^+$; 1-butil-3-metilimidazólio, $[BMIM]^+$; 1-alil-3-metilimidazólio, $[AMIM]^+$; 1-benzil-3-metilimidazólio, $[BzMIM]^+$.

Exceção feita para os LI's contendo os cátions de tetrametilamônio, $[tMAM]^+$, 1-butil-2,3-dimetilimidazólio, $[BMMIM]^+$, e 1-hexil-3-metilimidazólio, $[HMIM]^+$, que foram sintetizados por meio da reação de troca aniônica - reação de metátesis (**Esquema 1**)^[13]. Para esta reação, uma suspensão de dicianamida de prata, preparada em 25 mL de metanol, foi adicionada gota-à-gota aos sais dos haletos precursores, solubilizados previamente neste mesmo solvente. Cada uma das reações de síntese, foram protegidas da luz, de tal forma que permaneceram sob agitação por um intervalo de tempo de 3 dias. Decorrido este período, os sais de prata insolúveis contendo tanto os ânions haletos quanto o excesso de dicianamida, foram removidos por filtração. Por fim, os LI's de dicianamida contendo os cátions acima citados, foram purificados pela adição de diclorometano, com posterior evaporação do solvente via pressão reduzida.



Esquema 1. Estratégia empregada na obtenção dos LI's de dicianamida via reação de troca aniônica (reação de metátesis), com a utilização dos sais de haletos precursores contendo os cátions de tetrametilamônio, $[tMAM]^+$, 1-butil-2,3-dimetilimidazólio, $[BMMIM]^+$, e de 1-hexil-3-metilimidazólio, $[HMIM]^+$.

Os espectros de RMN de ^{13}C para os sais sintetizados seguindo o procedimento descrito logo acima, assim como aqueles associados aos LI's de dicianamida contendo os cátions de $[\text{BMPyrr}]^+$, $[\text{tBMAM}]^+$, $[\text{BMIM}]^+$ e $[\text{BzMIM}]^+$, estão disponibilizados no **ANEXO I** deste trabalho.

3.2 Metodologia Experimental

Como procedimento comum para todos os LI's, antes da utilização em cada uma das análises experimentais, todos eles foram devidamente secos em uma turbo-bomba de ultra-alto vácuo (abaixo de 10^{-5} mbar) por um período de 24 horas.

3.2.1 Análises Termogravimétricas – TGA's

As análises termogravimétricas foram realizadas em um Analisador Termogravimétrico Q500 (TA *Instruments*), disponível na Central Analítica do IQ-USP. O processo de decomposição foi realizado em atmosfera dinâmica de gás nitrogênio, sob fluxo constante de 60 mL min^{-1} e em cadinho de platina. A massa média dos LI's em cada amostra ficou compreendida entre 8 - 12 mg e a estabilidade térmica foi medida no modo rampa, com velocidade de aquecimento constante nas taxas de 5, 10 e 40 K min^{-1} . Em todos os experimentos a faixa de temperatura abrangida foi de 298 K a 1173 K.

3.2.2 Análises de Py – GC/MS e confecção do forno pirolisador

Nas análises de Py - GC/MS (*offline*) foram utilizados parâmetros experimentais semelhantes daqueles vistos para as análises termogravimétricas. A decomposição das amostras dos LI's individuais foi realizada em um forno pirolisador (**Figura 15A**) construído em alumina porosa (Al_2O_3) e confeccionado durante o período de execução deste trabalho. As temperaturas de degradação térmica foram alcançadas por meio do aquecimento interno utilizando um

conjunto de resistências de níquel-cromo (Ni-Cr) conectadas à um sistema controlador de potência.

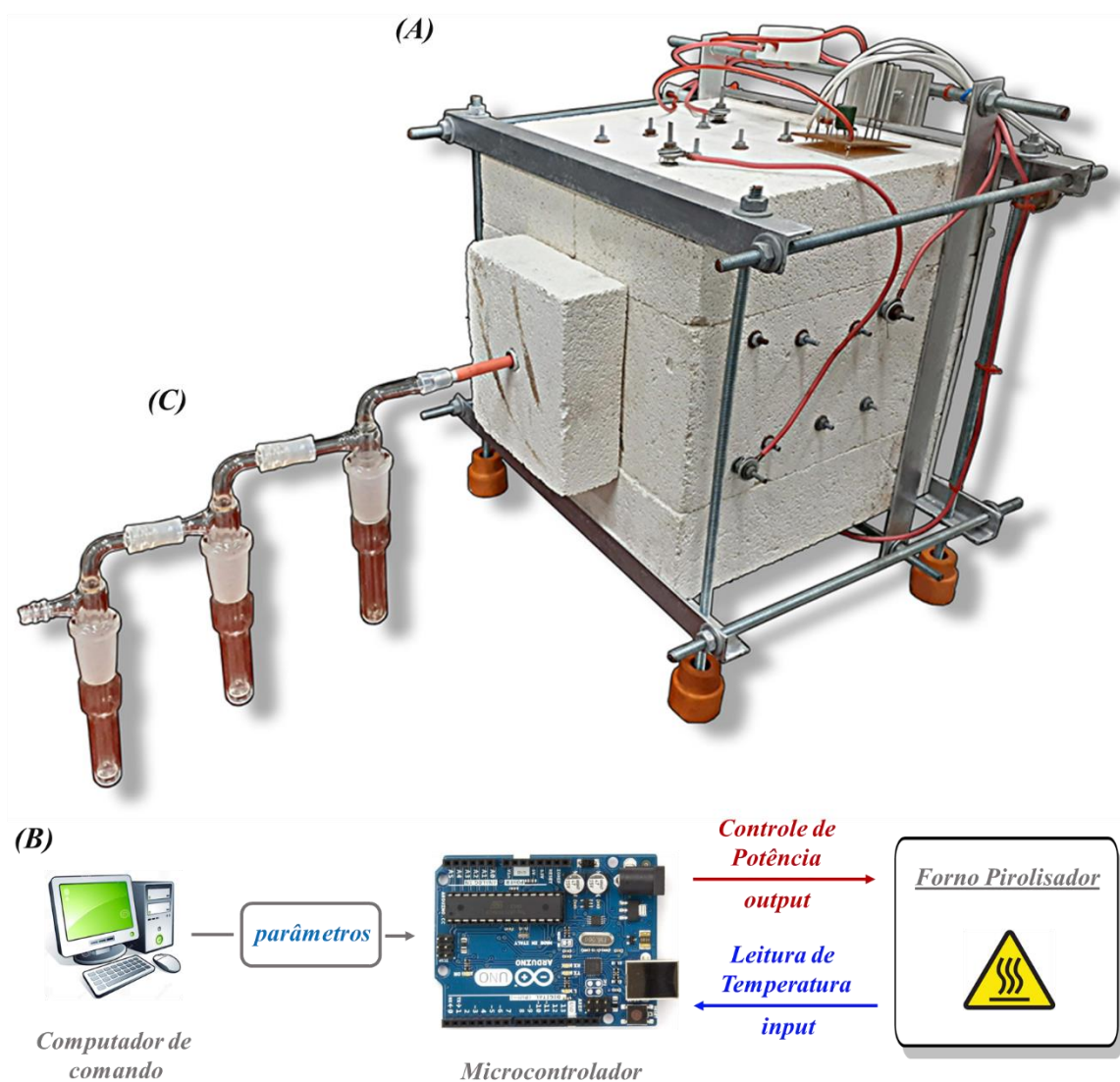


Figura 15. Imagem do conjunto experimental desenvolvido para decomposição controlada dos LI's e aprisionamento dos produtos voláteis gerados durante o processo termolítico. (A) Forno pirolisador em alumina (Al_2O_3) porosa. (B) Representação do sistema gerenciador de potência/temperatura formado por software, computador de comando, microcontrolador (Arduino^R), conversor de sinal A/D Max 6675 e sensor de temperatura do tipo K. (C) Armadilhas frias dispostas em série e submetidas a temperaturas inferiores a 213 K.

O controle de potência e a programação das temperaturas específicas para a decomposição de cada amostra foram ajustados continuamente por um microcontrolador (Arduino^R) conectado à um computador de comando e gerenciado por um *software* de controle, que também foi desenvolvido durante o período do mestrado (**Figura 15B**). A leitura da

temperatura foi realizada em tempo real por um sensor do tipo K, com valor máximo de operação em 1523 K, tendo a transformação para sinal digital efetuada pelo conversor A/D (analógico/digital) Max 6675.

Com isso, foi garantido que as condições experimentais do processo de decomposição ocorressem na taxa de aquecimento de 10 K min^{-1} e que a máxima temperatura de decomposição para cada líquido iônico fosse atingida ao fim do principal evento térmico, tal como registrado nas análises termogravimétricas (**Figura 16 A e B**). Contudo, diferente das análises por TGA, uma etapa adicional em condições isotérmicas de 373 K ($100 \text{ }^\circ\text{C}$) foi adicionada no intuito de eliminar resquícios de umidade das amostras.

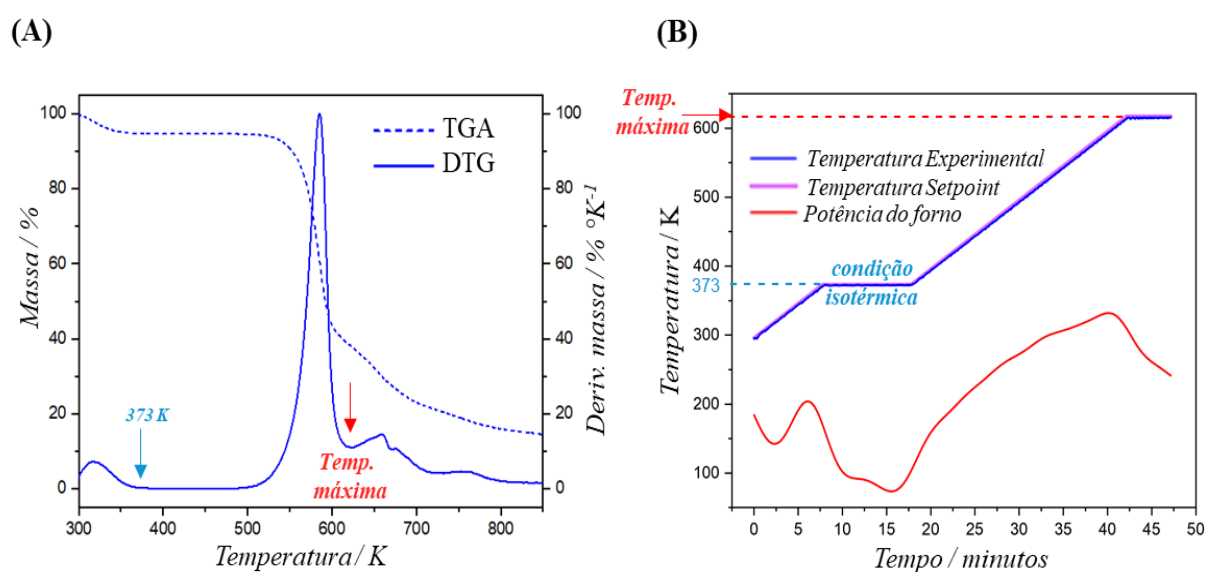


Figura 16. (A) Exemplificação de análise termogravimétrica indicando a temperatura a qual é atribuída o término do principal evento térmico (Temp. máxima). (B) Exemplo de rampa de aquecimento efetuada a 10 K min^{-1} e obtida para a decomposição térmica do líquido iônico BMIMDCA, mostrando a região de condição isotérmica e a temperatura limite definida para a máxima operação do forno para esta amostra (Temp. máxima).

O processo de degradação propriamente dito foi realizado em uma câmara de decomposição construída em aço inox 304, hermeticamente isolada da atmosfera externa, e submetida a um fluxo constante de 60 mL min^{-1} de nitrogênio como gás de arraste (**Figura 17A**). Em cada um dos experimentos, a massa total da amostra foi distribuída em 7 cadinhos de platina no interior da câmara de decomposição (**Figura 17B**), perfazendo um volume somado de 140 μL de líquido iônico. Os produtos voláteis carregados junto com o gás de arraste

foram coletados sob a forma condensada, sendo aprisionados em uma sequência de 3 armadilhas frias dispostas em série e mantidas em temperaturas inferiores a 213 K (**Figura 15C**).

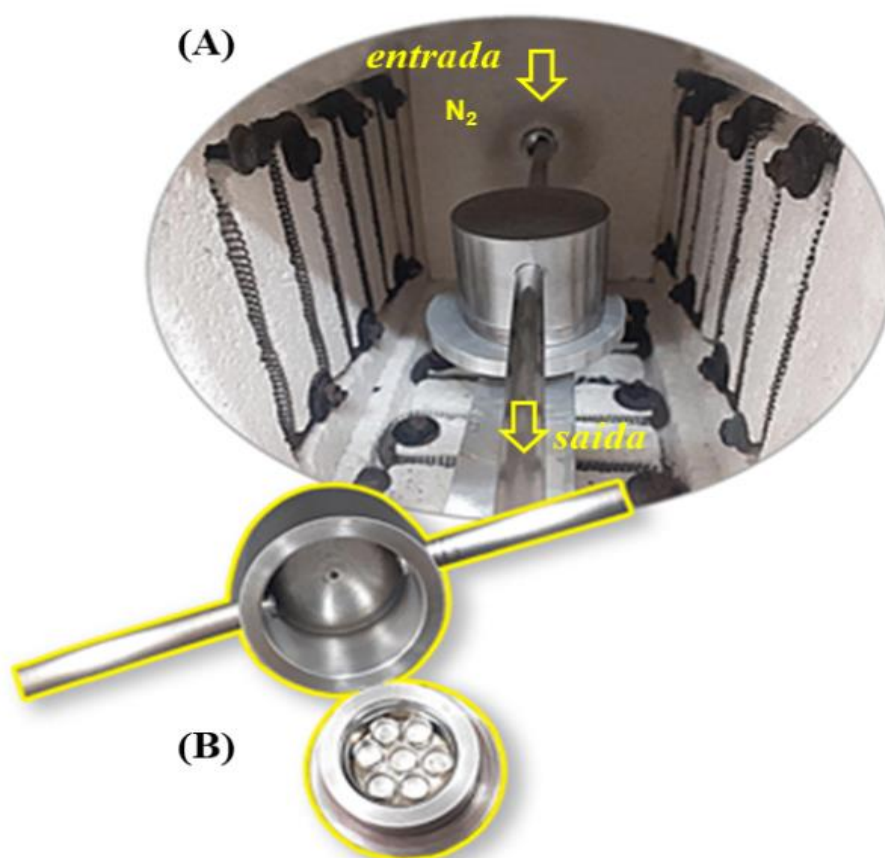


Figura 17. (A) Vista do interior do forno pirolisador mostrando a câmara de decomposição em aço inox 304 em sua configuração hermeticamente selada. Também é destacado o duto de entrada de gás nitrogênio e a saída da mistura dos gases carreados. (B) Região interna da câmara de decomposição mostrando a disposição dos cadinhos de platina destinado ao acondicionamento das amostras a serem decompostas.

A posterior identificação e quantificação da abundância relativa dos produtos de decomposição foi realizada em um equipamento de GC-MS da *ThermoFischer Scientific*, situado na Central de Análises Multiusuário nas dependências do Laboratório de Análises Toxicológicas (LAT) no ICF-USP. O sistema consiste de uma coluna capilar acoplada diretamente à um espectrômetro de massas *Thermo Electron PolarisQ* (*íon trap*). A corrida cromatográfica foi realizada em um fluxo gasoso de $1,5 \text{ mL min}^{-1}$ com gás Argônio como elemento carreador, com rampa de aquecimento de 10 K min^{-1} e uma variação de temperatura entre 298 e 523 K.

3.2.3 Medidas espectroscópicas: RMN ^{13}C e Vibracional no Infravermelho

Os espectros de RMN foram obtidos em um espectrômetro da Bruker em 300 MHz, disponível na Central Analítica do IQ-USP. Todas as amostras foram diluídas em dimetilsulfóxido deuterado (DMSO- d_6) na proporção de 1:12 e alocadas em um tubo coaxial de 5 mm.

Todos os espectros vibracionais foram obtidos nos equipamentos disponíveis nas instalações do LEM-USP. Os espectros na região do infravermelho (IR) foram todos realizados no espectrômetro Vertex 80V-Bruker. As medições foram realizadas em modo de reflexão total atenuada (ATR) com cristal de diamante, usando o RT-DLaTGs como detector para a região do infravermelho médio (MIR) (4000 - 400 cm^{-1}). As medidas foram obtidas com um total de 300 acumulações e com resolução de fase de 1 cm^{-1} .

3.2.4 Cálculos Teóricos

Todos os cálculos teóricos foram realizados utilizando o *software* GAUSSIAN 09. Os caminhos de reação foram obtidos empregando o método de *Hartree-Fock* (HF) como nível da teoria, utilizando um conjunto de orbitais do tipo Slater (STO-3G) como funções de base. A convergência do estado de transição foi alcançada com a combinação dos parâmetros *verytight* para o campo alto consistente (SCF) e *superfinegrid* para o tamanho da grade de integração. Cálculos de frequência em *single-point* foram seguidos para assegurar que a estrutura final obtida tivesse apenas uma única frequência imaginária e que o modo vibracional da frequência negativa correspondesse à formação/quebra das ligações envolvidas na reação. Adicionalmente, os estados de transição foram verificados estarem conectados aos pontos de energia mínima que ligam o complexo reagente ao complexo produto, sendo confirmados por meio de cálculos de coordenada de reação intrínseca (IRC).

Para auxiliar na interpretação dos espectros vibracionais, na obtenção dos cálculos de distribuição de carga (NBO) e geração dos arquivos de *input's* para a análise do campo de força intramolecular, foram realizados cálculos empregando *Hartree-Fock* e Teoria do Funcional da Densidade (DFT) como níveis de teoria, com os respectivos conjuntos de base: STO-3G e 6-

311++G(d,p). O *software* VEDA4 também foi empregado na interpretação e identificação das principais contribuições vibracionais dos modos normais de interesse.

3.2.4.1 Análise do Campo de Força Intramolecular: desenvolvimento do *software Springfield*

A análise do campo de força intramolecular foi realizada com a ajuda do *software Springfield* que foi desenvolvido durante o mestrado e escrito na linguagem de programação C#. Ele foi concebido no intuito de fornecer uma análise sistemática das constantes de força das ligações reativas N⁺ – C que são rompidas nos processos de decomposição térmica, de tal forma que os valores encontrados para diferentes estruturas moleculares pudessem ser comparados entre si. Assim, uma importante questão que buscou-se resolver com este tipo de análise foi o de assegurar a invariância das constantes de força encontradas, independente da escolha do conjunto de coordenadas do sistema fornecido pelo GAUSSIAN 09.

Neste sentido, a estrutura teórica por trás do *software* foi baseada em uma adaptação do método de Jorge Seminario ^[92], o qual usa a projeção da matriz Hessiana em coordenadas cartesianas para encontrar os valores das constantes de força das ligações entre quaisquer pares de átomos. Os arquivos de *input's* utilizados no programa *SpringField* são gerados no GAUSSIAN^R a partir do cálculo das geometrias moleculares otimizadas, e utilizados na extensão “.fmu” após serem formatados.

Base da teoria física implementada no *software Springfield*

O tratamento matemático da teoria e a adaptação da metodologia original de Seminario (1996) ^[92] empregada no *software Springfield* foi delineada nesta seção. Aqui, a força de reação $\delta\mathbf{F}$, devido a um pequeno deslocamento $\delta\mathbf{r}$ em um sistema compreendendo N átomos, pode ser escrita como

$$\delta\mathbf{F} = -[\mathbf{k}]\delta\mathbf{r} \quad (11)$$

onde $[k]$ é a matriz Hessiana de tamanho $3N \times 3N$, representando a totalidade da molécula. A matriz $[k]$ representa o campo de força intramolecular até a segunda ordem e pode ser obtido de cálculos *ab initio* e da Teoria do Funcional da Densidade. O conceito essencial por de trás deste trabalho é poder analisar as interações entre quaisquer pares de átomos ligados entre si. Assim, por analogia com a Equação 11, a força sentida por um certo átomo de N (nitrogênio) devido ao deslocamento de um átomo qualquer de C (carbono) em uma ligação do tipo $N^+ - C$ (**Figura 18A**), é dada por $\delta F_N = -[k_{NC}]\delta r_C$. A matriz 3×3 das constantes de força interatômicas, $[k_{NC}]$ na Equação 12, contém somente os elementos da matriz Hessiana relacionados aos átomos de interesse da ligação $N^+ - C$ em questão:

$$[k_{NC}] = - \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial x_N \partial x_C} & \frac{\partial^2 E}{\partial x_N \partial y_C} & \frac{\partial^2 E}{\partial x_N \partial z_C} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial y_N \partial x_C} & \frac{\partial^2 E}{\partial y_N \partial y_C} & \frac{\partial^2 E}{\partial y_N \partial z_C} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial z_N \partial x_C} & \frac{\partial^2 E}{\partial z_N \partial y_C} & \frac{\partial^2 E}{\partial z_N \partial z_C} \end{bmatrix} \quad (12)$$

Os três autovalores de $[k_{NC}]$, λ_i^{NC} ($i = 1, 2, 3$), representam a magnitude das constantes de força na direção dos três autovetores normalizados v_i^{NC} . Quando a direção do deslocamento entre os átomos N e C, dado pelo vetor unitário u^{NC} (**Figura 18B**), não coincide com as orientações dos autovetores, a constante de força da ligação $N^+ - C$, designada aqui por k_{NC} , é obtida pela projeção dos autovetores sobre o vetor ligação u^{NC} (**Figura 18C**).

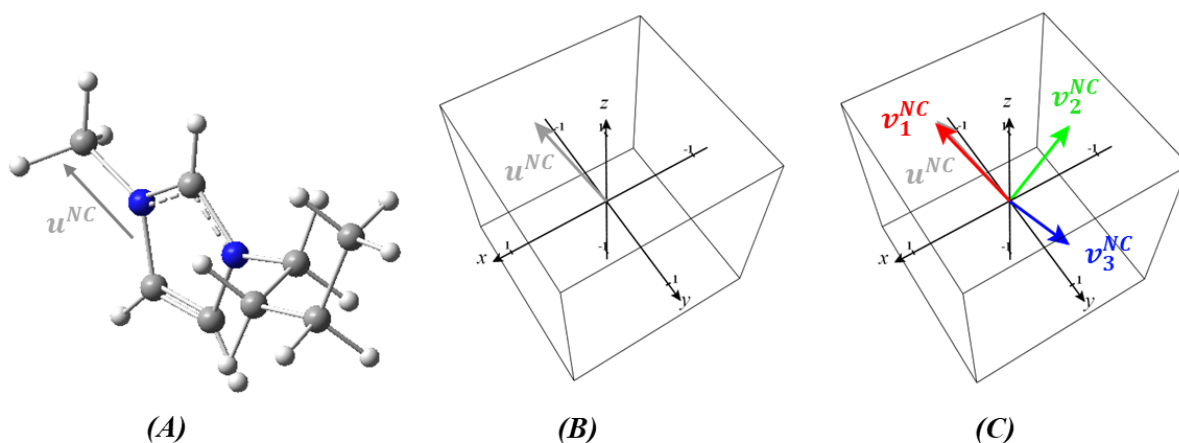


Figura 18. (A) Exemplo do deslocamento de C em relação a N, tendo a orientação do vetor direção do estiramento da ligação $N^+ - C$ dado por u^{NC} . (B) Vetor direção normalizado projetado em um sistema de coordenadas cartesianas. (C) Autovetores normalizados associados aos autovalores λ_i^{NC} , projetados no mesmo sistema de coordenadas do vetor direção da vibração da ligação $N^+ - C$.

Neste sentido, a Equação 13 explicita de maneira direta a relação matemática que fornece k_{NC} , considerando o deslocamento de C em relação ao referencial de N:

$$k_{NC} = \sum_{i=1}^3 \lambda_i^{NC} |u^{NC} \cdot v_i^{NC}| \quad (13)$$

Neste ponto, uma pequena modificação foi incorporada ao método original para fornecer o resultado final do valor da constante de força para a ligação $N^+ - C$. Como a rigidez desta ligação deve ser independente do átomo escolhido como referencial para o qual é analisado o deslocamento, pela Equação 14 é obtido o valor final da constante encontrada como o valor médio para as duas situações possíveis de estiramento: deslocamento de C em relação ao referencial de N, associado à constante k_{NC} ; e deslocamento de N em relação ao referencial de C, associado à constante k_{CN} .

$$k_{m\u00e9dio} = \frac{k_{NC} + k_{CN}}{2} \quad (14)$$

Tal consideração se faz necessária para evitar erros, de modo que a comparação entre as constantes de força possa ser realizada independente da ordem escolhida entre os \u00e1tomos da liga\u00e7\u00e3o. Desta forma, matematicamente falando, a mudan\u00e7a de k_{NC} para k_{CN} implica que o c\u00e1lculo da constante de força ser\u00e1 realizado sobre a matriz $[k_{CN}]$, a qual \u00e9 obtida da transposta de $[k_{NC}]$ ($[k_{NC}]^T$). No entanto, apesar de os autovalores serem os mesmos para as duas matrizes Hessianas, seus autovetores associados n\u00e3o obrigatoriamente s\u00e3o os mesmos, o que justifica esta etapa adicional na obten\u00e7\u00e3o de uma constante de força m\u00e9dia ($k_{m\u00e9dia}$).

Posto isso, no decorrer deste trabalho, quando as constantes de força para um par de \u00e1tomos quaisquer forem especificadas e comparadas, ser\u00e1 utilizado o valor m\u00e9dio ($k_{m\u00e9dio}$) como descrito no c\u00e1lculo da Equa\u00e7\u00e3o 14 independente da forma apresentada no texto (ex.: k_{NC} ou k_{CN}). Assim, em resumo, a magnitude das constantes de força dada pelas Equa\u00e7\u00f5es 13 e 14 s\u00e3o obtidas diretamente dos autovalores da matriz Hessiana em coordenadas cartesianas e, conseq\u00fcentemente, invariante da escolha do sistema de coordenadas internas do sistema.

Na **Figura 19** \u00e9 mostrada a interface para o usu\u00e1rio do *software SpringField*, ap\u00f3s a abertura de um arquivo (.fmu) gerado do *output* do GAUSSIAN 09 para o c\u00e1tion de 1-butyl-3-metilimidaz\u00f3lio (**Figura 18A**). Os n\u00fameros apontados pelas setas indicam os par\u00e2metros gerados pelos c\u00e1lculos como descritos acima, bem como o valor da constante de força entre o par de \u00e1tomos especificados: **(1)** designa\u00e7\u00e3o do \u00edndice dos \u00e1tomos envolvidos na vibra\u00e7\u00e3o - ex.:

N(7) e C(9); (2) matriz Hessiana completa da molécula; (3) matriz Hessiana 3X3 referente aos átomos N(7) e C(9); (4) coordenadas do vetor direção da vibração (normalizado); (5) autovalores $\lambda_i^{N(7)-C(9)}$ ($i = 1, 2, 3$); (6) autovetores $v_i^{N(7)-C(9)}$ ($i = 1, 2, 3$); (7) constante de força ($k_{N(7)-C(9)}$) nas unidade de *hartree bohr*⁻², *Nm*⁻¹, *mdyn Å*⁻¹, *kcal mol*^{-1 Å}⁻².

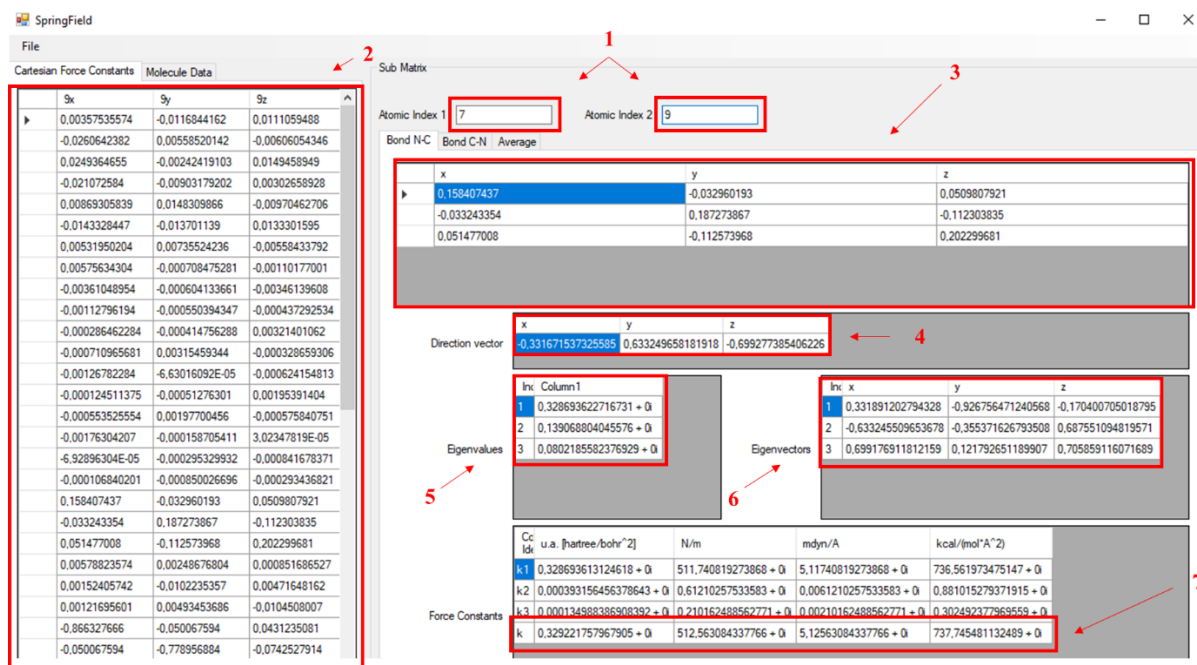


Figura 19. Interface para o usuário do *software Springfield*, indicando os parâmetros associados com o cálculo das constantes de força.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Parte I: Investigação do comportamento de decomposição térmica para os LI's da série de cátions nitrogenados butil-metil substituídos

Na primeira etapa deste trabalho os sistemas investigados foram os LI's da série de cátions com estruturas possuindo os substituintes alquílicos butil e metil, tendo o ânion dicianamida como contra-íon em comum (**Figura 20**). A estabilidade térmica foi obtida por medidas de TGA em diferentes condições de aquecimento e as principais rotas de decomposição foram determinadas considerando os produtos gasosos encontrados nos experimentos de Py – GC/MS. As reatividades das principais rotas de degradação térmica foram encontradas por cálculos teóricos de caminho de reação e confrontadas com os resultados experimentais obtidos para as temperaturas de decomposição. As análises energéticas empregando os Modelos de Tensão de Ativação e Intersecção de Curvas de Potenciais Harmônicos, bem como a análise das constantes de força das ligações reativas do tipo $N^+ - C$ foram empregadas na compreensão da reatividade em termos das estruturas moleculares dos cátions desta série. Por fim, os resultados das medidas espectroscópicas de RMN de ^{13}C e vibracional no IR, foram utilizadas para justificar o comportamento de reatividade química/estabilidade térmica em termos das variações de densidade eletrônica nas diferentes estruturas catiônicas.

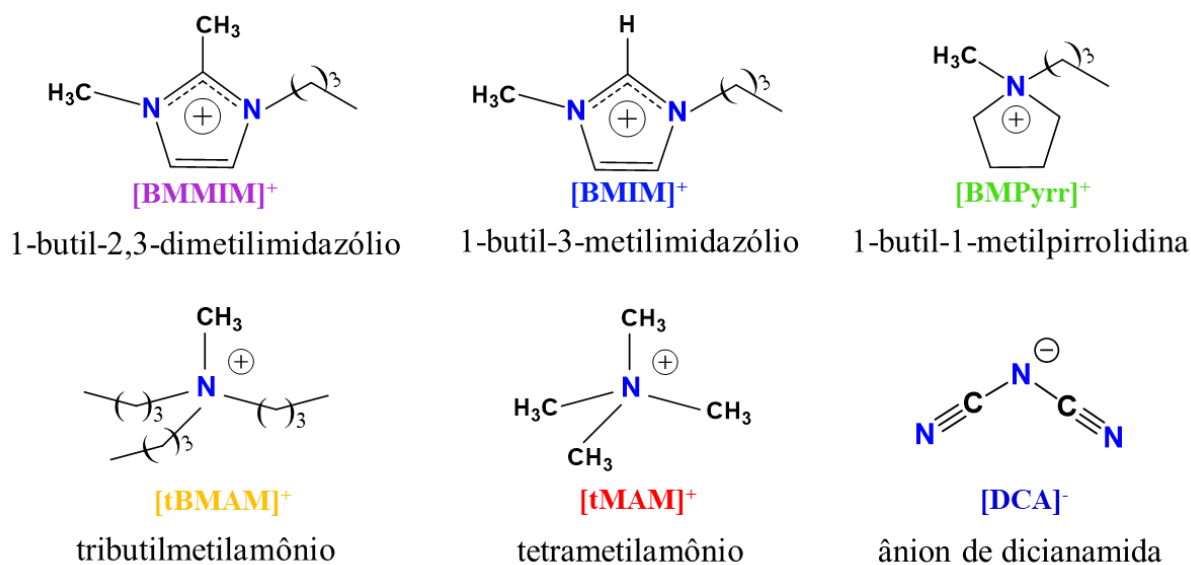
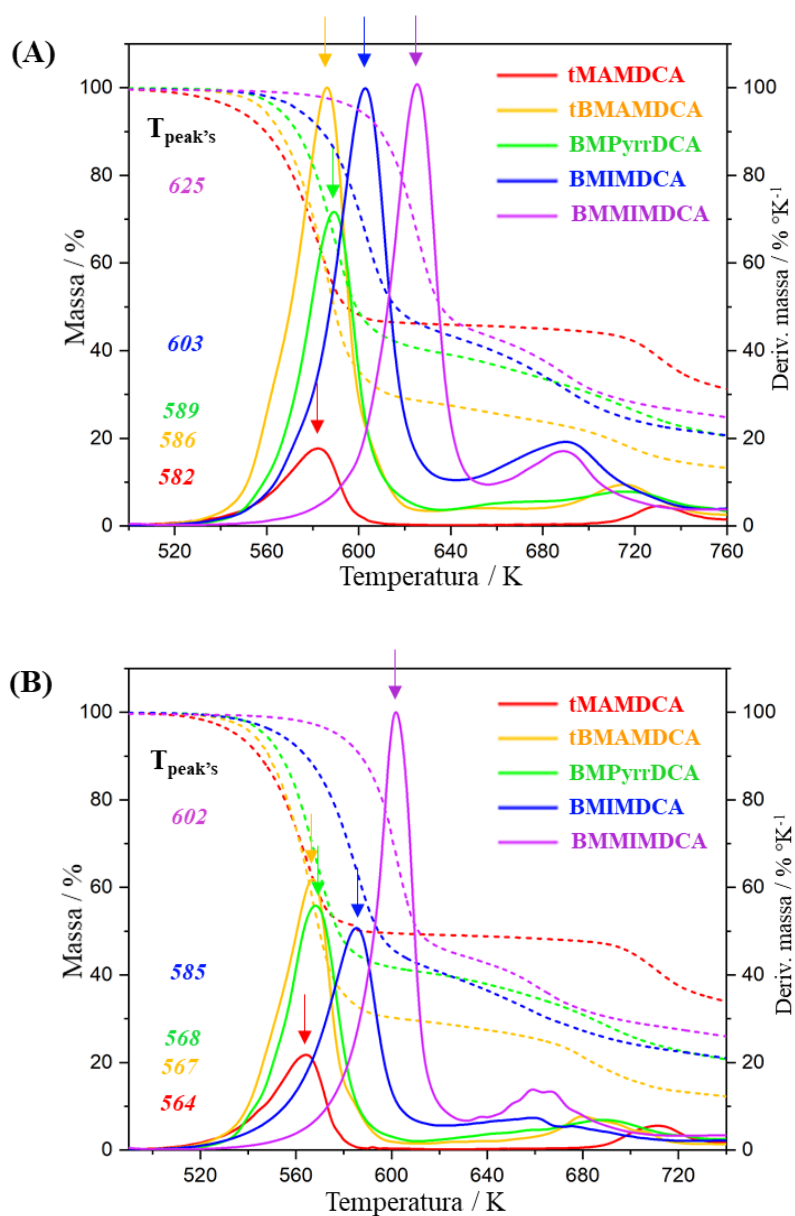


Figura 20. Estruturas moleculares do ânion de [DCA]⁻ e dos cátions formadores dos LI's butil-metil substituídos.

4.1.1 Análise do comportamento de decomposição térmica

O comportamento de decomposição térmica para os LI's contendo o ânion de $[DCA]^-$ e os cátions nitrogenados butil-metil substituídos é apresentado nos ensaios termogravimétricos da **Figura 21**. Das curvas de TGA/DTG obtidas a partir das análises térmicas efetuadas nas taxas de aquecimento de 40, 10 e 5 $K\ min^{-1}$ é possível verificar um semelhante padrão de perda mássica para todos os LI's desta série. Em todos os casos verifica-se um pronunciado e bem definido primeiro evento térmico onde ocorre a maior parte da perda do material (perda média de 60% da massa inicial), seguido de um segundo evento de menor proporção, com posterior formação de resíduo sólido mesmo em temperaturas mais elevadas (1237 K).



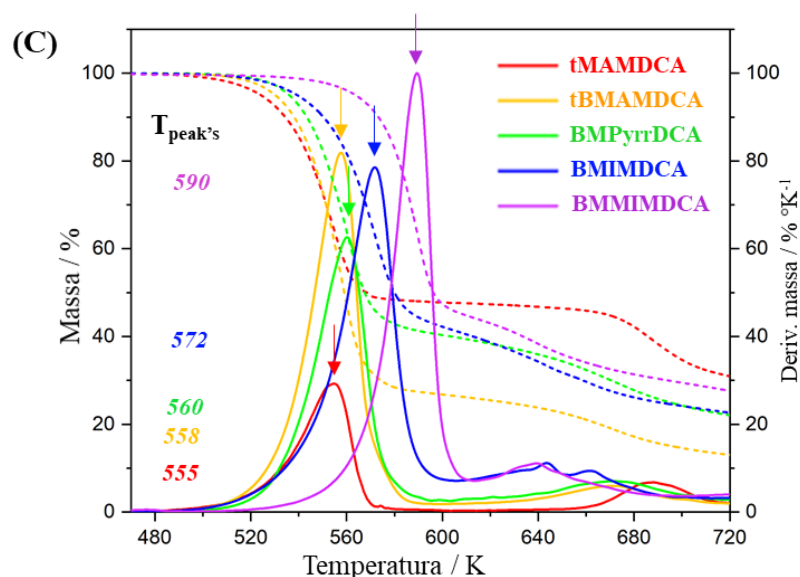


Figura 21. Ensaio termogravimétrico para os LI's de dicianamida ([DCA]⁻) da série de cátions butil-metil substituídos, nas taxas de aquecimento de 40 K min⁻¹ (A), 10 K min⁻¹ (B) e 5 K min⁻¹ (C). Curvas de TGA's são indicadas por linhas tracejadas e curvas de DTG's são apresentadas por linhas sólidas. As setas em cada caso indicam as posições das temperaturas de máxima taxa de conversão mássica, e os valores em caso indicam as $T_{peak's}$ associadas a cada um dos eventos térmicos analisados.

Como parâmetro comparativo da estabilidade térmica é tomado a posição relativa das temperaturas de máxima taxa de conversão mássica, $T_{peak's}$, ocorridas durante o primeiro evento térmico e obtidas das curvas de DTG's. Assim como visto aqui (**Figura 21**) e descrito amplamente na literatura ^[44], as $T_{peak's}$ são fortemente dependentes das condições do experimento e sofrem um deslocamento para temperaturas mais elevadas à medida que a taxa de aquecimento é variada de 5 K min⁻¹, passando por 10 K min⁻¹ até chegar em 40 K min⁻¹.

Contudo, é notório observar que a estabilidade térmica relativa dentre os LI's desta série segue a mesma tendência, seja qual for a rampa de aquecimento empregada e possui a seguinte ordem de estabilidade: tMAMDCA < tBMAMDCA < BMPyrrDCA < BMIMDCA < BMMIMDCA. Na **Tabela 2**, são agrupados os valores dos parâmetros característicos obtidos das análises dinâmicas. Quando são comparados para as mesmas condições experimentais (taxas de aquecimento de 40, 10 e 5 K min⁻¹), os valores de $T_{5\%}$, T_{onset} e $T_{50\%}$, fornecem semelhante ordem de estabilidade térmica como aquela obtida para as $T_{peak's}$.

Tabela 2. Condições experimentais de rampa de aquecimento e parâmetros de comparação de estabilidade térmica para os LI's desta série de cátions nitrogenados butil-metil substituídos.

<i>LI's</i>	<i>Taxa de aquecimento (K min⁻¹)</i>	<i>T_{5%} (K)</i>	<i>T_{onset} (K)</i>	<i>T_{50%} (K)</i>	<i>T_{peak} (K)</i>	<i>T_{peak} - média (K)</i>
BMMIMDCA	40	592	610	623	625	606
	10	570	589	600	602	
	5	557	575	586	590	
BMIMDCA	40	567	584	600	603	587
	10	552	566	582	585	
	5	532	552	568	572	
BMPyrrDCA	40	560	572	588	589	572
	10	542	552	567	568	
	5	531	543	557	560	
tBMAMDCA	40	556	568	583	586	570
	10	539	550	564	567	
	5	527	541	554	558	
tMAMDCA	40	536	559	577	582	567
	10	526	544	559	564	
	5	515	537	549	555	

Como visto da análise acima, a estabilidade térmica guarda uma forte correlação com a estrutura dos cátions formadores dos LI's. De fato, quando é tomada as temperaturas de decomposição média (T_{peak} - média) para os 5 LI's, pôde ser encontrado uma variação de temperatura da ordem dos 40 K. Líquidos iônicos com cátions imidazólicos, [BMMIM]⁺ e [BMIM]⁺, foram observados possuir a maior estabilidade térmica se comparados ao seu análogo cíclico de cadeia saturada, o cátion [BMPyrr]⁺, ou mesmo aos sais de tetra-alquilamônio, [tBMAM]⁺ e [tMAM]⁺. Ainda, quando é feita a comparação dentre todos os cátions desta série, a modificação estrutural que resulta na substituição de um hidrogênio ácido na posição C(2) no [BMIM]⁺, por um grupo -CH₃ no [BMMIM]⁺ (**Figura 20**), faz aumentar consideravelmente a estabilidade térmica do cátion metil substituído. Com efeito, o aumento da estabilidade térmica provocado por esta substituição, cerca de 19 K em relação ao cátion de [BMIM]⁺, é aproximadamente a metade da variação total das temperaturas de decomposição dos LI's avaliados aqui neste trabalho.

Quando são observados os perfis das curvas de DTG's (**Figura 21**) para as decomposições que ocorrem durante o primeiro evento térmico, a ausência de “ombros” ou picos sobrepostos é um forte indicativo de que os processos de perda mássica acontecem predominantemente por um único caminho de reação. Como LI's formados pela combinação

do ânion de $[DCA]^-$ e por cátions nitrogenados alquil-substituídos decompõe-se preferencialmente pela clivagem da ligação $N^+ - C$ via reação de S_N2 , uma análise comparativa entre as perdas mássicas pode melhor fornecer uma compreensão da dinâmica do evento térmico.

Assim na **Figura 22**, para cada um dos LI's butil-metil substituídos, os resultados das perdas mássicas obtidas experimentalmente foram comparados àqueles valores teóricos esperados caso a reação prosseguisse exclusivamente por um único caminho provável: ataque nucleofílico do ânion de $[DCA]^-$ ao carbono metílico – reação de S_N2 em azul; ou, ataque nucleofílico ao carbono da ligação $N^+ - C$ do grupo butílico – reação de S_N2 em vermelho.

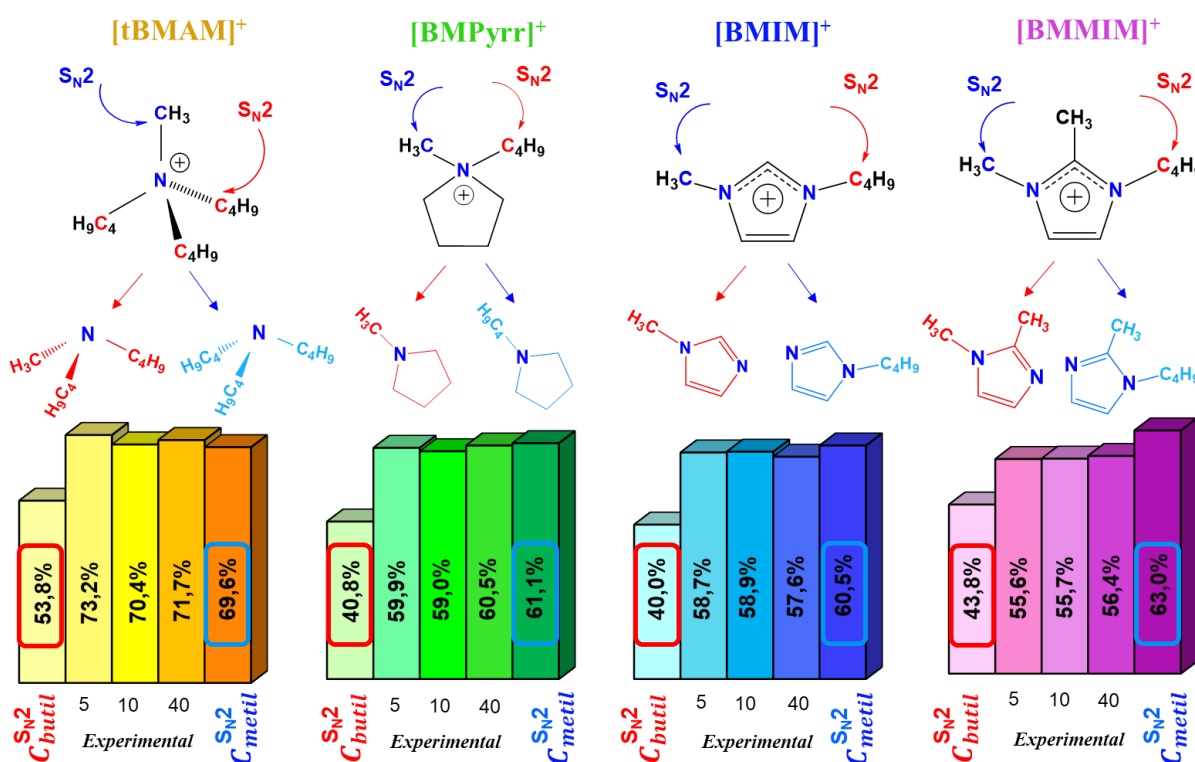


Figura 22. Análise da dinâmica de perda mássica nas condições experimentais das taxas de aquecimento de 5, 10 e 40 $K\ min^{-1}$. Os gráficos de barras para os LI's contendo os cátions $[tBMAM]^+$, $[BMPyrr]^+$, $[BMIM]^+$ e $[BMMIM]^+$, fornecem um comparativo entre os resultados de perda mássica obtidos nas análises de TGA's e aqueles esperados caso a reação prosseguisse exclusivamente via um único dos dois caminhos teorizados: S_{N2} no **carbono** do **grupo metil** (setas em azul); ou, S_{N2} no centro de reação do **carbono** presente no **grupo butil** (setas em vermelho). Os produtos formados pela abstração de um grupo alquílico seguem o mesmo padrão de cor: produtos em azul são oriundos de reações de desalquilação via grupo metil; e, produtos em vermelho, são provenientes da desalquilação via retirada de um grupo butil da estrutura catiônica de origem.

Conforme apresentado na análise dos gráficos de barras da imagem acima (**Figura 22**), o processo de perda mássica é pouco sensível às mudanças nas taxas de aquecimento e mostra apenas pequenas variações em torno de valores médios para cada um dos LI's: 71,7% para tBMAMDCA; 59,8% para BMPyrrDCA; 58,4% para BMIMDCA e 55,9% para BMMIMDCA. Além disso, quando são comparados aos valores obtidos para as perdas teóricas, estes valores médios assemelham-se ao percentual mássico que se obtém quando é subtraído um grupo metil ($-CH_3$) da estrutura catiônica de origem. Com isso, presume-se que a evolução dos produtos gasosos durante o processo de decomposição térmica, ocorra majoritariamente via reação de S_N2 no carbono dos grupos metílicos.

Cabe destacar que no caso da decomposição do líquido iônico BMMIMDCA, embora a perda de massa ocorra de maneira regular e sem grandes variações entre as diferentes taxas de aquecimento (40, 10 e 5 $K\ min^{-1}$), o valor encontrado em cada um dos casos provavelmente encontra-se subestimado (**Figura 22**). De fato, por este sal apresentar-se como o mais estável da série dos LI's, sua decomposição ocorre em temperaturas mais elevadas, de tal forma que há uma imprecisão na determinação do momento final do primeiro evento térmico devido à sobreposição parcial com o início da reação secundária (**Figura 21**), que neste caso poderia ser atribuída a decomposição térmica do ânion dicianamida metilado.

4.1.2 Análise dos produtos de decomposição obtidos por Py – GC/MS

No sentido de fornecer informações mais detalhadas sobre a relevância dos possíveis caminhos de reação, que estão associados à estabilidade térmica relativa encontrada nos experimentos de TGA's, a análise por pirólise seguida de cromatografia gasosa e acoplada à espectrometria de massas (Py – GC/MS) vem como uma técnica com capacidade de identificar e quantificar os produtos gerados durante o evento térmico de interesse.

Como a dinâmica de perda mássica para os LI's avaliados aqui é relativamente pouco variável dentre as condições experimentais empregadas nas análises de TGA (**Figura 22**), é plausível esperar que a composição relativa dos produtos de degradação obtidos nos experimentos de Py – GC/MS com rampa de aquecimento de 10 $K\ min^{-1}$, sejam semelhantes àqueles obtidos para as demais taxas de aquecimento. Assim, na **Figura 23 (A-D)** são mostrados os pirogramas associados às decomposições térmicas dos LI's desta série, indicando

a composição e abundância relativa dos produtos voláteis gerados durante a pirólise. Junto aos picos de maior relevância são colocados os valores das razões massa-carga (m/z) e as estruturas dos fragmentos moleculares atribuídos à cada um deles.

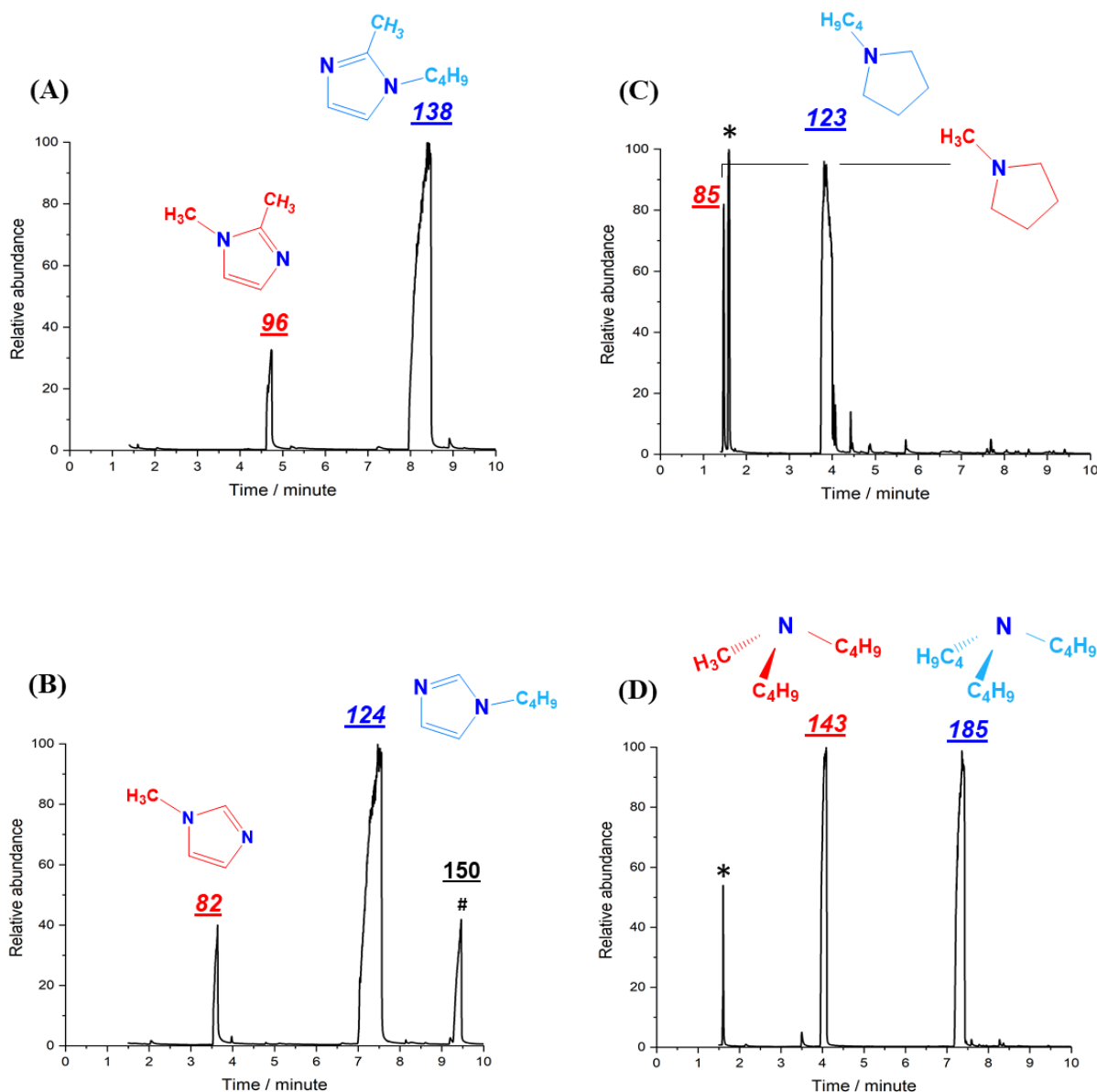


Figura 23. Análise de Py – GC/MS para os LI's da série de cátions butil-metil substituídos: (A) BMMIMDCA; (B) BMIMDCA; (C) BMPyrrDCA; (D) tBMAMDCA. Junto de cada pico são colocadas as estruturas moleculares e o valor da razão massa-carga (m/z) atribuída à cada um dos produtos gasosos. Assim como estabelecido para o comparativo de perda mássica descrito na Figura 22, produtos em azul são oriundos de reações de desalquilação via grupo metil, e produtos em vermelho, são provenientes da desalquilação via retirada de um grupo butil da estrutura catiônica de origem.

Como pode ser observado pela quantidade reduzida de picos nos pirogramas, no geral, durante a decomposição térmica dos líquidos iônicos desta série não é gerada uma grande variedade de produtos voláteis em quantidades significativas. Além disso, compostos gasosos de baixa complexidade molecular (ex.: $\text{H}_3\text{C} - \text{C}\equiv\text{N}$, acetonitrila) que eluem próximos ao metanol utilizado como solvente das amostras (tempo de retenção $\approx 1,1$ minuto), não foram contabilizados nesta análise. Com isso, a comparação entre as abundâncias relativas foi obtida com base na proporção das áreas atribuídas aos produtos voláteis oriundos apenas dos cátions desalquilados e estão resumidas na **Tabela 3**, juntamente com os tempos de retenção característicos de cada composto.

Tabela 3. Informações sobre as condições de decomposição em que é atingida a máxima temperatura do forno pirolisador para cada um dos LI's, bem como os valores das razões massa-carga (m/z), abundância relativa e tempos de retenção característicos para os produtos gasosos gerados nas análises de Py – GC/MS.

<i>LI's</i>	<i>Temperatura máxima (K)</i>	<i>m/z (uma)</i>	<i>Abundância relativa (%)</i>	<i>Tempo de retenção (minuto)</i>
BMMIMDCA	632	96	8	4,74
		138	92	8,42
BMIMDCA	618	82	8	3,64
		124	92	7,47
		150	-	9,46
BMPyrrDCA	609	85	10	1,47
		-	-	1,60
		123	90	3,84
tBMAMDCA	611	-	-	1,60
		143	40	4,09
		185	60	7,36

Na **Figura 23A** é mostrado o pirograma obtido para a decomposição do líquido iônico de BMMIMDCA em temperatura máxima de 632 K. São registrados dois picos principais, os quais foram atribuídos aos compostos de 1-butil-2-metilimidazol (m/z 138) de maior abundância relativa (92%), e 1,2-dimetilimidazol (m/z 96) em menor quantidade (8%). Semelhante à distribuição de abundância relativa vista anteriormente, a degradação do

BMIMDCA (**Figura 23B**) que tem temperatura máxima de decomposição alcançada em 618 K, gera o 1-butilimidazol (m/z 124 – 92%) e 1-metilimidazol (m/z 82 – 8%) como produtos.

No entanto, adicionalmente a estes dois produtos de decomposição (1-butilimidazol e 1-metilimidazol), um terceiro pico (#) com tempo de retenção em 9,46 minutos e razão m/z de 150, também pôde ser atribuído como um possível produto do primeiro evento térmico. Porém, como a sua formação pode estar associada a reações que transcorrem via geração de carbenos, antes de passar pelo mecanismo de quebra das ligações $N^+ - C$ por um eventual ataque nucleofílico do ânion de $[DCA]^-$, sua contribuição não foi contabilizada no cálculo percentual da abundância relativa.

Na **Figura 23 C e D** é apresentado os pirogramas dos sais de amônio contendo cátions nitrogenados saturados. No primeiro deles (**Figura 23C**), com temperatura máxima de degradação térmica em 609 K, para o LI de BMPyrrDCA, são encontrados os produtos de 1-butilmetilpirrolidina (m/z 123) e 1-metilpirrolidina (m/z 85) com abundâncias relativas de 90% e 10%, respectivamente. Já para o segundo caso (**Figura 23D**), a decomposição térmica do tBMAMDCA (temperatura máxima em 611 K) fornece a distribuição de produtos de reação com 60% de tributílamônia (m/z 185) e 40% de dibutilmetílamônia (m/z 143).

Notadamente para a decomposição destes dois últimos cátions é encontrado um pico destacado por *, com tempo de retenção coincidente de 1,6 minuto e mesmo padrão de fragmentação no espectro de massas (**Figura 24**); indicando a formação do mesmo produto volátil em alguma etapa da degradação térmica para estes dois LI's. A atribuição direta desta espécie por identificação do íon molecular não foi possível devido à baixa intensidade deste tipo de sinal, no entanto a presença do fragmento de razão m/z 58 é uma forte evidência de ser proveniente de um derivado contendo um substituinte butil ($-C_4H_9$). Com isso, é razoável esperar que o aparecimento deste produto nos pirogramas esteja relacionado à uma possível decomposição térmica secundária que poderia ser decorrente do segundo evento térmico registrado nos experimentos de TGA's (**Figura 21**), o qual é provável acontecer pela degradação do ânion de $[DCA]^-$ butil-alquilado.

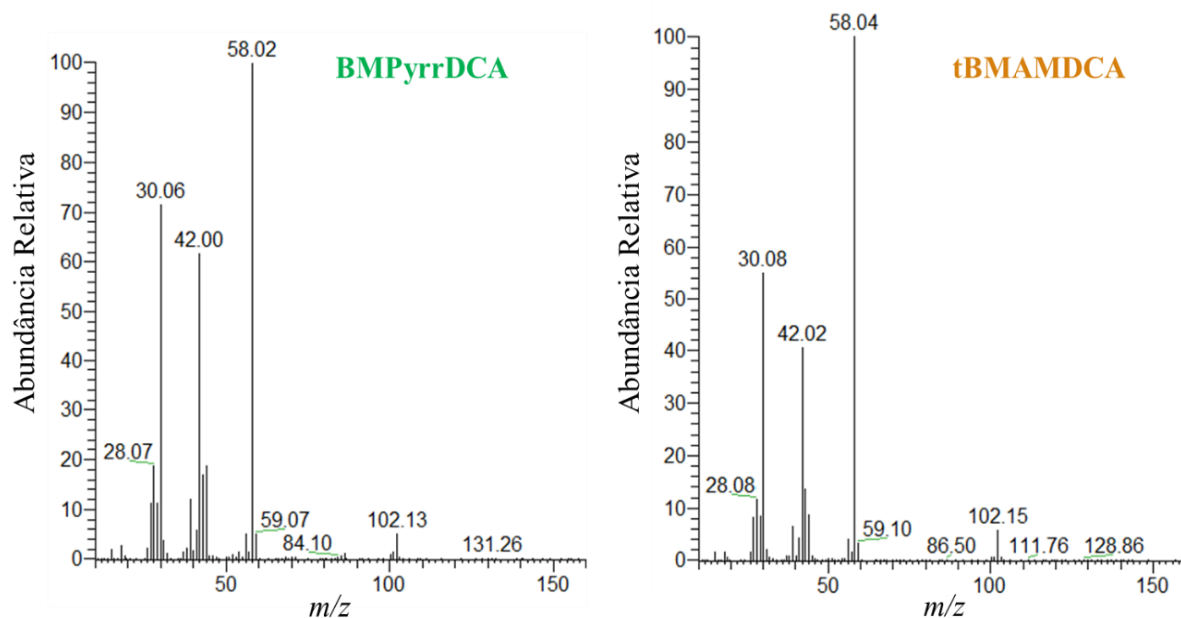


Figura 24. Padrão de fragmentação para o produto encontrado com tempo de retenção de **1,6 minuto** (*) e presente nos espectros de massas oriundos da decomposição dos LI's de **BMPyrrDCA** e **tBMAMDCA**.

Dito isto, em síntese, quando são comparadas as abundâncias relativas dos produtos gasosos oriundos das reações de desalquilação (**Figura 23** e **Tabela 3**), é possível deduzir que o caminho de decomposição térmica ocorre majoritariamente via reação de S_N2 pela clivagem da ligação $N^+ - CH_3$ e abstração de um grupo metílico dos cátions butil-metil substituídos. Resultado este, que corrobora com os encontrados anteriormente a partir das análises de perda mássica (**Figura 22**), obtidas experimentalmente por TGA. Cabe destacar que no caso do cátion $[tBMAM]^+$, mesmo havendo um efeito estatístico desfavorável à desalquilação via abstração do grupo $-CH_3$ (**Figura 25**), este caminho ainda continua a ocorrer em maior extensão (tributilamônia - 60%), mostrando que o fator reatividade é o efeito dominante que governa a distribuição de produtos mesmo neste caso.

Estrutura do Cátion de [tBMAM]⁺

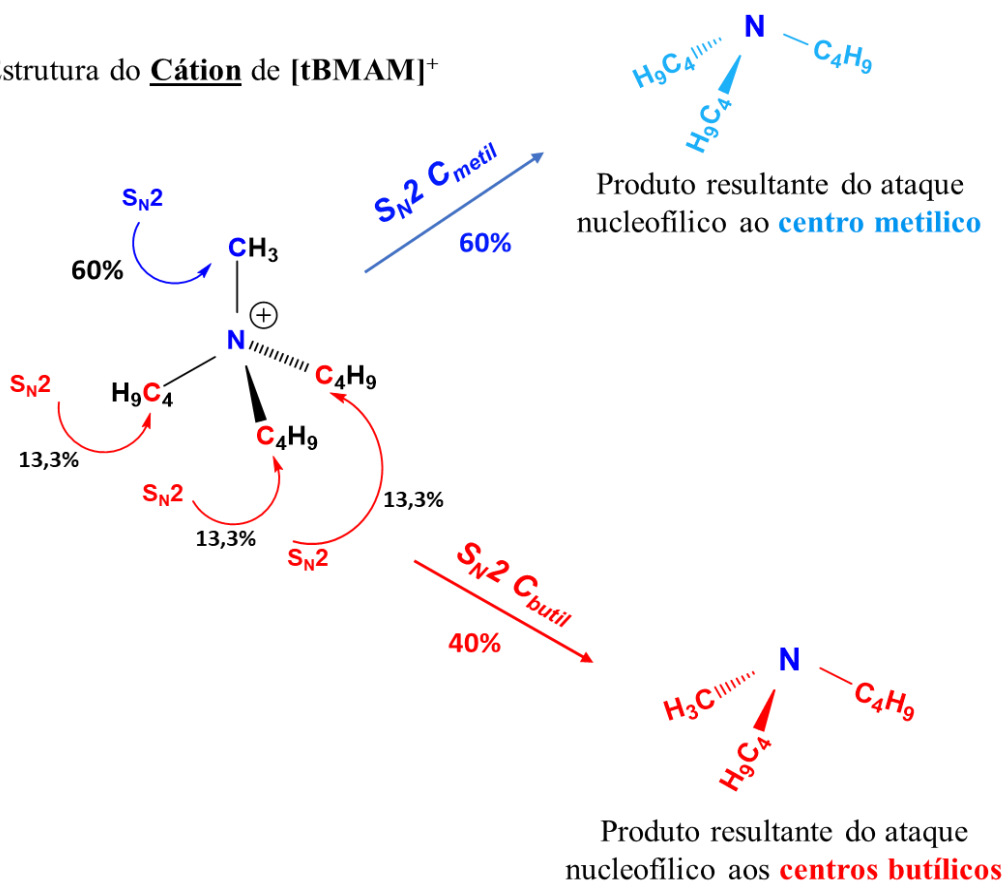


Figura 25: Estrutura do cátion de tributilmetilamônio, [tBMAM]⁺, mostrando a proporção de sítios suscetíveis à reação de S_N2 : **1 sítio** em centro **metílico** para **3 sítios** em centros de substituintes **butílicos**. Também é mostrado a porcentagem de produtos de decomposição obtidos para cada sítio de reação: **60%** para os produtos provenientes da reação de S_N2 em ataque ao centro metílico e **13,3%** para produtos formados na reação de S_N2 para centros butílicos tomados individualmente.

De fato, como pode ser visto na **Figura 25**, a estrutura química deste cátion possibilita o ataque nucleofílico do ânion de [DCA]⁻ em 3 sítios reacionais em carbonos de substituintes butil contra apenas 1 em substituinte metil; o que difere da proporção de 1:1 vista para os demais cátions butil-metil substituídos. Isto explica a elevada porcentagem do produto dibutilmetilamônia (40 %) em relação ao mesmo caminho de reação se comparado à decomposição do BMPyrrDCA, por exemplo, que gera 1-metilpirrolidina com abundância de 10 %. Sabendo-se disso, ao levar o efeito estatístico em consideração, encontra-se que a reatividade para o caminho de reação de S_N2 em sítios butílicos é semelhante entre estes dois compostos, visto que na contribuição individual, há a formação de 13,3% do produto dibutilmetilamônia para cada sítio de decomposição no tBMAMDCA.

4.1.3 Análise energética para as reações de S_N2 em centros reativos metálicos do tipo $H_3C - N^+(LG)$

Para um melhor entendimento do comportamento de decomposição térmica adotado para os líquidos iônicos tratados neste trabalho, um estudo detalhado sobre a mecanística e a energética das reações de S_N2 que são assumidas ocorrerem durante o processo de termólise é tratado nesta seção.

Como visto da composição relativa dos produtos de reação gerados durante os experimentos de Py – GC/MS (**Figura 23 e Tabela 3**), a maior parte dos produtos gasosos são provenientes das reações de desalquilação via abstração dos substituintes metilas ($-CH_3$) das estruturas catiônicas. Em consequência disso é razoável esperar que o processo de degradação, que fornece o comportamento de estabilidade térmica discutido anteriormente, possa ser interpretado como um reflexo das mudanças estruturais próximas às ligações catiônicas do tipo $N^+ - CH_3$ e às energias envolvidas nas reações de S_N2 que ocorrem via este sítio.

Cabe destacar que a exploração mecanística das reações de decomposição envolvendo LI's neste trabalho, tem como principal propósito fornecer um entendimento qualitativo e um significado físico para as tendências de reatividade e barreira de reação, tendo como base a estrutura molecular dos reagentes envolvidos para um determinado mecanismo. Desta forma, os resultados dos cálculos teóricos obtidos com o nível de teoria e conjunto de base empregados aqui, não tem a pretensão de fornecer valores altamente acurados. Contudo, como será mostrado mais adiante, a utilização do método de *Hartree-Fock* em conjunto com a base mínima de STO-3G, mostra-se suficiente para explicar o comportamento térmico e reatividade dos LI's avaliados neste trabalho.

4.1.3.1 Avaliação da reatividade química por meio da análise das energias de ativação ($\Delta E^\#(\zeta)$) em reações associadas a centros metálicos

Com o intuito de melhor avaliar a reatividade intrínseca dos diferentes cátions substituídos e compreender o efeito do íon poliatômico dicianamida sobre os mecanismos de reação, também foi realizado o mesmo tipo de análise energética comparando o efeito de um íon monoatômico, tal qual o ânion Cl^- , sendo empregado aqui como espécie nucleofílica-sonda.

Assim, na **Figura 26** é mostrado um esquema geral das reações de decomposição térmica dos cátions nitrogenados com substituintes alquílicos butil e metil, que ocorrem via S_N2 envolvendo o íon de $[DCA]^-$ como nucleófilo atacante no sítio reacional metílico. Também é mostrado a formação das espécies nitrogenadas neutras oriundas dos cátions desmetilados, na forma de grupos abandonadores $N(LG)$; bem como a formação das estruturas do estado de transição (TS) e do ânion dicianamida metilado.

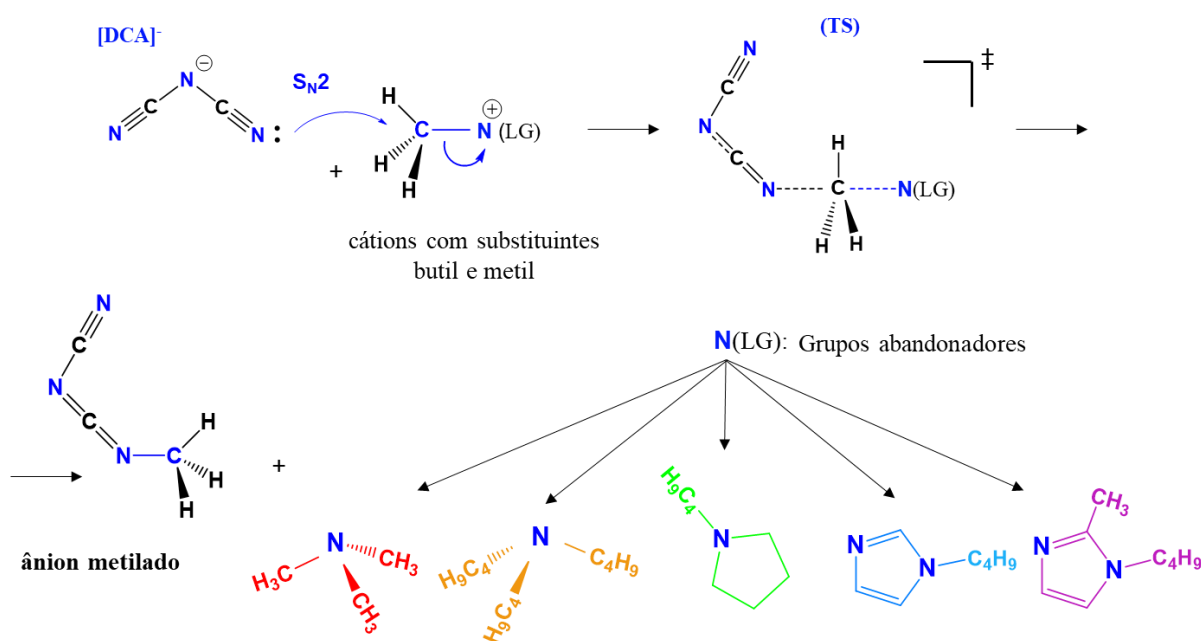


Figura 26. Representação esquemática do mecanismo de reação de S_N2 via sítio metílico, $H_3C - N^+(LG)$, que ocorre durante o processo de decomposição térmica para os LI's da série de cátions com substituintes butil e metil. Aqui, também são mostradas as estruturas dos grupos abandonadores $N(LG)$'s que são eliminados como espécies nitrogenadas neutras, bem como a configurações do estado de transição (TS) e do ânion metilado.

Para o mecanismo geral esquematizado acima, na **Figura 27** abaixo são apresentados os perfis energéticos ao longo da coordenada de reação intrínseca (IRC) e os resultados das energias de ativação, $\Delta E^\ddagger(\zeta)$, para as reações de S_N2 empregando os ânions de $[DCA]^-$ (**Figura 27 A e B**) e de Cl^- (**Figura 27 C e D**) como nucleófilos atacantes. Como pode ser visto da **Figura 27 B e D**, nos dois sistemas investigados, independente do ânion empregado, foi encontrado a mesma tendência relativa na ordem das barreiras energéticas para as reações de decomposição dos LI's envolvendo os cátions desta série: $[tMAM]^+ < [tBMAM]^+ < [BMPyrr]^+ < [BMIM]^+ < [BMMIM]^+$. Com isso, ao confrontar estes resultados com a mesma ordem dada

pelas T_{peak} 's - médias encontradas nas análises termogravimétricas (**Tabela 2**), encontra-se que a estabilidade térmica destes LI's depende diretamente da magnitude das energias de ativação encontradas para as reações de degradação que ocorrem mediante o mecanismo esquematizado na **Figura 26**.

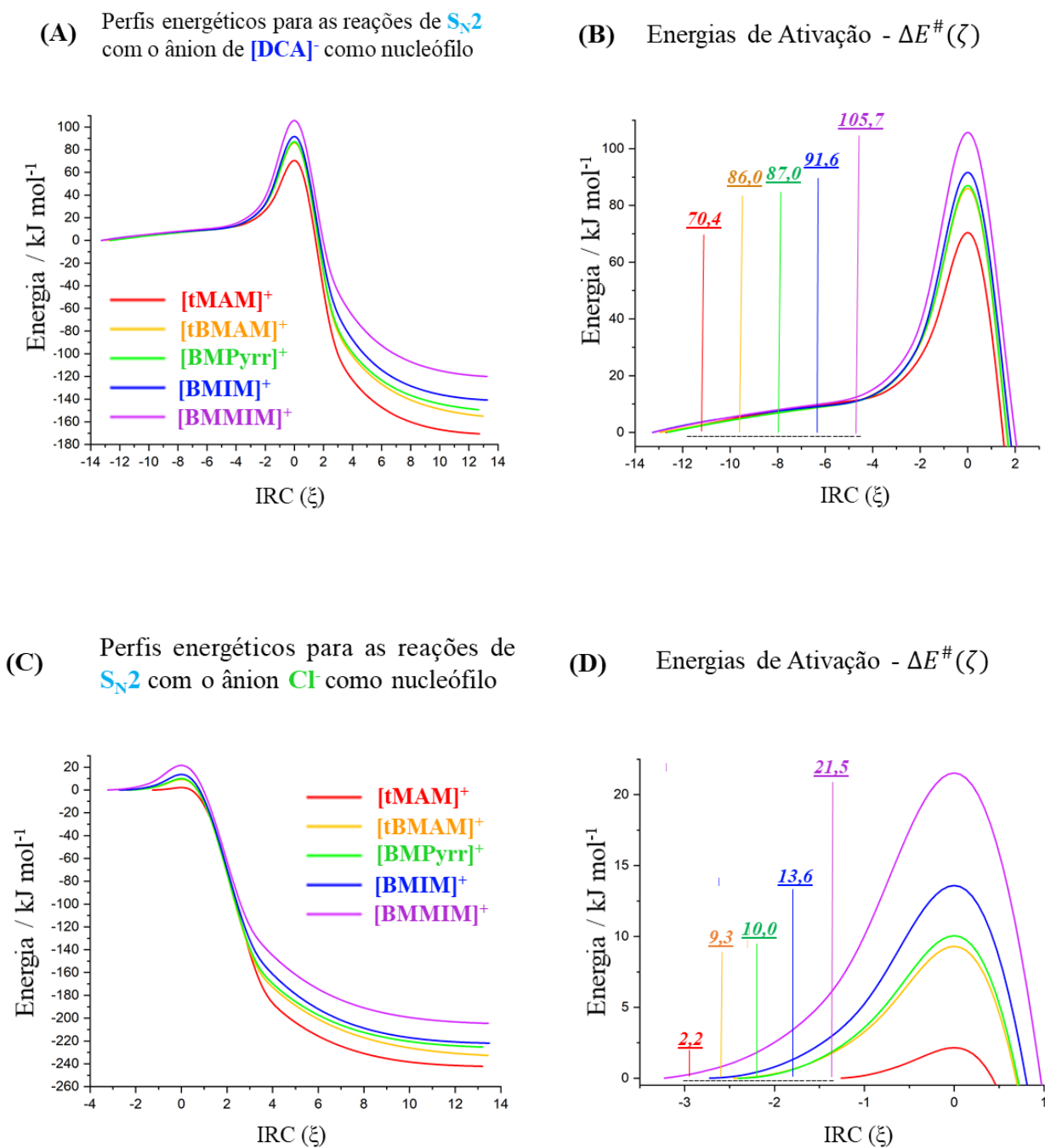


Figura 27. Perfis energéticos para as reações de S_N2 em sítios de reação metálicos envolvendo os cátions butil-metil substituídos como substratos: [tMAM]⁺; [tBMAM]⁺; [BMPyrr]⁺; [BMIM]⁺; [BMMIM]⁺. Os perfis em A e B são associados às reações em que a espécie nucleofílica atacante é o ânion de [DCA]⁻, e aqueles em C e D, correspondem às reações em que o nucleófilo é o ânion monoatômico Cl⁻.

Observando que a análise energética realizada acima está relacionada à reação de decomposição em centros de S_N2 de semelhante natureza química, pode-se afirmar que as mudanças nas energias de ativação são decorrentes das variações dos grupos N(LG)'s (**Figura 26**), e crescem monotonicamente na seguinte ordem quando o ânion nucleofílico é o $[DCA]^-$: 70,4 kJ mol⁻¹ para $[tMAM]^+$; 86,0 kJ mol⁻¹ para $[tBMAM]^+$; 87,0 kJ mol⁻¹ para $[BMPyrr]^+$; 91,6 kJ mol⁻¹ para $[BMIM]^+$; 105,7 kJ mol⁻¹ para $[BMMIM]^+$. De forma semelhante, seguindo a mesma tendência, quando o ânion é substituído pelo Cl^- , os valores de energia de ativação obtidos são: 2,2 kJ mol⁻¹; 9,3 kJ mol⁻¹; 10,0 kJ mol⁻¹; 13,6 kJ mol⁻¹; 21,5 kJ mol⁻¹.

Como pôde ser visto, as reações de decomposição via S_N2 que ocorrem com o ânion Cl^- como nucleófilo apresentam menores barreiras energéticas que as encontradas para as reações com o ânion de $[DCA]^-$ como espécie atacante. Desta forma, a diferença de reatividade química associada à energia de ativação mostrasse também como sendo a origem da variação de estabilidade térmica entre os sais destes dois ânions. Com isso, quando são comparadas as temperaturas de decomposição entre os LI's $BMIMCl$ e $BMIMDCA$ nas mesmas condições experimentais (ANEXO II), é observado uma redução de 44 K na estabilidade térmica para o sal formado com o íon Cl^- .

No geral, as reações de desalquilação via S_N2 nos centros metílicos ocorrem por processos exotérmicos que estão correlacionados à formação da barreira de ativação e ao posicionamento do estado de transição (TS) durante o progresso da reação^[93-95]. De fato, como pode ser visto das imagens na **Figura 27 A-D**, reações mais exotérmicas estão acompanhadas de menores barreiras energéticas, as quais estão situadas proporcionalmente mais próximas dos reagentes no curso da reação. Neste sentido, independente do nucleófilo empregado, $[DCA]^-$ ou Cl^- , os dois sistemas avaliados possuem a mesma ordem relativa de exotermicidade para as reações de decomposição: $[tMAM]^+ > [tBMAM]^+ > [BMPyrr]^+ > [BMIM]^+ > [BMMIM]^+$.

Para o ânion nucleofílico de $[DCA]^-$, a variação de energia das reações de decomposição térmica para os cátions butil-metil substituídos é de -170,5 kJ mol⁻¹ para $[tMAM]^+$, -155,0 kJ mol⁻¹ para $[tBMAM]^+$, -149,3 kJ mol⁻¹ para $[BMPyrr]^+$, -140,8 kJ mol⁻¹ para $[BMIM]^+$ e -120,0 kJ mol⁻¹ para $[BMMIM]^+$. Já para a situação em que a espécie atacante é o ânion Cl^- , os valores encontrados são de -242,2 kJ mol⁻¹ para $[tMAM]^+$, -232,6 kJ mol⁻¹ para $[tBMAM]^+$, -225,3 kJ mol⁻¹ para $[BMPyrr]^+$, -221,9 kJ mol⁻¹ para $[BMIM]^+$ e -204,5 kJ mol⁻¹ para $[BMMIM]^+$.

A relação entre exotermicidade e o posicionamento da barreira da reação torna-se mais clara quando comparamos as estruturas geométricas assumidas na formação do estado de

transição para as reações de S_N2 envolvendo os íons nucleofílicos de $[DCA]^-$ e Cl^- (**Figura 28**). No geral, para reações em que a barreira ocorre mais tardiamente, é observado um progressivo estiramento das ligações reativas $H_3C - N^+(LG)$ e conseqüente fechamento do ângulo de ligação centrado no carbono do substituinte metil: $H - C - N^+(LG)$. No caso das reações com o íon de $[DCA]^-$ em que a barreira energética se torna comparativamente maior que aquelas encontradas para o íon Cl^- , é observado que há uma tendência do estado de transição em surgir tardiamente e afastar-se da geometria adotada na configuração em que os reagentes estão isolados.

De forma semelhante, conforme descemos na série de cátions da **Figura 28**, há uma tendência aproximadamente sistemática da estrutura assumida no estado de transição em se afastar da geometria adotada pelos reagentes isolados, conforme o estiramento da ligação $N - C$ é progressivamente aumentado e a reação torna-se menos exotérmica. Em casos gerais, este comportamento pode ser correlacionado com o efeito Bell – Evans – Polanyi – Leffler – Hammond, o qual estabelece em linhas gerais: quanto mais exotérmica a reação, mais próximo a estrutura do estado de transição assemelha-se aos reagentes de mais alta energia ^[95].

Mais adiante, veremos como estes fatores estruturais associados à formação do estado de transição impactam diretamente na análise da reatividade química, sobretudo quando é empregado o modelo de sobreposição de curvas de potenciais harmônicos na descrição das reações de S_N2 . A **Tabela 4** resume as informações sobre as energias e parâmetros geométricos das estruturas do TS para as reações que ocorrem nos diferentes substituintes metílicos.

Tabela 4. Compilação dos resultados energéticos e parâmetros geométricos das estruturas do estado de transição para as reações de S_N2 entre os cátions butil-metil substituídos e os ânions Cl^- (em verde) e $[DCA]^-$ (em azul).

<i>Cátions</i>	<i>Ângulo</i> <i>H - C - N⁺(LG)</i> <i>(graus)</i>	<i>Ângulo</i> <i>H - C - N⁺(LG)</i> <i>(graus)</i>	<i>Estiramento</i> <i>H₃C - N⁺(LG)</i> <i>Å</i>	<i>Estiramento</i> <i>H₃C - N⁺(LG)</i> <i>Å</i>	<i>Energia</i> <i>da reação</i> <i>kJ mol⁻¹</i>	<i>Energia da</i> <i>reação</i> <i>kJ mol⁻¹</i>
tMAM	101,8	94,9	0,149	0,269	-242,2	-170,5
tBMAM	100,5	94,8	0,191	0,295	-232,6	-155,0
BMPyrr	100,1	93,9	0,193	0,296	-225,3	-149,3
BMIM	99,4	93,1	0,204	0,305	-221,9	-140,8
BMMIM	98,6	93,0	0,227	0,322	-204,5	-120,0

Cátions Cátions isolados TS Cloreto

TS Dicianamida

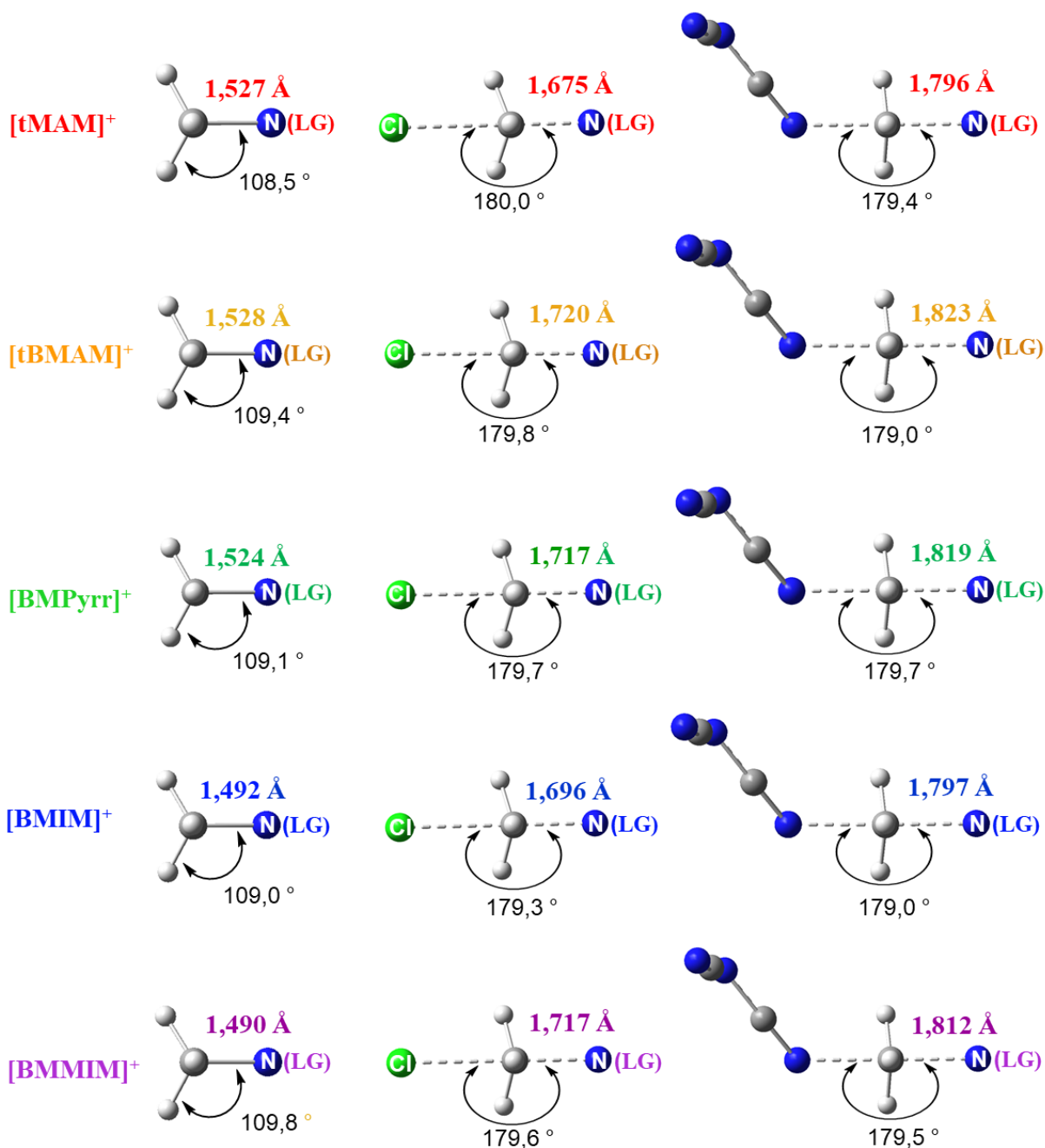


Figura 28. Configurações geométricas das estruturas dos cátions isolados e dos respectivos estados de transição (TS) associadas às reações de S_N2 que transcorrem via sítios metílicos do tipo $H_3C - N^+(LG)$, empregando os íons Cl^- e $[DCA]^-$ como espécies nucleofílicas. Aqui, os grupos abandonadores $N(LG)$'s são estruturalmente equivalentes às espécies nitrogenadas neutras mostradas nas reações esquematizadas na **Figura 26**.

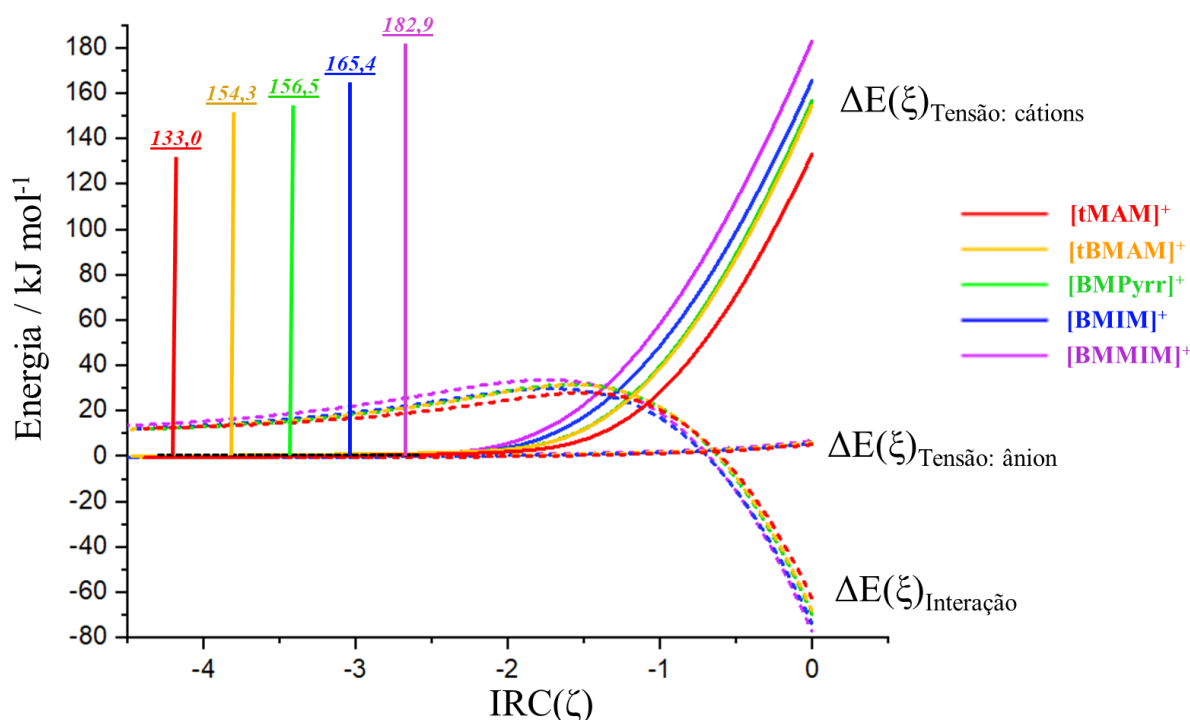
4.1.3.2 Análise da reatividade química empregando o Modelo de Tensão de Ativação e relações de força entre as ligações reativas do tipo $N^+ - C_{metil}$

Na seção anterior, vimos que a estabilidade térmica depende da magnitude da energia de ativação da reação, $\Delta E^\#(\zeta)$, a qual varia conforme o grupo abandonador N(LG) é alterado. Agora, entenderemos a natureza dos fatores que modulam a reatividade, tendo como base as propriedades da estrutura química dos cátions nitrogenados butil-metil substituídos.

Um modelo para alcançar tal entendimento vem da análise de tensão de ativação, na qual a superfície de energia potencial, $\Delta E(\zeta)$, para o mecanismo proposto é decomposta ao longo da coordenada de reação em duas contribuições energéticas: uma parcela associada com a energia de deformação dos reagentes individuais, $\Delta E(\zeta)_{Tensão}$; e outra relacionada à energia de interação entre os reagentes deformados, $\Delta E(\zeta)_{Interação}$. Os resultados das análises de decomposição de energia para as reações de S_N2 esquematizadas na **Figura 26**, são apresentados na **Figura 29 A e B** para os ânions de $[DCA]^-$ e de Cl^- , respectivamente.

(A) $\Delta E^\#(\xi)_{Tensão: \text{cátion} + \text{ânion}}$

Análise de decomposição de energia para a reação de S_N2 no **sítio metílico**: ânion $[DCA]^-$ como nucleófilo



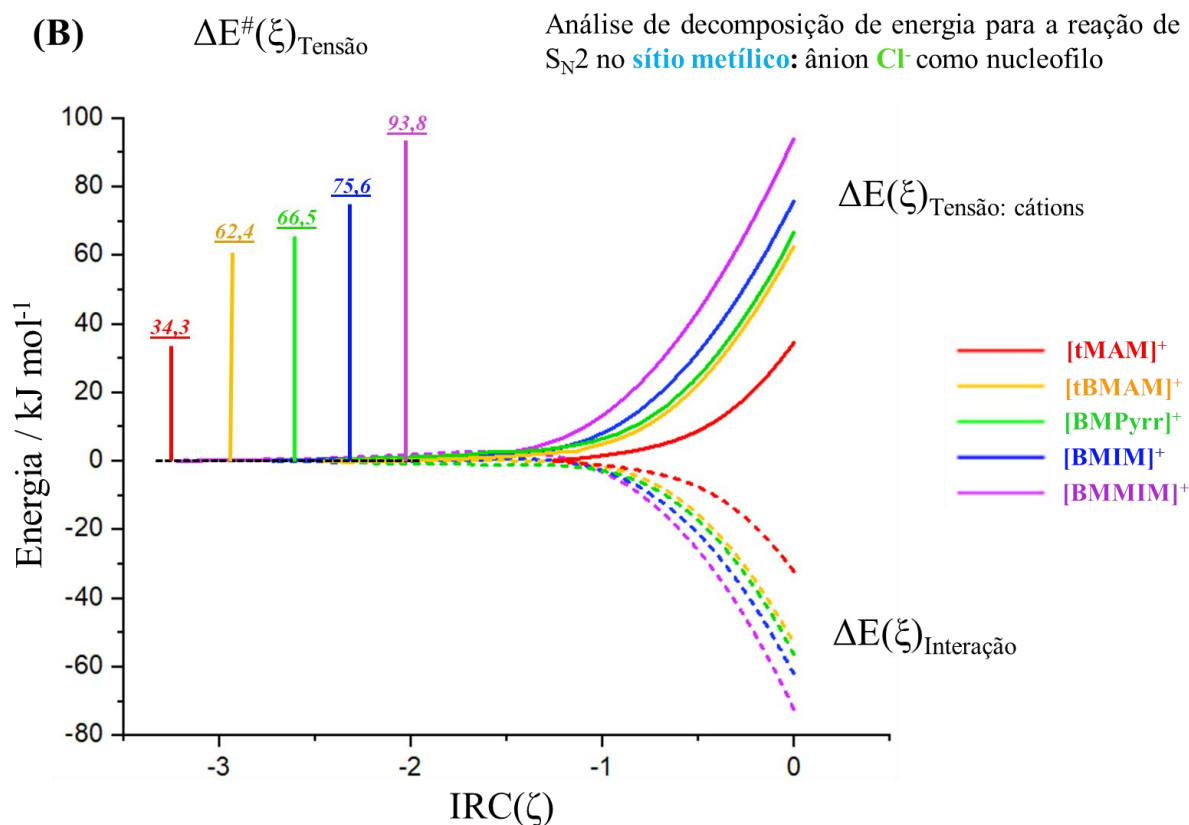


Figura 29. Análise de tensão de ativação para as reações de S_N2 em sítios metílicos para os seguintes cátions formadores de LI's como substratos: [tMAM]⁺; [tBMAM]⁺; [BMPyrr]⁺; [BMIM]⁺; [BMMIM]⁺. (A) Análise de decomposição energética utilizando o ânion de [DCA]⁻ como nucleófilo. (B) Análise de decomposição energética utilizando o íon **Cl⁻** como espécie nucleofílica.

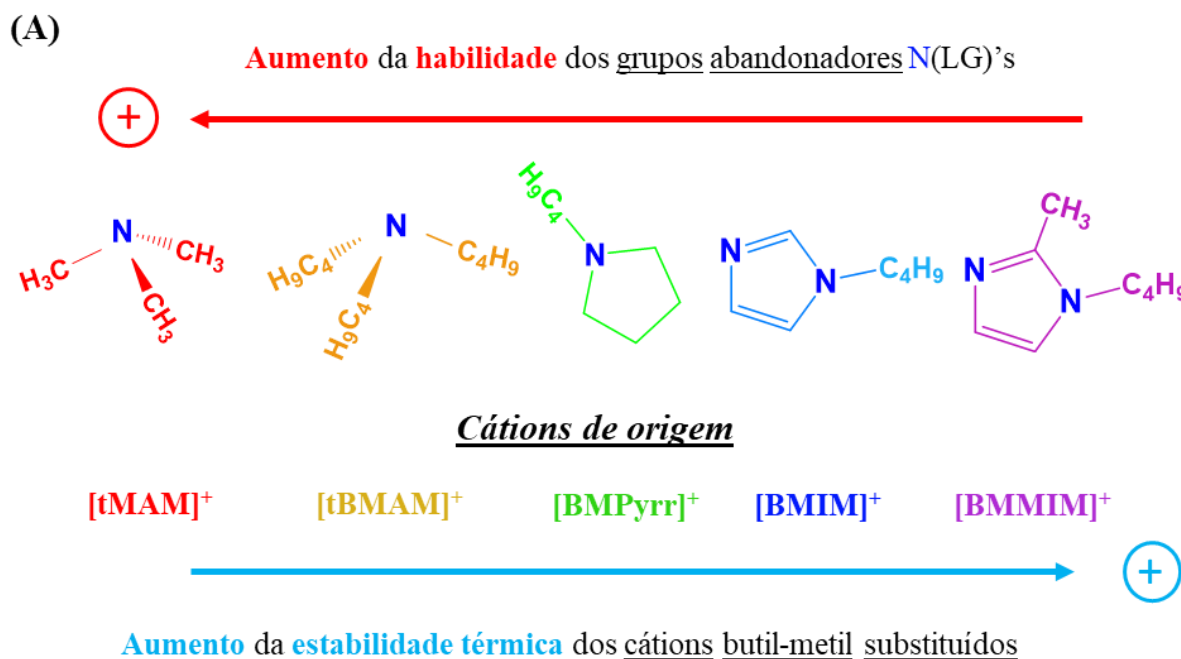
Quando os perfis energéticos ($\Delta E(\zeta)$) para as reações de S_N2 apresentados na **Figura 27 (B e D)** são comparados às correspondentes análises de decomposição de energia da **Figura 29**, uma nítida imagem surge: a ordem relativa das energias de ativação, $\Delta E^\#(\zeta)$, para este grupo de reações deriva inteiramente das curvas de $\Delta E(\zeta)_{\text{Tensão}}$; assim como a habilidade dos grupos abandonadores, N(LG)'s, depende sobretudo da rigidez e deformação das ligações reativas $H_3C - N^+(LG)$.

Para o caso das reações de decomposição envolvendo o ânion de [DCA]⁻ como nucleófilo (**Figura 29A**), fica evidente das curvas de interação, $\Delta E(\zeta)_{\text{Interação}}$, que estas possuem um comportamento semelhante e pouco contribuem para a variação da reatividade dentro da série dos cátions butil-metil substituídos; ficando em função das curvas de tensão, $\Delta E(\zeta)_{\text{Tensão}}$, a reprodução da mesma tendência vista para os perfis energéticos das reações, $\Delta E(\zeta)$. Além disso, da mesma figura, é possível verificar que a energia de tensão necessária

para deformar o ânion de $[DCA]^-$ da configuração dos reagentes até o estado de transição, $\Delta E(\zeta)_{Tensão: \hat{a}nion}$, pouca influência na energia de tensão total ($\Delta E(\zeta)_{Tensão: \hat{c}ation+\hat{a}nion}$), ficando a parcela de energia atribuída ao cátion, $\Delta E(\zeta)_{Tensão: \hat{c}ation}$, o termo governante da reatividade química.

Com base nisso, é possível concluir que a tendência obtida para a estabilidade térmica dos LI's de $[DCA]^-$, possuindo a série de cátions butil-metil substituídos avaliados neste trabalho, depende da habilidade dos grupos abandonadores tal como esquematizado na **Figura 30A**. Mais importante ainda é o resultado encontrado de que a contribuição da energia desestabilizante de ativação, $\Delta E^\ddagger(\zeta)_{Tensão}$, ser a responsável por modular a reatividade nas reações de decomposição e estar associada à variação das $T_{peak's}$ (**Figura 30B**).

Cabe destacar que embora os resultados descritos acima tenham sido encontrados para o íon de $[DCA]^-$ agindo como nucleófilo, é esperado que outros ânions de semelhante natureza coordenante (ex.: Cl^- , Br^- , I^- , $[Ac]^-$, $[SCN]^-$, $[NO_3]^-$, $[C(CN)_3]^-$) apresentem a mesma tendência de estabilidade térmica quando combinados com os mesmos cátions desta série.



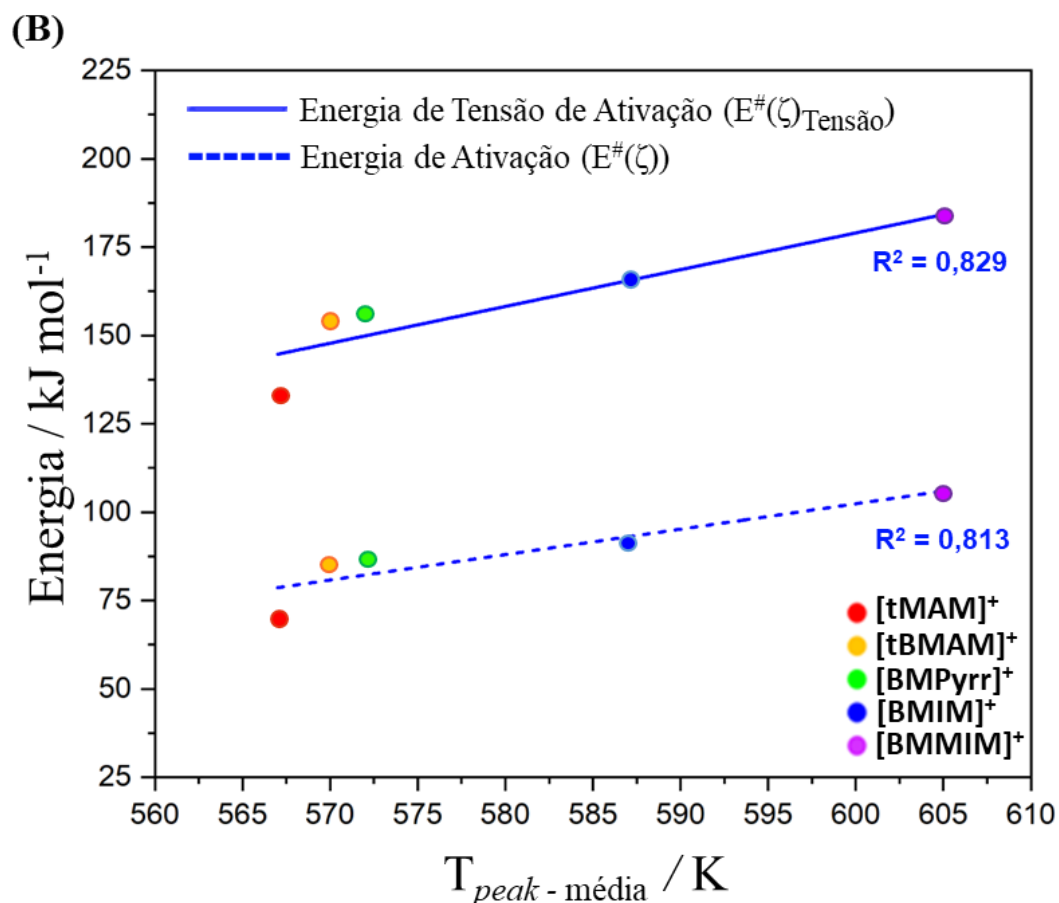


Figura 30. (A) Esquema indicando a relação entre variação da habilidade dos grupos abandonadores $N(LG)^+$'s e a estabilidade térmica em reações de decomposição de LI's butil-metil substituídos. (B) Gráficos representativos do comportamento das energias de $\Delta E^{\#}(\zeta)$ e de $\Delta E^{\#}(\zeta)_{Tensão}$, indicando que a variação de reatividade química e estabilidade térmica tem origem nas energias de tensão de ativação.

Pelo fato das curvas de tensão ($\Delta E(\zeta)_{Tensão}$) serem as responsáveis pelo comportamento das energias de ativação ($\Delta E^{\#}(\zeta)$), deve ser esperado que a contabilização da força das ligações reativas $H_3C - N^+(LG)$ possa ser tomada como um parâmetro direto que forneça a tendência da reatividade química. Assim, na **Figura 31** é mostrada uma análise comparativa entre as energias de ativação para as reações de S_N2 com o íon de $[DCA]^-$ e o comportamento das constantes de força das ligações do tipo $H_3C - N^+(LG)$, calculadas utilizando o método de Seminario (1996) ^[92] implementado no *software SpringField*. Nesta análise, além do nível de teoria de HF/STO-3G no qual foram previamente realizadas as análises de energia de reação (**Figura 27**) e de tensão de ativação (**Figura 29**), também foram obtidas as constantes de força nos níveis de HF/6-311++G(d,p) e B3LYP/6-311++G(d,p). Todos os valores para consulta foram agrupados na **Tabela 5**.

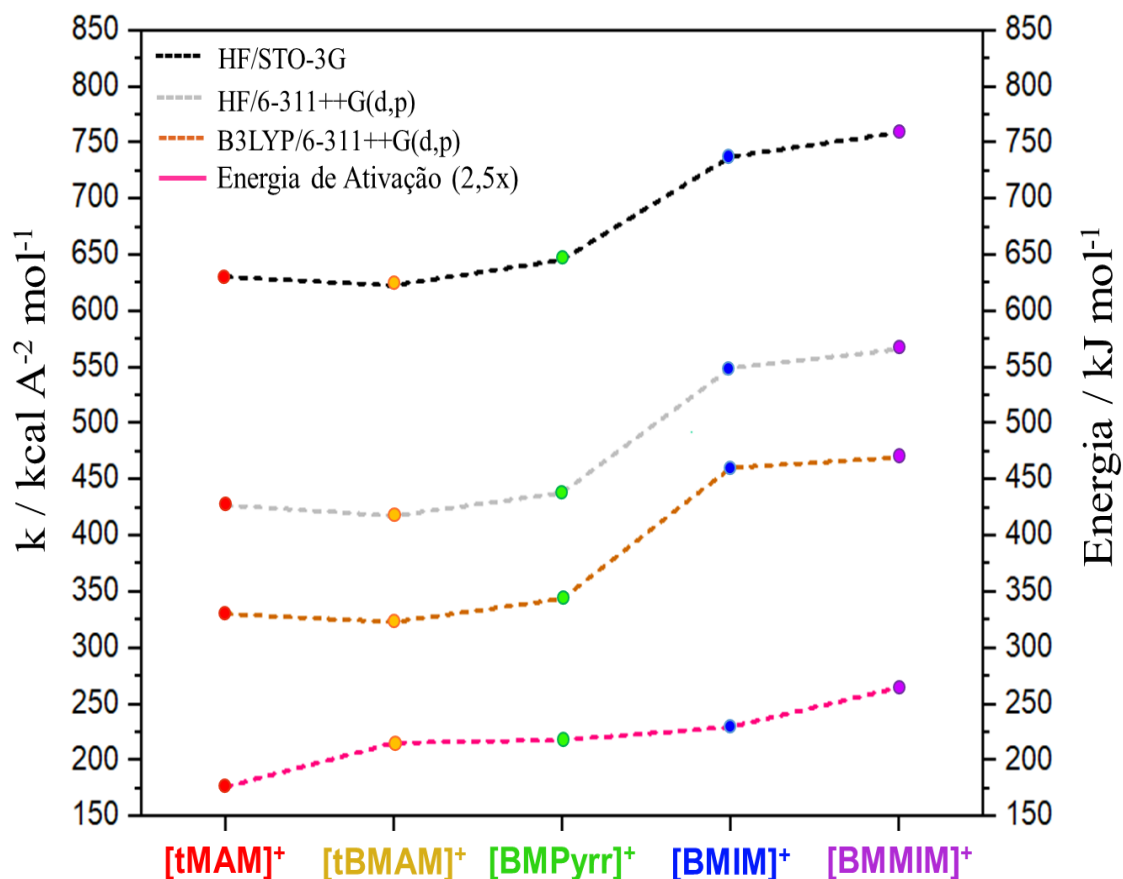


Figura 31. Análise comparativa mostrando a relação direta entre as $\Delta E^\#(\zeta)$ e as constantes de força das ligações reativas do tipo $H_3C - N^+(LG)$, para as reações de S_N2 que ocorrem entre o ânion de $[DCA]^-$ e os diferentes cátions desta série: $[tMAM]^+$; $[tBMAM]^+$; $[BMPyrr]^+$; $[BMIM]^+$; $[BMMIM]^+$. Os valores das constantes de força foram obtidas nos níveis de teoria de HF/STO-3G, HF/6-311++G(d,p) e B3LYP/6-311++G(d,p).

Tabela 5. Valores das constantes de força ($kcal \text{ \AA}^{-2} \text{ mol}^{-1}$) para as ligações reativas do tipo $H_3C - N^+(LG)$, calculadas para os níveis de teoria de HF/STO-3G, HF/6-311++G(d,p) e B3LYP/6-311++G(d,p).

Cátions	HF/STO-3G	HF/6-311++G(d,p)	B3LYP/6-311++G(d,p)
tMAM	629,84	426,78	329,82
tBMAM	622,58	417,20	322,80
BMPyrr	645,14	437,81	343,31
BMIM	737,20	548,66	459,92
BMMIM	758,58	565,64	469,32

De maneira geral, como pode ser visto da **Figura 31** acima, as curvas formadas pelos valores das constantes de força para as ligações do tipo $H_3C - N^+(LG)$ apresentam a mesma tendência nos diferentes níveis de teoria empregados nas análises e, em grande medida, reproduzem o mesmo comportamento das energias de ativação. Neste caso, também se torna

claro que a habilidade dos grupos abandonadores N(LG)'s, e por conseguinte a ordem de estabilidade térmica dos cátions tal qual apresentada na **Figura 30A**, são moduladas de acordo com a força destas ligações. Portanto, agora é seguro concluir que o aumento da estabilidade térmica desta série de LI's decorre do aumento da barreira de reação de S_N2 , $\Delta E^\#(\zeta)$, devido a elevação adicional da energia de tensão desestabilizante, $\Delta E^\#(\zeta)_{Tensão}$, causada por fortes ligações reativas $N^+ - C$ presentes nas estruturas catiônicas.

Em adição a isso, fica mostrado também que o cálculo das constantes de força para os sítios reativos $H_3C - N^+(LG)$, tal qual realizado neste trabalho, pode se configurar em uma forma direta de se obter descritores locais da reatividade química para reações de S_N2 e prever a tendência de estabilidade térmica em cátions de natureza semelhante aos estudados aqui. Na exceção encontrada para o caso do cátion $[tMAM]^+$ em que apenas a força da ligação não justifica a tendência de reatividade, será visto mais adiante que o efeito combinado entre uma constante de força reduzida e o aparecimento de um estado de transição ocorrendo comparativamente mais cedo (**Figura 28 e Tabela 4**), são os fatores responsáveis por garantirem o comportamento observado para a reatividade química deste cátion.

Ainda com base nos resultados apresentados na **Figura 31**, como as reações de S_N2 em última análise dependem da magnitude das constantes de força das ligações reativas envolvidas em um determinado mecanismo, é possível esperar que a energia de ativação varie conforme o método empregado no cálculo, fornecendo a seguinte ordem relativa entre elas: $\Delta E^\#(HF/STO-3G) > \Delta E^\#(HF/6-311++G(d,p)) > \Delta E^\#(B3LYP/6-311++G(d,p))$. De fato, estudos teóricos envolvendo uma grande variedade de reações de S_N2 tendem a corroborar com este resultado. Segundo a análise de Bento *et. al.* (2005)^[96], empregando cálculos *ab initio* e DFT na avaliação da barreira de ativação em reações de substituição em carbono e silício, o uso de métodos baseados em *Hartree-Fock* fornecem resultados energéticos invariavelmente superiores aos demais métodos comparados; muito em virtude da ausência do termo de correlação de Coulomb no tratamento teórico.

4.1.3.3 Reatividade química empregando o Modelo de Intersecção de Curvas de Potenciais Harmônicos: análise da variação entre as $\Delta E^\#(\zeta)_{Tensão}$ na comparação entre as reações empregando os ânions de [DCA]⁻ e Cl⁻

Um fato interessante que emerge quando é sondado o efeito do tipo do ânion nucleofílico sobre as curvas de tensão, diz respeito aos valores das $\Delta E^\#(\zeta)_{Tensão}$ das reações com o ânion de [DCA]⁻ serem consideravelmente superiores àqueles observados para as mesmas reações utilizando o ânion Cl⁻ como nucleófilo (**Figura 29 A e B**). De fato, uma vez que o ataque nucleofílico ocorre em um mesmo tipo de substrato, ou seja, reações analisadas para uma mesma estrutura catiônica, a diferença no comportamento das energias de tensão de ativação não pode ser explicada somente com base na rigidez das ligações reativas quebradas durante o progresso da reação, mas também deve levar em conta a geometria da estrutura do estado de transição que difere nas duas situações.

Assim, na **Figura 32** é apresentada uma análise energética para as reações de decomposição via S_N2 empregando os ânions de [DCA]⁻ e Cl⁻ como espécies nucleofílicas, relacionando diretamente os parâmetros estruturais dos reagentes e estados de transição no cálculo energético. As energias envolvidas na deformação dos reagentes, $E_{def}^\#$, foram calculadas utilizando o modelo de reação de Marcus em que as energias dos reagentes e produtos são aproximadas pela intersecção de curvas sob potenciais harmônicos. Neste caso, segundo a relação $E_{def}^\# = \frac{1}{2}k_r\Delta Q_r^2$, a barreira da reação pode ser associada exclusivamente à dependência do quadrado do estiramento da ligação H₃C – N⁺(LG), ΔQ_r^2 , e à constante de força das ligações reativas, k_r 's. Aqui, os valores das constantes k_r 's são aqueles gerados pelo *software Springfield* no nível de teoria HF/STO-3G (**Tabela 5**), de forma que os deslocamentos ΔQ_r 's são os mesmos obtidos para os estiramentos das ligações N⁺ – C na formação do TS e fornecidos na **Tabela 4**.

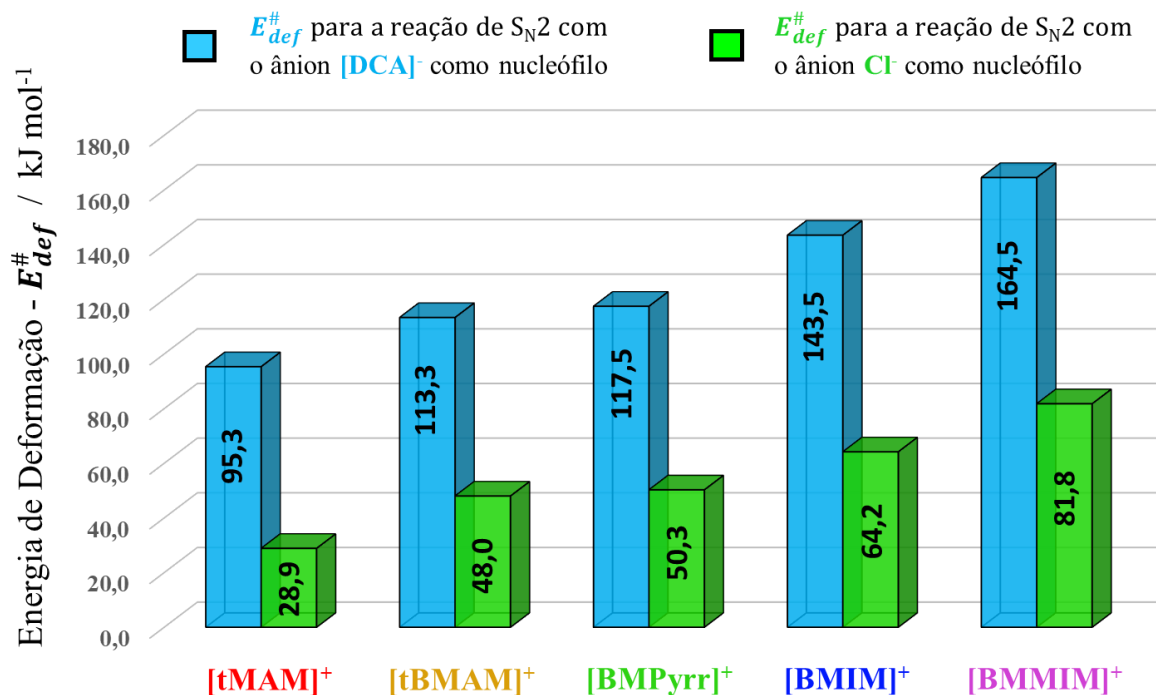


Figura 32. Análise energética obtida utilizando o Modelo de Intersecção de Curvas de Potenciais Harmônicos. Comparação entre as energias de deformação, $E_{def}^{\#}$, para as reações de S_N2 nos sítios de reação metálicos do tipo $H_3C - N^+(LG)$, realizadas para os cátions butil-metil substituídos e tomando os ânions de $[DCA]^-$ e de Cl^- como espécies nucleofílicas.

Nesta situação da **Figura 32**, torna-se explícito que a diferença na energia de deformação, $E_{def}^{\#}$, quando são empregados os ânions nucleofílicos de $[DCA]^-$ e Cl^- não pode ser atribuída exclusivamente à força das ligações quebradas durante a reação química, uma vez que para um mesmo cátion a constante de força das ligações $N^+ - C$ são as mesmas para o ataque de ambos os ânions. Assim, neste caso, a diferença de energia se origina principalmente da magnitude do estiramento das ligações reativas, as quais dependem da geometria assumida na formação do estado de transição. De fato, como mencionado anteriormente, o estado de transição para as reações de S_N2 envolvendo o íon de $[DCA]^-$ ocorre mais tardiamente se comparado às mesmas reações com o ânion Cl^- (**Figura 28**), fazendo com que as ligações $H_3C - N^+(LG)$ sejam proporcionalmente mais estendidas e contribua para a elevação da barreira energética associada à distorção dos reagentes (**Tabela 4**). Neste caso, fica evidente que o aumento do caráter nucleofílico do ânion Cl^- também está associado com a melhoria da reatividade química alcançada nestas reações, devido a diminuição da energia de deformação dos reagentes, $E_{def}^{\#}$.

Outros trabalhos têm mostrado também semelhantes resultados em relacionar a magnitude da barreira de ativação em reações de S_N2 à variação da energia de deformação. No trabalho de Ren e Yamataka (2007) ^[97], estudando a origem do efeito α em reações de S_N2, os autores mostraram a ocorrência de forte correlação entre a altura da barreira da reação e a energia de deformação dos reagentes (ΔE_{def}), quando são comparadas diferentes espécies nucleofílicas. Da mesma forma como observado para as reações de S_N2 entre os LI's desta série, eles encontraram que em reações com íons com maior caráter nucleofílico ($\text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{HO}^-$, por exemplo) a barreira global tende a ocorrer antecipadamente durante o progresso da reação. Assim, fica sugerido que a melhoria da reatividade química está relacionada a menor energia de deformação quando são comparados diferentes nucleófilos atacantes. Além disso, mostra-se que a origem do fenômeno da nucleofilicidade também tem origem na ΔE_{def} , e por conseguinte na geometria e posição assumida pelo estado de transição ao longo da coordenada reacional.

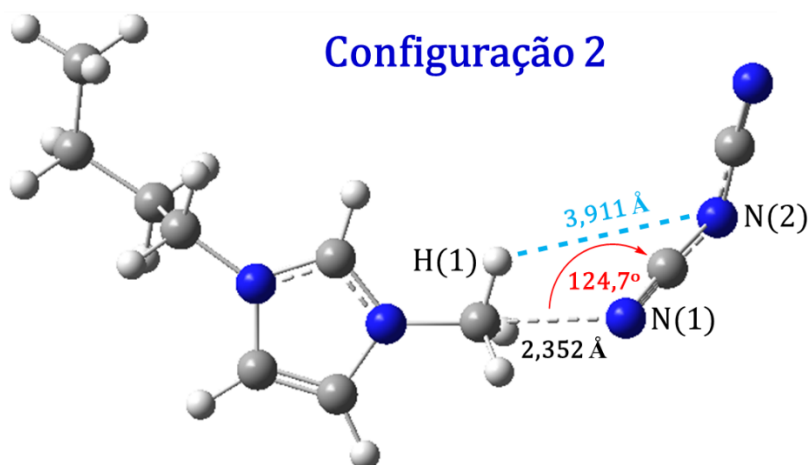
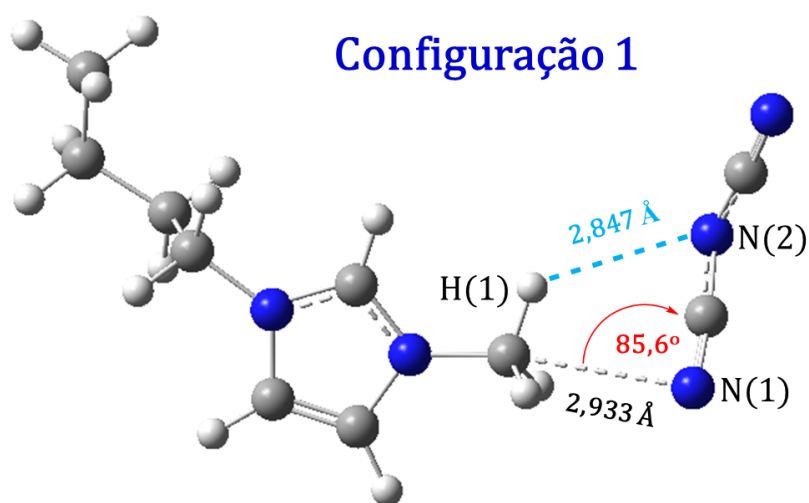
Por fim, cabe destacar que ambos os modelos de análise energética avaliados aqui, Modelo de Tensão de Ativação e de Intersecção de Curvas de Potencias Harmônicos, corroboram em fornecer a mesma tendência de reatividade para as reações de S_N2 que ocorrem nos sítios metílicos do tipo $\text{H}_3\text{C} - \text{N}^+(\text{LG})$, quando são empregados os ânions de $[\text{DCA}]^-$ e Cl^- como espécies nucleofílicas. Desta forma, é reforçada a conclusão de que a reatividade química, e consequentemente a estabilidade térmica para esta série de LI's, são dependentes apenas de fatores intrínsecos da estrutura molecular dos cátions nitrogenados butil-metil substituídos, uma vez que para uma mesma série são avaliadas reações envolvendo um mesmo tipo de íon atacante para todas as diferentes formas catiônicas.

4.1.3.4 Origem da diferença do comportamento entre as curvas de $\Delta E^\ddagger(\zeta)_{\text{Interação}}$ para os ânions de $[\text{DCA}]^-$ e Cl^-

Uma olhada mais atenta nos diagramas de análise de tensão de ativação para as reações com os nucleófilos de $[\text{DCA}]^-$ e Cl^- (**Figura 29 A e B**), mostra que nos estágios iniciais que precedem a elevação da barreira energética, os perfis das curvas de interação para os dois tipos de ânions apresentam comportamentos distintos. Diferentemente das curvas atribuídas ao íon Cl^- que assumem apenas valores estritamente negativos, desde o início do progresso da reação para o ânion de $[\text{DCA}]^-$ verifica-se uma acentuada elevação nas curvas de interação,

$\Delta E(\zeta)_{Interação}$, mesmo quando não é observado alguma perturbação nas estruturas dos cátions e ânions reagentes: região em que as curvas de $\Delta E(\zeta)_{Tensão}$ permanecem inalteradas.

Neste caso, pode-se argumentar que esta diferença de comportamento entre as reações para estes dois íons, está associada à reorientação do ânion de $[DCA]^-$ na aproximação aos sítios metálicos catiônicos do tipo $H_3C - N^+(LG)$, os quais sofrerão um posterior ataque nucleofílico. De fato, para ilustrar este efeito da reorientação do ânion, na **Figura 33** são apresentadas as configurações espaciais dos reagentes durante a decomposição do líquido iônico de BMIMDCA em 3 situações distintas do progresso da reação de S_N2 , e que estão indicadas na $\Delta E(\zeta)$ da **Figura 34**. Também são mostrados os ângulos de ataque do ânion de $[DCA]^-$ e as distâncias entre os sítios interagentes relevantes para esta análise.



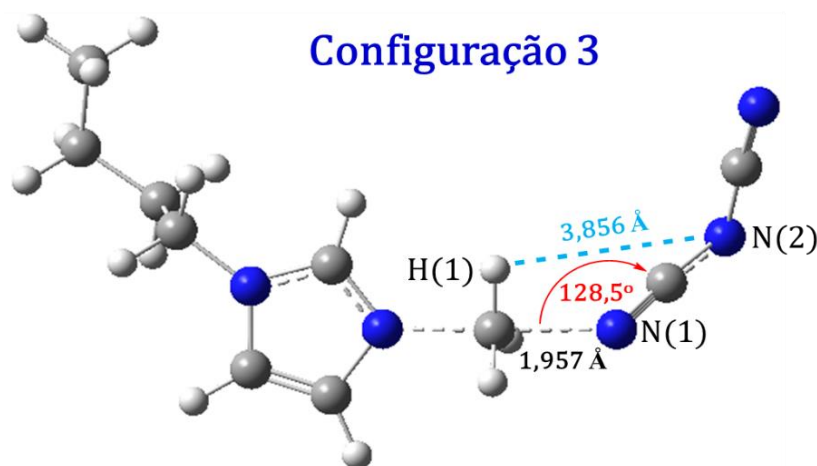


Figura 33. Configurações espaciais dos reagentes em 3 situações distintas ao longo do progresso da reação de decomposição do líquido iônico de BMIMDCA, e estando associadas às posições **1**, **2** e **3** sob o perfil de energia ($\Delta E(\zeta)$) mostrado no diagrama da **Figura 34**. A sequência das **Configurações** de **1** a **3** evidencia a rotação do íon de $[DCA]^-$ de um ângulo inicial de $85,6^\circ$ até finalizar o movimento de giro em $128,5^\circ$, durante a aproximação do sítio nucleofílico em **N(1)** ao carbono do centro de reação metílico, mostrando um progressivo afastamento entre as posições atômicas indicadas por **H(1)** e **N(2)**. Todas as estruturas foram obtidas para o nível de teoria de HF/STO-3G.

Como pode ser visto da **Figura 34** abaixo, a elevação da energia de interação ($\Delta E(\zeta)_{Interação}$) entre as posições **1** e **2** é a única componente responsável pela variação do perfil energético sobre a curva de $\Delta E(\zeta)$, de forma que não é observada nenhuma mudança significativa na componente energética associada à curva de energia de tensão, $\Delta E(\zeta)_{Tensão}$. Assim, nesta fase ao longo do caminho de reação, a inclinação ascendente na curva de $\Delta E(\zeta)_{Interação}$ pode ser atribuída principalmente aos efeitos causados em decorrência da diminuição das interações intermoleculares entre o íon de $[DCA]^-$ e os hidrogênios metílicos durante a rotação do ânion na aproximação com o carbono do centro reacional em $-CH_3$. De certo, ao observar as variações entre os parâmetros estruturais destacados nas **Configurações** de **1** a **3** (**Figura 33**), é nesta região do progresso da reação que ocorre a quase completa variação do ângulo de ataque do ânion dicianamida, de $85,6^\circ$ à $124,7^\circ$, chegando na inclinação final de $128,5^\circ$ assumida pela estrutura dos reagentes na formação do estado de transição (**Configuração 3**).

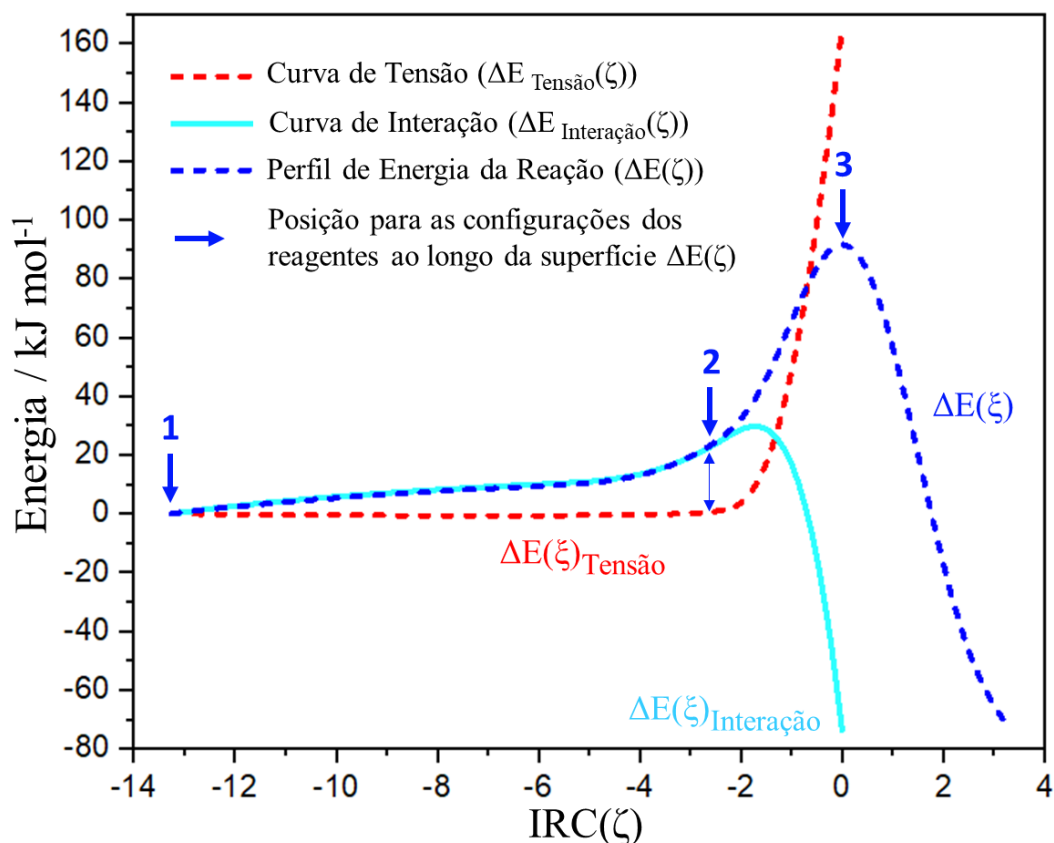


Figura 34. Análise energética para a reação de decomposição do líquido iônico de BMIMDCA via mecanismo de S_N2 , sendo obtida para o nível de teoria de HF/STO-3G. Nesta análise, ao longo da superfície de energia potencial $\Delta E(\xi)$, são destacadas as posições das **Configurações** de **1 a 3** dos reagentes durante o ataque nucleofílico do ânion de $[DCA]^-$ na aproximação ao carbono do centro de reação metálico, mostrados na **Figura 33**. A combinação entre a elevação da curva de interação ($\Delta E(\xi)_{Interação}$) entre as posições de **1** e **2** sem, no entanto, ocorrer alterações perceptíveis na curva de energia de tensão ($\Delta E(\xi)_{Tensão}$), é uma evidência de que o incremento energético nesta região, descrito pelo perfil em $\Delta E(\xi)$, pode ser atribuída a atenuação da interação efetiva entre cátion e ânion nesta fase, resultado da diminuição da energia de estabilização que propicia a formação do par iônico.

Com isso, o movimento de giro deste tipo de espécie nucleofílica tem um efeito, em um primeiro momento, de diminuir a energia de estabilização do par iônico na medida em que um dos sítios interagentes do ânion de dicianamida, o átomo central de N(2), tem um significativo distanciamento do hidrogênio em H(1); passando de 2,847 Å à 3,911 Å a separação entre eles. De certa forma, isto corrobora com os resultados apresentados por Weber e Kirchner (2016) ^[98] que apontam para a contribuição das ligações de hidrogênio como tendo um importante papel na energia de estabilização entre cátions imidazólicos e o ânion de $[DCA]^-$. Portanto, o impacto estrutural de um íon poliatômico como o dicianamida, combinado com sua natureza

coordenante, tende a gerar maior complexidade para a análise energética nos estágios iniciais da reação devido à múltiplos sítios de interação cátion-ânion, diferentemente do que ocorre para as análises em que o íon monoatômico Cl^- é a espécie atacante.

Conforme discutido por Bettens e colaboradores (2020) ^[99], a principal justificativa que determina a orientação do ânion nucleofílico na aproximação ao sítio substituinte em reações de $\text{S}_{\text{N}}2$ é a interação orbital entre as espécies reagentes. Segundo estes autores, a preferência por uma determinada geometria assumida no estado de transição é causada pela contribuição energética de estabilização, $\Delta E(\zeta)_{10}$ na Equação 2, principalmente associada à sobreposição entre os orbitais moleculares de fronteira: HOMO do nucleófilo e LUMO do eletrófilo.

Com isso, é encontrado que em interações orbitais do tipo $\pi - \sigma^*$, o ataque da espécie nucleofílica ocorre no sentido de maximizar a interação orbital e em situações envolvendo ânions estruturalmente mais complexos, a aproximação destes pode acontecer via uma conformação com orientação inclinada – “*tilted*”. Desta forma, os autores mostram que ânions contendo grupos ciano ($\text{C}\equiv\text{N}$), tais como $[\text{SCN}]^-$ e $[\text{OCN}]^-$, têm a possibilidade de atacarem o centro nucleofílico com a orientação descrita acima, em reações do tipo $\text{S}_{\text{N}}2$ ^[99]. A partir desses resultados, na **Figura 35A** abaixo, é mostrada a forma do orbital molecular HOMO do nucleófilo de $[\text{DCA}]^-$, com características de orbital do tipo π que justificaria a orientação inclinada assumida por este ânion na formação do estado de transição nas reações de $\text{S}_{\text{N}}2$ para os LI's da série de cátions avaliados neste trabalho.

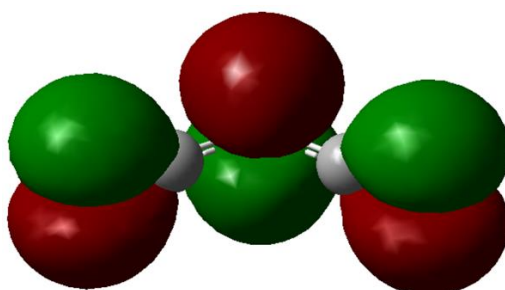
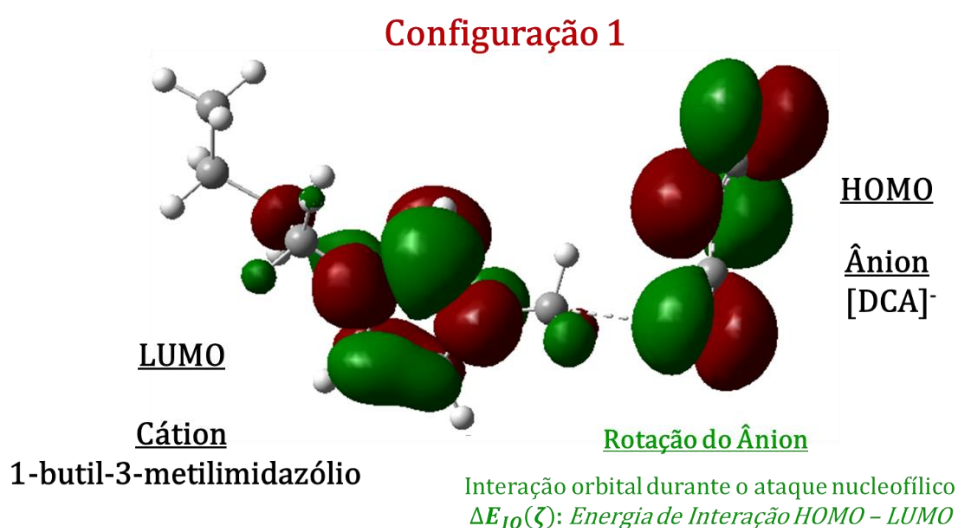


Figura 35A. Forma do orbital molecular HOMO do ânion de $[\text{DCA}]^-$, com características de orbital do tipo π , a qual justificaria a orientação inclinada deste íon durante o ataque nucleofílico aos carbonos dos centros metálicos, presentes nas estruturas dos LI's em $\text{H}_3\text{C} - \text{N}^+(\text{LG})$. Imagem adaptada de Wu *et al.* (2018) ^[100].

Com isso, na **Figura 35B**, são mostradas as orientações espaciais e geometrias adotadas pelos orbitais moleculares de fronteira presentes nos reagentes e que são modificados durante a aproximação do ânion de $[DCA]^-$ agindo como espécie nucleofílica, seguindo o caminho de aproximação ao carbono metílico do centro de reação de S_N2 durante a decomposição do líquido iônico de BMIMDCA. As **Configurações de 1 a 3** são as mesmas adotadas pelos reagentes tal como aquelas estabelecias pelas estruturas da **Figura 33** e mapeadas na análise energética mostrada na **Figura 34**.

Portanto, na análise orbital obtida da sequência de imagens abaixo (**Figura 35B**), é mostrado que nos estágios iniciais da reação, **Configurações 1 e 2**, há uma nítida separação entre os orbitais HOMO e LUMO das espécies interagentes, sendo majoritariamente localizados sobre as estruturas dos íons de $[DCA]^-$ e de 1-butil-3-metilimidazólio, respectivamente. Também é visto que a rotação do ânion, descrita anteriormente na **Figura 33** e que se completa quase que inteiramente na conformação assumida na **Configuração 2**, tem o objetivo alinhar o lobo do orbital HOMO sobre o nitrogênio terminal da estrutura aniônica, na direção do carbono do centro reacional metílico que sofrerá o ataque nucleofílico. Depois deste ponto sobre a coordenada de reação, durante a aproximação entre as duas espécies que culmina na formação do estado de transição na **Configuração 3**, parte da deslocalização de densidade eletrônica proveniente do orbital HOMO, que outrora residia exclusivamente sobre o íon de $[DCA]^-$, já é “sentida” para dentro da estrutura catiônica resultando na formação da ligação parcial entre o ânion dicianamida e o grupo metílico: $[DCA]^- - - CH_3$.



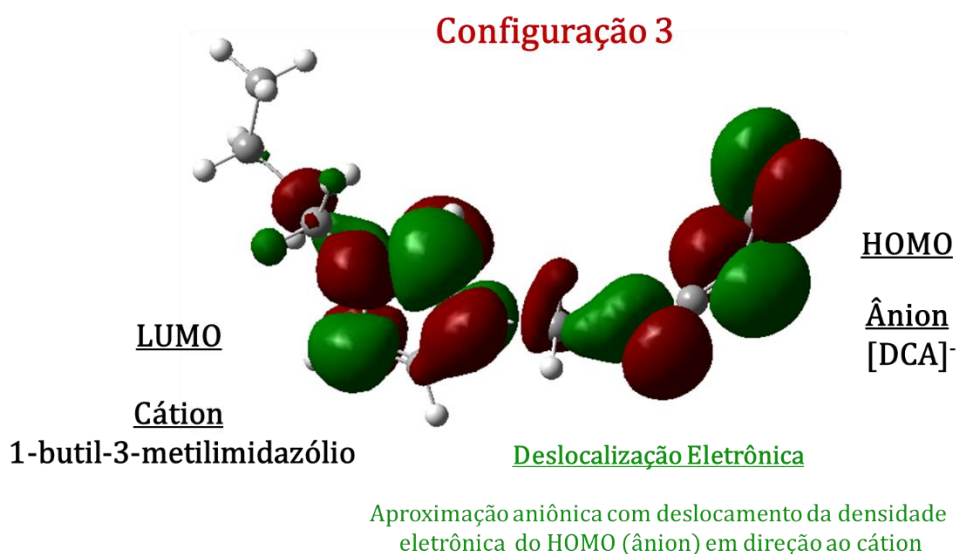
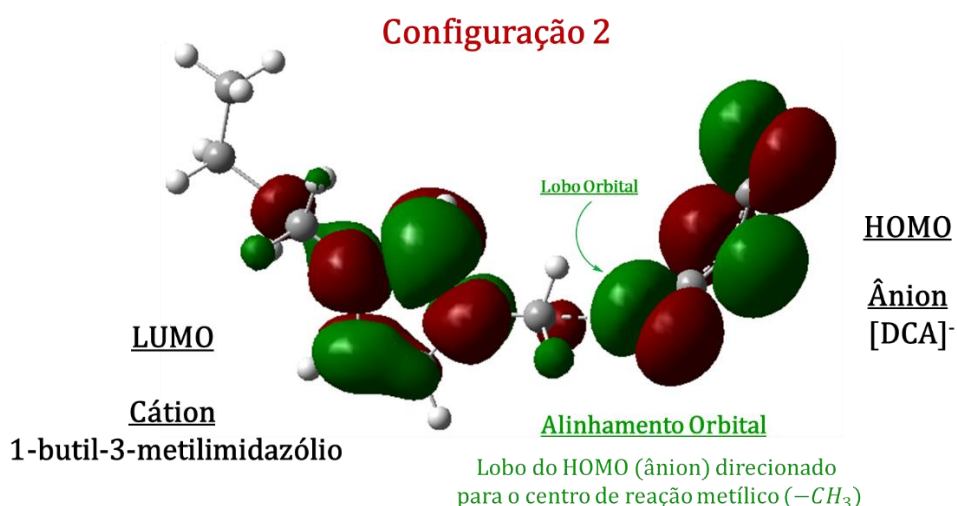


Figura 35B. Análise do comportamento dos orbitais moleculares de fronteira (**HOMO** e **LUMO**) em termos da aproximação entre o par iônico formado pelo ânion de dicianamida e o cátion de 1-butil-3-metilimidazólio. As estruturas associadas às **Configurações** de **1** a **3** são as mesmas daquelas selecionadas ao longo do caminho da reação de decomposição do líquido iônico de BMIMDCA via S_N2, tal qual a análise energética é descrita na **Figura 34** e os parâmetros estruturais são mostrados na **Figura 33**. A sequência de imagens acima mostra o movimento do ânion de [DCA]⁻ ao aproximar-se do centro de reação metílico de forma a assumir uma orientação inclinada que permita a maximização da interação orbital entre o lobo orbital do HOMO, situado predominantemente na estrutura aniônica, na direção do carbono do grupo metílico residido no cátion. A partir da **Configuração 2**, onde se tem expressiva aproximação das espécies interagentes no sentido de alcançarem a **Configuração 3**, na formação do estado de transição, mostra-se um deslocamento da densidade eletrônica do lobo orbital HOMO para dentro da estrutura catiônica no sentido da formação da ligação parcial entre o nitrogênio terminal e o centro eletrofílico em -CH₃.

4.1.4 Análise energética para as reações de S_N2 em centros reativos butílicos do tipo H₉C₄ – N⁺(LG)*

4.1.4.1 Avaliação da reatividade química por meio da análise das energias de ativação ($\Delta E^\ddagger(\zeta)$) em reações associadas a centros butílicos

Conforme discutido anteriormente, a principal contribuição para o entendimento da estabilidade térmica dos LI's contendo os cátions nitrogenados butil-metil substituídos, tem sido atribuída às mudanças de reatividade dos sítios H₃C – N⁺(LG). Em vista disso, apesar das reações de desalquilação via substituinte butílico (–C₄H₉) ocorrerem em menores proporções (**Figura 23** e **Tabela 3**), o conhecimento do comportamento reativo para este grupo é fundamental para a compreensão das reações de decomposição de LI's com cadeias alquílicas mais complexas.

Assim, na **Figura 36** é mostrado um esquema geral das reações de S_N2 envolvendo o ânion de [DCA][–] como nucleófilo atacante ao carbono do centro de reação presente no sítio butílico, H₉C₄ – N⁺(LG)*. Também são mostrados a formação das estruturas do estado de transição, TS*, o produto resultante da alquilação do ânion butilado, bem como a saída dos grupos abandonadores N(LG)*'s, que neste caso são gerados pela abstração de um grupo butil dos cátions precursores e são estruturalmente equivalentes aos compostos gasosos nitrogenados obtidos nas análises realizadas por Py – GC/MS (**Figura 23**).

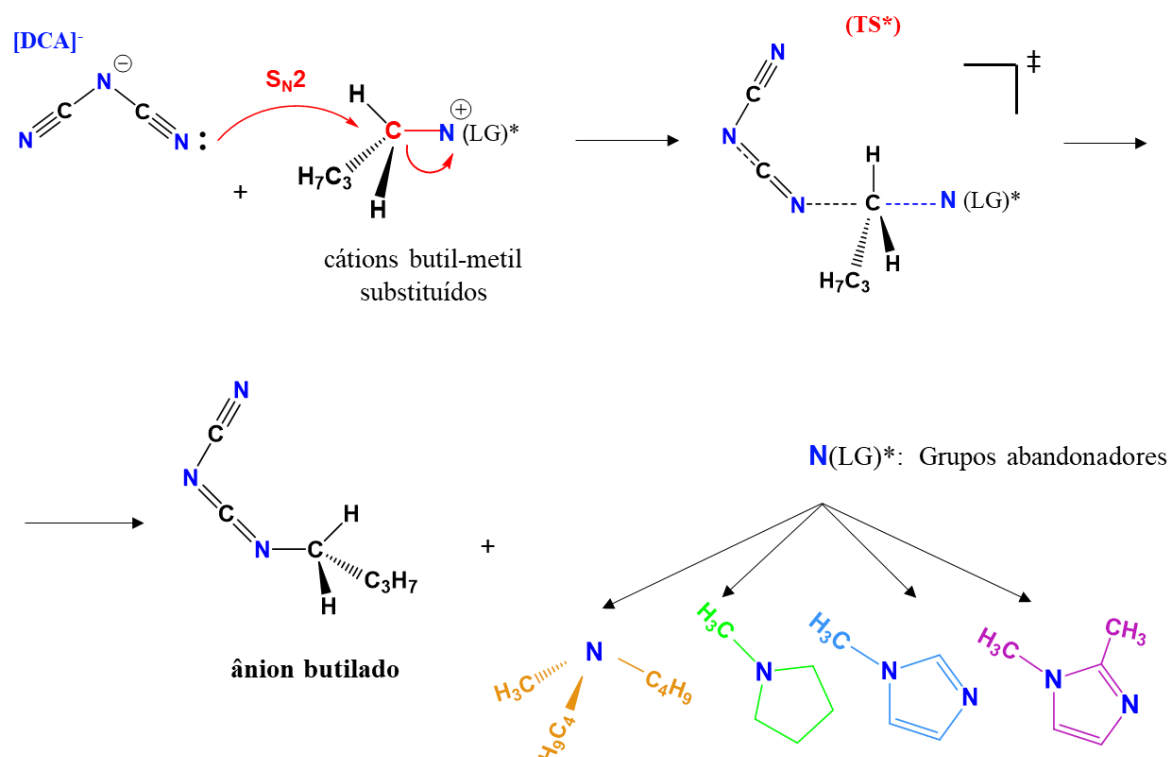


Figura 36. Representação esquemática da reação de decomposição dos LI's de $[DCA]^-$ via S_N2 . A imagem mostra o caminho reacional seguido pelo ataque do ânion nucleofílico aos centros de carbono presentes nos sítios butílicos do tipo $H_9C_4 - N^+(LG)^*$, tendo como substratos os cátions de $[tBMAM]^+$, $[BMPyrr]^+$, $[BMIM]^+$, $[BMMIM]^+$. As estruturas químicas dos grupos abandonadores $N(LG)^*$'s são equivalentes aos cátions precursores subtraídos de um grupo alquílico butil ($-C_4H_9$).

Tal como feito anteriormente, a fim de minimizar possíveis interferências advindas do ânion, a análise energética do mecanismo esquematizado acima foi realizada tanto para o íon de $[DCA]^-$ quanto para o de Cl^- agindo como espécies nucleofílicas. Com isso, na **Figura 37**, são apresentados os perfis energéticos, ao longo da coordenada de reação intrínseca (IRC), para as reações de S_N2 empregando estes mesmos ânions como citados anteriormente.

Com base na comparação das energias de ativação para cada sistema, $\Delta E^\ddagger(\zeta)$, semelhante ao obtido para as reações nos sítios metílicos, as barreiras energéticas encontradas para o ânion de $[DCA]^-$ como nucleófilo são mais elevadas que aquelas fornecidas pelo ânion Cl^- : $28,5\text{ kJ mol}^{-1}$ (Cl^-) e $100,5\text{ kJ mol}^{-1}$ ($[DCA]^-$) para $[BMPyrr]^+$; $26,6\text{ kJ mol}^{-1}$ (Cl^-) e $97,6\text{ kJ mol}^{-1}$ ($[DCA]^-$) para $[tBMAM]^+$; $30,7\text{ kJ mol}^{-1}$ (Cl^-) e $102,7\text{ kJ mol}^{-1}$ ($[DCA]^-$) para $[BMIM]^+$; $39,7\text{ kJ mol}^{-1}$ (Cl^-) e $114,1\text{ kJ mol}^{-1}$ ($[DCA]^-$) para $[BMMIM]^+$. No entanto, nos dois casos, ambas possuem a mesma tendência de reatividade química para as reações de decomposição

via S_N2 , de acordo com a sequência de cátions a seguir: $[BMPyrr]^+ > [tBMAM]^+ > [BMIM]^+ > [BMMIM]^+$.

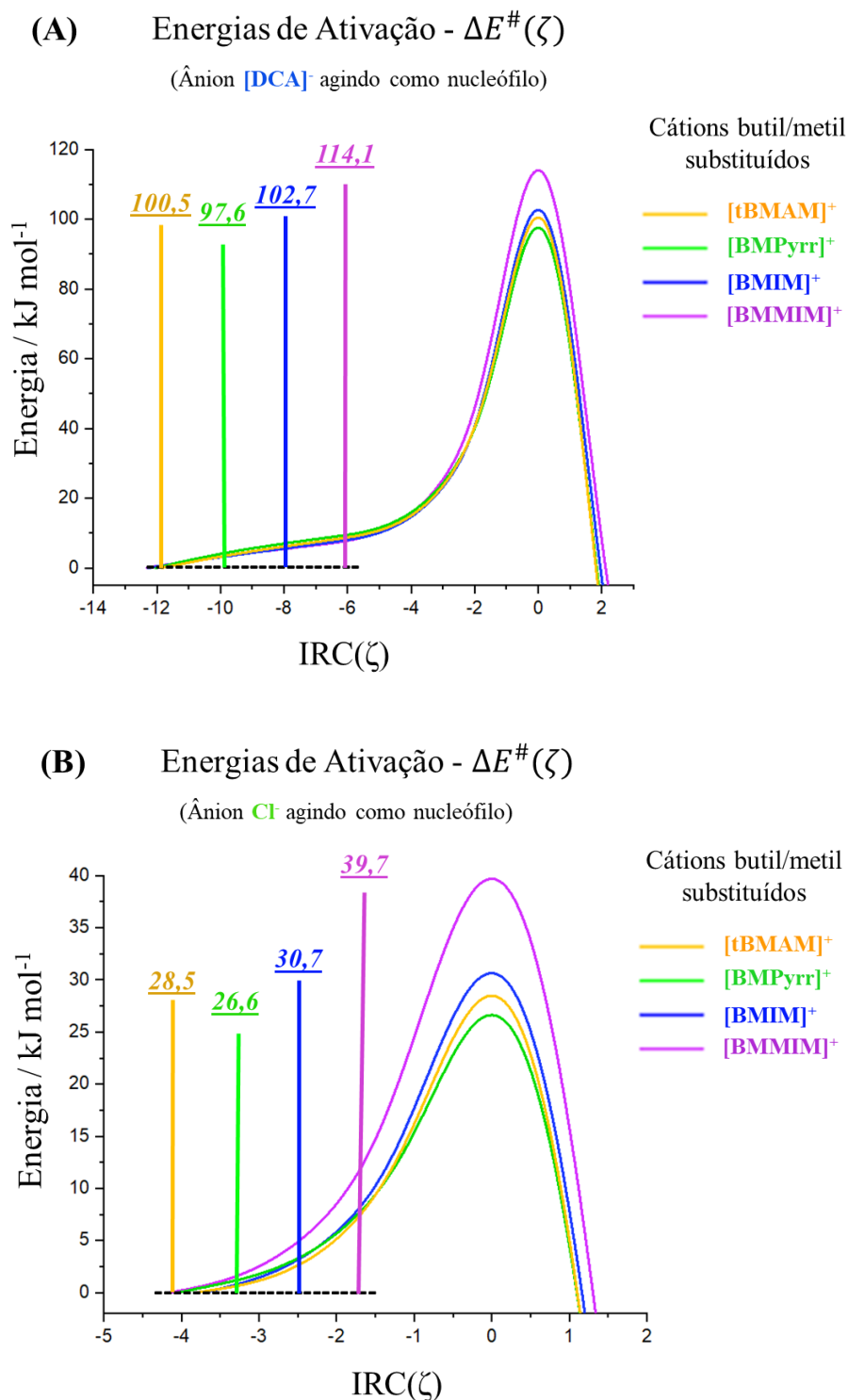


Figura 37. Perfis energéticos para as reações de S_N2 em carbonos em centros de sítios butílicos, envolvendo os cátions butil-metil substituídos como substratos: $[tBMAM]^+$; $[BMPyrr]^+$; $[BMIM]^+$; $[BMMIM]^+$. Os perfis em (A) são associados às reações envolvendo o ânion de $[DCA]^-$ agindo como nucleófilo; e aqueles em (B), são associados a reações equivalentes, no entanto tendo o ânion Cl^- como espécie nucleofílica.

Quando é analisado o efeito do tamanho da cadeia alquílica ligada à estrutura catiônica, é encontrado que o volumoso grupo butil, $-C_4H_9$, desempenha importante papel no mecanismo de reação ao elevar a barreira energética para o ataque nucleofílico que ocorre segundo este caminho. No geral, para os diferentes cátions, em média a diferença de energia para as reações de S_N2 envolvendo o íon de $[DCA]^-$ é cerca de $11,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ maior para o sítio $H_9C_4 - N^+(LG)^*$ em relação às mesmas reações de substituição acontecendo em centros de carbono nos sítios $H_3C - N^+(LG)$ (**Tabela 6**).

Tabela 6. Comparação entre as energias de ativação ($E^\#(\zeta)$) para os caminhos de reação de S_N2 nos sítios metílicos, $H_3C - N^+(LG) - E^\#_{metil}(\zeta)$, e butílicos, $H_9C_4 - N^+(LG)^* - E^\#_{butil}(\zeta)$.

<i>LI's</i>	$E^\#_{metil}(\zeta)$ <i>kJ mol⁻¹</i>	$E^\#_{butil}(\zeta)$ <i>kJ mol⁻¹</i>	$E^\#_{butil}(\zeta) - E^\#_{metil}(\zeta)$ <i>kJ mol⁻¹</i>
tMAMDCA	70,4	-	-
tBMAMDCA	86,0	100,5	14,5
BMPyrrDCA	87,0	97,6	10,6
BMIMDCA	91,6	102,7	11,1
BMMIMDCA	105,7	114,1	8,4
-	-	-	média = 11,2

Com base nessa diferença de energia entre os dois caminhos de reação, pode-se atribuir a menor reatividade dos sítios $H_9C_4 - N^+(LG)^*$ à elevação da energia de ativação causada pelo aumento do tamanho do substituinte alquílico. Neste caso, a menor abundância relativa dos produtos de decomposição atribuídos ao ataque do ânion de $[DCA]^-$ ao sítio butílico (**Figura 23 e Tabela 3**), pode ser associada à diminuição da velocidade desta reação em decorrência de efeitos estéricos causados pela interação entre o ânion nucleofílico e o substrato.

De fato, na **Figura 38** são mostradas as mudanças estruturais na formação do estado de transição (TS^*) para as reações de S_N2 em que o ataque nucleofílico ocorre no substituinte alquílico butil, $-C_4H_9$. Nesta situação, a presença do grupo butílico efetivamente bloqueia a aproximação do nucleófilo entrante em todas as situações avaliadas, invariavelmente da diferenciação entre os ânions de $[DCA]^-$ ou Cl^- . Quando são comparados os ângulos de ataque do nucleófilo nas vizinhanças do estado de transição, verifica-se que há uma restrição angular em direção ao substituinte butílico impedindo que os nucleófilos interajam efetivamente com o carbono do centro de reação. Nesta situação, também na **Figura 38** é verificado que os ânions atacantes estão deslocados em média cerca de 15° (ângulo de ataque $\sim 165^\circ$) dos ângulos de

180° encontrados para as reações nos centros metálicos de menor impedimento estérico, tal qual observado anteriormente nas estruturas presentes na **Figura 28**.

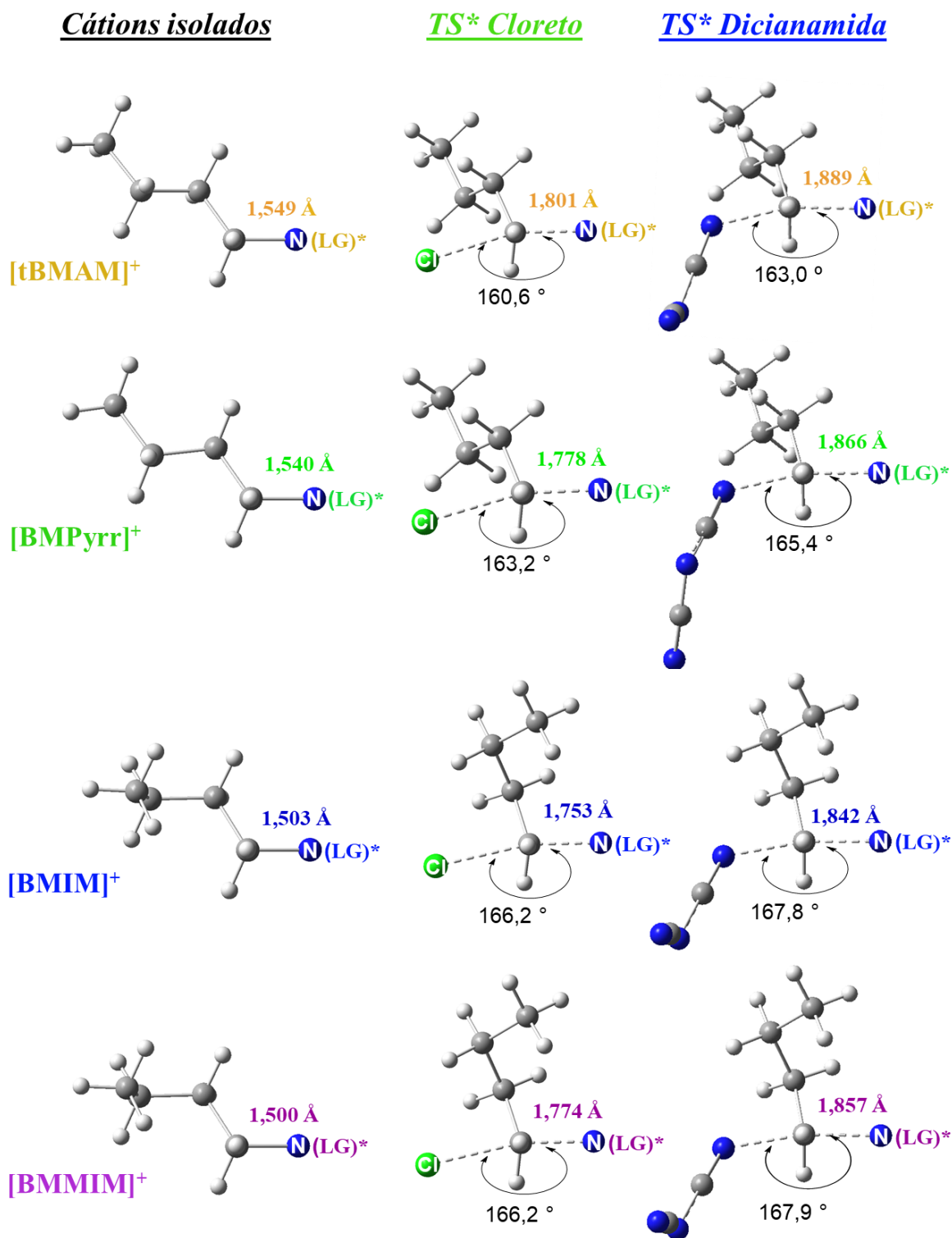


Figura 38. Configurações geométricas das estruturas dos cátions isolados e estados de transição (TS*) para as reações de S_N2 nos sítios butílicos, empregando os íons Cl⁻ e [DCA]⁻ como nucleófilos. Aqui os grupos abandonadores, N(LG)*, são os mesmos representados para as reações de decomposição esquematizadas na **Figura 36**.

Com isso, tal como encontrado para a decomposição dos LI's avaliados neste trabalho, Liu e colaboradores (2010) ^[62] também propõem que elevadas barreiras de reação causadas pela influência de fortes efeitos estéricos, são a origem da diminuição da velocidade em reações de S_N2 de modo geral. Comportamento semelhante é visto para a elevação da barreira de ativação utilizando uma variedade de substituintes volumosos, tal como os encontrado no estudo de Ren e Yamataka (2007) ^[97] para reações de S_N2 do tipo $Nu^- + R - Cl$; em que R é um substituinte alquílico. Os autores encontraram que a barreira de reação global, $\Delta H^{\#,ovr}$, no nível da teoria de G2(+) aumenta na seguinte ordem segundo a natureza do grupo R substituído: de 2,4 kcal mol⁻¹ quando $R = metil$; para 4,5 kcal mol⁻¹ quando $R = etil$; até 6,1 kcal mol⁻¹ quando $R = isopropil$. Ou seja, uma variação equiparável a aproximadamente 15,5 kJ mol⁻¹ quando são comparadas as energias de reação empregando os substituintes metil e isopropil.

De forma semelhante, Garver e co-autores (2010) ^[101], em estudos experimentais empregando reações de S_N2 em fase gasosa, encontraram que as constantes de velocidade das reações entre o íon cianeto e os substratos de iodetos de alquila, diminuem com o aumento da cadeia alquílica substituinte. Em especial, quando obtidas para CH₃ - I, a constante de velocidade era $12,8 \pm 0,3 (10^{-11} cm^3 s^{-1})$, a qual diminui para $2,99 \pm 0,02 (10^{-11} cm^3 s^{-1})$ para CH₃CH₂ - I, e valores inferiores a $0,1 (10^{-11} cm^3 s^{-1})$ para (CH₃)₃C - I.

Já nos trabalhos que tratam da decomposição de LI's, a menor abundância relativa de produtos desalquilados oriundos da reação de S_N2 em centros reacinais butílicos do tipo H₉C₄ - N⁺(LG)*, também tem sido atribuída às elevadas energias de ativação para as reações que transcorrem por este caminho, se comparadas àquelas em centros metílicos do mesmo cátion. Nestes casos, a justificativa também é baseada em efeitos estéricos causados pelos volumosos grupos butílicos ^[45,56,60,102]. No entanto, não tem sido encontrado estudos na área que descreva a influência da estrutura do cátion sobre a reatividade deste tipo de substituinte, ou mesmo que forneçam uma análise detalhada comparando as contribuições energéticas entre os caminhos de reação que ocorrem nos centros metílicos e butílicos de uma mesma estrutura catiônica.

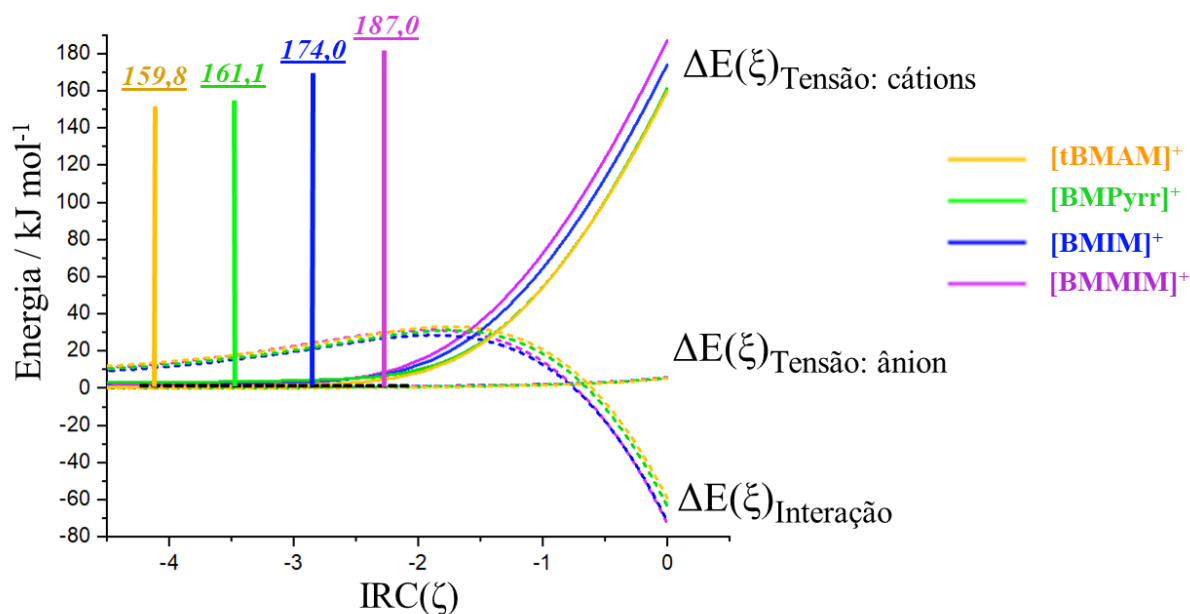
4.1.4.2 Análise da reatividade química empregando o Modelo de Tensão de Ativação e relações de força entre as ligações reativas do tipo $N^+ - C_{butil}$

Em certo sentido, tal como visto anteriormente nas análises de tensão de ativação para as reações de S_N2 nos sítios metílicos, $H_3C - N^+(LG)$, é esperado que a tendência de reatividade química vista para as energias de ativação em centros de substituintes butílicos, **Figura 37**, também seja um reflexo das mudanças estruturais nas proximidades das ligações do tipo $H_9C_4 - N^+(LG)^* (N^+ - C_{butil})$, e acompanhem a qualidade dos mesmos grupos abandonadores $N(LG)^*$'s.

Desta forma, na **Figura 39 A e B** são mostrados os perfis das curvas provenientes da análise de tensão de ativação para as reações de S_N2 nos sítios do tipo $H_9C_4 - N^+(LG)^*$, tendo como nucleófilos os ânions de $[DCA]^-$ e Cl^- . Com base nesta análise, de maneira geral, é encontrado que a energia necessária para o rearranjo estrutural dos reagentes, $\Delta E(\zeta)_{Tensão}$, apresenta um comportamento semelhante entre os dois sistemas investigados e segue tendência similar a das energias de reação, $\Delta E(\zeta)$, vistas anteriormente nas imagens da **Figura 37 (A e B)**. Com isso, a parcela energética relacionada à tensão de ativação, $\Delta E^\ddagger(\zeta)_{Tensão}$, é o termo responsável por fornecer a variação de reatividade química dentre os cátions desta série. Tal como tratado anteriormente, aqui também é associado a habilidade dos grupos abandonadores, $N(LG)^*$'s, à variação da barreira de ativação conforme a força das ligações reativas do tipo $N^+ - C$ difere ao longo da série dos cátions.

(A) $\Delta E^\ddagger(\xi)_{\text{Tensão: cátion} + \text{ânion}}$

Análise de decomposição de energia para a reação de S_N2 no **sítio butílico**: ânion **[DCA]⁻** como nucleófilo



(B) $\Delta E^\ddagger(\xi)_{\text{Tensão}}$

Análise de decomposição de energia para a reação de S_N2 no **sítio butílico**: ânion **Cl⁻** como nucleófilo

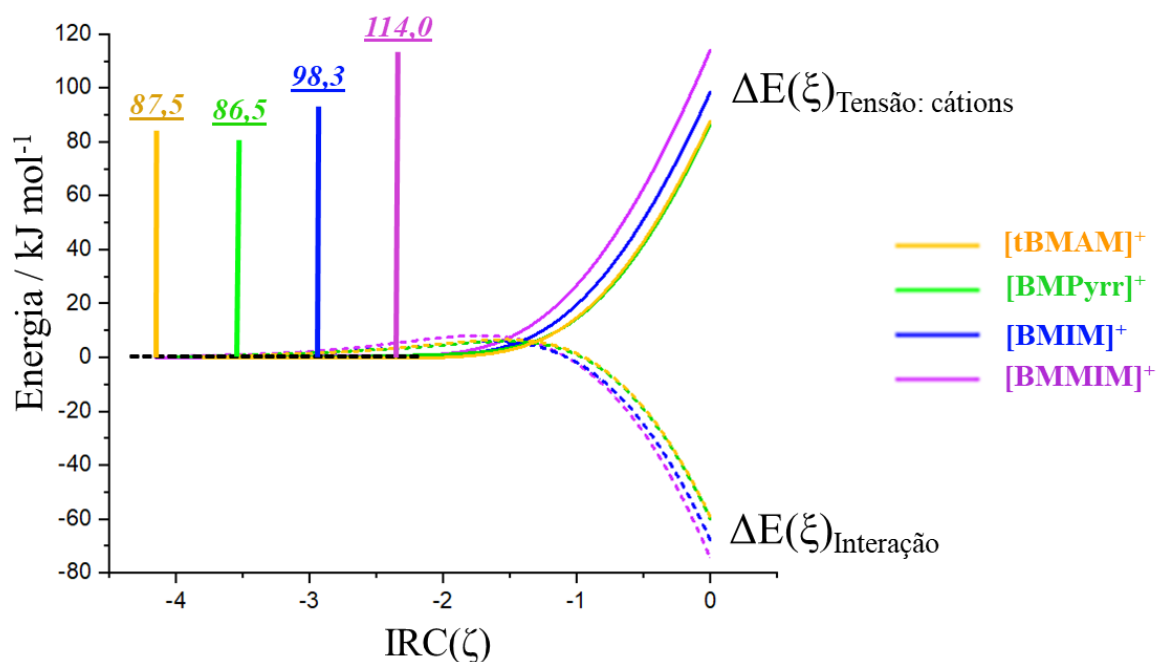


Figura 39. Análise de tensão de ativação para as reações de S_N2 em sítios butílicos, empregando os cátions formadores de LI's como substratos: $[tBMAM]^+$; $[BMPyrr]^+$; $[BMIM]^+$; $[BMMIM]^+$. (A) Perfil de análise utilizando o ânion de **[DCA]⁻** como nucleófilo. (B) Perfil de análise resultante do emprego do íon **Cl⁻** agindo como espécie nucleofílica atacante.

Cabe destacar que o emprego do íon monoatômico Cl^- como nucleófilo mostra-se vantajoso na sondagem da reatividade química em um ambiente de maior complexidade estrutural como os encontrados para os diferentes grupos butílicos: $\text{H}_9\text{C}_4 - \text{N}^+(\text{LG})^*$. De fato, mesmo para os cátions mais volumosos, como é o caso do $[\text{BMPyrr}]^+$ e $[\text{tBMAM}]^+$, a análise de tensão de ativação é capaz de reproduzir perfeitamente a tendência observada para as energias de ativação nas reações de $\text{S}_{\text{N}}2$ com este íon; resultado este, que poderia ficar prejudicado se a investigação fosse realizada apenas com o ânion de $[\text{DCA}]^-$ que possui uma complexidade maior devido a múltiplos pontos de interação com os cátions.

Visto isso, tal como realizado para as ligações encontradas em $\text{H}_3\text{C} - \text{N}^+(\text{LG})$, na **Figura 40** é mostrada a análise comparativa entre o comportamento das constantes de força das ligações em $\text{H}_9\text{C}_4 - \text{N}^+(\text{LG})^*$ e os valores das energias de ativação para as reações de decomposição com o íon de $[\text{DCA}]^-$ que ocorrem nos diferentes sítios butílicos. Também, na **Tabela 7**, são apresentados os valores das constantes de força geradas para os diferentes níveis de teoria: HF/STO-3G; HF/6-311++G(d,p); B3LYP/6-311++G(d,p).

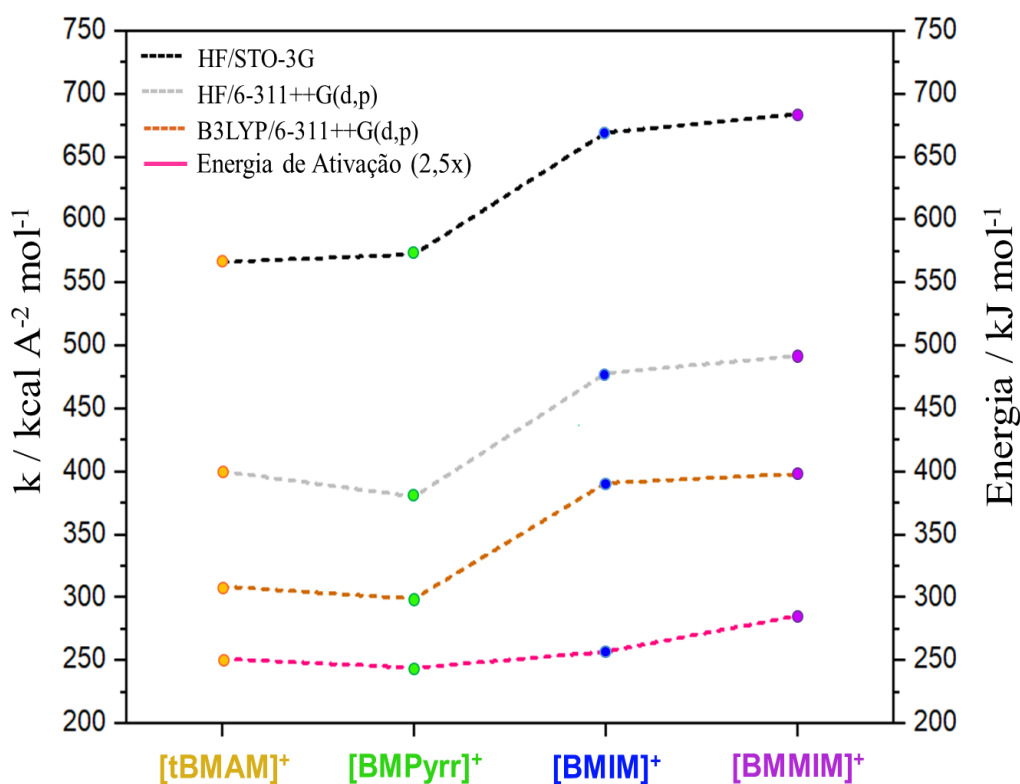


Figura 40. Análise comparativa mostrando a relação direta entre as energias de ativação, $\Delta E^\ddagger(\zeta)$, e a magnitude das constantes de força das ligações reativas do tipo $\text{H}_9\text{C}_4 - \text{N}^+(\text{LG})^*$ ($\text{N}^+ - \text{C}_{\text{butil}}$). A análise é realizada tendo como base as reações de $\text{S}_{\text{N}}2$ entre o ânion de $[\text{DCA}]^-$ e os diferentes cátions da série: $[\text{tBMAM}]^+$; $[\text{BMPyrr}]^+$; $[\text{BMIM}]^+$; $[\text{BMMIM}]^+$. Os valores das constantes de força foram obtidas para os níveis de teoria de HF/STO-3G, HF/6-311++G(d,p) e B3LYP/6-311++G(d,p).

Tabela 7. Valores das constantes de força ($\text{kcal } \text{Å}^{-2} \text{ mol}^{-1}$) para as ligações reativas do tipo $\text{H}_9\text{C}_4 - \text{N}^+(\text{LG})^*$ ($\text{N}^+ - \text{C}_{\text{butil}}$), calculadas para os níveis de teoria de HF/STO-3G, HF/6-311++G(d,p) e B3LYP/6-311++G(d,p).

<i>Cátions</i>	HF/STO-3G	HF/6-311++G(d,p)	B3LYP/6-311++G(d,p)
tBMAM	566,19	400,02	308,58
BMPyrr	572,21	379,85	298,75
BMIM	669,09	477,80	390,76
BMMIM	683,44	491,84	397,77

Conforme pode ser verificado na **Figura 40**, as curvas formadas pelos valores das constantes de força para as ligações do tipo $\text{H}_9\text{C}_4 - \text{N}^+(\text{LG})^*$ reproduzem, no geral, o mesmo comportamento assumido pela curva estabelecida com os valores das energias de ativação para as reações de $\text{S}_{\text{N}}2$ em sítios butílicos, e corroboram com a tendência de habilidade dos grupos abandonadores $\text{N}(\text{LG})^*$'s obtida da análise de tensão de ativação (**Figura 37 A e B**). Da mesma forma como encontrado para os substituintes metílicos (**Figura 31**), neste caso também é observado que a reatividade dentre os diferentes sítios de reação em grupos butílicos é causada pela variação da força das ligações reativas $\text{N}^+ - \text{C}_{\text{butil}}$, e pode ser avaliada diretamente do cálculo das constantes de força empregando o método de Seminario (1996) [92].

Cabe destacar que no caso do cátion $[\text{tBMAM}]^+$ o aumento na qualidade da base empregada no cálculo de otimização da geometria molecular, necessário para gerar o arquivo de *input* para o *software Springfield*, forneceu melhores resultados para a obtenção das constantes de força das ligações em $\text{H}_9\text{C}_4 - \text{N}^+(\text{LG})^*$. De fato, quando se compara cálculos com o mesmo nível de teoria, neste caso *Hartree-Fock*, o emprego da base 6-311++G(d,p) parece reproduzir mais fielmente a tendência esperada para as constantes de força do que para uma base de menor tamanho, como é o caso da STO-3G.

4.1.4.3 Emprego do Modelo de Intersecção de Curvas de Potenciais Harmônicos na análise da reatividade química em centros de reação de grupos metílicos e butílicos do tipo $\text{H}_3\text{C} - \text{N}^+(\text{LG})$ e $\text{H}_9\text{C}_4 - \text{N}^+(\text{LG})^*$

Um importante resultado, o qual não se tem ainda conhecimento de uma semelhante descrição encontrada na literatura especializada, é observado ao se comparar a força com que grupos alquílicos de tamanhos distintos são conectados à mesma estrutura catiônica:

invariavelmente, ligações $N^+ - C$ em substituintes butílicos são menos rígidas que as encontradas em seus análogos metílicos, independentemente do método de cálculo empregado na otimização das geometrias dos cátions. De fato, à exemplo disso, empregando o mesmo nível de cálculo que o utilizado nas análises de energia de reação e de tensão de ativação, HF/STO-3G, são encontradas as seguintes relações de desigualdade entre as constantes de força para os cátions avaliados neste trabalho:

$$\begin{aligned}
 k_{NC}(\text{metil}) &= 622,58 \text{ kcal } \text{Å}^{-2} \text{ mol}^{-1} > k_{NC}(\text{butil}) = 566,19 \text{ kcal } \text{Å}^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ para [tBMAM]}^+; \\
 k_{NC}(\text{metil}) &= 645,14 \text{ kcal } \text{Å}^{-2} \text{ mol}^{-1} > k_{NC}(\text{butil}) = 572,21 \text{ kcal } \text{Å}^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ para [BMPyrr]}^+; \\
 k_{NC}(\text{metil}) &= 737,20 \text{ kcal } \text{Å}^{-2} \text{ mol}^{-1} > k_{NC}(\text{butil}) = 669,09 \text{ kcal } \text{Å}^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ para [BMIM]}^+; \\
 k_{NC}(\text{metil}) &= 758,58 \text{ kcal } \text{Å}^{-2} \text{ mol}^{-1} > k_{NC}(\text{butil}) = 683,44 \text{ kcal } \text{Å}^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ para [BMMIM]}^+.
 \end{aligned}$$

Em consequência do comportamento descrito acima, ou seja, valores de $k_{NC}(\text{metil}) > k_{NC}(\text{butil})$, chegasse à conclusão de que a força das ligações reativas nos sítios $H_9C_4 - N^+(\text{LG})^*$ não pode ser a razão para que as energias de tensão de ativação das reações de S_N2 em centros butílicos (**Figura 39**) sejam mais elevadas do que aquelas encontradas para o ataque nucleofílico nos sítios $H_3C - N^+(\text{LG})$ (**Figura 29**). Com isso, entende-se que os estiramentos das ligações reativas do tipo $N^+ - C_{\text{butil}}$ tem um grande impacto sobre as curvas de tensão durante a formação dos estados de transição, em reações que ocorrem em centros reativos contendo substituintes volumosos.

De fato, quando é comparada as geometrias do estado de transição para as reações de S_N2 que ocorrem nos diferentes sítios de uma mesma estrutura catiônica e empregando o ânion de $[DCA]^-$ como nucleófilo (**Figuras 28 e 38**), tem-se que o efeito do impedimento estérico no caso de as reações ocorrerem em substituintes butílicos tende a acentuar os estiramentos das ligações $N^+ - C_{\text{butil}}$, quando são comparadas ao mesmo tipo de ligação em sítios metílicos; ou seja, comparados aos estiramentos em ligações do tipo $N^+ - C_{\text{metil}}$ (**Tabela 8**).

Tabela 8. Comparação entre os estiramentos das ligações reativas do tipo $N^+ - C$, as quais são deformadas na formação do estado de transição para as reações de S_N2 , e que ocorrem nos substituintes metil e butil de uma mesma estrutura catiônica na situação em que a espécie nucleofílica atacante é o ânion de [DCA]. Os resultados mostram o impacto do impedimento estérico causado pelo volumoso substituinte butílico ao potencializar a deformação das ligações reativas $N^+ - C_{butil}$, quando comparadas àquelas obtidas em $N^+ - C_{metil}$ durante o progresso da reação.

<i>LI's</i>	<i>Estiramento: $N^+ - C_{metil}$</i> Å	<i>Estiramento: $N^+ - C_{butil}$</i> Å
tMAMDCA	0,269	-
tBMAMDCA	0,295	0,340
BMPyrrDCA	0,295	0,326
BMIMDCA	0,305	0,338
BMMIMDCA	0,322	0,357

Quando o modelo de sobreposição de curvas de potenciais harmônicos ($E_{def}^{\#} = \frac{1}{2} k_r \Delta Q_r^2$) é utilizado para descrever a energia de deformação em termos das constantes de força (Tabelas 5 e 7) e estiramentos das ligações reativas nos sítios metil e butil (Tabela 8), é encontrado na Figura 41 que o emprego combinado destes dois fatores é o responsável por reproduzir semelhantes resultados aos obtidos na utilização do Modelo de Tensão de Ativação (Figuras 29 e 39). Na imagem abaixo fica claro a contribuição do efeito estérico na elevação da energia de deformação, $E_{def}^{\#}$, para as reações de S_N2 que ocorrem nos sítios butílicos: apesar de $k_{NC}(metil) > k_{NC}(butil)$, o produto combinado de $\frac{1}{2} k_{NC}(butil) * \Delta Q_{NC}^2(butil)$, contribui para que as energias de deformação associadas ao grupo $H_9C_4 - N^+(LG)^*$ sejam comparativamente maiores do que aquelas encontradas para as mesmas reações que ocorrem nos grupos metílicos do tipo $H_3C - N^+(LG)$.

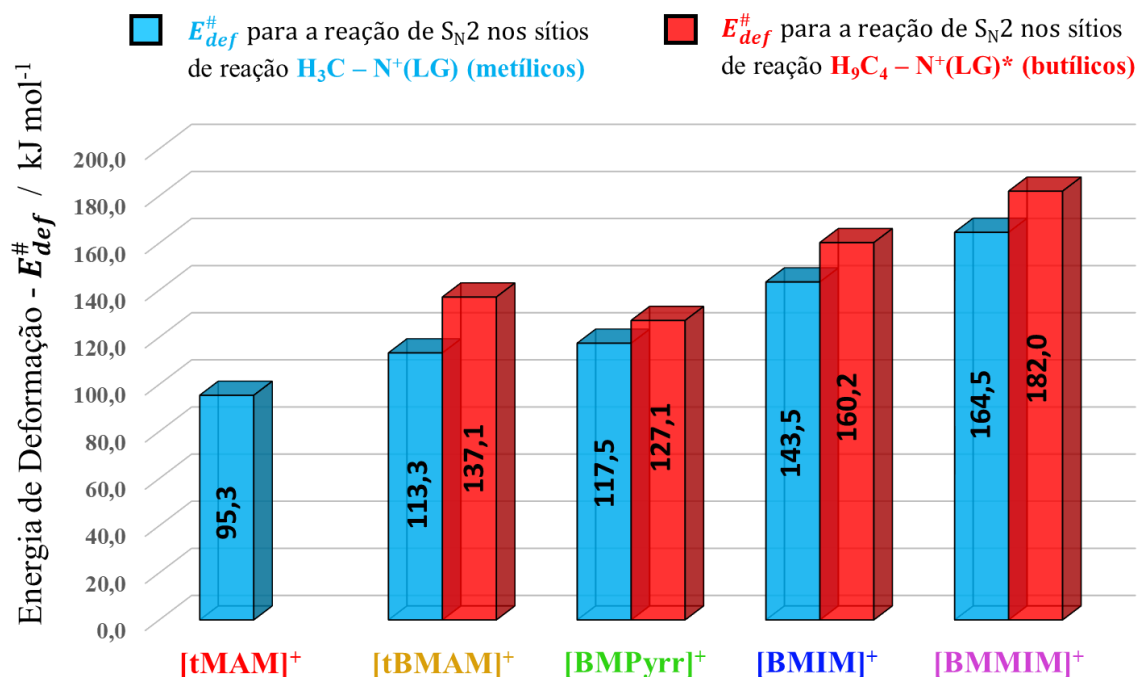


Figura 41. Análise energética obtida utilizando o Modelo de Intersecção de Curvas de Potenciais Harmônicos. O gráfico de barras acima mostra a comparação entre as energias de deformação, $E_{def}^{\#}$, obtidas para as reações de S_N2 nos sítios de reação metílicos do tipo $H_3C - N^+(LG)$ (barras em azul) e sítios butílicos do tipo $H_9C_4 - N^+(LG)^*$ (barras em vermelho), sendo efetuada para os cátions butil-metil substituídos e tendo espécie nucleofílica o ânion de $[DCA]^-$.

A imagem construída na **Figura 41** com o Modelo de Intersecção de Curvas de Potenciais Harmônicos acaba por sintetizar o comportamento de reatividade de todos os sítios de reação butil e metil presentes nos cátions desta série de LI's, e corrobora com os resultados encontrados para as tendências das energias de ativação e de tensão de ativação. Aqui também é direto a conclusão de que a reatividade para as reações de S_N2 tal como avaliada neste trabalho depende, sobretudo, da natureza estrutural dos substratos reagentes, e a modulação da barreira energética da reação está associada às características de rigidez das ligações reativas do tipo $N^+ - C$, $N^+ - C_{metil}$ e $N^+ - C_{butil}$, a serem rompidas durante o progresso da reação.

Semelhante à conclusão encontrada neste trabalho, de que a energia de deformação dos reagentes, $E_{def}^{\#}$, controla a reatividade para as reações nos substituintes $-CH_3$ e $-C_4H_9$ conectados à diferentes estruturas catiônicas, Ren e Yamataka (2007) ^[97] chegam aos mesmos resultados investigando outros substratos de diferentes tamanhos. Seus resultados mostram uma boa correlação linear entre os valores da barreira de ativação global e a energia de deformação, de tal forma que a melhoria da reatividade química está relacionada à menores valores de ΔE_{def} .

Também é encontrado que a energia de deformação aumenta para a reação em grupos alquílicos volumosos devido à formação de estados de transição mais soltos, sendo que o estiramento das ligações reativas $R - LG$ é aumentado na presença de grupos comparativamente maiores; apresentando a seguinte ordem para os substituintes R : $R = isopropil > R = etil > R = metil$.

4.1.5 Relação entre estrutura eletrônica de cátions nitrogenados e propriedades de reatividade química/estabilidade térmica sondadas por espectroscopias de RMN e Vibracional no IR

Com o intuito de investigar as propriedades eletrônicas nas vizinhanças dos sítios de reação por onde ocorrem as decomposições térmicas, um estudo de espectroscopia de RMN foi realizado com os LI's contendo a série de cátions butil-metil substituídos avaliados até aqui. Na **Figura 42** são mostrados os deslocamentos de ^{13}C para os dois centros de reação de $\text{S}_{\text{N}}2$ presentes nas diferentes estruturas catiônicas. Sendo estes, designados como deslocamentos de $^{13}\text{C}_{metil}$, para os centros de reação em carbonos metílicos semelhantes aqueles encontrados nos grupos $\text{H}_3\text{C} - \text{N}^+(\text{LG})$, e deslocamentos de $^{13}\text{C}_{butil}$ para os carbonos presentes nos sítios reativos butílicos encontrados em $\text{H}_9\text{C}_4 - \text{N}^+(\text{LG})^*$.

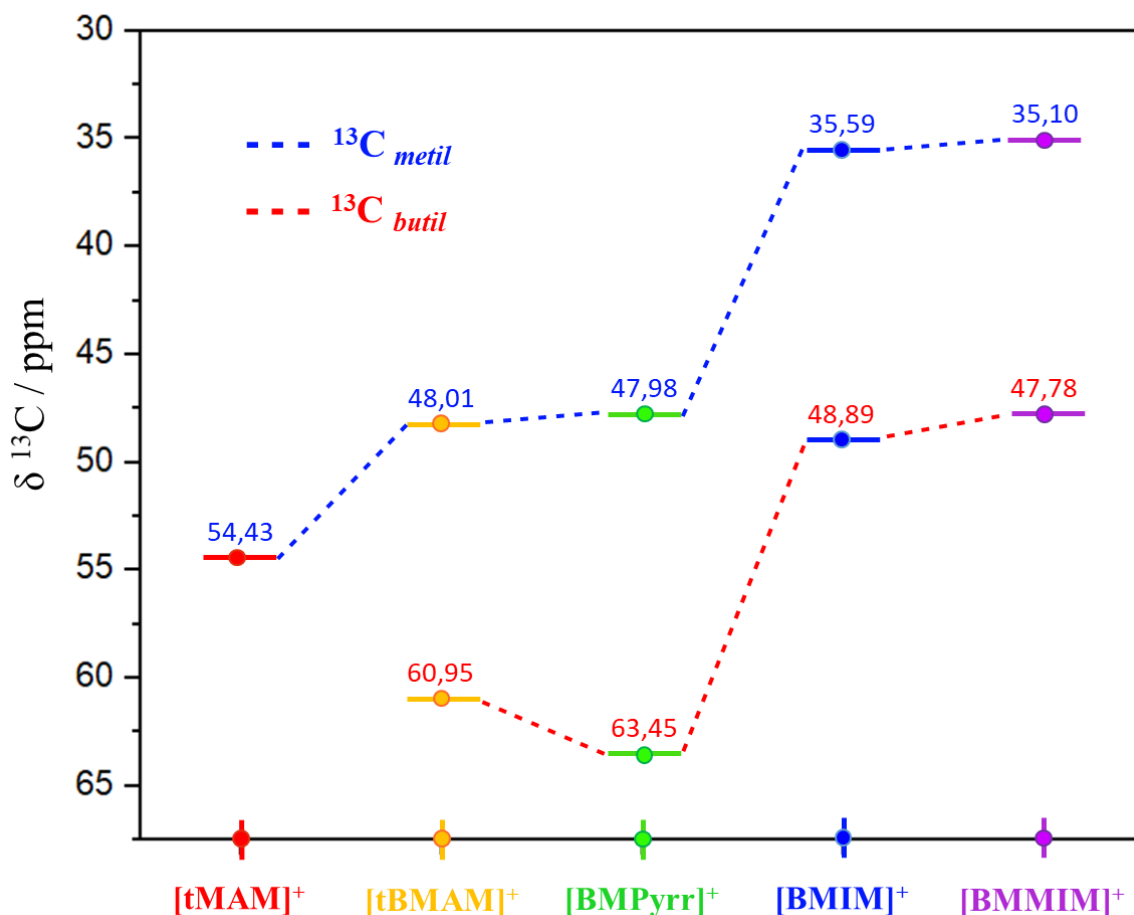


Figura 42. Deslocamentos de ^{13}C para os carbonos dos centros de ataque nucleofílico presentes nos sítios de reação metil e butil: $^{13}\text{C}_{\text{metil}}$ para os centros em $\text{H}_3\text{C} - \text{N}^+(\text{LG})$ - valores em azul; e deslocamentos de $^{13}\text{C}_{\text{butil}}$ para os carbonos dos sítios de reação encontrados nos grupos em $\text{H}_9\text{C}_4 - \text{N}^+(\text{LG})^*$ - valores em vermelho.

Como pode ser visto da imagem acima, quando os resultados das medidas espectroscópicas são comparados com aqueles obtidos nas análises realizadas anteriormente, invariavelmente é encontrado idêntico comportamento para as energias de ativação $\Delta E^\ddagger(\zeta)$ (**Figuras 27 e 37**), energias de tensão de ativação $\Delta E_{\text{Tensão}}^\ddagger(\zeta)$ (**Figuras 29 e 39**), energias de deformação E_{def}^\ddagger (**Figura 41**) e para os valores das constantes de força: $k_{\text{NC}}(\text{metil})$ e $k_{\text{NC}}(\text{butil})$ (**Figuras 31 e 40**). Além disso, na medida que é considerado apenas os deslocamentos para $^{13}\text{C}_{\text{metil}}$, também é encontrado uma boa correlação com a estabilidade térmica dos LI's desta série, dada pelas temperaturas de decomposição térmica, $T_{\text{peak's}} - \text{média}$ (**Figura 43**). De fato, se ainda no gráfico da **Figura 43** é suprimido da análise o ponto relacionado ao cátion de [BMMIM]⁺, é mostrado que estes dois tipos de propriedades, térmica e espectroscópica, possui um elevado grau de correlação: $R^2 = 0,96$.

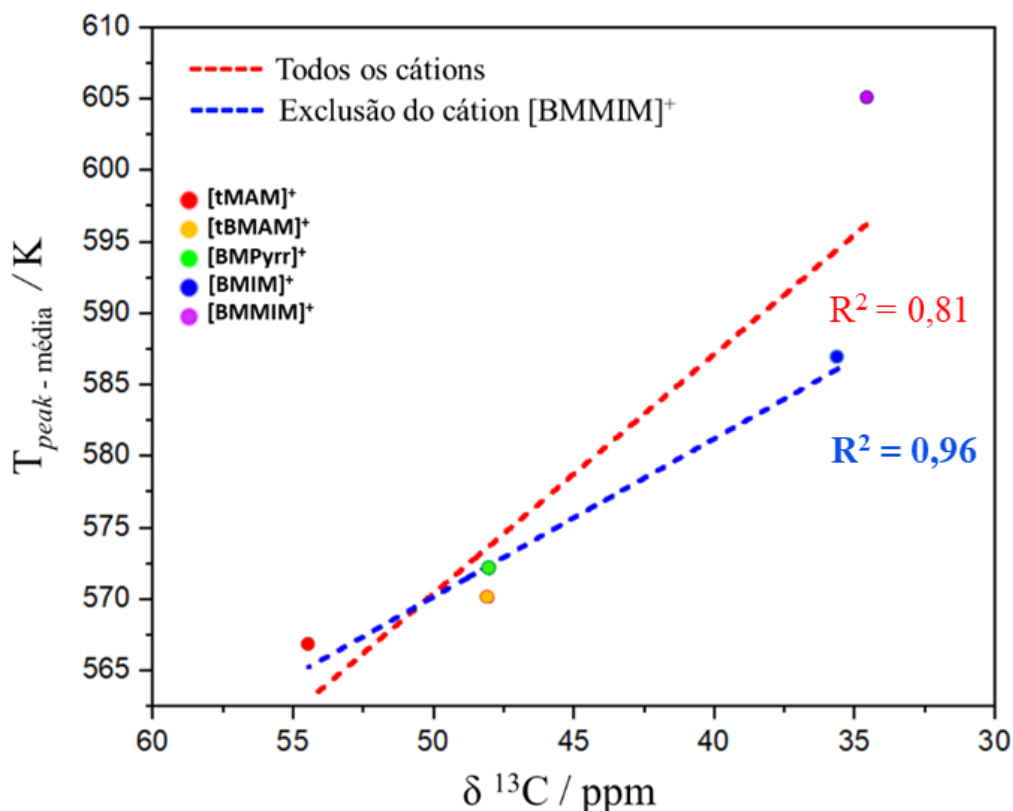


Figura 43. Correlação entre estabilidade térmica, obtidas das $T_{peak's} - \text{média}$, e medidas espectroscópicas de RMN para deslocamentos químicos de $^{13}\text{C}_{metil}$ para os LI's desta série de cátions butil-metil substituídos.

Assim, de um modo geral, quando são analisados os sítios de reação por onde ocorre o processo de decomposição térmica, $\text{H}_3\text{C} - \text{N}^+(\text{LG})$, é encontrado que a diminuição da reatividade química/aumento da estabilidade térmica vem acompanhada pela intensificação do efeito de blindagem sobre o carbono do centro de reação metílico, C_{metil} , indicando um correspondente aumento da densidade eletrônica nas vizinhanças das ligações $\text{N}^+ - \text{C}_{metil}$. De fato, ao longo dos cátions desta série, os deslocamentos químicos de $^{13}\text{C}_{metil}$ (em ppm) sofrem uma progressiva variação para regiões do espectro associadas à ambientes químicos de elevada densidade eletrônica: 54,42 para [tMAM]⁺; 48,01 para [tBMAM]⁺; 47,98 para [BMPyrr]⁺; 35,59 para [BMIM]⁺; 35,10 para [BMMIM]⁺. Um efeito análogo de diminuição da reatividade química que vem acompanhada do aumento da blindagem eletrônica também é encontrado para os sítios em $\text{H}_9\text{C}_4 - \text{N}^+(\text{LG})^*$, mostrando a seguinte sequência de deslocamentos químicos de $^{13}\text{C}_{butil}$: 63,45 para [BMPyrr]⁺; 60,95 para [tBMAM]⁺; 48,89 para [BMIM]⁺; 47,78 para [BMMIM]⁺.

Já, quando são comparados os deslocamentos químicos entre $^{13}\text{C}_{metil}$ e $^{13}\text{C}_{butil}$ dentro de uma mesma estrutura catiônica, é encontrado um comportamento semelhante àquele obtido para a comparação entre as constantes de força $k_{NC}(metil)$ e $k_{NC}(butil)$. Ou seja, em todos os casos, o efeito do aumento da cadeia alquílica tende a diminuir a densidade eletrônica no ponto de ligação do substituinte ao nitrogênio catiônico e fornecer ligações $\text{N}^+ - \text{C}_{butil}$ comparativamente mais fracas do que aquelas encontradas em regiões de maior densidade eletrônica, como é o caso das ligações $\text{N}^+ - \text{C}_{metil}$ em grupos $\text{H}_3\text{C} - \text{N}^+(\text{LG})$. Este comportamento pode ser acompanhado diretamente da **Figura 44**, em que são comparados os valores de deslocamentos químicos de ^{13}C e constantes de força para os cátions que apresentam substituintes metil e butil na mesma estrutura: $[\text{BMMIM}]^+$; $[\text{BMIM}]^+$; $[\text{BMPyrr}]^+$; $[\text{tBMAM}]^+$.

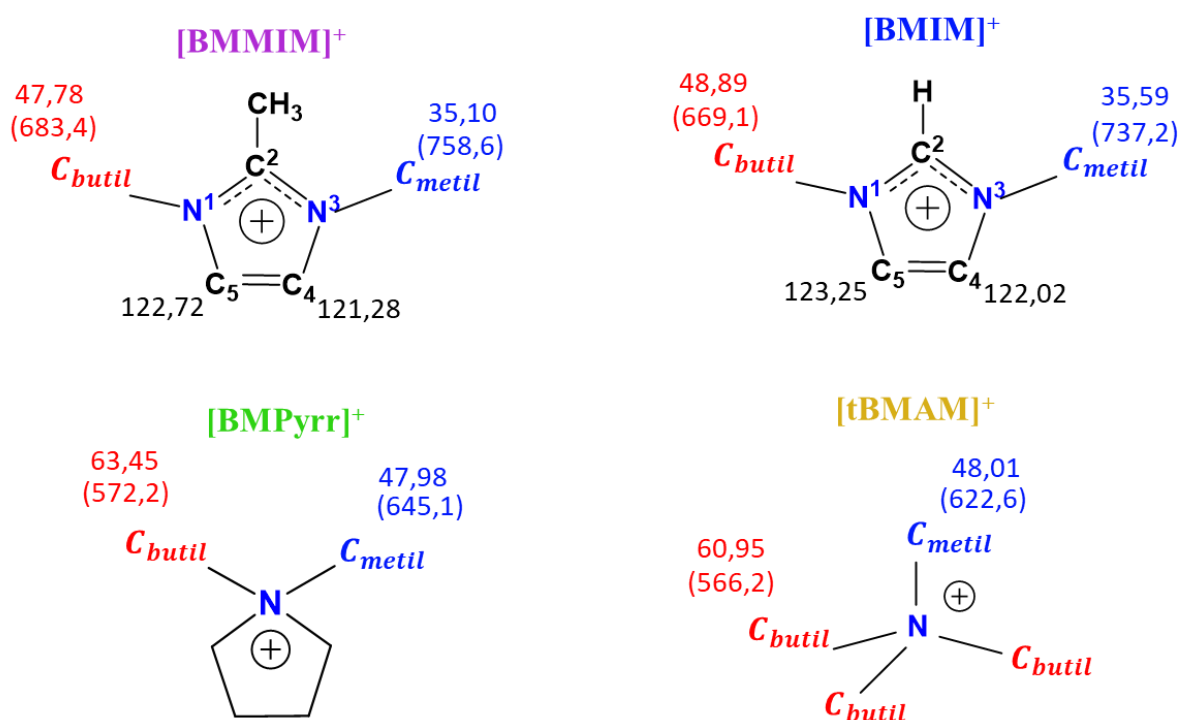


Figura 44. Efeitos do tamanho do substituinte alquílico sobre a densidade eletrônica nas proximidades das ligações reativas $\text{N}^+ - \text{C}$. Em azul, são mostrados os deslocamentos químicos de $^{13}\text{C}_{metil}$ e constantes de força $k_{NC}(metil)$ (entre parênteses) para os sítios de reação em $\text{H}_3\text{C} - \text{N}^+(\text{LG})$; em vermelho, são apresentados os deslocamentos químicos de $^{13}\text{C}_{butil}$ e $k_{NC}(butil)$ (entre parênteses) para os sítios de reação em $\text{H}_9\text{C}_4 - \text{N}^+(\text{LG})^*$.

No caso especial dos cátions baseados no anel imidazólico, o efeito doador de densidade eletrônica causado pela substituição do hidrogênio ácido na posição C(2) do $[\text{BMIM}]^+$ por um

grupo $-CH_3$ no $[BMMIM]^+$ (**Figura 44**), pode ser sentido para além das regiões das ligações $N^+ - C_{metil} / N^+ - C_{butil}$, fazendo com que este efeito também possa ser capturado por espectroscopia vibracional no infravermelho (IR). Neste caso, na **Figura 45** são mostrados os espectros vibracionais dos LI's BMMIMDCA e BMIMDCA na região de $1500 - 1600\text{ cm}^{-1}$, a qual é atribuída a dois modos vibracionais no plano do anel ^[103]. As bandas situadas em frequências mais elevadas (setas em azul), podem ser atribuídas ao modo vibracional de estiramento (ν_s) da ligação $C(4) = C(5)$ formada pelos átomos do anel imidazólico mais distantes da substituição em $C(2)$; enquanto que o modo vibracional remanescente, pode ser associado às vibrações do tipo $\nu_s(N(1) = C(2))$ (setas em vermelhas).

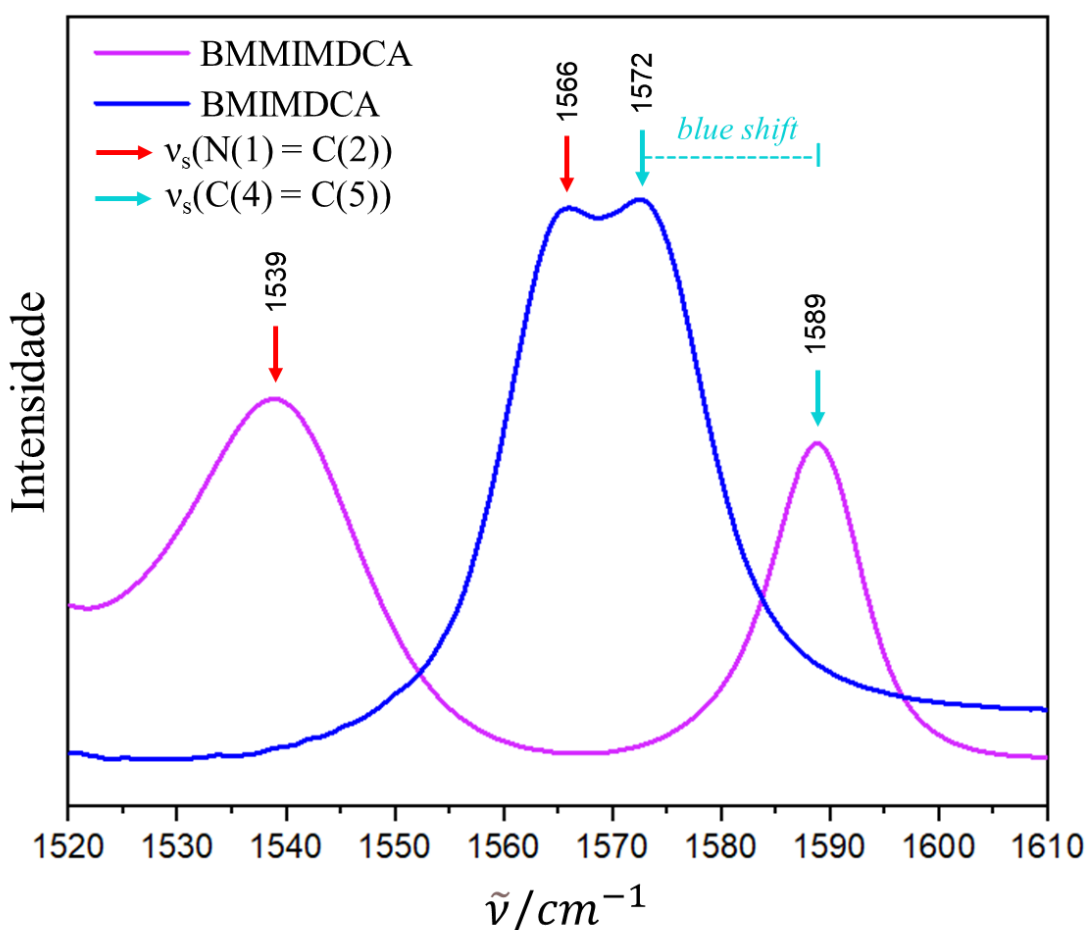


Figura 45. Espectros vibracionais dos LI's BMMIMDCA e BMIMDCA, obtidos para a região associada aos modos de vibração no plano do anel imidazol. As bandas apontadas pelas setas em azul são atribuídas ao estiramento $\nu_s(C(4) = C(5))$; já as bandas indicadas pelas setas em vermelho são atribuídas ao estiramento $\nu_s(N(1) = C(2))$.

Assim, da figura acima, tem-se que o aumento da densidade eletrônica na região da ligação $C(4) = C(5)$, que é sentido pela intensificação do efeito de blindagem no cátion de [BMMIM]⁺ ($C(4) = 121,28$ ppm e $C(5) = 122,72$ ppm) em relação ao [BMIM]⁺ ($C(4) = 122,02$ ppm e $C(5) = 123,25$ ppm), também pode ser correlacionado ao deslocamento espectral para maiores números de onda (“*blue shift*”) do modo de vibração associado ao estiramento desta ligação. Além disso, de acordo com a equação $\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$, a variação de 1572 cm^{-1} no caso do [BMIM]⁺ para 1589 cm^{-1} no [BMMIM]⁺, pode ser associada à mudança na força da ligação química entre os átomos $C(4)$ e $C(5)$.

De fato, quando é empregado o *software Springfield* no cálculo das constantes de força, o resultado obtido também corrobora com os dados espectroscópicos de RMN e IR: é encontrado que o aumento da densidade eletrônica intensifica a força da ligação $C(4) = C(5)$ de $1401,4$ $\text{kcal mol}^{-1}\text{\AA}^{-2}$ no caso do [BMIM]⁺, para $1442,7$ $\text{kcal mol}^{-1}\text{\AA}^{-2}$ para o cátion de [BMMIM]⁺.

Portanto, conforme encontrado anteriormente que as reações de decomposição via S_N2 dependem, em última análise, da barreira intrínseca da reação e, assim, da força das ligações reativas do tipo $\text{H}_3\text{C} - \text{N}^+(\text{LG})$ e $\text{H}_9\text{C}_4 - \text{N}^+(\text{LG})^*$, a imagem que se constrói é que a alteração da reatividade química/estabilidade térmica é alcançada pela modificação na rigidez das ligações $\text{N}^+ - \text{C}$ mediante a variação da densidade eletrônica nas proximidades desta região. Desta forma, conclui-se que estruturas catiônicas com características de serem fortes retiradoras de densidade eletrônica, as quais geram deslocamentos químicos de ^{13}C em regiões de alta frequência, são esperadas apresentarem fracas ligações reativas do tipo $\text{N}^+ - \text{C}$, aumentando a reatividade química devido à diminuição da barreira energética para as reações de S_N2 .

Com isso, em geral, quando consideramos o poder de retirada de densidade eletrônica dos cátions desta série com base no deslocamento químico de $^{13}\text{C}_{\text{metil}}$ do grupo $\text{H}_3\text{C} - \text{N}^+(\text{LG})$, é encontrado que esta propriedade está associada à mesma ordem de habilidade dos grupos abandonadores $\text{N}(\text{LG})$'s tal como encontrada na análise de tensão de ativação (**Figura 30A**). Além disso, a análise de distribuição de carga (NBO) também corrobora com a tendência de retirada de densidade eletrônica encontrada nos experimentos de RMN. Assim, na **Tabela 9** são apresentados os valores das cargas parciais atribuídas aos átomos de nitrogênio quaternário ligados diretamente ao carbono da metila, bem como os correspondentes deslocamentos de $^{13}\text{C}_{\text{metil}}$ e comprimentos das ligações reativas $\text{N}^+ - \text{C}_{\text{metil}}$.

Tabela 9. Valores de deslocamentos químicos de $^{13}\text{C}_{\text{metil}}$, comprimentos de ligação $\text{N}^+ - \text{C}_{\text{metil}}$ e distribuição de carga parcial (NBO) para os átomos de nitrogênio quaternário ligados diretamente ao carbono dos substituintes metílicos nos sítios reacionais do tipo $\text{H}_3\text{C} - \text{N}^+(\text{LG})$.

<i>Cátions</i>	<i>Deslocamentos $^{13}\text{C}_{\text{metil}}$ ppm</i>	<i>Distribuição de carga (NBO) u. a.</i>	<i>Comprimentos das ligações $\text{N}^+ - \text{C}_{\text{metil}}$ Å</i>
[BMMIM] ⁺	35,10	-0,165	1,490
[BMIM] ⁺	35,59	-0,145	1,492
[BMPyrr] ⁺	47,98	-0,059	1,524
[tBMAM] ⁺	48,01	-0,059	1,528
[tMAM] ⁺	54,43	-0,030	1,527

Como pode ser visto da tabela acima, a densidade de carga negativa sobre o nitrogênio da ligação $\text{H}_3\text{C} - \text{N}^+(\text{LG})$ torna-se progressivamente atenuada à medida que descemos no grupo dos cátions em direção ao [tMAM]⁺. Da mesma forma, acontece com a comparação entre os deslocamentos de $^{13}\text{C}_{\text{metil}}$ que são encontrados em regiões de maiores frequências e, portanto, estão associados a ambientes químicos de menor densidade eletrônica. Aqui também pode ser visto o efeito sobre a distribuição de densidade de carga, na introdução do grupo metil na posição C(2) do cátion [BMMIM]⁺ em relação ao [BMIM]⁺. Neste caso, o efeito doador de densidade eletrônica advindo da inserção deste tipo de grupo $-\text{CH}_3$, faz-se sentir para além da estrutura do próprio anel imidazólico, de forma a contribuir significativamente com aumento de densidade eletrônica já nas ligações reativas do tipo $\text{N}^+ - \text{C}_{\text{metil}}$. De fato, é encontrado para o cátion de [BMMIM]⁺ o nitrogênio quaternário ligado à um substituinte metílico, com o maior caráter negativo (-0,165) dentre as estruturas avaliadas neste trabalho.

Uma outra propriedade da estrutura molecular que está associada à reatividade química e que guarda forte correlação tanto com a distribuição de densidade eletrônica quanto com a força das ligações, é o comprimento das ligações reativas $\text{N}^+ - \text{C}$ encontradas nas estruturas catiônicas. Em muitos casos, tem-se visto uma estreita correspondência entre a diminuição da densidade eletrônica na região internuclear e uma conseqüente redução na força da ligação química, somado de um aumento da separação interatômica [104-106]. Desta forma, de maneira geral, a tendência vista para os comprimentos das ligações reativas $\text{N}^+ - \text{C}_{\text{metil}}$ também corrobora com esta proposição (**Tabela 9**), uma vez que são encontrados maiores comprimentos de ligação em cátions contendo grupos $-\text{CH}_3$ que estão associados à ambientes químicos de

baixa densidade eletrônica. Semelhantemente, estes valores também guardam correspondência ao comportamento registrado para as constantes de força apresentadas na **Tabela 5**.

4.2 Parte II: Extensão do entendimento da reatividade química e estabilidade térmica para reações de decomposição de LI's energéticos

Com base nos resultados obtidos para o sistema de cátions anteriormente estudados na Parte I deste trabalho, a investigação da reatividade química e estabilidade térmica de LI's foi ampliada para uma classe maior de cátions energéticos, mapeando o deslocamento químico de ^{13}C dos potências centros de reação de decomposição e correlacionando-os com a força das ligações reativas do tipo $\text{N}^+ - \text{C}$. Para os LI's formados com a série de cátions funcionalizados de 1-alquil-3-metilimidazólio (**Figura 46**), foram utilizadas as espectroscopias de RMN de ^{13}C e vibracional no IR para compreender o impacto da funcionalização da cadeia lateral sobre a estrutura eletrônica do anel imidazólico, e seu efeito sobre o comportamento térmico obtido a partir dos resultados das análises de TGA/DTG.

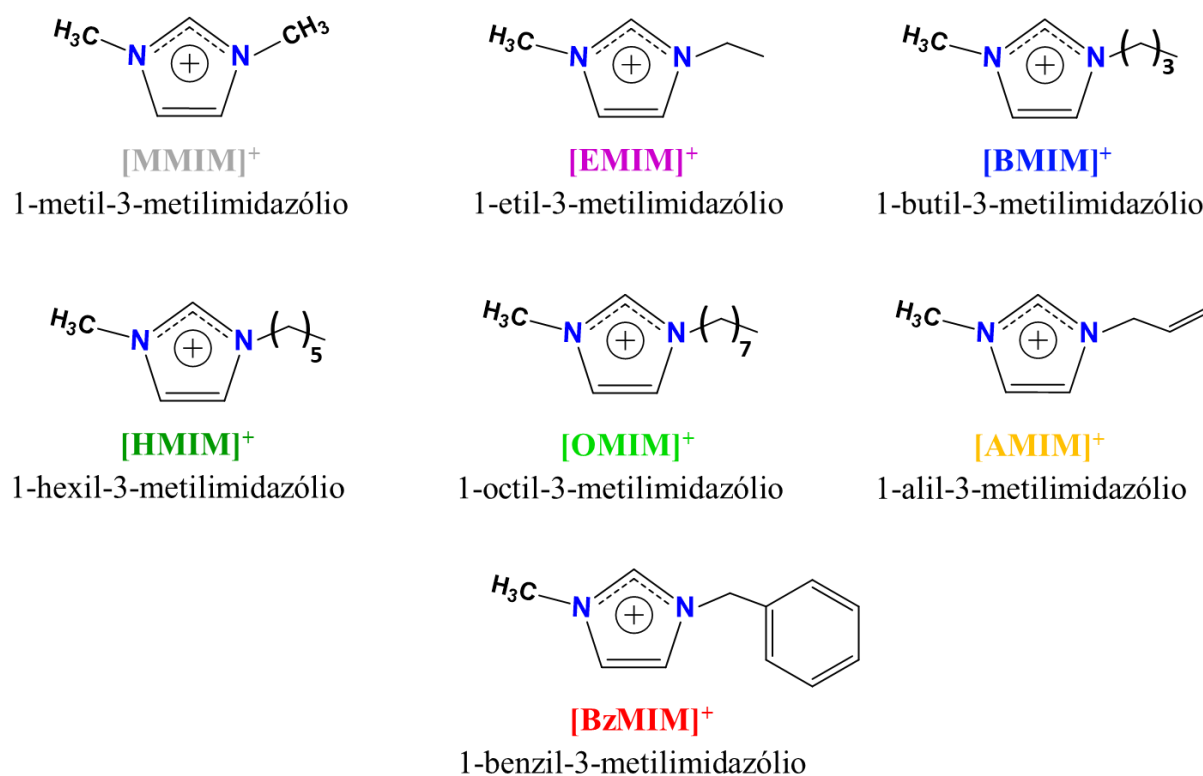


Figura 46. Estruturas químicas para a série de cátions funcionalizados de 1-alquil-3-metilimidazólio.

4.2.1 Relação entre deslocamento químico de ^{13}C e reatividade química em ligações do tipo $\text{N}^+ - \text{C}$ associadas a potenciais sítios de reações de $\text{S}_{\text{N}}2$

Como foi visto até aqui, as medidas espectroscópicas de RMN de deslocamento químico para ^{13}C em sítios contendo ligações reativas do tipo $\text{N}^+ - \text{C}$, mostrou-se como um importante parâmetro experimental na determinação da natureza reativa e da estabilidade térmica de LI's com centros de reação com características semelhantes. Com isso, no intuito de aumentar a abrangência deste estudo e torná-lo mais robusto quanto às conclusões obtidas anteriormente, o mesmo tipo de análise feita sobre medidas espectroscópicas e reatividade com base na força das ligações químicas, foi estendida para um número maior de cátions energéticos baseados em outras estruturas nitrogenadas substituídas: imidazol; tetrazol; 1,2,3-triazol; 1,2,4-triazol; pirrol; piridina; hidrazina; tetra-alquilamônio. Para isso, foram analisados os resultados dos espectros de RMN de ^{13}C , obtidos em sua maioria em solução de DMSO- d_6 , para 46 LI's energéticos (ANEXO III) com um total de 69 potenciais sítios de reação por onde podem ocorrer os processos de decomposição térmica.

Desta forma, na **Figura 47**, são mostrados os gráficos de correlação obtidos entre as constantes de força das ligações reativas do tipo $\text{N}^+ - \text{C}$ e o deslocamento químico de ^{13}C para os diferentes centros de reação ligados diretamente ao nitrogênio quaternário catiônico. Além dos deslocamentos de carbonos metílicos e butílicos, $^{13}\text{C}_{\text{metil}}$ (pontos em azul) e $^{13}\text{C}_{\text{butil}}$ (pontos em vermelho), também foram sondados outros centros de reação de natureza semelhante ($\text{N}^+ - \text{C}$) e designados graficamente como $^{13}\text{C}_{\text{func}}$ (pontos em amarelo); os quais estão presentes nas seguintes funcionalizações catiônicas: *-etil*; *-hexil*; *-octil*; *-alil*; *-propargil*; *-benzil*; *-etil/metoxi*. Com o intuito de comparar o impacto do método empregado no cálculo das constantes de força, foram utilizados os métodos de HF/STO-3G e B3LYP/6-311++G(d,p) como níveis de teoria.

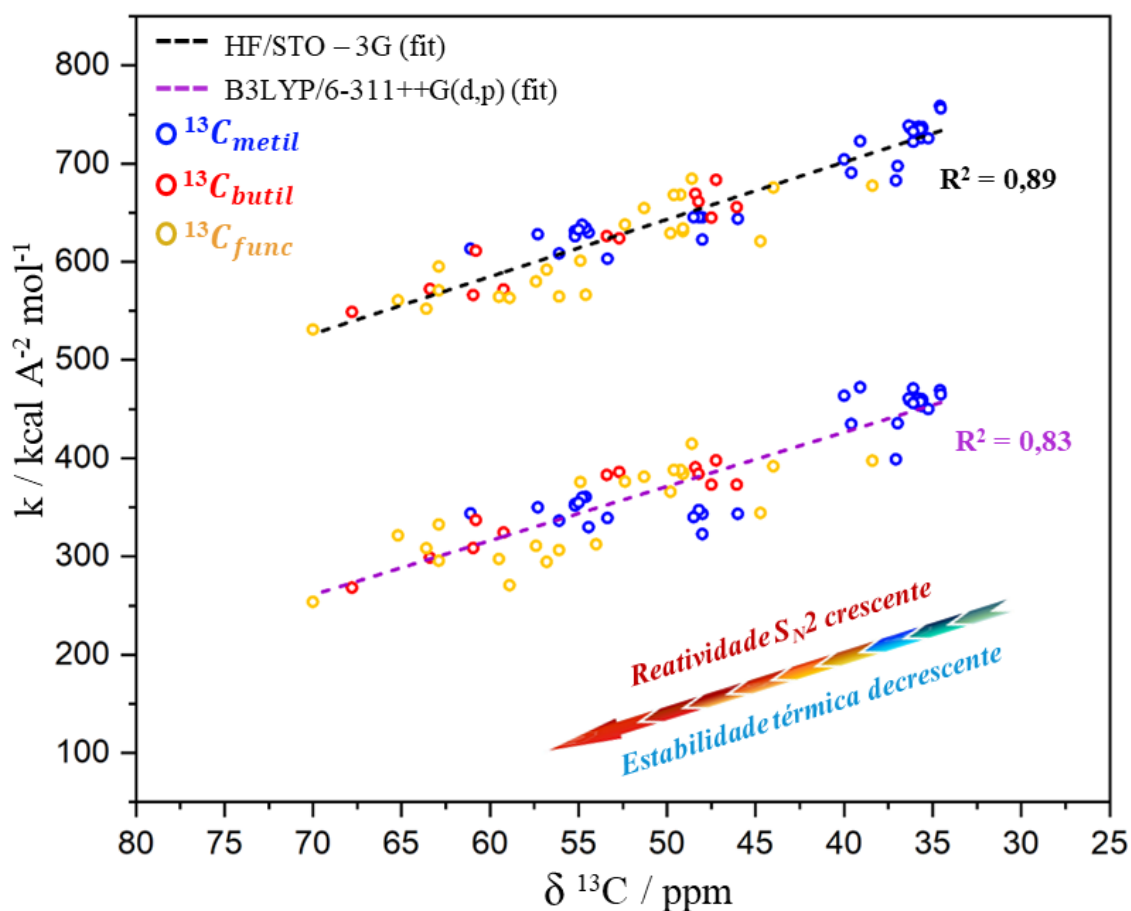


Figura 47. Correlação entre deslocamento químico de ^{13}C e variação das constantes de força associadas as ligações reativas do tipo $\text{N}^+ - \text{C}$, obtidas para os potenciais sítios de reação de $\text{S}_{\text{N}}2$. Além dos sítios reativos em grupos metílicos e butílicos, indicados aqui por $^{13}\text{C}_{\text{metil}}$ (pontos em azul) e $^{13}\text{C}_{\text{butil}}$ (pontos em vermelho), também são analisados o comportamento de outros sítios de semelhante natureza química, os quais são designados como $^{13}\text{C}_{\text{func}}$ (pontos em amarelo), e estão presentes nas seguintes funcionalizações ligadas diretamente ao nitrogênio quaternário catiônico: *-etil*; *-hexil*; *-octil*; *-alil*; *-propargil*; *-benzil*; *-etil/metoxi*. Valores dos deslocamentos químicos de ^{13}C dos potenciais sítios de reação ($^{13}\text{C}_{\text{metil}}$, $^{13}\text{C}_{\text{butil}}$ e $^{13}\text{C}_{\text{func}}$), juntamente com as magnitudes das forças das ligações reativas do tipo $\text{N}^+ - \text{C}$ associadas a eles, bem como as estruturas moleculares dos cátions energéticos avaliados aqui, estão disponibilizados para consulta no ANEXO III ao final deste trabalho.

Nesta análise apresentada na imagem acima, tal como obtido para os 5 LI's butil-metil substituídos estudados anteriormente na Parte I deste trabalho, obtêm-se que a correlação entre as constantes de força das ligações reativas do tipo $\text{N}^+ - \text{C}$ e o deslocamento químico de ^{13}C pode ser estendida para uma ampla classe de LI's energéticos. Desta forma, não restam dúvidas de que há uma tendência para a diminuição da força desta ligação à medida que são observados

maiores valores de frequência para o deslocamento químico de ^{13}C e, portanto, associados a centros reacionais com baixa densidade de carga negativa.

Com isso, é razoável poder prever ou mesmo justificar o comportamento combinado entre a reatividade química e estabilidade térmica destes LI's com base nas medidas espectroscópica de deslocamento químico de ^{13}C , as quais estão associadas às variações das constantes de força das ligações reativas do tipo $\text{N}^+ - \text{C}$. No caso da avaliação entre os métodos de cálculo empregados, no geral, o método de HF/STO-3G apresentou valores de constantes de força consideravelmente superiores àqueles obtidos para o cálculo utilizado no nível de teoria de B3LYP/6-311++G(d,p), além de apresentar maior grau de correlação ($R^2 = 0,89$) em relação à este último ($R^2 = 0,83$).

Quando a reatividade química dos cátions energéticos com grupos de reação do tipo $\text{N}^+ - \text{CH}_3$ é sondada com base nos valores dos deslocamentos químicos de $^{13}\text{C}_{\text{metil}}$, encontra-se que o cátion de 2,2-dimetiltriazanium, $[\text{TrAzN}]^+$ (**Figura 48**), pode ser considerado como o mais reativo dentre os membros deste grupo. De fato, o deslocamento químico do carbono do centro reacional para este cátion é o maior registrado dentre os substituintes metílicos avaliados e foi encontrado como sendo de 61,10 ppm^[107]; de modo que este valor está associado com a menor constante de força dentre as ligações reativas do tipo $\text{N}^+ - \text{C}$ para os sítios em grupos metílicos ($-\text{CH}_3$): valor encontrado de 613,29 kcal $\text{\AA}^{-2} \text{mol}^{-1}$ para o nível de teoria de HF/STO-3G.

Na **Figura 48** é possível verificar que a substituição de dois grupos metilas no cátion $[\text{tMAM}]^+$, pelo mesmo número de substituintes amino ($-\text{NH}_2$) no cátion $[\text{TrAzN}]^+$, faz diminuir consideravelmente a densidade eletrônica nas vizinhanças da ligação reativa do tipo $\text{N}^+ - \text{CH}_3$. De fato, a análise de distribuição de carga (NBO) mostrada na **Tabela 10** também corrobora neste sentido, já que é observado uma grande variação deste parâmetro no sentido da diminuição da carga parcial negativa sobre o átomo de nitrogênio quaternário no cátion $[\text{TrAzN}]^+$, estando de acordo com os resultados espectroscópicos obtidos para os deslocamentos químicos em $^{13}\text{C}_{\text{metil}}$. Nesta tabela, também são agrupados outros parâmetros comparativos da reatividade química e que estão relacionados às propriedades estruturais dos cátions de $[\text{BMMIM}]^+$, $[\text{tMAM}]^+$ e $[\text{TrAzN}]^+$.

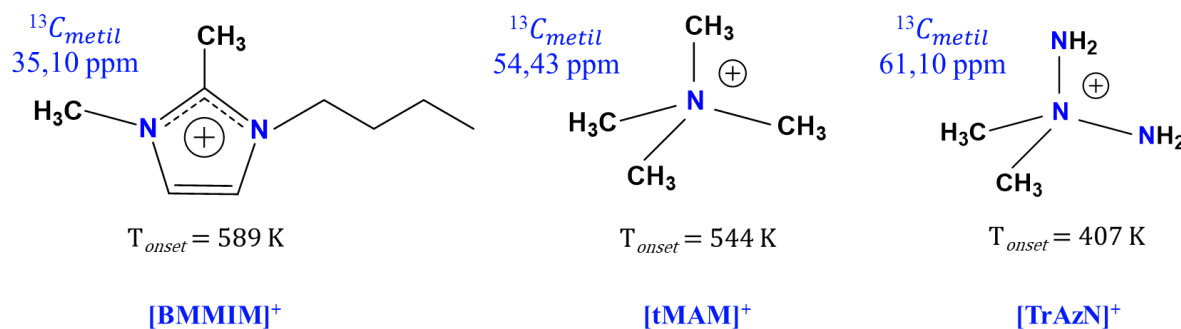


Figura 48. Estrutura química do cátion de 2,2-dimetiltriazanium, [TrAzN]⁺, para o qual é atribuído o centro metílico do tipo $N^+ - \text{CH}_3$, de maior reatividade dentre as estruturas avaliadas neste trabalho. A imagem mostra o impacto da presença de dois grupos amino (-NH₂) sobre o deslocamento de $^{13}\text{C}_{\text{metil}}$ em relação a seu cátion de estrutura homóloga, o cátion de [tMAM]⁺, e ao cátion de [BMMIM]⁺ que é encontrado ser uma das estruturas que fornecem líquidos iônicos mais estáveis da série dos cátions estudados.

Tabela 10. Parâmetros estruturais associados à reatividade química e estabilidade térmica obtidos para os cátions de [BMMIM]⁺, [tMAM]⁺ e [TrAzN]⁺. As temperaturas de decomposição térmica, T_{onset} , foram todas obtidas nas mesmas condições de aquecimento com rampa de 10 K min⁻¹.

Cátions	Deslocamento $^{13}\text{C}_{\text{metil}}$ ppm	Constante de força $\text{kcal } \text{Å}^2 \text{ mol}^{-1}$	Comp. das ligações $N^+ - \text{C}_{\text{metil}}$ Å	Distribuição de carga (NBO) u. a.	Temp. de decomp. T_{onset} K
[BMMIM] ⁺	35,10	758,6	1,4900	-0,165	589
[tMAM] ⁺	54,43	629,8	1,5267	-0,030	544
[TrAzN] ⁺	61,10 ^[107]	613,3	1,5320	0,094	407 ^[107]

A elevada reatividade química assim atribuída para o cátion [TrAzN]⁺, obtida diretamente dos valores das constantes de força das ligações reativas do tipo $N^+ - \text{CH}_3$ e do deslocamento químico de $^{13}\text{C}_{\text{metil}}$, se reflete diretamente no comportamento térmico observado para o seu sal de dicianamida. Assim, o composto de TrAzNDCA é o menos estável dentre os LI's do ânion de [DCA]⁻ encontrados na literatura consultada^[11] e apresenta uma temperatura de decomposição térmica, T_{onset} , de aproximadamente 407 K.

Quando o comportamento térmico do sal de TrAzNDCA é comparado ao do líquido iônico de maior estabilidade térmica avaliado neste trabalho, o BMMIMDCA, encontra-se uma variação total de 182 K entre as temperaturas de decomposição T_{onset} 's para estes dois compostos. Portanto, com a comparação realizada anteriormente, fica definitivamente mostrado que a

modulação da reatividade química pode ser consideravelmente expressiva apenas efetuando mudanças na estrutura dos cátions formadores de LI's, de tal forma que a amplitude térmica total atingida nesta situação torna-se comparável àquela alcançada empregando-se ânions com natureza coordenante totalmente distinta, tal como detalhada na parte introdutória deste trabalho e exemplificada na **Figura 5**.

4.2.2 Análise da reatividade química e estabilidade térmica da série de cátions de 1-alkil-3-metilimidazólio com base em medidas espectroscópicas de RMN e Vibracional no Infravermelho

Historicamente, os compostos de dicianamida formados por cátions derivados do anel imidazólico funcionalizado constituem os LI's hipergólicos mais amplamente estudados na literatura. Diferentemente dos demais cátions butil-metil substituídos avaliados na Parte I deste trabalho, o estudo da série de cátions de 1-alkil-3-metilimidazólio permite o entendimento do efeito da funcionalização de diferentes substituintes alquílicos sobre a reatividade química dos sítios de reação do anel imidazólico, e como isto se relaciona com a estabilidade térmica destes compostos.

Na **Figura 49** é apresentada a relação entre as constantes de força e os deslocamentos químicos de ^{13}C para as ligações do tipo $\text{N}^+ - \text{C}_{func}$ do ponto de ancoramento da funcionalização ao anel imidazólico. Os grupos alquílicos presentes como funcionalização nos cátions de 1-alkil-3-metilimidazólio são os seguintes substituintes: *-metil* no $[\text{MMIM}]^+$; *-etil* no $[\text{EMIM}]^+$; *-butil* no $[\text{BMIM}]^+$; *-hexil* no $[\text{HMIM}]^+$; *-octil* no $[\text{OMIM}]^+$; *-alil* no $[\text{AMIM}]^+$; *-benzil* no $[\text{BzMIM}]^+$. Desta forma, tal como encontrado anteriormente, é observado uma redução da força desta ligação à medida que são registrados deslocamentos químicos de $^{13}\text{C}_{func}$ para frequências mais elevadas, em virtude do efeito da diminuição de densidade eletrônica próximo a região de ancoramento. A relação de hierarquia entre os efeitos dos substituintes sobre o ambiente eletrônico próximo à ligação $\text{N}^+ - \text{C}_{func}$ tem a seguinte ordem entre os cátions: $[\text{MMIM}]^+$ (35,63 ppm) < $[\text{EMIM}]^+$ (44,00 ppm) < $[\text{BMIM}]^+$ (48,89 ppm) < $[\text{HMIM}]^+$ (49,20 ppm) \approx $[\text{OMIM}]^+$ (49,21 ppm) < $[\text{AMIM}]^+$ (51,30 ppm) < $[\text{BzMIM}]^+$ (52,37 ppm).

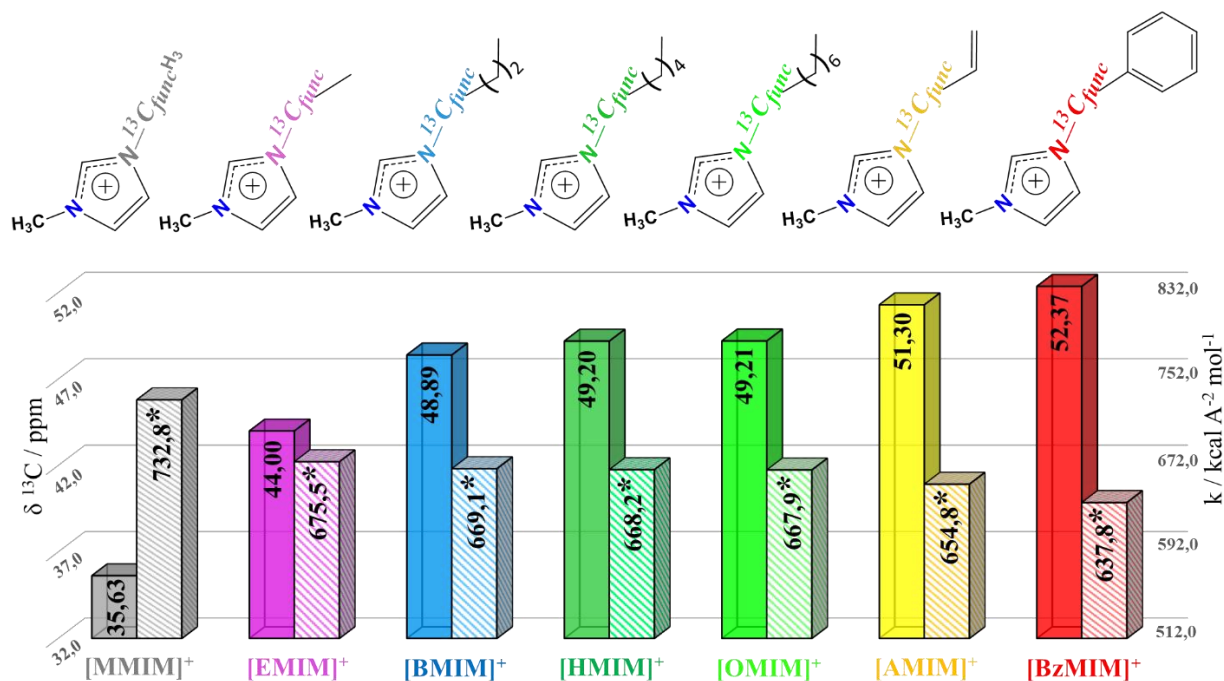


Figura 49. Relação entre os valores das constantes de força e deslocamentos químicos de $^{13}\text{C}_{func}$ para as ligações reativas do tipo $\text{N}^+ - \text{C}_{func}$ do ponto de ancoramento da funcionalização ao anel imidazol: valores obtidos para os cátions da série de **1-alkil-3-metilimidazólio**. Barras rachuradas são associadas ao comportamento das constantes de força das ligações $\text{N}^+ - \text{C}_{func}$. Barras preenchidas, são atribuídas aos deslocamentos químicos de ^{13}C da funcionalização.

Na medida em que são observados apenas os deslocamentos químicos de $^{13}\text{C}_{func}$ somente para as cadeias alquílicas saturadas, é confirmada a relação já antecipada anteriormente de que aumentando o número de carbonos na funcionalização da cadeia lateral, há um efeito resultante sobre a redução da densidade eletrônica na região próxima ao sítio $\text{N}^+ - \text{C}_{func}$ e consequente enfraquecimento deste tipo de ligação. Assim, a magnitude das constantes de força das mesmas ligações reativas do tipo $\text{N}^+ - \text{C}_{func}$, reflete este comportamento observado para os valores experimentais de deslocamentos químicos em $^{13}\text{C}_{func}$ para os cátions com estes tipos de substituintes alquílicos: 732,8 kcal A⁻² mol⁻¹ para [MMIM]⁺ > 675,5 kcal A⁻² mol⁻¹ para [EMIM]⁺ > 669,1 kcal A⁻² mol⁻¹ para [BMIM]⁺ > 668,2 kcal A⁻² mol⁻¹ para [HMIM]⁺ ≈ 667,9 kcal A⁻² mol⁻¹ para [OMIM]⁺.

Um resultado importante que deve ser destacado é que a partir do substituinte *-hexil* verifica-se a saturação do efeito proveniente do aumento da cadeia alquílica em relação à distribuição de densidade eletrônica nas regiões adjacentes ao sítio $\text{N}^+ - \text{C}_{func}$, uma vez que

não se observa mais uma expressiva variação nos deslocamentos químicos de $^{13}\text{C}_{func}$ entre os cátions de $\{\text{HMIM}\}^+$ (49,20 ppm) e $[\text{OMIM}]^+$ (49,21 ppm). Já em relação aos substituintes insaturados *-alil* e *-benzil*, o poder de retirada de densidade eletrônica deste tipo de funcionalização torna-se superior a todos os demais substituintes saturados de cadeia linear: $[\text{AMIM}]^+$ (51,30 ppm) e $[\text{BzMIM}]^+$ (52,37 ppm). Além disso, é visto que a presença de um sistema aromático conectado diretamente ao carbono da ligação $\text{N}^+ - \text{C}_{func}$, mostra-se o mais forte dentre os grupos avaliados aqui, no sentido de promover alterações no ambiente eletrônico nas proximidades do anel imidazólico.

Com isso, os efeitos sobre as perturbações eletrônicas causados por esta série de substituintes também podem ser sentidos, em alguma extensão, por toda a estrutura central dos cátions imidazólicos. De fato, como pode ser visto na **Tabela 11**, há uma variação de semelhante tendência àquela observada para os deslocamentos químicos de $^{13}\text{C}_{func}$ em outros tipos de carbonos da estrutura do anel imidazol: carbonos estes designados por $^{13}\text{C}_{metil}$, $\text{C}(2)$, $\text{C}(4)$ e $\text{C}(5)$; e identificados conforme as posições atômicas situadas em relação à funcionalização do cátion e indicados na estrutura catiônica da **Figura 50**. Nesta tabela, também pode ser visto a relação entre o aumento no comprimento das ligações reativas do tipo $\text{N}^+ - \text{C}_{func}$ e variação de densidade eletrônica sobre estas regiões, na medida que são encontrados deslocamentos químicos de $^{13}\text{C}_{func}$ em regiões de mais baixa frequência quando descemos na série de cátions imidazólicos substituídos na direção do $[\text{BzMIM}]^+$.

Tabela 11. Variação do deslocamento químico para ^{13}C , constantes de força e comprimentos para as ligações reativas do tipo $\text{N}^+ - \text{C}_{func}$, encontrados para as estruturas da série de cátions funcionalizados de 1-alquil-3-metilimidazólio.

<i>Cátions</i>	$^{13}\text{C}_{func}$ ppm	$^{13}\text{C}_{metil}$ ppm	$^{13}\text{C}(2)$ ppm	$^{13}\text{C}(5)$ ppm	$^{13}\text{C}(4)$ ppm	<i>Const. de força:</i> $\text{N}^+ - \text{C}_{func}$ kcal $\text{\AA}^{-2} \text{mol}^{-1}$	<i>Comprimento</i> <i>de ligação</i> \AA
$[\text{MMIM}]^+$	35,63	35,63	137,09	123,43	122,10	732,8	1,4924
$[\text{EMIM}]^+$	44,00	35,60	136,10	123,50	121,90	675,5	1,5025
$[\text{BMIM}]^+$	48,89	35,59	136,39	123,25	122,02	669,1	1,5033
$[\text{HMIM}]^+$	49,20	36,22	137,01	124,05	122,73	668,2	1,5033
$[\text{OMIM}]^+$	49,21	36,21	137,00	124,05	122,72	667,9	1,5034
$[\text{AMIM}]^+$	51,30	36,30	137,10	124,20	122,80	654,8	1,5074
$[\text{BzMIM}]^+$	52,37	36,35	137,12	124,46	122,79	637,8	1,5110

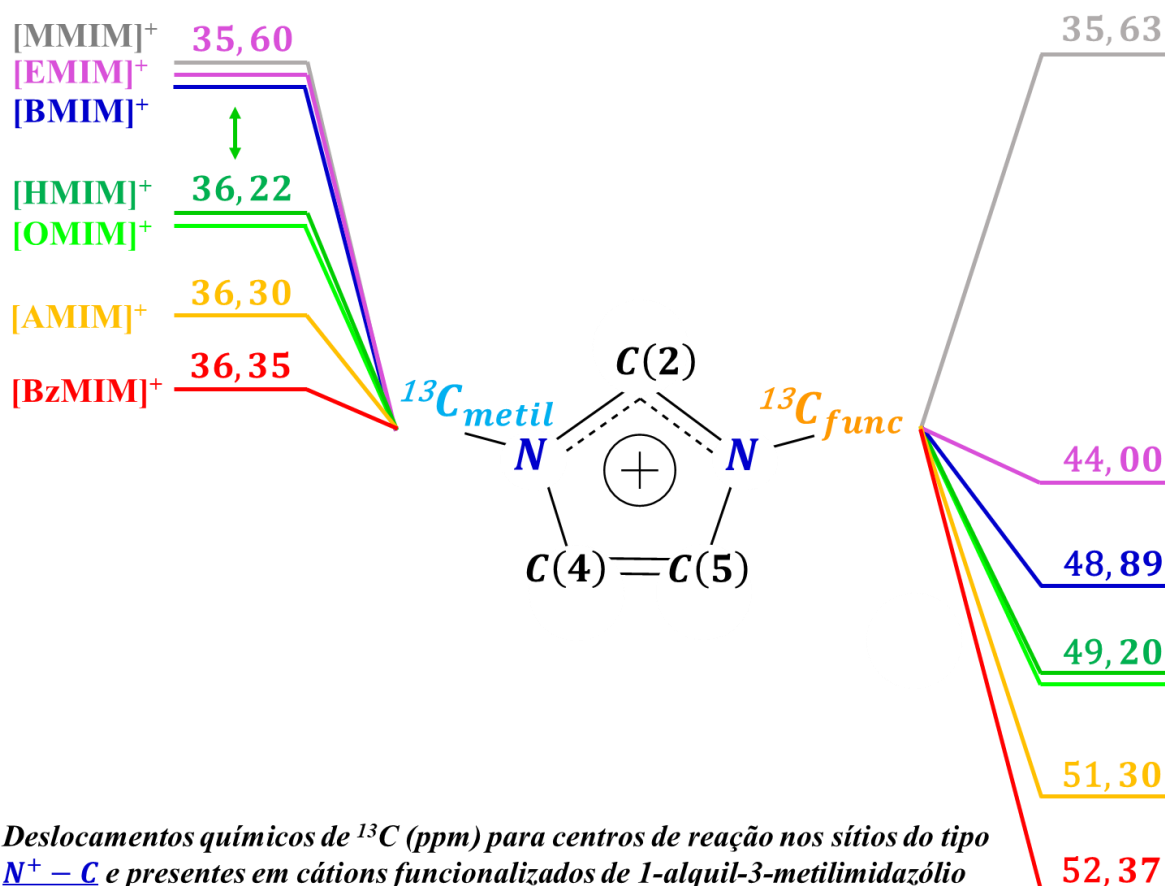


Figura 50. O esquema da imagem acima mostra os deslocamentos químicos de ^{13}C (ppm) para os carbonos pertencentes aos sítios de reação em $\text{N}^+ - \text{C}_{\text{metil}}$ ($^{13}\text{C}_{\text{metil}}$) e $\text{N}^+ - \text{C}_{\text{func}}$ ($^{13}\text{C}_{\text{func}}$), presentes na série de cátions de 1-alkuil-3-metilimidazólio, bem como as correspondentes posições atômicas em relação ao carbono da funcionalização (C_{func}). Mediante a separação entre os deslocamentos químicos obtidos para $^{13}\text{C}_{\text{metil}}$, fica mostrado que a partir do cátion [HMIM]⁺, o efeito da funcionalização sobre a distribuição de densidade de carga se propaga por toda a estrutura do anel imidazólico e influencia a reatividade química mesmo nas proximidades do centro metílico em C_{metil} .

Um fato importante a ser destacado é que a partir do cátion [HMIM]⁺, nesta série, a influência da funcionalização sobre a distribuição eletrônica pode ser sentida já no outro sítio de reação alquílico oposto ao ponto de ligação do substituinte ao anel imidazol, ou seja, nos carbonos dos centros reacionais metílicos: $^{13}\text{C}_{\text{metil}}$. Com efeito, como é mostrado no esquema da **Figura 50**, diferentemente dos cátions [MMIM]⁺, [EMIM]⁺ e [BMIM]⁺ em que o deslocamento químico para $^{13}\text{C}_{\text{metil}}$ está em torno de 35,60 ppm, aqueles encontrados para os cátions de [HMIM]⁺ e [OMIM]⁺, já estão deslocados para valores próximos a 36,22 ppm, tal que são elevados para 36,30 ppm no caso do [AMIM]⁺ e chegando ao valor máximo de 36,35 ppm quando o cátion é o [BzMIM]⁺.

Nestes casos, como já demonstrado por meio da correlação estabelecida entre a força das ligações reativas do tipo $N^+ - C$ e deslocamentos químicos de ^{13}C (**Figuras 47 e 49**), pode-se esperar que para os cátions de $[HMIM]^+$, $[OMIM]^+$, $[AMIM]^+$ e $[BzMIM]^+$, a reatividade química também seja potencializada mesmo nos centros de reação metílicos ($^{13}C_{metil}$).

Em adição aos resultados encontrados utilizando a técnica experimental de espectroscopia de RMN, uma compreensão adicional do efeito eletrônico causado pela inserção de substituintes no anel imidazólico também pode ser alcançado por espectroscopia vibracional no infravermelho. Apesar deste tipo de espectroscopia não sondar diretamente os efeitos da variação da densidade eletrônica sobre cada um dos sítios de reação separadamente, o deslocamento da posição da banda associada à vibração da ligação $N^+ - C$, é uma confirmação experimental direta da variação da força destas ligações reativas ($\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{k/\mu}$). Assim, na **Figura 51** é mostrado o comportamento da banda em torno de 1164 cm^{-1} , a qual é atribuída ao modo de vibração no plano do anel imidazólico e que pode ser associada aos dois modos de estiramento das ligações do tipo $N^+ - C$ ^[108-109]: $N^+ - C_{metil}$ e $N^+ - C_{func}$, tal como aquelas mostradas na imagem da **Figura 50**.

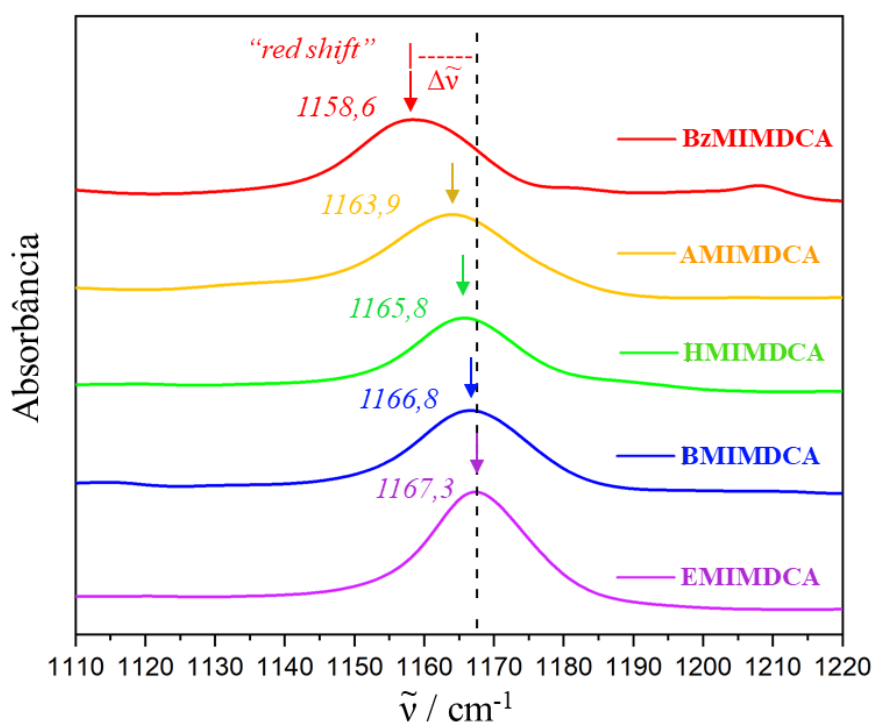


Figura 51. Comportamento da banda em torno de 1164 cm^{-1} , atribuída ao modo de vibração no plano do anel imidazólico e associada aos dois modos de estiramento das ligações do tipo $N^+ - C$: $N^+ - C_{metil}$ e $N^+ - C_{func}$. A apresentação de um valor decimal foi acrescida para possibilitar a distinção entre os valores próximos de $[EMIM]^+$ e $[BMIM]^+$.

Desta forma, na imagem acima, é encontrado que a banda anteriormente descrita sofre um progressivo deslocamento em direção a regiões de menores números de onda à medida que percorremos a série dos cátions imidazólicos substituídos na seguinte ordem: $[\text{EMIM}]^+$ ($1167,3 \text{ cm}^{-1}$) > $[\text{BMIM}]^+$ ($1166,8 \text{ cm}^{-1}$) > $[\text{HMIM}]^+$ ($1165,8 \text{ cm}^{-1}$) > $[\text{AMIM}]^+$ ($1163,9 \text{ cm}^{-1}$) > $[\text{BzMIM}]^+$ ($1158,6 \text{ cm}^{-1}$). Como discutido anteriormente, esta mesma ordem no posicionamento do centro desta banda pode ser associada diretamente com a diminuição da força das ligações reativas $\text{N}^+ - \text{C}$, principalmente aquelas relacionadas às ligações $\text{N}^+ - \text{C}_{\text{func}}$ que sofrem influência direta da funcionalização do anel imidazol. Este resultado está de acordo com o obtido para as constantes de força encontradas com o *software SpringField* e com a tendência formada para as distâncias destas ligações (**Tabela 11**).

Visto isso, e tendo em mente as discussões sobre a reatividade química com base nas mudanças do ambiente eletrônico em sistemas imidazólicos e seu impacto sobre as ligações reativas do tipo $\text{N}^+ - \text{C}$, na **Figura 51** é analisado o comportamento de estabilidade térmica para a série de LI's formados pela combinação entre o ânion de $[\text{DCA}]^-$ e os seguintes cátions de 1-alquil-3-imidazólio: $[\text{EMIM}]^+$; $[\text{BMIM}]^+$; $[\text{HMIM}]^+$; $[\text{AMIM}]^+$; $[\text{BzMIM}]^+$.

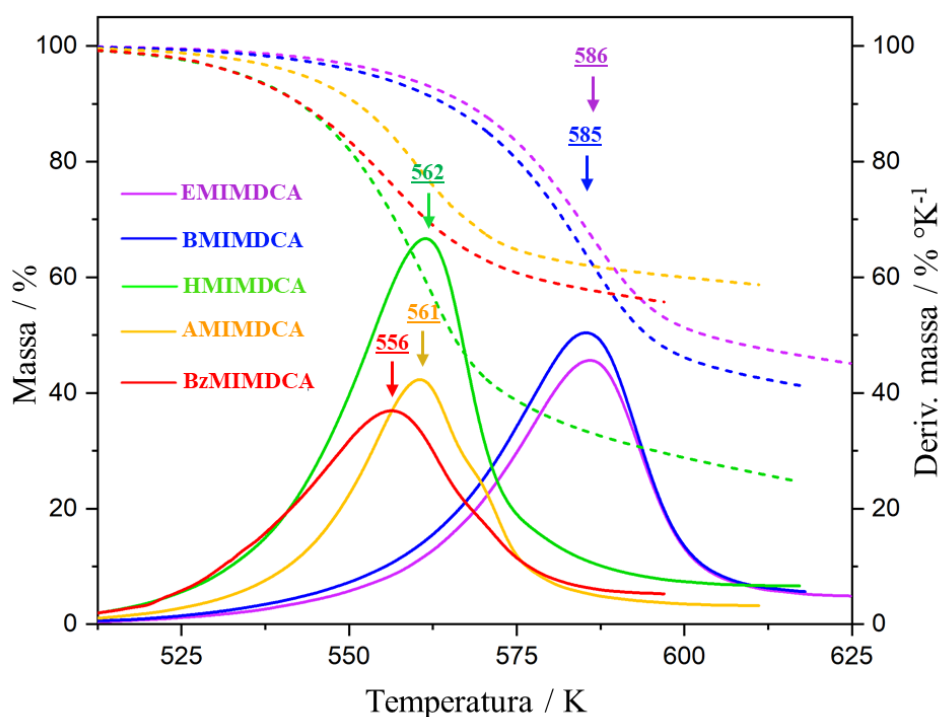


Figura 52. Ensaios termogravimétricos mostrando o comportamento de estabilidade térmica para os LI's de $[\text{DCA}]^-$ e formados pelos seguintes cátions de **1-alquil-3-metilimidazólio**: $[\text{EMIM}]^+$; $[\text{BMIM}]^+$; $[\text{HMIM}]^+$; $[\text{AMIM}]^+$; $[\text{BzMIM}]^+$. Os valores em destaque na figura indicam a temperatura de decomposição térmica, T_{peak} , obtidas em análise dinâmica no modo rampa de aquecimento, com taxa de 10 K min^{-1} . As linhas tracejadas estão relacionadas às curvas de TGA e as linhas sólidas correspondem às curvas de DTG.

Na imagem acima está destacado o principal evento de decomposição térmica que ocorre para os LI's de dicianamida contendo os cátions de 1-alkil-3-metilimidazólio desta série, tal como acontece para os cátions butil-metil substituídos estudados na Parte I deste trabalho (**Figura 21**). A partir das temperaturas de máxima taxa de decomposição, T_{peak} 's, encontrasse a seguinte ordem relativa de estabilidade térmica entre os cátions desta série: $[EMIM]^+ (586\text{ K}) > [BMIM]^+ (585\text{ K}) > [HMIM]^+ (562\text{ K}) > [AMIM]^+ (561\text{ K}) > [BzMIM]^+ (556\text{ K})$. Não surpreendente, a sequência de temperaturas obtidas acima guarda a mesma relação de ordem relativa com as medidas realizadas por espectroscopia vibracional (**Figura 51**) e de RMN (**Figura 49**), bem como com o comportamento das constantes de força e comprimentos das ligações reativas do tipo $N^+ - C_{func}$ (**Tabela 11**).

Além disso, para os LI's com os substituintes *-etil*, *-butil* e *-hexil*, é esperado que a decomposição térmica ocorra majoritariamente via reação de S_N2 no carbono do sítio metílico (C_{metil}), tal como encontrado para a decomposição do líquido iônico de BMIMDCA (**Figura 23** e **Tabela 3**). Assim, a diminuição de estabilidade térmica de aproximadamente 23 K encontrada para o cátion de $[HMIM]^+$ em relação aos cátions de $[BMIM]^+$ e $[EMIM]^+$, pode ser perfeitamente explicada pelo aumento de reatividade química nos grupos $-CH_3$ devido a diminuição de densidade eletrônica nesta nas proximidades destas regiões, a qual pode ser quantificada com base nos deslocamentos químicos de $^{13}C_{metil}$ para estas estruturas.

De fato, dos valores registrados na **Tabela 11** e **Figura 50**, tem-se que os cátions de $[EMIM]^+$ e $[BMIM]^+$ apresentam idênticos valores de deslocamentos químicos de $^{13}C_{metil}$, por volta de 35,60 ppm, e desta forma é esperado que possuam semelhante reatividade para estes sítios de reação, resultando em um comportamento térmico bastante semelhante. No entanto, para o caso do cátion de $[HMIM]^+$, o efeito causado pelo substituinte *-hexil* pode ser sentido como uma diminuição da densidade eletrônica mesmo sobre o grupo metil do lado oposto à funcionalização do anel imidazólico. Neste sentido, o deslocamento químico de $^{13}C_{metil}$ igual a 36,22 ppm está associado ao aumento da reatividade química neste sítio de reação, agindo de forma a atenuar a força da ligação reativa $N^+ - C_{metil}$ e diminuir a elevação da barreira da reação, resultando em menor estabilidade térmica desta estrutura em relação aos cátions de $[EMIM]^+$ e $[BMIM]^+$.

Com isso, em síntese, não restam dúvidas de que a diminuição da estabilidade térmica para esta sequência de cátions baseados em sistemas imidazólicos substituídos é alcançada pelo aumento de reatividade química devido a um decréscimo de densidade eletrônica da estrutura

do anel imidazólico e regiões adjacentes, levando ao enfraquecimento das ligações reativas do tipo $N^+ - C$ com potencial diminuição da barreira de ativação das reações a elas associadas. Também fica evidente que mesmo cadeias alquílicas lineares se comportam como grupos retiradores de densidade eletrônica das estruturas catiônicas, tendo seu efeito amplificado até certo limiar, conforme o tamanho da cadeia é aumentada. Mais ainda, a inserção de substituintes insaturados ligados diretamente ao carbono da ligação $N^+ - C_{func}$, tem como característica principal, potencializar o efeito sacador de densidade eletrônica do anel imidazólico sobretudo quando a funcionalização possui um sistema aromático tal como visto para o substituinte benzílico.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi investigado o comportamento de decomposição e estabilidade térmica de LI's energéticos e como estes dois fatores se relacionam com as características das estruturas químicas e reatividade de cátions nitrogenados. Assim, o entendimento entre esta dependência é de fundamental importância para as futuras aplicações de líquidos iônicos como combustíveis hipergólicos de elevado desempenho e em situações que envolvam a utilização destes compostos em processos térmicos de um modo geral.

Dos resultados combinados provenientes das análises de TGA/DTG e Py – GC/MS, pôde ser encontrado que a decomposição térmica dos LI's de $[DCA]^-$ contendo cátions butilmetil substituídos, têm a principal perda mássica associada à reação de desalquilação das estruturas catiônicas via um grupo $-CH_3$, seguindo um mecanismo de S_N2 . Sabendo-se disso, a partir dos resultados das análises energéticas para as reações nos sítios do tipo $H_3C - N^+(LG)$ (metílicos), empregando os ânions de $[DCA]^-$ e Cl^- como nucleófilos, foi obtido que o comportamento de estabilidade térmica tem origem estritamente na barreira energética destas reações, $\Delta E^\#(\zeta)$, sendo que os cátions são estáveis na seguinte ordem dada pelas $T_{peak's}$ - médias: $[BMMIM]^+ > [BMIM]^+ > [BMPyrr]^+ > [tBMAM]^+ > [tMAM]^+$.

Neste sentido, a partir dos modelos de análise energética utilizados para descrever a reatividade química, Modelos de Tensão de Ativação e de Intersecção de Curvas de Potenciais Harmônicos, foi concluído que a energia relacionada ao rearranjo estrutural dos reagentes no percurso da reação, $\Delta E^\#_{Tensão}(\zeta)$ e $E^\#_{def}$, é o fator preponderante que governa a variação da

reatividade química para as reações de S_N2 que ocorrem nos sítios do tipo $H_3C - N^+(LG)$. Com isso, pôde ser encontrado que a relação de estabilidade térmica entre os cátions é dependente da habilidade dos grupos abandonadores $N(LG)$'s e modulada pela rigidez das ligações reativas do tipo $N^+ - C$ encontradas na utilização do *software SpringField*, de tal forma que as constantes de força associadas a tais ligações podem ser tomadas como descritores da reatividade química local. Para o caso da utilização de diferentes ânions como espécies reagentes, foi mostrado que a variação da nucleofilicidade entre os íons de $[DCA]^-$ e Cl^- também possui um caráter estrutural relacionado à formação do estado de transição, e deriva da diferença do estiramento das ligações reativas do tipo $N^+ - CH_3$ na situação das reações de S_N2 avaliadas para estes dois ânions nucleofílicos.

Quando foram tratadas as reações de S_N2 que ocorrem nos sítios do tipo $H_9C_4 - N^+(LG)^*$ (butílicos), pôde ser concluído que a proporção reduzida na formação de produtos gasosos oriundos da reação por este caminho, tem origem na diminuição da reatividade química devido à elevação da energia desestabilizante de tensão de ativação, $\Delta E_{Tensão}^\#(\zeta)$, que é atribuída ao efeito estérico causado pelo volumoso substituinte butílicos. Com a análise comparativa entre as energias de deformação, $E_{def}^\#$, foi possível mostrar que o produto combinado entre as constantes de força e estiramentos das ligações reativas do tipo $N^+ - C$, calculadas neste trabalho como sendo $\frac{1}{2}k_{NC}(metil/butil) * \Delta Q_{NC}^2(metil/butil)$, é o fator responsável por reproduzir as tendências de reatividade química vistas para os sítios de reação em $H_3C - N^+(LG)$ e $H_9C_4 - N^+(LG)^*$; uma vez que foi encontrado que $k_{NC}(metil) > k_{NC}(butil)$.

A partir da sondagem das estruturas catiônicas, realizadas por intermédio das espectroscopias de RMN e Vibracional no Infravermelho, pôde ser mostrado que a variação da reatividade atribuída à rigidez das ligações reativas do tipo $N^+ - C$, está associada diretamente às mudanças de densidade eletrônica próximas às regiões de ancoramento dos diferentes substituintes ligantes ao nitrogênio quaternário catiônico. Com isso, foi encontrado que as propriedades de reatividade química e estabilidade térmica para cátions energéticos podem ser associadas aos deslocamentos químicos de ^{13}C dos centros de reação de S_N2 , de tal forma que valores encontrados em regiões espectrais de alta frequência e, portanto, relacionados a ambientes químicos de baixa densidade eletrônica, são atribuídos a estruturas catiônicas menos estáveis termicamente e que apresentam ligações reativas de maior labilidade.

A partir deste resultado, pôde-se demonstrar por meio de medidas experimentais que a diferença de labilidade entre as ligações reativas do tipo $N^+ - C$ em $H_3C - N^+(LG)$ e $H_9C_4 -$

$N^+(LG)^*$, que resultava na tendência de $k_{NC}(metil) > k_{NC}(butil)$ para todos os cátions butil-metil substituídos, era proveniente da maior deslocalização da densidade eletrônica ocorrer em centros de ligação butílicos, fornecendo deslocamentos químicos de $^{13}C_{butil}$ superiores àqueles encontrados para $^{13}C_{metil}$ de uma mesma estrutura.

Neste sentido, estudando os efeitos eletrônicos causados por diferentes substituintes em uma série de cátions de 1-alkil-3-metilimidazólio, pôde ser mostrado que o efeito geral da redução da densidade eletrônica no anel imidazólico e sítios de reação adjacentes, capturado dos deslocamentos químicos de $^{13}C_{metil}$ e $^{13}C_{func}$, é o responsável pelo comportamento de estabilidade térmica e reproduz a seguinte ordem relativa dentre a série catiônica: $[EMIM]^+ > [BMIM]^+ > [HMIM]^+ > [AMIM]^+ > [BzMIM]^+$. A partir disso, foi evidenciado que até certo limiar para o substituinte *-hexil*, o aumento da cadeia linear alquílica também faz diminuir tanto a densidade eletrônica quanto a força das ligações reativas que mantêm ligada a cadeia da funcionalização ao nitrogênio quaternário catiônico ($N^+ - C_{func}$). Além do mais, no caso da inserção de substituintes insaturadas como *-alil* e *-benzil*, ficou claro que estes são os responsáveis por potencializar a reatividade química nestes cátions à medida que intensificam o efeito sacador de densidade eletrônica; sendo observado, o mais acentuado no caso da introdução do sistema aromático benzílico.

Portanto, com base nos resultados e conclusões obtidos com este trabalho, amplia-se o entendimento do impacto das modificações estruturais nos cátions formadores de líquidos iônicos, compreendendo sua influência na estabilidade térmica e na intensificação da reatividade hipergólica. Esses avanços abrem novas perspectivas para o design racional no desenvolvimento de sistemas de combustíveis verdes mais eficientes, apontando para uma direção promissora em futuros esforços na área de líquidos iônicos energéticos.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Krejci, D.; Lozano, P., Space Propulsion Technology for Small Spacecraft. *Proceedings of the Ieee* **2018**, *106*, 362-378
2. Sutton, G. P. (2003). History of liquid propellant rocket engines in the United States. *Journal of Propulsion and Power*, *19*(6), 978–1007. <https://doi.org/10.2514/2.6942>
3. Davis, S. M., & Yilmaz, N. (2014). Advances in Hypergolic Propellants: Ignition, Hydrazine, and Hydrogen Peroxide Research. *Advances in Aerospace Engineering*, *2014*, 1–9. <https://doi.org/10.1155/2014/729313>
4. Weiser, V., Hürttlen, J., Schaller, U., Imiolek, A., & Kelzenberg, S. (2017). Green Liquid Oxidizers Basing on Solutions of ADN and AN in Hydrogen Peroxide for Hypergolic Propellants with High Performance. In *7 th european conference for aeronautics and space sciences*. EUCASS.
5. Wang, S. Q., & Thynell, S. T. (2012). An experimental study on the hypergolic interaction between monomethylhydrazine and nitric acid. *Combustion and Flame*, *159*(1), 438–447. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2011.07.009>
6. Isaac Sam, I., Gayathri, S., Santhosh, G., Cyriac, J., & Reshmi, S. (2022). Exploring the possibilities of energetic ionic liquids as non-toxic hypergolic bipropellants in liquid rocket engines. In *Journal of Molecular Liquids* (Vol. 350), 1-17. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.118217>
7. Sutton, G. P., Seifert, H. S., & Biblarz, O. *Rocket Propulsion Elements*, Ninth Edition, 2017, 244-270.
8. Pichon, S., Catoire, L., Chaumeix, N., & Paillard, C. (2005). Search for green hypergolic propellants: Gas-phase ethanol/nitrogen tetroxide reactivity. *Journal of Propulsion and Power*, *21*(6), 1057–1061. <https://doi.org/10.2514/1.14644>

9. Liu, T., Qi, X., Huang, S., Jiang, L., Li, J., Tang, C., & Zhang, Q. (2016). Exploiting hydrophobic borohydride-rich ionic liquids as faster-igniting rocket fuels. *Chemical Communications*, 52(10), 2031–2034. <https://doi.org/10.1039/c5cc09737a>
10. Nancarrow, P.; Mohammed, H., Ionic Liquids in Space Technology - Current and Future Trends. *ChemBioEng Rev.* **2017**, *4*, 106-119
11. Zhang, Q. H.; Shreeve, J. M., Energetic Ionic Liquids as Explosives and Propellant Fuels: A New Journey of Ionic Liquid Chemistry. *Chemical Reviews* 2014, *114*, 10527-10574
12. Schneider, S., Hawkins, T., Rosander, M., Vaghjiani, G., Chambreau, S., & Drake, G. (2008). Ionic liquids as hypergolic fuels. *Energy and Fuels*, *22*(4), 2871–2872. <https://doi.org/10.1021/ef800286b>
13. McCrary, P. D., Chatel, G., Alaniz, S. A., Cojocar, O. A., Beasley, P. A., Flores, L. A., Kelley, S. P., Barber, P. S., & Rogers, R. D. (2014). Evaluating ionic liquids as hypergolic fuels: Exploring reactivity from molecular structure. *Energy and Fuels*, *28*(5), 3460–3473. <https://doi.org/10.1021/ef500264z>
14. Zhang, Y., Gao, H., Guo, Y., Joo, Y. H., & Shreeve, J. M. (2010). Hypergolic N,N-Dimethylhydrazinium ionic liquids. *Chemistry - A European Journal*, *16*(10), 3114–3120. <https://doi.org/10.1002/chem.200902725>
15. Chambreau, S. D., Schneider, S., Rosander, M., Hawkins, T., Gallegos, C. J., Pastewait, M. F., & Vaghjiani, G. L. (2008). Fourier transform infrared studies in hypergolic ignition of ionic liquids. *Journal of Physical Chemistry A*, *112*(34), 7816–7824. <https://doi.org/10.1021/jp8038175>
16. Alfano, A. J., Mills, J. D., & Vaghjiani, G. L. (2006). Highly accurate ignition delay apparatus for hypergolic fuel research. *Review of Scientific Instruments*, *77* (4): 045109. <https://doi.org/10.1063/1.2188909>

17. Marsh, K. N., Boxall, J. A., & Lichtenthaler, R. (2004). Room temperature ionic liquids and their mixtures - A review. In *Fluid Phase Equilibria* (Vol. 219, pp. 93–98). <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2004.02.003>
18. Earle, M. J., & Seddon, K. R. (2002). Ionic liquids: Green solvents for the future. *ACS Symposium Series*, 819, 10–25. <https://doi.org/10.1021/bk-2002-0819.ch002>
19. Sebastiao, E., Cook, C., Hu, A., & Murugesu, M. (2014). Recent developments in the field of energetic ionic liquids. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(22), 8153–8173. <https://doi.org/10.1039/c4ta00204k>
20. Gao, Y., Arritt, S. W., Twamley, B., & Shreeve, J. M. (2005). Guanidinium-based ionic liquids. *Inorganic Chemistry*, 44(6), 1704–1712. <https://doi.org/10.1021/ic048513k>
21. Joo, Y. H., Gao, H., Zhang, Y., & Shreeve, J. N. N. M. (2010). Inorganic or organic azide-containing hypergolic ionic liquids. *Inorganic Chemistry*, 49(7), 3282–3288. <https://doi.org/10.1021/ic902224t>
22. Yuan, W. L., Zhang, L., Tao, G. H., Wang, S. L., Wang, Y., Zhu, Q. H., Zhang, G. H., Zhang, Z., Xue, Y., Qin, S., He, L., & Shreeve, J. M. (2020). Designing high-performance hypergolic propellants based on materials genome. *Science Advances*, 6(49), 1-9. <https://doi.org/10.1126/sciadv.abb1899>
23. Yuan, W. L., Yang, X., He, L., Xue, Y., Qin, S., & Tao, G. H. (2018). Viscosity, conductivity, and electrochemical property of dicyanamide ionic liquids. *Frontiers in Chemistry*, 6(MAR), Article 59, 1-12. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00059>
24. He, L., Tao, G. H., Parrish, D. A., & Shreeve, J. N. N. M. (2010). Nitrocyanimide-based ionic liquids and their potential applications as hypergolic fuels. *Chemistry - A European Journal*, 16(19), 5736–5743. <https://doi.org/10.1002/chem.200902651>
25. Sun, C., Tang, S., & Zhang, X. (2019). Hypergolicity evaluation and prediction of ionic liquids based on hypergolic reactive groups. *Combustion and Flame*, 205, 441–445. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2019.04.033>

26. Zhang, Q., Yin, P., Zhang, J., & Shreeve, J. M. (2014). Cyanoborohydride-based ionic liquids as green aerospace bipropellant fuels. *Chemistry - A European Journal*, 20(23), 6909–6914. <https://doi.org/10.1002/chem.201402704>
27. Zhang, Y., & Shreeve, J. M. (2011). Dicyanoborate-based ionic liquids as hypergolic fluids. *Angewandte Chemie - International Edition*, 50(4), 935–937. <https://doi.org/10.1002/anie.201005748>
28. Li, S., Gao, H., & Shreeve, J. M. (2014). Borohydride ionic liquids and borane/ionic-liquid solutions as hypergolic fuels with superior low ignition-delay times. *Angewandte Chemie - International Edition*, 53(11), 2969–2972. <https://doi.org/10.1002/anie.201309044>
29. Li, X., Wang, C., Li, H., Nie, F., Yin, H., & Chen, F.-X. (2017). Bishydrobis(tetrazol-1-yl)borate (BTB) based energetic ionic liquids with high density and energy capacity as hypergolic fuels. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(30), 15525–15528. doi:10.1039/c7ta03241b
30. Zhang, W., Qi, X., Huang, S., Li, J., Tang, C., Li, J., & Zhang, Q. (2016). Bis(borano)hypophosphite-based ionic liquids as ultrafast-igniting hypergolic fuels. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(23), 8978–8982. <https://doi.org/10.1039/c6ta02699k>
31. Sun, C., Tang, S., & Zhang, X. (2017). Role of Cation Structures for Energetic Performance of Hypergolic Ionic Liquids. *Energy and Fuels*, 31(9), 10055–10059. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b01259>
32. Bhosale, M. V. K., Kulkarni, S. G., & Kulkarni, P. S. (2016). Ionic Liquid and Biofuel Blend: A Low-cost and High Performance Hypergolic Fuel for Propulsion Application. *ChemistrySelect*, 1(9), 1921–1925. <https://doi.org/10.1002/slct.201600358>
33. Hampton, C., Ramesh, K., & Smith, J. (2003). *Importance of Chemical Delay Time in Understanding Hypergolic Ignition Behaviors*. 41st Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, 1-10. doi:10.2514/6.2003-1359

34. Durgapal, U. C., Dutta, P. K., Pant, G. C., Ingalgaonkar, M. B., Oka, V. Y., & Umap, B. B. (1987). Studies on Hypergolicity of Several Liquid Fuels with fuming nitric acids as oxidizers. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 12(5), 149–153. <https://doi.org/10.1002/prop.19870120503>
35. Liang, L., Zhong, Y., Xu, Y., Lei, G., Chen, J., Huang, H., ... Zhang, T. (2021). Cyanoborohydride (CBH)-based hypergolic coordination compounds for versatile fuels. *Chemical Engineering Journal*, 426, 131866,1-7. doi:10.1016/j.cej.2021.131866
36. Maton, C., De Vos, N., & Stevens, C. V. (2013). Ionic liquid thermal stabilities: decomposition mechanisms and analysis tools. *Chemical Society Reviews*, 42(13), 5963. doi:10.1039/c3cs60071h
37. Haines, P. J. Principles of Thermal Analysis and Calorimetry. RSC Paperbacks, 2002, 10 – 54.
38. Clough, M. T., Geyer, K., Hunt, P. A., Mertes, J., & Welton, T. (2013). Thermal decomposition of carboxylate ionic liquids: trends and mechanisms. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(47), 20480-20495. doi:10.1039/c3cp53648c
39. Gabbott, P. *Principles and Applications of Thermal Analysis*. Blackwell Publishing, 2008, 87 – 118. <https://doi.org/10.1002/9780470697702>
40. Martins, V. L., Rennie, A. J. R., Torresi, R. M., & Hall, P. J. (2017). Ionic liquids containing tricyanomethanide anions: Physicochemical characterisation and performance as electrochemical double-layer capacitor electrolytes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(25), 16867–16874. <https://doi.org/10.1039/c7cp03377j>
41. Cao, Y., & Mu, T. (2014). Comprehensive investigation on the thermal stability of 66 ionic liquids by thermogravimetric analysis. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53(20), 8651–8664. <https://doi.org/10.1021/ie5009597>
42. Quraishi, K. S., Bustam, M. A., Krishnan, S., Khan, M. I., Wilfred, C. D., & Lévêque, J.-M. (2017). Thermokinetics of alkyl methylpyrrolidinium [NTf2] ionic liquids. *Journal of*

Thermal Analysis and Calorimetry, 129(1), 261–270. <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5994-5>

43. Vieira, J. C. B., Villetti, M. A., & Frizzo, C. P. (2021). *Thermal stability and decomposition mechanism of dicationic imidazolium-based ionic liquids with carboxylate anions*. *Journal of Molecular Liquids*, 330, 115618. doi:10.1016/j.molliq.2021.115618

44. Flynn, J. H., & Wall, L. A. (1966). General treatment of the thermogravimetry of polymers. *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A: Physics and Chemistry*, 70A(6), 487. <https://doi.org/10.6028/jres.070a.043>

45. Chambreau, S. D., Schenk, A. C., Sheppard, A. J., Yandek, G. R., Vaghjiani, G. L., Maciejewski, J., ... Leone, S. R. (2014). Thermal decomposition mechanisms of alkylimidazolium ionic liquids with cyano-functionalized anions. *Journal of Physical Chemistry A*, 118(47), 11119–11132. <https://doi.org/10.1021/jp5095855>

46. Chowdhury, A., & Thynell, S. T. (2006). Confined rapid thermolysis/FTIR/ToF studies of imidazolium-based ionic liquids. *Thermochimica Acta*, 443(2), 159–172. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2006.01.006>

47. Awad, W. H., Gilman, J. W., Nyden, M., Harris, R. H., Sutto, T. E., Callahan, J., Fox, D. M. (2004). *Thermal degradation studies of alkyl-imidazolium salts and their application in nanocomposites*. *Thermochimica Acta*, 409(1), 3–11. doi:10.1016/s0040-6031(03)00334-4

48. Wendler, F., Todi, L.-N., & Meister, F. (2012). *Thermostability of imidazolium ionic liquids as direct solvents for cellulose*. *Thermochimica Acta*, 528, 76–84. doi:10.1016/j.tca.2011.11.015

49. Huddleston, J. G., Visser, A. E., Reichert, W. M., Willauer, H. D., Broker, G. A., & Rogers, R. D. (2001). *Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation*. *Green Chemistry*, 3(4), 156–164. doi:10.1039/b103275p

50. Williams, M. L., Dickmann, J. S., McCorkill, M. E., Hassler, J. C., & Kiran, E. (2020). *The kinetics of thermal decomposition of 1-alkyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquids under isothermal and non-isothermal conditions. Thermochemica Acta*, 685, 178509. doi:10.1016/j.tca.2020.178509
51. Valkenburg, M. E. V., Vaughn, R. L., Williams, M., & Wilkes, J. S. (2005). *Thermochemistry of ionic liquid heat-transfer fluids. Thermochemica Acta*, 425(1-2), 181–188. doi:10.1016/j.tca.2004.11.013
52. Tokuda, H., Hayamizu, K., Ishii, K., Susan, M. A. B. H., & Watanabe, M. (2005). *Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids. 2. Variation of Alkyl Chain Length in Imidazolium Cation. The Journal of Physical Chemistry B*, 109(13), 6103–6110. doi:10.1021/jp044626d
53. Prasad, M. R. R., & Krishnamurthy, V. N. (1991). *Thermal decomposition and pyrolysis-GC studies on tetraalkyl-substituted ammonium hexafluorophosphates. Thermochemica Acta*, 185(1), 1–10. doi:10.1016/0040-6031(91)80112-v
54. Naik, N. H., Gore, G. M., Gandhe, B. R., & Sikder, A. K. (2008). *Studies on thermal decomposition mechanism of CL-20 by pyrolysis gas chromatography–mass spectrometry (Py-GC/MS). Journal of Hazardous Materials*, 159(2-3), 630–635. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.02.049
55. Yinon, J., Yost, R. A., & Bulusu, S. (1994). *Thermal decomposition characterization of explosives by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry. Journal of Chromatography A*, 688(1-2), 231–242. doi:10.1016/0021-9673(94)00827-2
56. OHTANI, H., ISHIMURA, S., & KUMAI, M. (2008). *Thermal Decomposition Behaviors of Imidazolium-type Ionic Liquids Studied by Pyrolysis-Gas Chromatography. Analytical Sciences*, 24(10), 1335–1340. doi:10.2116/analsci.24.1335
57. Asha, S., Thomas, D., Vijayalakshmi, K. P., & George, B. K. (2021). *Thermal decomposition of N-butyl-N-methyl pyrrolidinium tetrafluoroborate and N-butyl-N-methyl*

pyrrolidinium hexafluorophosphate: Py-GC-MS and DFT study. Journal of Molecular Liquids, 333, 115978. doi:10.1016/j.molliq.2021.115978

58. Wampler, T. P. (1999). *Introduction to pyrolysis-capillary gas chromatography. Journal of Chromatography A*, 842(1-2), 207–220. doi:10.1016/s0021-9673(98)00921-2

59. Silvério, F. O., Barbosa, L. C. A., & Piló-Veloso, D. (2008). *A pirólise como técnica analítica. Química Nova*, 31(6), 1543–1552. doi:10.1590/s0100-40422008000600045

60. Kroon, M. C., Buijs, W., Peters, C. J., & Witkamp, G.-J. (2007). *Quantum chemical aided prediction of the thermal decomposition mechanisms and temperatures of ionic liquids. Thermochimica Acta*, 465(1-2), 40–47. doi:10.1016/j.tca.2007.09.003

61. Wooster, T. J., Johanson, K. M., Fraser, K. J., MacFarlane, D. R., & Scott, J. L. (2006). *Thermal degradation of cyano containing ionic liquids. Green Chemistry*, 8(8), 691–696. doi:10.1039/b606395k

62. Liu, S., Hu, H., & Pedersen, L. G. (2010). *Steric, Quantum, and Electrostatic Effects on SN2 Reaction Barriers in Gas Phase. The Journal of Physical Chemistry A*, 114(18), 5913–5918. doi:10.1021/jp101329f

63. Volhardt, K. Peter C., Schore, Neil E. *Organic Chemistry*, 6th Edition, W. H. Freeman, 2011, 215 – 245.

64. Hamlin, T. A., Swart, M., & Bickelhaupt, F. M. (2018). *Nucleophilic Substitution (SN 2): Dependence on Nucleophile, Leaving Group, Central Atom, Substituents, and Solvent. ChemPhysChem*, 19(11), 1315–1330. doi:10.1002/cphc.201701363

65. Bento, A. P., & Bickelhaupt, F. M. (2008). *Nucleophilicity and Leaving-Group Ability in Frontside and Backside SN2 Reactions. The Journal of Organic Chemistry*, 73(18), 7290–7299. doi:10.1021/jo801215z

66. Arnaut, L. G., & Formosinho, S. J. (2007). *The Rates of SN2 Reactions and Their Relation to Molecular and Solvent Properties. Chemistry - A European Journal*, 13(28), 8018–8028. doi:10.1002/chem.200700276
67. Streitwieser, A. (1985). Driving force and nucleophilicity in S N 2 displacements. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 82(24), 8288–8290. <https://doi.org/10.1073/pnas.82.24.8288>
68. Jaramillo, P., Domingo, L. R., & Pérez, P. (2006). *Towards an intrinsic nucleofugality scale: The leaving group (LG) ability in CH3LG model system. Chemical Physics Letters*, 420(1-3), 95–99. doi:10.1016/j.cplett.2005.12.047
69. Ayers, P. W., Anderson, J. S. M., Rodriguez, J. I., & Jawed, Z. (2005). *Indices for predicting the quality of leaving groups. Physical Chemistry Chemical Physics*, 7(9), 1918. doi:10.1039/b500996k
70. Chattaraj, P. K., Sarkar, U., & Roy, D. R. (2006). *Electrophilicity Index. Chemical Reviews*, 106(6), 2065–2091. doi:10.1021/cr040109f
71. Bickelhaupt, F. M., & Houk, K. N. (2017). *Analyzing Reaction Rates with the Distortion/Interaction-Activation Strain Model. Angewandte Chemie International Edition*, 56(34), 10070–10086. doi:10.1002/anie.201701486
72. Svatunek, D., & Houk, K. N. (2019). autoDIAS: a python tool for an automated distortion/interaction activation strain analysis. *Journal of Computational Chemistry*, 40(28), 2509–2515. <https://doi.org/10.1002/jcc.2602>
73. Kitaura, K., & Morokuma, K. (1976). *A new energy decomposition scheme for molecular interactions within the Hartree-Fock approximation. International Journal of Quantum Chemistry*, 10(2), 325–340. doi:10.1002/qua.560100211
74. Phipps, M. J. S., Fox, T., Tautermann, C. S., & Skylaris, C.-K. (2015). *Energy decomposition analysis approaches and their evaluation on prototypical protein–drug*

interaction patterns. Chemical Society Reviews, 44(10), 3177–3211. doi:10.1039/c4cs00375f

75. Kubelka, J., & Bickelhaupt, F. M. (2017). Activation strain analysis of SN2 reactions at C, N, O, and F centers. *Journal of Physical Chemistry A, 121(4), 885–891.* <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b12240>

76. Fukui, K. (1982). *Role of Frontier Orbitals in Chemical Reactions. Science, 218(4574), 747–754.* doi:10.1126/science.218.4574.747

77. Sengupta, D., & Vaghjiani, G. L. (2015). Molecular orbital based design guideline for hypergolic ionic liquids. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 40(1), 144–149.* <https://doi.org/10.1002/prop.201400087>

78. Zhuo, L.-G., Liao, W., & Yu, Z.-X. (2012). *A Frontier Molecular Orbital Theory Approach to Understanding the Mayr Equation and to Quantifying Nucleophilicity and Electrophilicity by Using HOMO and LUMO Energies. Asian Journal of Organic Chemistry, 1(4), 336–345.* doi:10.1002/ajoc.201200103

79. Arnaut, L., Formosinho, S., & Serpa, Carlos. *Chemical Kinetics: From Molecular Structure to Chemical Reactivity*, 2nd Edition, Elsevier, 2021, 225 – 245.

80. Rossi, R. A., Pierini, A. B., & Peñeñory, A. B. (2003). *Nucleophilic Substitution Reactions by Electron Transfer. Chemical Reviews, 103(1), 71–168.* doi:10.1021/cr960134o

81. Stubbe, J., Nocera, D. G., Yee, C. S., & Chang, M. C. Y. (2003). *Radical Initiation in the Class I Ribonucleotide Reductase: Long-Range Proton-Coupled Electron Transfer? Chemical Reviews, 103(6), 2167–2202.* doi:10.1021/cr020421u

82. Anslyn, Eric V., Dougherty, Dennis A. *Modern Physical Organic Chemistry*, University Science Books, 2005, 403 - 406.

83. Lee, I. (1989). *A simple harmonic oscillator model of the intrinsic barrier to group transfer. Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, (8), 943. doi:10.1039/p29890000943
84. Karelson, M., Lobanov, V. S., & Katritzky, A. R. (1996). *Quantum-Chemical Descriptors in QSAR/QSPR Studies. Chemical Reviews*, 96(3), 1027–1044. doi:10.1021/cr950202r
85. Geerlings, P., De Proft, F., & Langenaeker, W. (2003). *Conceptual Density Functional Theory. Chemical Reviews*, 103(5), 1793–1874. doi:10.1021/cr990029p
86. N. E. Jacobsen, *NMR Spectroscopy Explained: Simplified Theory, Applications and Examples for Organic Chemistry and Structural Biology*, John Wiley & Sons, Hoboken, USA, 2007, 1 - 38.
87. V. Viesser, R., Ducati, L. C., Tormena, C. F., & Autschbach, J. (2018). *The halogen effect on the ¹³C NMR chemical shift in substituted benzenes. Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(16), 11247–11259. doi:10.1039/c8cp01249k
88. Keeler, James. *Understanding NMR Spectroscopy*, 2nd Edition, Wiley, 2002, 2-1:2-19.
89. Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry: Sixth Edition. In Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry: Sixth Edition*, 2008, 1 – 50. <https://doi.org/10.1002/9780470405840>
90. Gillespie, Ronald J., Popelier, Paul L. A. *Chemical Bonding and Molecular Geometry: From Lewis to Electron Density*, Oxford University Press, 2201, 42 - 43.
91. Jamróz, M. H. (2013). *Vibrational Energy Distribution Analysis (VEDA): Scopes and limitations. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 114, 220–230. doi:10.1016/j.saa.2013.05.096

92. Seminario, J. M. (1996). *Calculation of intramolecular force fields from second-derivative tensors. International Journal of Quantum Chemistry*, 60(7), 1271–1277. doi:10.1002/(sici)1097-461x(1996)60:7<1271::aid-qua8>3.0.co;2-w
93. Evans, M. G., & Polanyi, M. (1938). *Inertia and driving force of chemical reactions. Transactions of the Faraday Society*, 34, 11. doi:10.1039/tf9383400011
94. Barrales-Martínez, C., & Jaque, P. (2022). A deeper analysis of the role of synchronicity on the Bell-Evans-Polanyi plot in multibond chemical reactions: a path-dependent reaction force constant. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 24(24), 14772–14779. <https://doi.org/10.1039/d2cp01460b>
95. Wolfe, S., Mitchell, D. J., & Schlegel, H. B. (1981). *Theoretical studies of SN2 transition states. I. Geometries. Journal of the American Chemical Society*, 103(25), 7692–7694. doi:10.1021/ja00415a068
96. Bento, A. P., Solà, M., & Bickelhaupt, F. M. (2005). *Ab initio and DFT benchmark study for nucleophilic substitution at carbon (SN2@C) and silicon (SN2@Si). Journal of Computational Chemistry*, 26(14), 1497–1504. doi:10.1002/jcc.20261
97. Ren, Y., & Yamataka, H. (2007). *The α -Effect in Gas-Phase SN2 Reactions: Existence and the Origin of the Effect. The Journal of Organic Chemistry*, 72(15), 5660–5667. doi:10.1021/jo070650m
98. Weber, H., & Kirchner, B. (2016). *Complex Structural and Dynamical Interplay of Cyano-Based Ionic Liquids. The Journal of Physical Chemistry B*, 120(9), 2471–2483. doi:10.1021/acs.jpcc.6b00098
99. Bettens, T., Alonso, M., De Proft, F., Hamlin, T. A., & Bickelhaupt, F. M. (2020). *Ambident Nucleophilic Substitution: Understanding Non-HSAB Behavior through Activation Strain and Conceptual DFT Analyses. Chemistry – A European Journal*, 26(17), 3884–3893. [Portico.https://doi.org/10.1002/chem.202000272](https://doi.org/10.1002/chem.202000272)

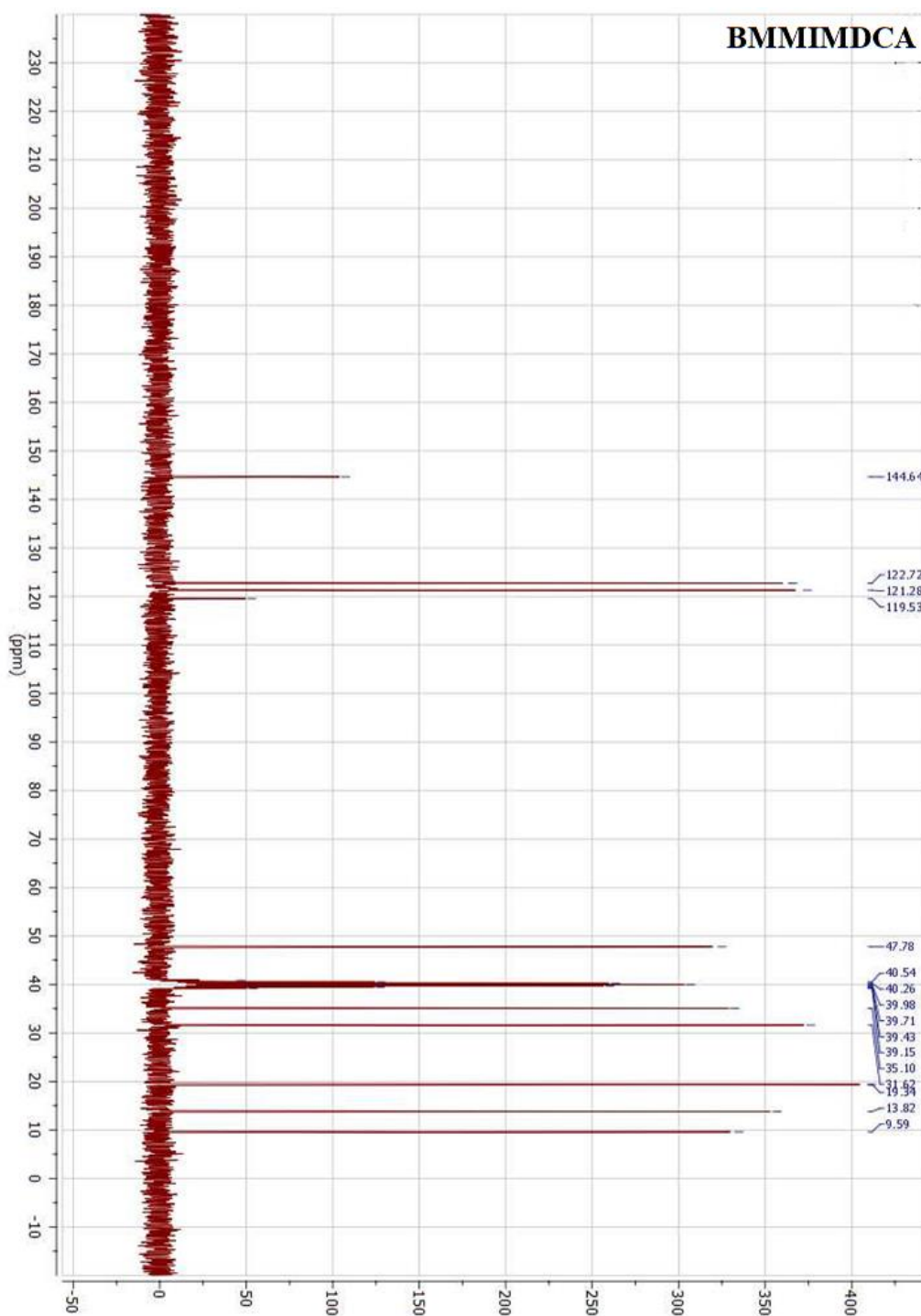
100. Wu, F., Xu, C., & Margulis, C. J. (2018). *Dynamics of an excess hole in the 1-methyl-1-butyl-pyrrolidinium dicyanamide ionic-liquid*. *The Journal of Chemical Physics*, *148*(19), 193831. doi:10.1063/1.5009940
101. Garver, J. M., Fang, Y., Eyet, N., Villano, S. M., Bierbaum, V. M., & Westaway, K. C. (2010). *A Direct Comparison of Reactivity and Mechanism in the Gas Phase and in Solution*. *Journal of the American Chemical Society*, *132*(11), 3808–3814. doi:10.1021/ja909399u
102. Efimova, A., Varga, J., Matuschek, G., Saraji-Bozorgzad, M. R., Denner, T., Zimmermann, R., & Schmidt, P. (2018). Thermal Resilience of Imidazolium-Based Ionic Liquids - Studies on Short- and Long-Term Thermal Stability and Decomposition Mechanism of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Halides by Thermal Analysis and Single-Photon Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry. *Journal of Physical Chemistry B*, *122*(37), 8738–8749. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b06416>
103. Lassègues, J.-C., Grondin, J., Cavagnat, D., & Johansson, P. (2009). *New Interpretation of the CH Stretching Vibrations in Imidazolium-Based Ionic Liquids*. *The Journal of Physical Chemistry A*, *113*(23), 6419–6421. doi:10.1021/jp903160r
104. Gibbs, G. V., Hill, F. C., Boisen, M. B., & Downs, R. T. (1998). *Power law relationships between bond length, bond strength and electron density distributions*. *Physics and Chemistry of Minerals*, *25*(8), 585–590. doi:10.1007/s002690050151
105. Alkorta, I., Rozas, I., & Elguero, J. (1998). *Structural Chemistry*, *9*(4), 243–247. doi:10.1023/a:1022424228462
106. Matta, C. F., & Gillespie, R. J. (2002). *Understanding and Interpreting Molecular Electron Density Distributions*. *Journal of Chemical Education*, *79*(9), 1141. doi:10.1021/ed079p1141
107. Gao, H., Joo, Y.-H., Twamley, B., Zhou, Z., & Shreeve, J. M. (2009). *Hypergolic Ionic Liquids with the 2,2-Dialkyltriazanium Cation*. *Angewandte Chemie International Edition*, *48*(15), 2792–2795. doi:10.1002/anie.200900094

108. Heimer, N. E., Del Sesto, R. E., Meng, Z., Wilkes, J. S., & Carper, W. R. (2006). *Vibrational spectra of imidazolium tetrafluoroborate ionic liquids*. *Journal of Molecular Liquids*, *124*(1-3), 84–95. doi:10.1016/j.molliq.2005.08.004
109. Kiefer, J., Fries, J., & Leipertz, A. (2007). *Experimental Vibrational Study of Imidazolium-Based Ionic Liquids: Raman and Infrared Spectra of 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis(Trifluoromethylsulfonyl)imide and 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethylsulfate*. *Applied Spectroscopy*, *61*(12), 1306–1311. doi:10.1366/000370207783292000
110. Smiglak, M., Hines, C. C., Reichert, W. M., Vincek, A. S., Katritzky, A. R., Thrasher, J. S., Rogers, R. D. (2012). Synthesis, limitations, and thermal properties of energetically-substituted, protonated imidazolium picrate and nitrate salts and further comparison with their methylated analogs. *New Journal of Chemistry*, *36*(3), 702–722. <https://doi.org/10.1039/c1nj20677j>
111. He, L., Tao, G.-H., Parrish, D. A., & Shreeve, J. M. (2011). *Liquid Dinitromethanide Salts*. *Inorganic Chemistry*, *50*(2), 679–685. doi:10.1021/ic101959r
112. Tao, G.-H., Tang, M., He, L., Ji, S.-P., Nie, F.-D., & Huang, M. (2012). *Synthesis, Structure and Property of 5-Aminotetrazolate Room-Temperature Ionic Liquids*. *European Journal of Inorganic Chemistry*, *2012*(18), 3070–3078. doi:10.1002/ejic.201200065
113. Drake, G., Kaplan, G., Hall, L., Hawkins, T., & Larue, J. (2006). *A new family of energetic ionic liquids 1-amino-3-alkyl-1,2,3-triazolium nitrates*. *Journal of Chemical Crystallography*, *37*(1), 15–23. doi:10.1007/s10870-005-9021-0
114. Tao, G.-H., Huang, Y., Boatz, J. A., & Shreeve, J. M. (2008). *Energetic Ionic Liquids based on Lanthanide Nitrate Complex Anions*. *Chemistry - A European Journal*, *14*(35), 11167–11173. doi:10.1002/chem.200800828
115. Xue, H., Arritt, S. W., Twamley, B., & Shreeve, J. M. (2004). *Energetic Salts from N-Aminoazoles*. *Inorganic Chemistry*, *43*(25), 7972–7977. doi:10.1021/ic048890x

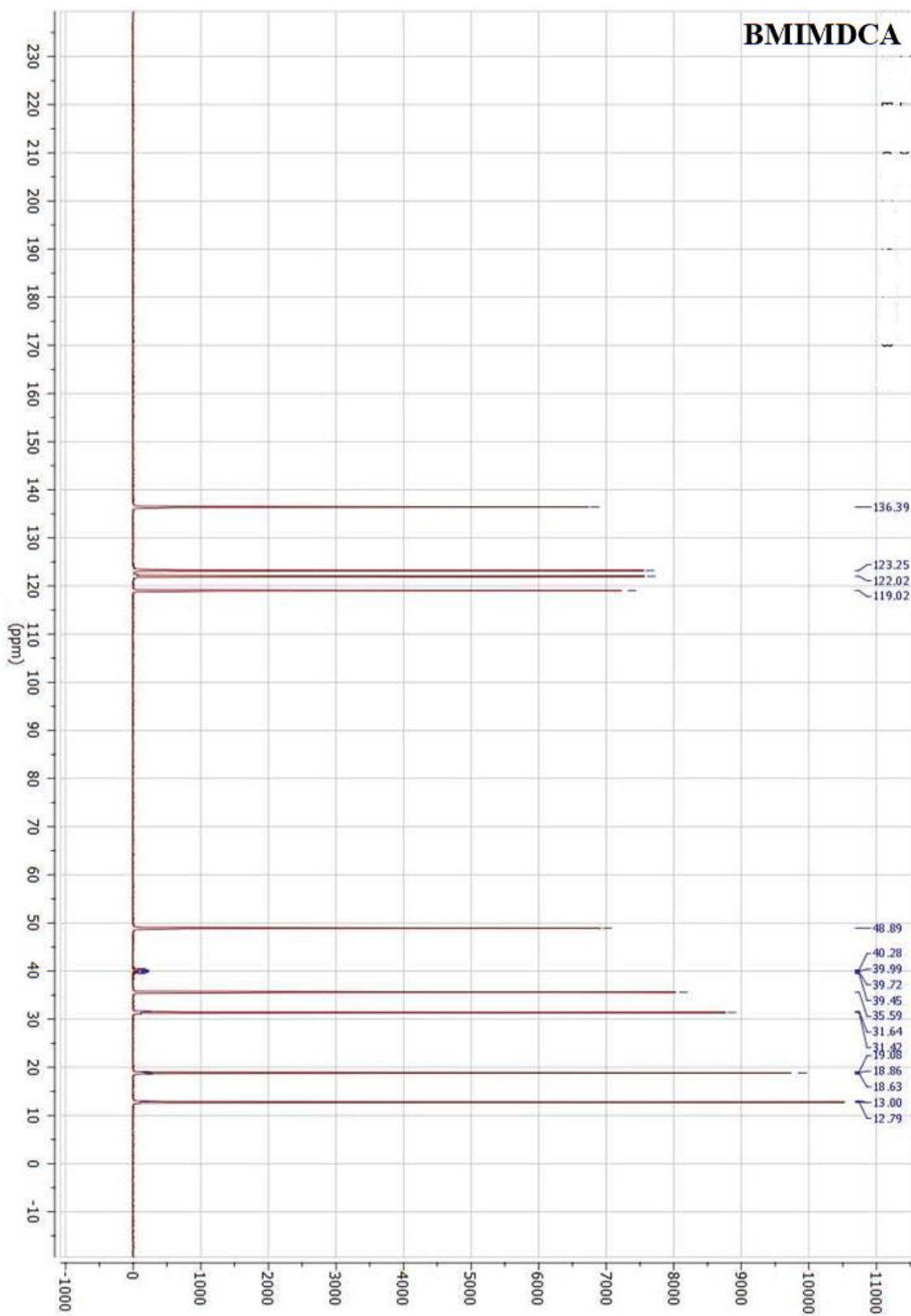
116. MacFarlane, D. R., Forsyth, S. A., Golding, J., & Deacon, G. B. (2002). *Ionic liquids based on imidazolium, ammonium and pyrrolidinium salts of the dicyanamide anion*. *Green Chemistry*, 4(5), 444–448. doi:10.1039/b205641k
117. Handy, C. J., Lam, Y.-F., & DeShong, P. (2000). *On the Synthesis and NMR Analysis of Tetrabutylammonium Triphenyldifluorosilicate*. *The Journal of Organic Chemistry*, 65(11), 3542–3543. doi:10.1021/jo991771s
118. Koohestani, B., Javanshir, Z., Ghammamy, S., Mehrani, K., Afrand, H., & Saghatforoush, L. (2008). Synthesis and characterization of a new oxidation reagent: Tetrahexylammonium chlorochromate, (C₆H₁₃)₄N[CrO₃Cl]. *Journal of the Mexican Chemical Society*, 52(2), 116–119.
119. Miró Sabaté, C., Delalu, H., Forquet, V., & Jeanneau, E. (2012). *Salts of 1-(chloromethyl)-1,1-dimethylhydrazine and ionic liquids*. *RSC Advances*, 2(9), 3691. doi:10.1039/c2ra00968d

ANEXO I

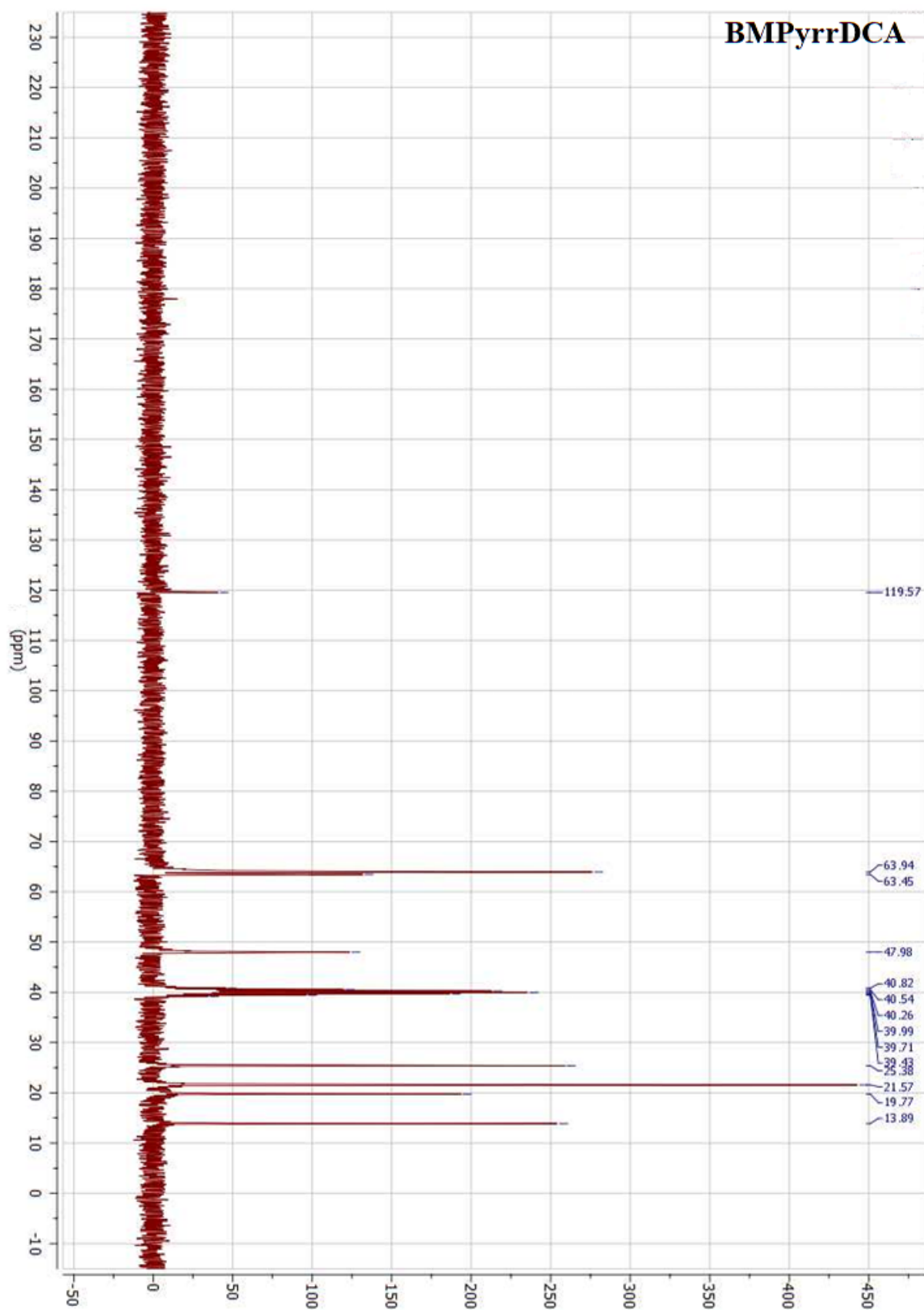
Espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{13}C (ppm) para os líquidos iônicos de dicianamida ($[\text{DCA}]^-$) sintetizados neste trabalho e para alguns daqueles obtidos comercialmente. Todas as medidas foram realizadas em 300 MHz e as amostras foram diluídas em dimetilsulfóxido deuterado (DMSO- d_6) na proporção de 1:12.



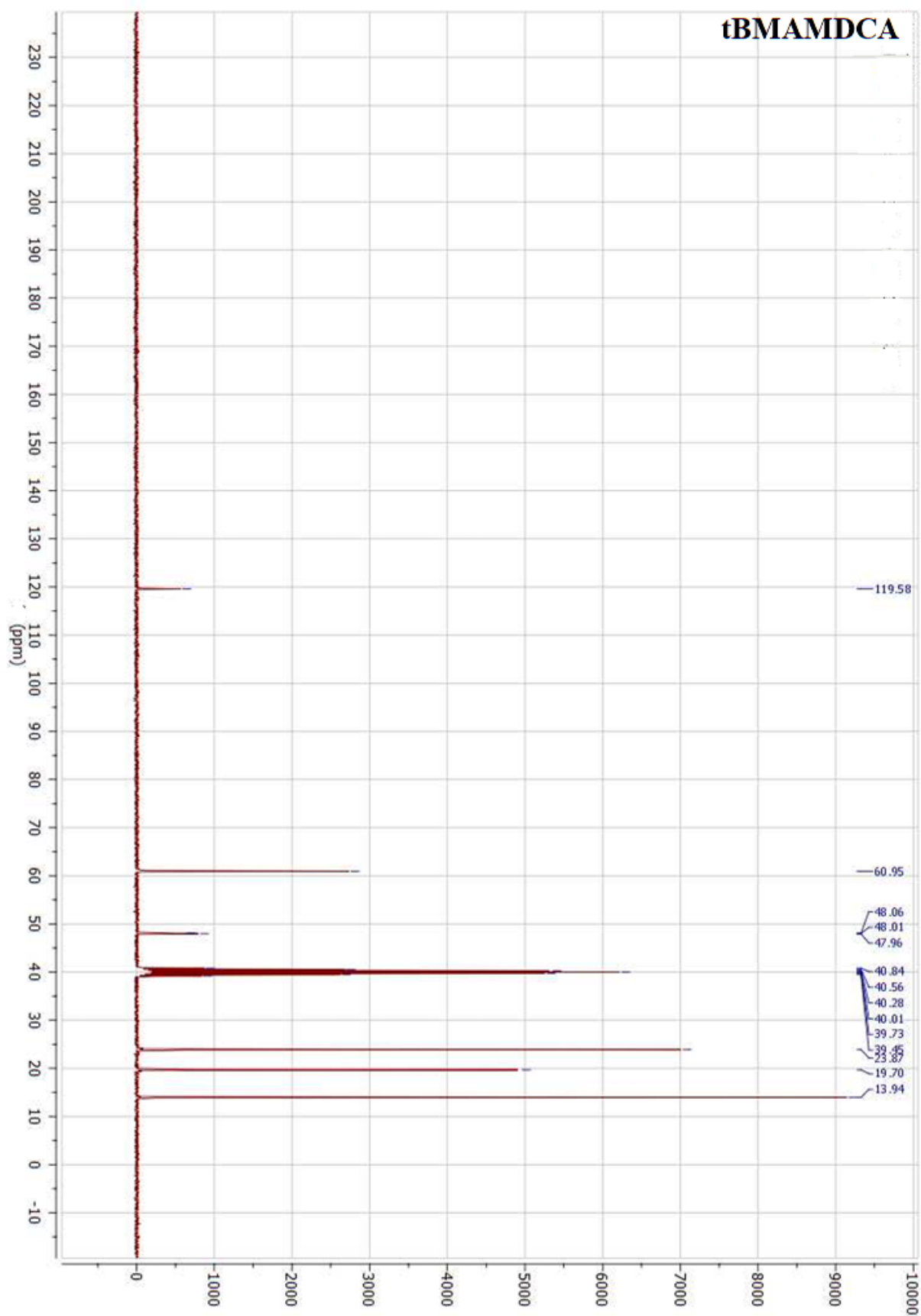
Líquido iônico: dicianamida de 1-butil-2,3-dimetilimidazólio (BMMIMDCA).



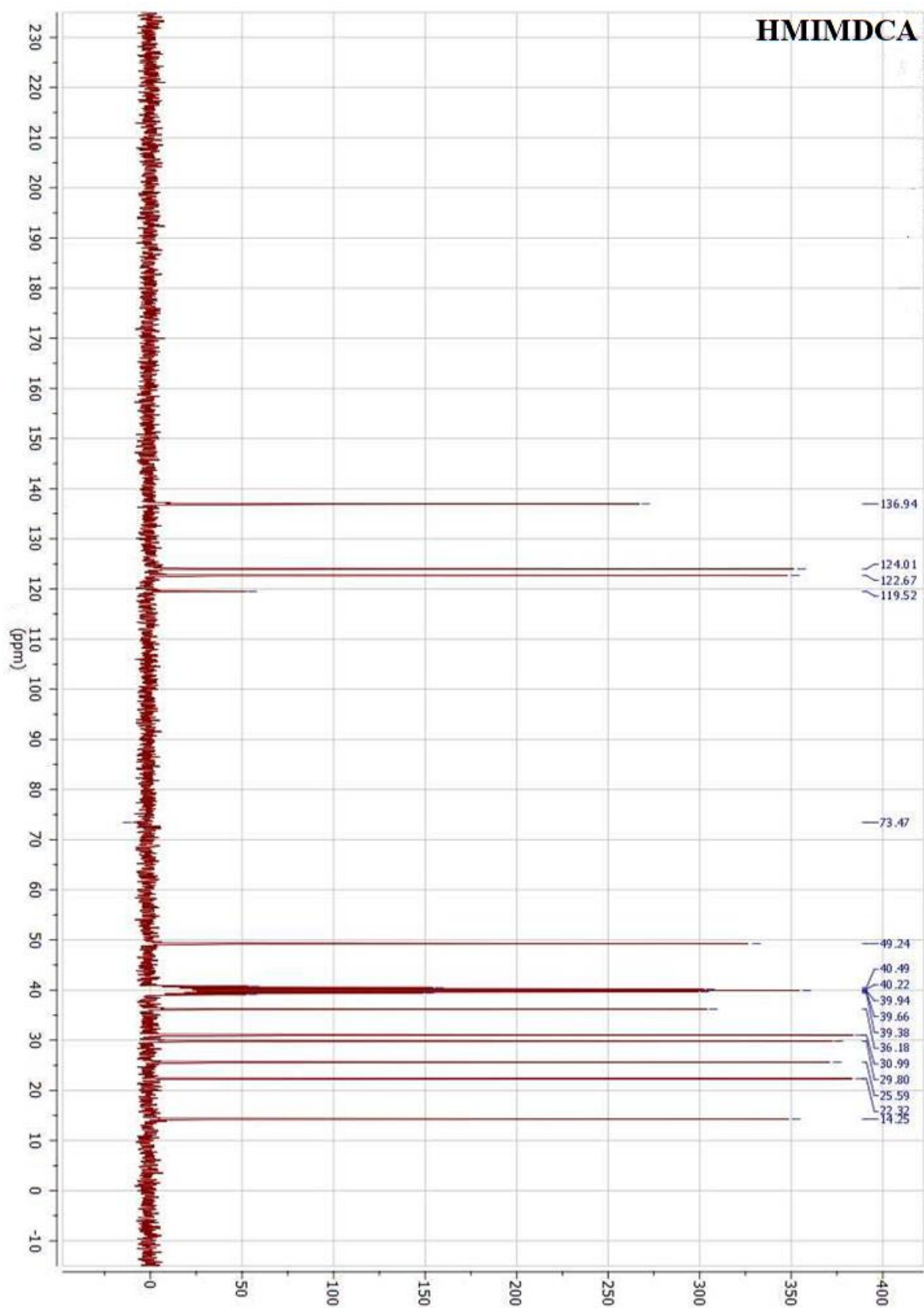
Líquido iônico: dicianamida de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIMDCA).



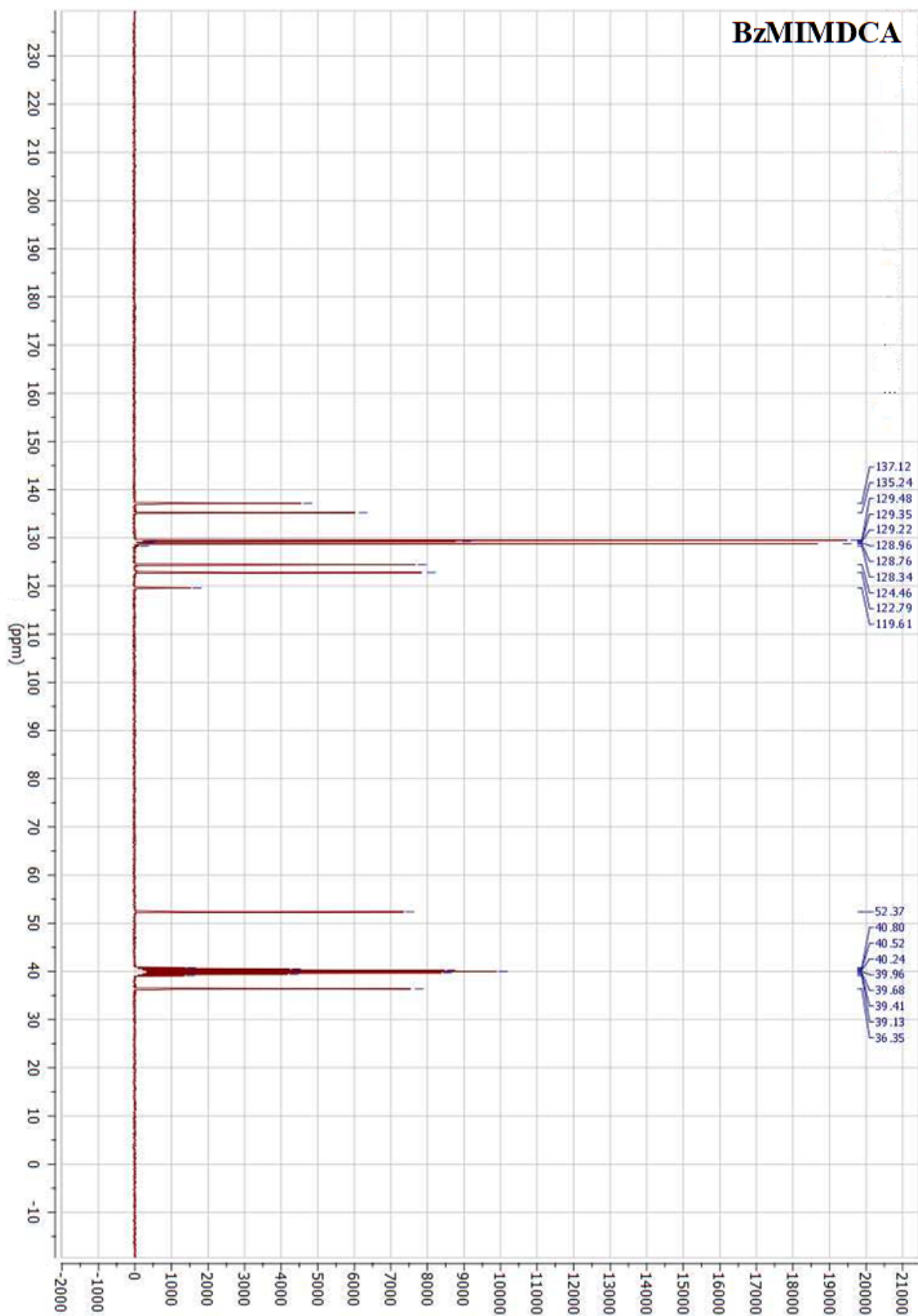
Líquido iônico: dicianamida de 1-butil-1-metilpirrolidina (BMPyrrDCA).



Líquido iônico: dicianamida de tributílmethylamônia (tBMAMDCA).

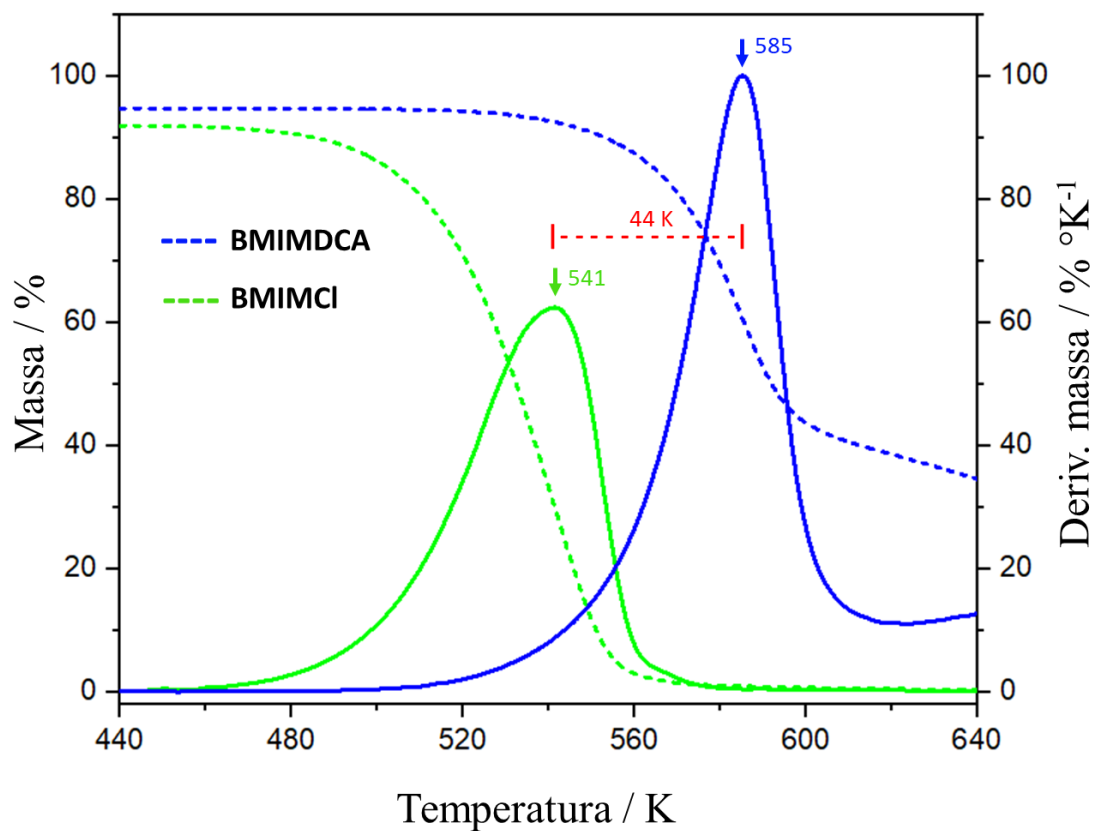


Líquido iônico: dicianamida de 1-hexil-3-metilimidazólio (HMIMDCA).



Líquido iônico: dicianamida de 1-benzil-3-metilimidazólio (BzMIMDCA).

ANEXO II

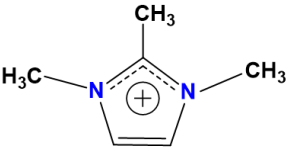
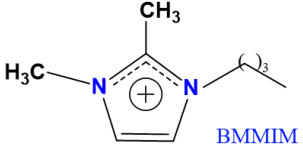


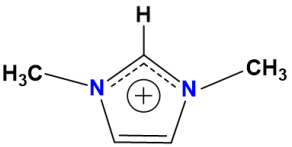
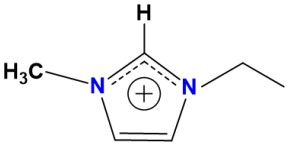
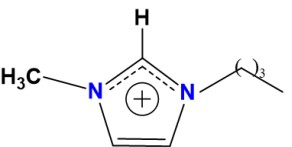
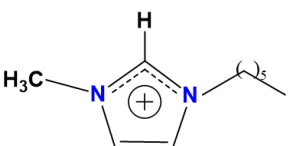
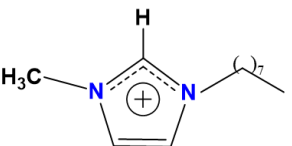
Relação entre as temperaturas de decomposição térmica, $T_{peak's}$, para os LI's **BMIMDCA** e **BMIMCl**. Linhas cheias indicam as curvas de DTG, e as pontilhadas aquelas relacionadas às curvas de TGA. As decomposições térmicas dos LI's em questão foram realizadas no modo rampa de aquecimento com taxa de 10 K min⁻¹.

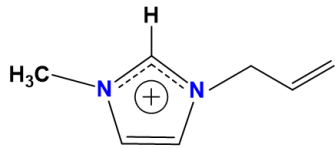
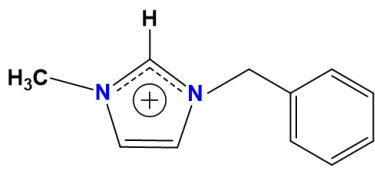
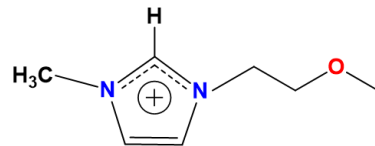
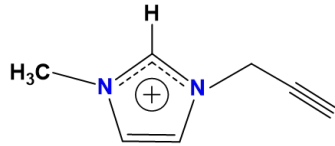
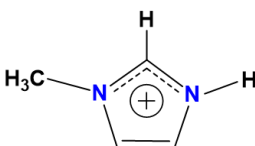
ANEXO III

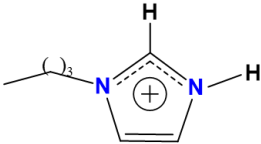
Medidas espectroscópicas de RMN para os deslocamentos químicos de ^{13}C (ppm) para os sítios de reação contendo ligações do tipo $\text{N}^+ - \text{C}$, pertencentes à **46 cátions** formadores de LI's energéticos e totalizando cerca de **69 potenciais sítios de reação** de decomposição térmica. Valores marcados com o sobrescrito [#], foram obtidos como medidas experimentais para os LI's avaliados neste trabalho e estão disponíveis para consulta no ANEXO I; as demais medidas para as diferentes estruturas catiônicas mostradas logo abaixo, foram retiradas dos trabalhos referenciados na bibliografia. Também são indicados os valores das constantes de força associadas aos estiramentos das ligações reativas do tipo $\text{N}^+ - \text{C}$ presentes nos diferentes grupos orgânicos e calculadas utilizando o método de Seminário ^[92] empregado no *software SpringField*. As constantes de força são apresentadas em $\text{kcal } \text{Å}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ e obtidas para os níveis de teoria de HF/STO-3G e B3LYP/6-311++G(d,p), as quais estão discriminadas pelas seguintes designações: (HF) e (B3LYP), respectivamente.

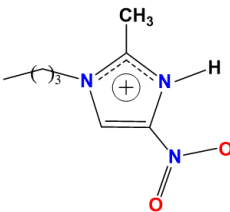
Cátions Formadores de LI's Energéticos

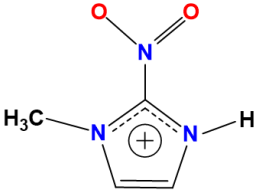
<i>1,2,3-trimethylimidazolium</i> ^[110]	
	$^{13}\text{C}_{\text{metil}} = 34,54$ $k_{\text{metil}} = 756,10$ (HF) $k_{\text{metil}} = 465,00$ (B3LYP)
<i>1-butyl-2,3-dimethylimidazolium</i> ^[#]	
	$^{13}\text{C}_{\text{metil}} = 35,10$ $^{13}\text{C}_{\text{butil}} = 47,78$ $k_{\text{metil}} = 758,57$ (HF) $k_{\text{butil}} = 683,44$ (HF) $k_{\text{metil}} = 469,31$ (B3LYP) $k_{\text{butil}} = 397,76$ (B3LYP)

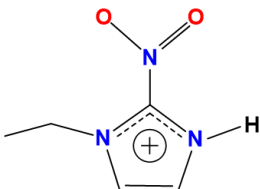
<i>1,3-dimethylimidazolium</i> ^[111]	
	$^{13}C_{metil} = 35,63$ $k_{metil} = 732,81$ (HF) $k_{metil} = 456,18$ (B3LYP)
<i>1-ethyl-3-methylimidazolium</i> ^[13]	
	$^{13}C_{metil} = 35,60$ $^{13}C_{etil} = 44,00$ $k_{metil} = 735,71$ (HF) $k_{etil} = 675,51$ (HF) $k_{metil} = 458,18$ (B3LYP) $k_{etil} = 391,74$ (B3LYP)
<i>1-butyl-3-methylimidazolium</i> ^[#]	
	$^{13}C_{metil} = 35,59$ $^{13}C_{butil} = 48,89$ $k_{metil} = 737,19$ (HF) $k_{butil} = 669,08$ (HF) $k_{metil} = 459,91$ (B3LYP) $k_{butil} = 390,76$ (B3LYP)
<i>1-hexyl-3-methylimidazolium</i> ^[112]	
	$^{13}C_{metil} = 36,22$ $^{13}C_{hexil} = 49,20$ $k_{metil} = 737,48$ (HF) $k_{hexil} = 668,20$ (HF) $k_{metil} = 460,57$ (B3LYP) $k_{hexil} = 387,87$ (B3LYP)
<i>1-octyl-3-methylimidazolium</i> ^[112]	
	$^{13}C_{metil} = 36,21$ $^{13}C_{octil} = 49,21$ $k_{metil} = 737,58$ (HF) $k_{octil} = 667,94$ (HF) $k_{metil} = 460,64$ (B3LYP) $k_{octil} = 387,97$ (B3LYP)

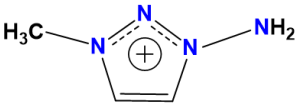
<i>1-allyl-3-methylimidazolium</i> ^[13]	
	$^{13}\text{C}_{\text{metil}} = 36,30$ $^{13}\text{C}_{\text{alil}} = 51,30$ $k_{\text{metil}} = 736,60$ (HF) $k_{\text{alil}} = 654,75$ (HF) $k_{\text{metil}} = 458,61$ (B3LYP) $k_{\text{alil}} = 381,18$ (B3LYP)
<i>1-benzyl-3-methylimidazolium</i> ^[#]	
	$^{13}\text{C}_{\text{metil}} = 36,35$ $^{13}\text{C}_{\text{benzil}} = 52,37$ $k_{\text{metil}} = 738,61$ (HF) $k_{\text{benzil}} = 637,78$ (HF) $k_{\text{metil}} = 460,90$ (B3LYP) $k_{\text{benzil}} = 376,24$ (B3LYP)
<i>1-(2-metoxyethyl)-3-methylimidazolium</i> ^[13]	
	$^{13}\text{C}_{\text{metil}} = 35,70$ $^{13}\text{C}_{\text{metoxi-etil}} = 48,60$ $k_{\text{metil}} = 734,94$ (HF) $k_{\text{metoxi-etil}} = 684,60$ (HF) $k_{\text{metil}} = 457,45$ (B3LYP) $k_{\text{metoxi-etil}} = 414,71$ (B3LYP)
<i>1-propargyl-3-methylimidazolium</i> ^[13]	
	$^{13}\text{C}_{\text{metil}} = 35,90$ $^{13}\text{C}_{\text{propargil}} = 38,40$ $k_{\text{metil}} = 732,67$ (HF) $k_{\text{propargil}} = 677,47$ (HF) $k_{\text{metil}} = 455,28$ (B3LYP) $k_{\text{propargil}} = 397,46$ (B3LYP)
<i>1-methylimidazolium</i> ^[110]	
	$^{13}\text{C}_{\text{metil}} = 35,40$ $k_{\text{metil}} = 725,62$ (HF) $k_{\text{metil}} = 449,90$ (B3LYP)

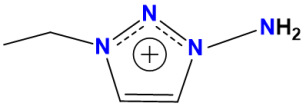
<i>1-butylimidazolium</i> ^[110]	
	$^{13}C_{butil} = 48,23$ $k_{butil} = 661,10$ (HF) $k_{butil} = 384,08$ (B3LYP)

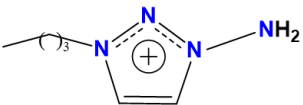
<i>1-butyl-2-methyl-4-nitroimidazolium</i> ^[110]	
	$^{13}C_{butil} = 46,10$ $k_{butil} = 655,50$ (HF) $k_{butil} = 373,12$ (B3LYP)

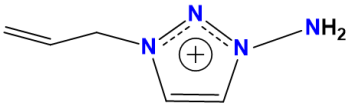
<i>1-methyl-2-nitroimidazolium</i> ^[110]	
	$^{13}C_{metil} = 37,07$ $k_{metil} = 682,67$ (HF) $k_{metil} = 398,91$ (B3LYP)

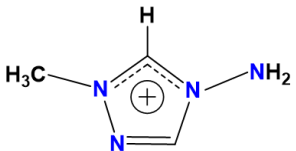
<i>1-ethyl-2-nitroimidazolium</i> ^[110]	
	$^{13}C_{etil} = 44,72$ $k_{etil} = 620,91$ (HF) $k_{etil} = 344,33$ (B3LYP)

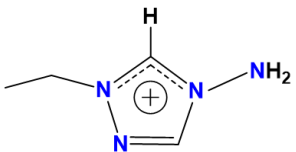
<i>1-amino-3-methyl-1,2,3-triazolium</i> ^[113]	
	$^{13}C_{metil} = 39,60$ $k_{metil} = 690,66$ (HF) $k_{metil} = 434,77$ (B3LYP)

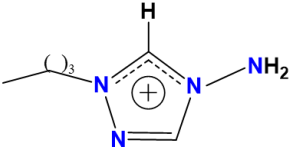
<i>1-amino-3-ethyl-1,2,3-triazolium</i> ^[113]	
	$^{13}C_{etil} = 49,10$ $k_{etil} = 631,10$ (HF) $k_{etil} = 385,48$ (B3LYP)

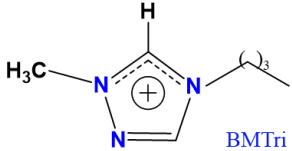
<i>1-amino-3-n-butyl-1,2,3-triazolium</i> ^[113]	
	$^{13}C_{butil} = 52,70$ $k_{butil} = 623,96$ (HF) $k_{butil} = 385,95$ (B3LYP)

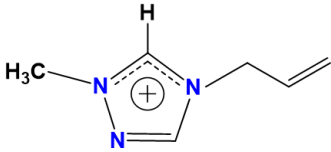
<i>1-amino-3-(2-propenyl)-1,2,3-triazolium</i> ^[113]	
	$^{13}C_{alil} = 54,90$ $k_{alil} = 600,99$ (HF) $k_{alil} = 375,81$ (B3LYP)

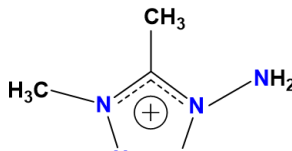
<i>4-amino-1-methyl-1,2,4-triazolium</i> ^[114]	
	$^{13}C_{metil} = 40,00$ $k_{metil} = 704,31$ (HF) $k_{metil} = 463,50$ (B3LYP)

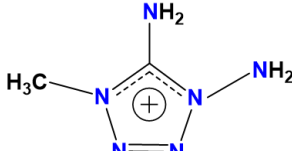
<i>4-amino-1-ethyl-1,2,4-triazolium</i> ^[114]	
	$^{13}C_{etil} = 49,10$ $k_{etil} = 633,73$ (HF) $k_{etil} = 384,09$ (B3LYP)

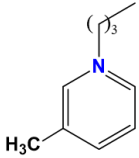
<i>Tris(4-amino-1-butyl-1,2,4-triazolium)</i> [114]	
	$^{13}\text{C}_{\text{butil}} = 53,40$ $k_{\text{butil}} = 626,20$ (HF) $k_{\text{butil}} = 383,06$ (B3LYP)

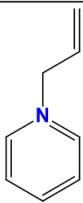
<i>1-methyl-4-butyl-1,2,4-triazolium</i> [13]	
	$^{13}\text{C}_{\text{metil}} = 39,10$ $k_{\text{metil}} = 722,73$ (HF) $k_{\text{metil}} = 472,26$ (B3LYP) $^{13}\text{C}_{\text{butil}} = 47,50$ $k_{\text{butil}} = 645,01$ (HF) $k_{\text{butil}} = 372,97$ (B3LYP)

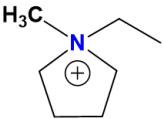
<i>1-methyl-4-allyl-1,2,4-triazolium</i> [13]	
	$^{13}\text{C}_{\text{metil}} = 36,10$ $k_{\text{metil}} = 722,19$ (HF) $k_{\text{metil}} = 471,01$ (B3LYP) $^{13}\text{C}_{\text{alil}} = 49,80$ $k_{\text{alil}} = 629,15$ (HF) $k_{\text{alil}} = 365,68$ (B3LYP)

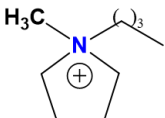
<i>1-amino-4,5-dimethyl-1,2,3,4-tetrazolium</i> [115]	
	$^{13}\text{C}_{\text{metil}} = 38,08$ $k_{\text{metil}} = 697,49$ (HF) $k_{\text{metil}} = 435,41$ (B3LYP)

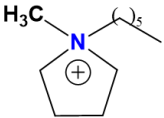
<i>1,5-diamino-4-methyl-1,2,3,4-tetrazolium</i> [114]	
	$^{13}\text{C}_{\text{metil}} = 36,70$ $k_{\text{metil}} = 725,83$ (HF) $k_{\text{metil}} = 453,09$ (B3LYP)

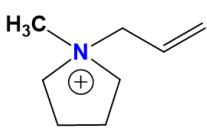
<i>N</i> -butyl-3-methyl-pyridinium ^[13]	
	$^{13}\text{C}_{\text{butil}} = 60,80$ $k_{\text{butil}} = 611,12$ (HF) $k_{\text{butil}} = 337,00$ (B3LYP)

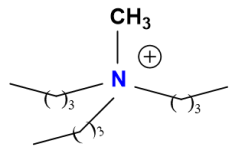
<i>N</i> -allyl-pyridinium ^[13]	
	$^{13}\text{C}_{\text{alil}} = 62,90$ $k_{\text{alil}} = 595,02$ (HF) $k_{\text{alil}} = 332,56$ (B3LYP)

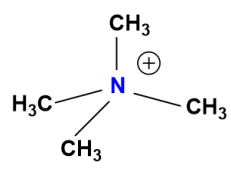
<i>N</i> -ethyl- <i>N</i> -methyl-pyrrolidinium ^[116]	
	$^{13}\text{C}_{\text{metil}} = 46,00$ $^{13}\text{C}_{\text{etil}} = 57,40$ $k_{\text{metil}} = 643,68$ (HF) $k_{\text{etil}} = 579,84$ (HF) $k_{\text{metil}} = 343,40$ (B3LYP) $k_{\text{etil}} = 310,78$ (B3LYP)

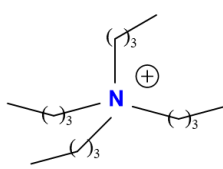
<i>N</i> -butyl- <i>N</i> -methyl-pyrrolidinium ^[#]	
	$^{13}\text{C}_{\text{metil}} = 47,98$ $^{13}\text{C}_{\text{butil}} = 63,45$ $k_{\text{metil}} = 645,13$ (HF) $k_{\text{butil}} = 572,21$ (HF) $k_{\text{metil}} = 343,30$ (B3LYP) $k_{\text{butil}} = 298,75$ (B3LYP)

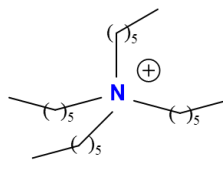
<i>N</i> -hexyl- <i>N</i> -methyl-pyrrolidinium ^[116]	
	$^{13}\text{C}_{\text{metil}} = 48,20$ $^{13}\text{C}_{\text{hexil}} = 62,90$ $k_{\text{metil}} = 645,41$ (HF) $k_{\text{hexil}} = 570,81$ (HF) $k_{\text{metil}} = 347,28$ (B3LYP) $k_{\text{hexil}} = 295,67$ (B3LYP)

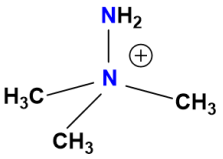
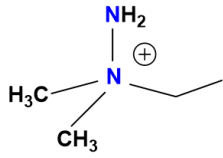
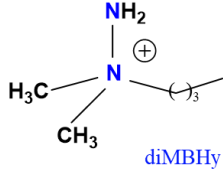
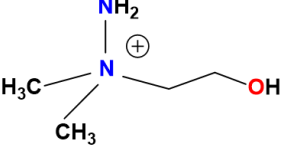
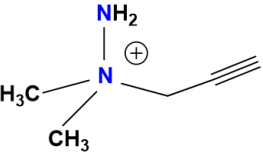
<i>N</i> -allyl- <i>N</i> -methyl-pyrrolidinium ^[13]	
	$^{13}\text{C}_{\text{metil}} = 48,50$ $k_{\text{metil}} = 645,44$ (HF) $k_{\text{metil}} = 339,97$ (B3LYP) $^{13}\text{C}_{\text{alil}} = 65,20$ $k_{\text{alil}} = 560,74$ (HF) $k_{\text{alil}} = 321,45$ (B3LYP)

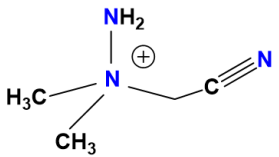
<i>tributhylmethylammonium</i> ^[#]	
	$^{13}\text{C}_{\text{metil}} = 48,01$ $k_{\text{metil}} = 622,57$ (HF) $k_{\text{metil}} = 322,80$ (B3LYP) $^{13}\text{C}_{\text{butil}} = 60,95$ $k_{\text{butil}} = 566,19$ (HF) $k_{\text{butil}} = 308,57$ (B3LYP)

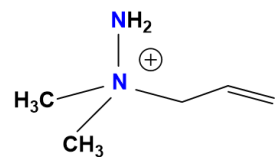
<i>tetramethylammonium</i> ^[#]	
	$^{13}\text{C}_{\text{metil}} = 54,43$ $k_{\text{metil}} = 629,84$ (HF) $k_{\text{metil}} = 329,81$ (B3LYP)

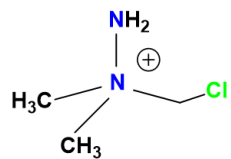
<i>tetrabutylammonium</i> ^[117]	
	$^{13}\text{C}_{\text{butil}} = 56,90$ $k_{\text{butil}} = 571,75$ (HF) $k_{\text{butil}} = 324,45$ (B3LYP)

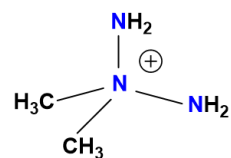
<i>tetrahexylammonium</i> ^[118]	
	$^{13}\text{C}_{\text{hexil}} = 59,97$ $k_{\text{hexil}} = 564,25$ (HF) $k_{\text{hexil}} = 297,42$ (B3LYP)

<i>N,N,N</i> -trimethylhydrazinium ^[14]	
	$^{13}\text{C}_{\text{metil}} = 57,30$ $k_{\text{metil}} = 627,93$ (HF) $k_{\text{metil}} = 349,98$ (B3LYP)
<i>N</i> -ethyl- <i>N,N</i> -dimethylhydrazinium ^[14]	
	$^{13}\text{C}_{\text{metil}} = 54,60$ $^{13}\text{C}_{\text{etil}} = 63,60$ $k_{\text{metil}} = 634,30$ (HF) $k_{\text{etil}} = 552,13$ (HF) $k_{\text{metil}} = 360,60$ (B3LYP) $k_{\text{etil}} = 308,17$ (B3LYP)
<i>N</i> -butyl- <i>N,N</i> -dimethylhydrazinium ^[14]	
	$^{13}\text{C}_{\text{metil}} = 55,20$ $^{13}\text{C}_{\text{butil}} = 67,80$ $k_{\text{metil}} = 631,33$ (HF) $k_{\text{butil}} = 548,92$ (HF) $k_{\text{metil}} = 353,22$ (B3LYP) $k_{\text{butil}} = 268,31$ (B3LYP)
<i>N</i> -(2-hydroxyethyl)- <i>N,N</i> -dimethylhydrazinium ^[14]	
	$^{13}\text{C}_{\text{metil}} = 55,00$ $k_{\text{metil}} = 632,74$ (HF) $k_{\text{metil}} = 354,60$ (B3LYP)
<i>N</i> -propargyl- <i>N,N</i> -dimethylhydrazinium ^[14]	
	$^{13}\text{C}_{\text{metil}} = 55,20$ $^{13}\text{C}_{\text{propargil}} = 58,90$ $k_{\text{metil}} = 625,98$ (HF) $k_{\text{propargil}} = 563,22$ (HF) $k_{\text{metil}} = 351,67$ (B3LYP) $k_{\text{propargil}} = 270,60$ (B3LYP)

<i>N</i> -cyanomethyl- <i>N,N</i> -dimethylhydrazinium ^[14]	
	$^{13}\text{C}_{\text{metil}} = 56,10$ $^{13}\text{C}_{\text{ciano-metil}} = 56,80$ $k_{\text{metil}} = 608,42$ (HF) $k_{\text{ciano-metil}} = 591,83$ (HF) $k_{\text{metil}} = 336,29$ (B3LYP) $k_{\text{ciano-metil}} = 294,48$ (B3LYP)

<i>N</i> -allyl- <i>N,N</i> -dimethylhydrazinium ^[14]	
	$^{13}\text{C}_{\text{metil}} = 54,80$ $^{13}\text{C}_{\text{alil}} = 70,00$ $k_{\text{metil}} = 637,55$ (HF) $k_{\text{alil}} = 531,03$ (HF) $k_{\text{metil}} = 359,86$ (B3LYP) $k_{\text{alil}} = 253,84$ (B3LYP)

<i>1</i> -(chloromethyl)- <i>1,1</i> -dimethylhydrazinium ^[119]	
	$^{13}\text{C}_{\text{metil}} = 53,37$ $^{13}\text{C}_{\text{cloro-metil}} = 72,01$ $k_{\text{metil}} = 603,04$ (HF) $k_{\text{cloro-metil}} = 593,18$ (HF) $k_{\text{metil}} = 339,16$ (B3LYP) $k_{\text{cloro-metil}} = 301,18$ (B3LYP)

<i>2,2</i> -dimethyltriazanium ^[107]	
	$^{13}\text{C}_{\text{metil}} = 61,10$ $k_{\text{metil}} = 613,27$ (HF) $k_{\text{metil}} = 343,89$ (B3LYP)

SÚMULA CURRICULAR

1. DADOS PESSOAIS

Nome: Rafael Boffo de Souza

Local e data de nascimento: São Paulo, São Paulo, 25 de Setembro de 1982

2. EDUCAÇÃO

Colégio Agostiniano São José, São Paulo-SP, 1989-1991

Escola Municipal Leonor Mendes de Barros, São Paulo-SP, 1991-1995

Colégio João XXIII, São Paulo-SP, 1995-1998

Escola Estadual Mário Marques de Oliveira, São Paulo-SP, 1998-1999

Escola Estadual Orville Derby, São Paulo-SP, 1999-2000

Graduação

Bacharelado em Ciência e Tecnologia – Universidade Federal do ABC, São Paulo-SP, 2014-2019

Pós-Graduação (Em Andamento)

Mestrado em Química – Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, (2020 – Atual)

FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

Cursos Técnicos

Técnico em Química – ETEC Getúlio Vargas, São Paulo-SP, 1998-2000

Técnico em Farmácia – ETEC Professor Adhemar Batista Heméritas, São Paulo-SP, 2012-2013

3. OCUPAÇÃO

Bolsista de Mestrado, FAPESP, 2020-2022

4. PUBLICAÇÕES

SANTO, E. E.; SOUZA, R. B.; LENHARDT, E. H.; TALARICO, S.; SILVA, M. F. Screening da viabilidade antifúngica in vitro do hidrolato e do óleo essencial de *Mentha piperita*. VISÃO ACADÊMICA (ONLINE), v. 21, p. 4, 2020