

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Bruno Luís Hennemann

**ENERGIA DE INTERAÇÃO CÁTION-ÂNION DE LÍQUIDOS IÔNICOS
DICATIÔNICOS EM FASE GASOSA**

Santa Maria, RS

2016

Bruno Luis Hennemann

**ENERGIA DE INTERAÇÃO CÁTION-ÂNION DE LÍQUIDOS IÔNICOS DICATIÔNICOS
EM FASE GASOSA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração Química Orgânica, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Química**.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Clarissa Piccinin Frizzo

Santa Maria, RS
2016

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Central da UFSM, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Hennemann, Bruno Luís
ENERGIA DE INTERAÇÃO CÁTION-ÂNION DE LÍQUIDOS IÔNICOS
DICATIÔNICOS EM FASE GASOSA / Bruno Luís Hennemann.- 2016.
156 p.; 30 cm

Orientadora: Clarissa Piccinin Frizzo
Coorientador: Marcos Antonio Pinto Martins
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de
Pós-Graduação em Química, RS, 2016

1. Líquidos Iônicos Dicatiônicos 2. Espectrometria de
Massas 3. Energias de Interação 4. Cromatografia Líquida
I. Piccinin Frizzo, Clarissa II. Pinto Martins, Marcos
Antonio III. Título.

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO QUÍMICA**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Dissertação de Mestrado

**ENERGIA DE INTERAÇÃO CÁTION-ÂNION DE LIQUIDOS IÔNICOS
DICATIÔNICOS EM FASE GASOSA**

elaborada por
Bruno Luís Hennemann

como requisito parcial para obtenção do título de
Mestre em Química

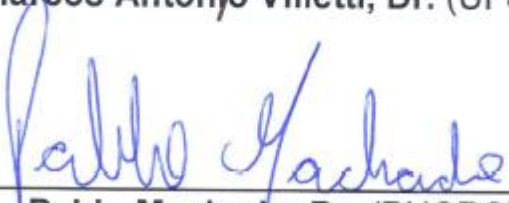
COMISSÃO EXAMINADORA:



Clarissa Piccinin Frizzo, Dra. (UFSM)
(Presidente/Orientador)



Marcos Antônio Villetti, Dr. (UFSM)



Pablo Machado, Dr. (PUCRS)

Santa Maria, 05 de agosto de 2016.

RESUMO

ENERGIA DE INTERAÇÃO CÁTION-ÂNION DE LÍQUIDOS IÔNICOS DICATIÔNICOS EM FASE GASOSA

AUTOR: Bruno Luís Hennemann

ORIENTADORA: Clarissa Piccinin Frizzo

COORIENTADOR: Marcos Antônio Pinto Martins

A espectrometria de massa com ionização por electrospray (ESI-MS) com energia de colisão induzida foi utilizada para realizar um estudo compreensivo sobre as energias de interação entre cátions e ânions de líquidos iônicos dicatiônicos. Foi avaliada a influência do ânion ($[\text{Br}]^-$, $[\text{NO}_3]^-$, $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{SCN}]^-$ e $[\text{Cl}]^-$) e o tamanho da cadeia alquílica espaçadora ($n=4,6,8$ e 10) na energia de interação dos líquidos iônicos dicatiônicos, derivados do 1,n-bis(3-metilimidazolil-1-íneo)alcano em fase gasosa. Três experimentos foram realizados para a determinação da energia de interação cátion-ânion: (i) ESI-MS de misturas binárias (1:1) de líquidos iônicos com diferentes ânions ou cátions; (ii) ESI-MS de cada líquido iônico individualmente com variação da energia de colisão aplicada e determinação da energia de centro de massa (E_{cm}) usando a relação entre intensidade do íon precursor e somatório dos íons. (iii) Por fim, foi obtida a taxa de variação da intensidade do íon precursor em função energia de colisão de todos os líquidos iônicos. A partir desta correlação, foi obtida a constante de dissociação cátion-ânion dos líquidos iônicos dicatiônicos.

Os resultados mostraram o aparecimento de espécies mistas (exemplo: $[\text{Bis-C}_3(\text{MIM})_2\text{2XY}]^-$ e $[\text{C}_3(\text{MIM})\text{XY}]^-$) nos experimentos das misturas. A aplicação da energia de colisão induzida nas misturas também permitiu estimar qual ânion interage mais efetivamente com o cátion. Ainda para este experimentos, os líquidos iônicos dicatiônicos com os ânions $[\text{Cl}]^-$, $[\text{Br}]^-$ e $[\text{NO}_3]^-$ apresentaram maior energia de interação cátion-ânion. A escala em ordem crescente de energia de interação foi $[\text{BF}_4]^- < [\text{SCN}]^- < [\text{NO}_3]^- < [\text{Br}]^- < [\text{Cl}]^-$. Os valores de E_{cm} para os líquidos iônicos com diferentes ânions não indicou tendências na energia de interação em relação fatores estruturais tais como raio iônico e volume molecular. Dessa forma, para os ânions, foi encontrado que a interação aumenta na seguinte ordem: $[\text{SCN}]^- < [\text{Cl}]^- < [\text{NO}_3]^- < [\text{Br}]^- < [\text{BF}_4]^-$. Por outro lado, o aumento do tamanho da cadeia alquílica espaçadora causou um aumento na energia de interação cátion-ânion. Com o aumento da concentração do líquido iônico, foi observado um aumento na intensidade do íon precursor.

Palavras-chave: Líquidos Iônicos Dicatiônicos. Espectrometria de Massa. Energia de Centro de Massa. Energia de Colisão Induzida. Energia de interação.

ABSTRACT

INTERACTION ENERGY OF CATION-ANION IN DICATIONIC IONIC LIQUIDS IN THE GAS PHASE

AUTHOR: Bruno Luís Hennemann
ADVISOR: Clarissa Piccinin Frizzo
CO-ADVISOR: Marcos Antônio Pinto Martins

Electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS) with induced collision energy was used to carry out a comprehensive study on the interaction energies between cations and anions of dicationic ionic liquids. The influence of the anion ($[\text{Br}]^-$, $[\text{NO}_3]^-$, $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{SCN}]^-$ and $[\text{Cl}]^-$) and the size of alkyl chain ($n = 4, 6, 8$ and 10) in the interaction energy of ionic liquids derived from the 1, n -bis (3-methylimidazolyl-1-yl) alkane with $n = 4, 6, 8$ and 10 , in the gas phase was investigated. Three experiments were carried out to determine the cation-anion interaction energy: (i) ESI-MS of binary (1:1) mixtures of ionic liquids with different anions or cations; (ii) ESI-MS of ionic liquid individually with variation of the applied collision energy and determination of the center of mass energy (E_{cm}) using the relation between the intensity of the precursor ion and the sum of the ions; (iii) the rate of variation of the intensity of the precursor ion as a function of collision energy at different concentrations of all ionic liquids was obtained. From this correlation, the cation-anion dissociation constant of the dicationic ionic liquids was obtained.

The results showed the appearance of mixed species (example: $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2\text{XY}]^+$ and $[\text{C}_8(\text{MIM})\text{XY}]^+$) in the binary mixtures. The application of the induced collision energy in the mixtures allowed estimating which anion interacts more effectively with the cation. Also for this experiments, the dicationic ionic liquids with the anions $[\text{Cl}]^-$, $[\text{Br}]^-$ and $[\text{NO}_3]^-$ presented higher cation-anion interaction energy. The increasing order of interaction energy was $[\text{BF}_4]^- < [\text{SCN}]^- < [\text{NO}_3]^- < [\text{Br}]^- < [\text{Cl}]^-$. The E_{cm} values for ionic liquids with different anions did not indicate trends in the interaction energy in relation to structural factors such as ionic radius and molecular volume. Thus, for the anions, it was found that the interaction increases in the following order: $[\text{SCN}]^- < [\text{Cl}]^- < [\text{NO}_3]^- < [\text{Br}]^- < [\text{BF}_4]^-$. On the other hand, increasing the size of the spacer alkyl chain caused an increase in cation-anion interaction energy. As the concentration of the ionic liquid increased, an increase in the precursor ion intensity was observed.

Keywords: Dicationic Ionic Liquids. Mass Spectrometry. Center-of-mass-energies. Collision Induced Energy. Interaction Energy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Cátions de LI mais comumente citados na literatura.(PLECHKOVA; SEDDON, 2008)	18
Figura 2- Estrutura dos LI estudados nesta dissertação.	20
Figura 3- Figura esquemática do funcionamento de uma fonte de <i>electrospray</i>	22
Figura 4- Associações encontradas no ESI-MS para as misturas de líquidos iônicos. Adaptado da referência.(GOZZO et al., 2004)	24
Figura 5- Figura esquemática do funcionamento de uma fonte de <i>electrospray</i> extrativa. Adaptado da referência.(ZHOU, YAFEI et al., 2014).....	27
Figura 6- Estrutura dos LIs (a) [C ₅ MIM][NTf ₂]. e (b) [C ₄ C ₁ MIM][NTf ₂].....	30
Figura 7- Gráfico da intensidade relativa em função de E _{cm} para o íon precursor [(C ₄ MIM) ₄ (BF ₄) ₃] ⁺ e para os fragmentos [(C ₄ MIM) ₃ (BF ₄) ₂] ⁺ e [(C ₄ MIM) ₂ (BF ₄)] ⁺ . Adaptado da referência.(FERNANDES et al., 2009)	32
Figura 8- Gráfico da E _{cm1/2} em função do tamanho dos agregados para os líquidos iônicos [C ₄ MIM][A] (A= [Cl] ⁻ , [BF ₄] ⁻ , [PF ₆] ⁻ , [NTf ₂] ⁻ e [TfO] ⁻). Adaptado da referência (FERNANDES et al., 2009).	33
Figura 9- a) Estrutura do líquido iônico [HiQuin][NTf ₂] b) Estrutura do líquido iônico [HQuin][NTf ₂].	36
Figura 10- Estrutura do dicátion utilizado para os estudos de solubilidade.(FRIZZO; BENDER; SALBEGO; et al., 2016).....	38
Figura 11- Estrutura de (a) [BzBlm][NTf ₂] (b) [BPhIm][NTf ₂] (c) [BnBlm][NTf ₂].....	39
Figura 12- Numeração dos átomos da estrutura dos LI em estudo.....	45
Figura 13- Esquema de síntese dos LI exemplificado pelo LI 1.	47
Figura 14- Esquema de síntese para a obtenção dos LIs por metátese, exemplificado pelo LI 4.....	47
Figura 15 - Espectros de massas do [Bis-C ₈ (MIM) ₂][2Br] (a) e [Bis-C ₈ (MIM) ₂][2NO ₃] (b) em solução aquosa e (c) da mistura entre os dois líquidos iônicos. A m/z 497,9 representa a interação entre um dicátion com dois brometos e um nitrato.	51
Figura 16- Espectros da mistura do [Bis-C ₈ (MIM) ₂][2NO ₃] com o [Bis-C ₈ (MIM) ₂][2Br] no método <i>product ion</i> nas energias de colisão de 0 e 5eV. A m/z 497,9 representa a interação entre um dicátion com dois ânions brometos e um nitrato.	53
Figura 17- Espectros de massas das misturas do [Bis-C ₈ (MIM) ₂][2Cl] com o [Bis-C ₈ (MIM) ₂][2Br], [Bis-C ₈ (MIM) ₂][2NO ₃] com o [Bis-C ₈ (MIM) ₂][2Br] e [Bis-C ₈ (MIM) ₂][2Cl] com o [Bis-C ₈ (MIM) ₂][2NO ₃]. No método <i>product ion</i> na energia de colisão de 5 eV.	54
Figura 18- Espectros de massas ampliados no método de varredura SCAN no modo negativo dos líquidos iônicos puros [C ₈ MIM][NO ₃] e [C ₈ MIM][SCN] e da mistura entre os dois líquidos iônicos. A razão m/z 315,2 representa a interação entre um cátion e um ânion nitrato e um ânion tiocianato.....	57
Figura 19- Espectro de massas da mistura do [C ₈ MIM][SCN] com o [C ₈ MIM][NO ₃] no método <i>product ion</i> com energia de colisão de 0 eV. O íon selecionado é o m/z 315,0.....	59
Figura 20- Curvas de fragmentação para as várias espécies catiônicas geradas a partir do [Bis-C ₈ (MIM) ₂][BF ₄] ⁺	63
Figura 21- (a) I/ΣI versus E _{cm} (b) comparação dos valores de E _{cm,1/2} para as espécies [BisC ₈ (MIM) ₂][A] ⁺ em que A = [Br] ⁻ , [Cl] ⁻ , [NO ₃] ⁻ , [SCN] ⁻ e [BF ₄] ⁻	65

Figura 22- $E_{cm,1/2}$ versus (a) densidade de carga dos ânions e (b) raio aniônico para as espécies $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][\text{A}]^+$	67
Figura 23- Curvas de fragmentação para várias razões m/z oriundas da espécie $[\text{Bis-C}_6(\text{MIM})_2][\text{Br}]^+$	68
Figura 24- (a) $I/\Sigma I$ versus E_{cm} e (b) valores de $E_{cm,1/2}$ versus o número de carbonos (nC) da cadeia alquílica espaçadora para $[\text{Bis-C}_x(\text{MIM})_2][\text{Br}]^+$ (em que $X=4, 6, 8$ e 10).	69
Figura 25- Representação do aumento da $E_{cm,1/2}$ em função do tamanho da cadeia alquílica espaçadora do dicátion.	71
Figura 26- Gráficos de E_{cm} versus $I/\Sigma I$ para as espécies catiônicas $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][\text{A}]^+$. 73	
Figura 27- Gráfico que relaciona a intensidade do pico de razão m/z selecionada em função da energia de colisão para o líquido iônico dicatiônico $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][2\text{Br}]$. Linearização realizada para um processo de zero ordem. ..	77
Figura 28- Gráfico que relaciona o logaritmo natural da intensidade do pico de razão m/z selecionada em função da energia de colisão para o líquido iônico dicatiônico $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][2\text{Br}]$. Linearização realizada para um processo de primeira ordem.	79
Figura 29- Gráfico que relaciona o inverso da intensidade do pico de razão m/z selecionada em função da energia de colisão para o líquido iônico dicatiônico $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][2\text{Br}]$. Linearização realizada para um processo de segunda ordem.	80
Figura 30- Gráfico que relaciona a intensidade inicial do pico de razão m/z selecionada em função da concentração do líquido iônico dicatiônico $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][2\text{Br}]$. As concentrações utilizadas nesse estudo foram de: 0,1, 0,3, 0,5, 2, 4, 6 e 8 mM.	82
Figura 31- Gráfico que relaciona a taxa de decaimento da intensidade em relação a energia de colisão (dk) do pico de razão m/z selecionada em função da concentração para o líquido iônico dicatiônico $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][2\text{Br}]$. Os valores de dk obtidos são do líquido iônico $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][2\text{Br}]$ nas concentrações de: 0,1, 0,3, 0,5, 2,0, 4,0, 6,0 8,0 mM.....	84
Figura 32- Espectros de massas dos líquidos iônicos $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][2\text{Br}]$ e $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][2\text{NO}_3]$ no método SCAN no modo negativo	86
Figura 33- Espectro de massa do líquido iônico $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][2\text{Cl}]$ no método SCAN no modo negativo. A m/z 1075.3 representa a interação entre três cátions e sete ânions.....	87
Figura 34- Espectros de massas dos líquidos iônicos $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][2\text{Cl}]$ e $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][2\text{BF}_4]$ no método SCAN no modo positivo.	88
Figura 35- Espectros de massas do líquido iônico $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][2\text{Br}]$ no método product ion modo positivo nas energias de colisão 3, 6, 9 e 12 eV. O íon selecionado é o m/z 355,2.....	89
Figura 36- Gráficos que relacionam a intensidade dos picos de razão m/z selecionada em função da energia de colisão para os líquidos iônicos dicatiônicos (a) $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][2\text{Br}]$, (b) $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][2\text{BF}_4]$, (c) $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][2\text{Cl}]$, (d) $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][2\text{NO}_3]$ e (e) $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][2\text{SCN}]$. A concentração das soluções foi de 2,0 mM.....	90
Figura 37- Espectros de massas dos líquidos iônicos $[\text{Bis-C}_4(\text{MIM})_2][2\text{Br}]$ e $[\text{Bis-C}_{10}(\text{MIM})_2][2\text{Br}]$ no método SCAN no modo negativo.....	93
Figura 38- Espectros de massas dos líquidos iônicos $[\text{Bis-C}_4(\text{MIM})_2][2\text{Br}]$ e $[\text{Bis-C}_{10}(\text{MIM})_2][2\text{Br}]$ no método SCAN no modo positivo.	94

Figura 39- Gráficos que relacionam a intensidade dos picos de razão m/z selecionada em função da energia de colisão para os líquidos iônicos dicatiônicos (a) [Bis-C ₄ (MIM) ₂][2Br], (b) [Bis-C ₆ (MIM) ₂][2Br], (c) [Bis-C ₈ (MIM) ₂][2Br] e (d) [Bis-C ₁₀ (MIM) ₂][2Br].	95
Figura 40- Geometria otimizada e BCPs da espécie [Bis-C ₈ (MIM) ₂][BF ₄] ⁺	98
Figura 41- Espectros de massas do líquido iônico [C ₈ MIM][Br] no método <i>product ion</i> , no modo negativo, nas energias de colisão de 0 a 3 eV. Os fragmentos de massa de m/z 78,5, 80,6 e 78,7 correspondem ao íon [Br] ⁻ .	102
Figura 42- Espectros de massas do líquido iônico [Bis-C ₈ (MIM) ₂][2Br] no método <i>product ion</i> , no modo negativo, nas energias de colisão de 0 a 3 eV. Os fragmentos de massa de m/z 78,5, 80,6 e 78,7 correspondem ao íon brometo.	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Valores de $E_{cm1/2}$ e $E_{lab1/2}$ para os líquidos iônicos com variação do ânion e variação da cadeia lateral.....	30
Tabela 2- LIs estudados por Bonhôte e col.(BONHÔTE et al., 1996)	35
Tabela 3- Temperatura de fusão (T_{fus}), entalpia de fusão ($\Delta_{fus}H$) e entalpia de transição de fase ($\Delta_{tr}H$) para os líquidos iônicos [HiQuin][NTf ₂], [HQuin][NTf ₂] e [EMPIP][NTf ₂]. As propriedades físicas foram obtidas por DSC.....	36
Tabela 4- LIs utilizados no estudo.....	37
Tabela 5- Dados de solubilidade dos LI na solução de etanol em água (4,75%).....	38
Tabela 6- Valores de densidade (ρ) e volume molecular (V_m) para os LIs BzBlm][NTf ₂], [BPhIm][NTf ₂] e [BnBlm][NTf ₂].....	40
Tabela 7- Valores de densidade (ρ) para LI com diferentes ânions a 30 °C.	40
Tabela 8- Dados de viscosidade dos LI a 20 °C. ^a	42
Tabela 9- Estrutura e nomenclatura dos compostos 1-12.....	45
Tabela 10- Fórmula molecular, massa molecular, massa monoisotópica e íon molecular obtido por espectroscopia de massa dos LIs 1-12. Fórmula molecular, massa molecular, massa monoisotópica e íon molecular obtido por espectroscopia de massa dos LIs 1-12. ^a	48
Tabela 11- Misturas dos líquidos iônicos dicatiônicos com diferentes ânions.	50
Tabela 12- Misturas de líquidos iônicos dicatiônicos, com as espécies de interesse e suas respectivas razões m/z	51
Tabela 13- Misturas dos líquidos iônicos monocatiônicos com diferentes ânions.....	56
Tabela 14- Misturas de líquidos iônicos monocatiônicos, com as espécies de interesse e suas respectivas razões m/z	58
Tabela 15- Intensidades dos picos relativos às misturas e as espécies puras dos líquidos iônicos monocatiônicos no modo SCAN.	58
Tabela 16- Misturas de líquidos iônicos monocatiônicos, com as espécies de interesse e suas respectivas razões m/z	60
Tabela 17- Valores de K_d e r^2 para as espécies catiônicas estudadas.....	74
Tabela 18- Valores de r^2 encontrados para a taxa de variação dos LIs dicatiônicos. ...	78
Tabela 19- Valores de r^2 encontrados para os líquidos iônicos quando esses são tratados por um processo de zero, primeira e segunda ordem.	81
Tabela 20- Valores de dk e r^2 , para o líquido iônico [Bis-C ₈ (MIM) ₂][2Br] em diferentes concentrações usando o modelo de ordem zero.....	83
Tabela 21- Razão m/z encontrada para todos os líquidos iônicos dicatiônicos estudados no ESI-MS no método SCAN que representa um dicátion interagindo com dois ânions. ^a	86
Tabela 22 - Valores de dk^a e r^2 obtidos, através do modelo de ordem zero proposto, para todos os líquidos iônicos dicatiônicos estudados.	91
Tabela 23- Razão m/z encontrada para todos os líquidos iônicos dicatiônicos estudados no ESI-MS no método SCAN que representa um dicátion interagindo com três ânions [Br] ⁻	93
Tabela 24- Valores de dk^a e r^2 obtidos, através do modelo de ordem zero proposto, para todos os líquidos iônicos dicatiônicos estudados.	96
Tabela 25- Valores de ΔE para as espécies catiônicas [Bis-C ₈ (MIM) ₂][A] ⁺	97
Tabela 26- Valores de p_b , $\nabla^2 p_b$, G_b , V_b , H_b para a espécie catiônica [Bis-C ₈ (MIM) ₂][BF ₄] ⁺	99

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

(dE)	Variação de energia de colisão
(dI)	Variação da intensidade
$[Ala]^-$	Ânion alalinato
$[B_1-H-B_2]$	Um próton ligado a dois ânions
$[BPh_4]^-$	Tetrafenilborato
$[C]$	Concentração do líquido iônico
$[C_1A_1]$	Um cátion e um ânion
$[C_1A_2]$	Um dicátion e doisânion
$[Gly]^-$	Ânion glicinato
$[HiQuin]^+$	Cátion quinolíneo
$[InCl_4]^-$	Tetracloroeto de butilamônio
$[M]$	Concentração do reagente
$[M]_0$	Concentração do reagente no tempo 0
$[NPf_2]$	Pentafluoroetilsulfonilamida
$[NTf_2]$	Trifluorometilsulfonilamida
$[Pro]^-$	Ânion prolinato
$[TfO]^-$	Trifluormetano sulfonato
$\Delta(\Delta S)$	Diferença de entropia de reação
$\Delta(PA)$	Diferença de afinidade do próton pelos dois ânions
$\Delta_{fus}H$	Entalpia de fusão
ΔG°	Energia livre de Gibbs
ΔG°_a	Energia livre de agregação
ΔG°_{hid}	Energia livre de hidratação
$\Delta_{tr}H$	Entalpia de transição de fase
$^\circ C$	Graus celsius
A	Ânion
B_1 e B_2	Ânions (cinética de cooks)
C2	Carbono dois do anel imidazolíneo
CID	" <i>Collision Induced dissociation</i> " (Energia de colisão induzida)
cP	Centipoise (unidade de viscosidade)
$-d[M]/dt$	Taxa de variação da concentração em relação ao tempo
dI/dE ou dk	Taxa de decaimento da intensidade em relação a energia de colisão
DSC	" <i>Differential Scanning Calorimetry</i> " (Calorimetria Exploratória)

	Diferencial)
E_0	Energia de colisão igual a 0 eV
EC	Energia de colisão
ECI	Energia de colisão induzida
E_{cm}	Energia de centro de massa
EESI	Ionização por electrospray extrativa
EESI-MS	Ionização por electrospray extrativa-espectrometria de massa
E_{lab}	Tensão de ativação colisional ou energia de colisão laboratorial
$E_{lab, 1/2}$	Tensão de ativação colisional necessária para dissociar 50% do íon precursor
ESI	“ <i>Electrospray Ionization</i> ” (Ionização por Eletrospray)
ESI-MS	“ <i>Electrospray Ionization-Mass Spectrometry</i> ” (Espectrometria de Massas com Ionização por Eletrospray)
eV	Eletrovolt
$g\ cm^{-3}$	Gramas por centímetro cúbico
I	Intensidade observada no espectro de massa
$I/\sum I$	Intensidade relativa
I_0	Intensidade inicial
IUPAC	“ <i>Internacional Union of Pure and Applied Chemistry</i> ”(União Internacional de Química Pura e Aplicada)
K	Kelvin
k	Constante de velocidade
Kd	Constante de dissociação
$kJ.mol^{-1}$	Kilo joules por mol
LI	Líquido iônico
$\ln(I_A/I_A')$	Taxa da variação da intensidade dos ânions que interagem com o cátion
$\ln(k_1/k_2)$	Logaritmo natural da constante um sobre a constante dois
M	Número de cátions e ânions que compõem o agregado iônico
m/z	Razão massa/carga
ml	Mililitros
mM	Milimolar
MM	Massa molecular
$mol.ms^{-1}$	Mol por milisegundos
m_p	Massa do íon precursor
mPa.s	Mili pascal segundo
m_t	Massa do gás presente na cela de colisão

N ou X	Número de carbonos que compõe a cauda apolar
r^2	Coeficiente de determinação
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
SI	Sistema Internacional
t	Tempo
T_{eff}	Temperatura efetiva
T_{fus}	Temperatura de fusão
V_m	Volume molecular
$\Delta\delta$	Deslocamento químico
H	Viscosidade
$\mu\text{l min}^{-1}$	Microlitros por minuto
ρ	Densidade

Nomenclatura dos cátions abordados neste trabalho

$[^1\text{B}^2\text{Mpy}]^+$	1-butil-2-metilpiridíneo
$[^1\text{B}^3\text{Mpy}]^+$	1-butil-3-metilpiridíneo
$[^1\text{B}^4\text{Mpy}]^+$	1-butil-4-metilpiridíneo
$[^1\text{E}^2\text{Mpy}]^+$	1-etil-2-metilpiridíneo
$[^1\text{E}^3\text{Mpy}]^+$	1-etil-3-metilpiridíneo
$[^1\text{E}^4\text{Mpy}]^+$	1-etil-4-metilpiridíneo
$[3\text{-Et-2-MeMIM}]^+$	3-etil-2-metilimidazolíneo
$[\text{Bis-C}_{10}(\text{MIM})_2]^{2+}$	1,10-bis(3-metilimidazol-1-íneo)decano
$[\text{Bis-C}_4(\text{MIM})_2]^{2+}$	1,4-bis(3-metilimidazol-1-íneo)butano
$[\text{Bis-C}_6(\text{MIM})_2]^{2+}$	1,6-bis(3-metilimidazol-1-íneo)hexano
$[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2]^{2+}$	1,8-bis(3-metilimidazol-1-íneo)octano
$[\text{BnBlm}]^+$	1-benzil-3-butil-imidazolíneo
$[\text{BPhlm}]^+$	1-butil-2-fenil-imidazolíneo
$[\text{Bpy}]^+$	1-butilpiridíneo
$[\text{BzBlm}]^+$	1-butil-3H-benzoimidazolíneo
$[\text{C}_2\text{MIM}]^+$	1-etil-3-metilimidazolíneo
$[\text{C}_4\text{C}_1\text{MIM}]^+$	1-(C_4)-3-metilimidazolíneo
$[\text{C}_4\text{MIM}]^+$	1-butil-3-metilimidazolíneo
$[\text{C}_6\text{MIM}]^+$	1-hexil-3-metilimidazolíneo
$[\text{C}_8\text{MIM}]^+$	1-octil-3-metilimidazolíneo
$[\text{C}_n\text{MIM}]^+$	1- C_n -metilimidazolíneo

[EMIm]⁺

[EMPIP]⁺

[Epy]⁺

[HiQuin]⁺

[HQuin]⁺

1-etil-3-metilimidazolíneo

1-etil-1-metilpiperidíneo

1-etilpiridíneo

1-hexilisoquinolíneo

1-hexilquinolíneo

SUMÁRIO

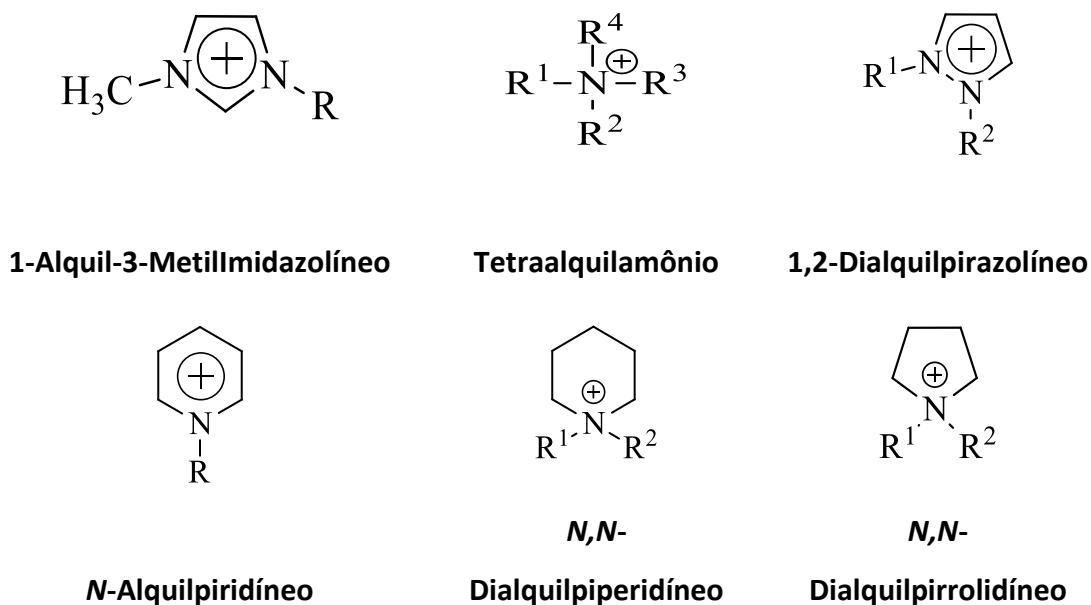
1	INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	17
2	REVISÃO DA LITERATURA	21
2.1	Ionização por eletrosspray acoplada ao detector de massas.....	21
2.2	Determinação da energia de interação entre cátions e ânions de LIs no ESI-MS.....	23
2.2.1	Determinação de força de interações dos líquidos iônicos usando o método cinético proposto por Cooks.....	24
2.2.2	Determinação de escala de força de interações dos líquidos iônicos usando o EESI-MS.....	26
2.2.3	Determinação da força de interação de LIs por ECI, aplicando energia de centro de massa (E_{cm}).....	28
2.3	Propriedades físicas dos líquidos iônicos.....	33
2.3.1	Solubilidade.....	34
2.3.2	Densidade.....	39
2.3.3	Viscosidade.....	41
3	PARTE EXPERIMENTAL	43
3.1	Preparo das soluções para os experimentos com líquidos iônicos puros	43
3.2	Preparo das soluções para os experimentos com as misturas de líquidos iônicos.....	43
3.3	Cromatografia Líquida com Ionização por <i>Electrospray</i> (ESI).....	43
3.4	Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	44
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
4.1	Numeração e Nomenclatura dos LI.....	45
4.2	Síntese e Caracterização dos LI.....	47
4.2.1	Espectroscopia de massa com ionização por <i>electrospray</i>	48
4.2.2	Ressonância Magnética Nuclear.....	49
4.3	Experimentos de Variação de Energia de Colisão noESI-MS.....	49
4.4	Determinação da energia de interação entre cátion - ânion em misturas binárias de LIs dicatiônicos usando energia de colisão induzida (ECI)	50
4.5	Determinação da energia de interação entre cátion e ânion de misturas de LI monocatiônicos usando energia de colisão induzida (ECI)	56
4.6	Determinação da energia de interação pela relação entre energia de colisão e decaimento da intensidade.....	60
4.6.1	Obtenção da energia de interação cátion-ânion de LIs dicatiônicos através da $E_{cm1/2}$	61
4.6.2	Desenvolvimento do modelo físico-químico para determinação da taxa de decaimento da intensidade em relação a energia de colisão (dI/dE) de cátion e ânion de LIs	75

4.6.3	Dependência da taxa de decaimento da intensidade em relação a energia de colisão com a concentração dos líquidos iônicos	81
4.6.4	Efeito da natureza do ânion na taxa de decaimento da intensidade em relação a energia de colisão de LI dicatiônicos em solução aquosa	85
4.6.5	Efeito da variação do tamanho Da cadeia catiônica na taxa de decaimento da intensidade em relação a energia de colisão de LI dicatiônicos em solução aquosa.....	92
4.7	comparação entre energias de interações através das misturas de Lis e dos dados de $E_{cm1/2}$ com cálculos teóricos	96
4.8	Comparação entre os líquidos iônicos monocatiônicos e dicatiônicos quanto a energia de interação entre cátion e ânion.....	101
5	CONCLUSÃO	104
	Referências.....	106
	ANEXO I – Espectros de Massas dos Líquidos Iônicos Dicatiônicos no modo SCAN positivo e negativo	111
	ANEXO II – Espectros de Massas das misturas de Líquidos Iônicos Dicatiônicos no modo SCAN positivo e negativo	119
	ANEXO III – Espectros de Massas das misturas de Líquidos Iônicos Dicatiônicos no modo product ion negativo com energia de 5 eV..	129
	ANEXO IV – Espectros de Massas dos Líquidos Iônicos Monocatiônicos no modo SCAN negativo	134
	ANEXO V– Espectros de Massas das misturas de Líquidos Iônicos Monocatiônicos no modo SCAN negativo.....	136
	ANEXO VI – Espectros de Massas das misturas de Líquidos Iônicos Monocatiônicos no modo product ion negativo com energia de 5 eV.	138
	ANEXO VII – Curvas de fragmentação para os Líquidos Iônicos Dicatiônicos	139
	ANEXO VIII – Espectros de massas no modo product íon nas energias de 3, 6 e 9 eV para os Líquidos Iônicos dicatiônicos [Bis-C_n(MIM)$_2$][A]$^+$	143
	ANEXO IX – Espectro de massa no modo SCAN positivo do Líquido iônico dicatiônico [Bis-C_8(MIM)$_2$][2Br] em diferentes concentrações.	147
	ANEXO X – Espectros de massas no método product ion modo positivo da espécie[Bis-C_8(MIM)$_2$][Br]$^+$ (m/z355) em diferentes concentrações.	149
	ANEXO XI - Gráficos de E_{cm} versus l/ z para as espécies catiônicas [Bis-C_n(MIM)$_2$][Br]$^+$.	151
	ANEXO XII - Geometria otimizada e BCPs da espécie [Bis-C_8(MIM)$_2$][A].	153
	ANEXO XIII - Valores de ρ_b, $\nabla^2\rho_b$, G_b, V_b, H_b para as espécies catiônicas [Bis-C_8(MIM)$_2$][A]$^+$.....	155

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Líquidos iônicos (LIs) são uma classe de sais orgânicos baseados em cátions orgânicos volumosos e ânions orgânicos e inorgânicos. Os LI são geralmente líquidos a temperatura ambiente ou fundem a uma temperatura próxima ou inferior a 100 °C.(PLECHKOVA; SEDDON, 2008) As suas propriedades, tais como a densidade e a viscosidade, são dependentes do tipo de cátion e ânion que o compõem. Compostos heterocíclicos contendo o átomo de nitrogênio, tais como imidazol, piridina, pirrolidina, piperidina e seus derivados, dão origem aos cátions mais comumente utilizados na preparação de líquidos iônicos (Figura 1). Os ânions utilizados nos líquidos iônicos geralmente são a base de halogenetos ou ainda puramente orgânicos, dentre os quais destacam-se o $[BF_4]^-$, $[PF_6]^-$, $[NTf_2]^-$, $[CH_3COO]^-$, prolinato $[Pro]^-$, alalinato $[Ala]^-$ e glicinato $[Gly]^-$. Essas famílias de compostos exibem algumas propriedades únicas, tais como estabilidade térmica, pressão de vapor desprezível, alta condutividade iônica e boa estabilidade eletroquímica.(ZHANG, S. et al., 2009) Estas propriedades tornam os LIs promissores em diversas aplicações, tais como a catálise, a separação, adsorção, eletrólitos na produção de baterias, solvente na quebra da celulose e solventes e/ou catalisadores na síntese orgânica.(MARTINS et al., 2008; WELTON, 1999; ZHOU, Y.; ANTONIETTI, 2003)

Figura 1- Cátions de LI mais comumente citados na literatura.(PLECHKOVA; SEDDON, 2008)



Devido a sua natureza anfifílica, os líquidos iônicos possuem a capacidade de se auto-organizar em solução. Essa organização ocorre com o aumento da concentração das espécies em solução. A estabilidade desses agregados depende das forças de van der Waals entre os cátions, da interação eletrostática entre cátions e ânions, do efeito solvofóbico e da energia livre de hidratação dos ânions. Dessa forma, as interações entre cátions e ânions em solução também dependem do solvente em que as espécies estão contidas e da temperatura.(ZHANG, S. Y., J; MA, H; LI, N; ZHENG, L; INOUE, T. , 2011)

A técnica de ionização por *electrospray* acoplada a espectrometria de massas (ESI-MS), é uma técnica capaz de medir a energia de interação entre cátions e ânions em fase gasosa sem a influência do solvente. Nessa técnica, devido à ionização branda das espécies, é possível detectar espécies que interagem por ligações não covalentes. Artigos mostrando os resultados obtidos por esta técnica tem sido publicados na literatura.(FENN, 1993)

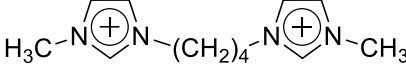

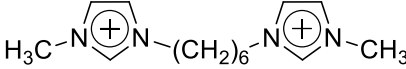
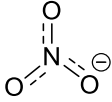
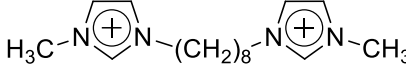

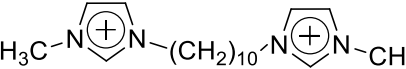
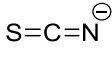

Ganem e col.(GANEM; LI; HENION, 1991) foram os primeiros a demonstrar que complexos não covalentes podem ser estudados por ESI-MS. Os principais trabalhos na literatura baseiam-se na interação entre ligantes e proteínas, como é demonstrado no trabalho de Kitova e col.(KITOVA et al., 2008) e na interação entre

cátions e ânions de líquidos iônicos.(GOZZO et al., 2004) Estes estudos produziram provas convincentes de que as interações que ocorrem em solução são preservadas na fase gasosa.(GOZZO et al., 2004; KITOVA et al., 2008) Os LIs, por serem compostos totalmente íons, podem ser analisados por ESI-MS sem uma ionização prévia, apenas a remoção do solvente é necessária para a detecção dessas espécies.(FRIZZO et al., 2013) A energia de interação entre cátions e ânions de LIs afeta a maioria das propriedades desses compostos, como solubilidade, viscosidade, formação de agregados em solução, ponto de fusão e ponto de ebulição.(FERNANDES et al., 2011) Nesse sentido, trabalhos que têm como objetivo averiguar a magnitude das energias de interação entre cátions e ânions de líquidos iônicos por ESI-MS tem sido publicados na literatura nos últimos anos. Estes trabalhos demonstram a energia de interação entre cátions e ânions e de agregados de LIs moncatiônicos. No entanto, estudos de interação entre cátions e ânions por ESI-MS (fase gasosa) envolvendo de LIs dicatiônicos ainda não foram explorados.

Líquidos iônicos dicatiônicos são estruturas compostas por duas cabeças polares covalentemente ligadas a um grupo espaçador apolar e, representam uma nova geração de moléculas anfifílicas. (OLIVIER-BOURBIGOU; MAGNA, 2002) Devido à natureza inerente destes LI e a existência de grupos imidazolíneos, os LIs dicatiônicos com diferentes grupos espaçadores revelam propriedades especiais e potenciais para aplicação em muitas áreas, como na fabricação de baterias de lítio, revestimento de próteses dentárias e síntese orgânica. Sendo assim, a análise das energias de interação dessa classe de líquidos iônicos é de suma importância uma vez que as interações cátion-ânion influenciam nas principais propriedades físico-químicas dos LIs, como viscosidade, densidade e solubilidade.

Dessa forma, o objetivo desse trabalho é determinar a energia de interação entre cátion e ânion de LIs dicatiônicos por ESI-MS. A estrutura dos cátions e dos ânions dos LIs estudados nesta dissertação está representada na Figura 2.

Figura 2- Estrutura dos LI estudados nesta dissertação.

Cátions	Ânions
 [Bis-C₄(MIM)₂]²⁺	 [BF₄]⁻
 [Bis-C₆(MIM)₂]²⁺	 [NO₃]⁻
 [Bis-C₈(MIM)₂]²⁺	 [Br]⁻
 [Bis-C₁₀(MIM)₂]²⁺	 [SCN]⁻
	 [Cl]⁻

Para melhor entendimento, os objetivos deste estudo podem ser resumidos como:

(i) Determinar uma escala de energia de interação cátion-ânion de LIs dicatiônicos por ESI-MS.

(ii) Propor um modelo físico-químico para a interpretação da energia de interação cátion-ânion de LIs dicatiônicos por ESI-MS.

(iii) Avaliar a influência da natureza do ânion na interação cátion-ânion de LIs dicatiônicos.

(iv) Avaliar a influência do tamanho do grupo espaçador na interação cátion-ânion para os LIs dicatiônicos.

(v) comparar a energia de interação cátion-ânion dos LIs dicatiônicos com os LIs moncatiônicos.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Nesta seção será apresentado um resumo das referências encontradas na literatura que estão diretamente relacionadas com os estudos realizados neste trabalho. Dessa forma, esta revisão contempla: a fundamentação teórica da ionização por *Electrospray* acoplada ao detector de massas bem como sua aplicação na determinação da energia de interação entre cátion e ânions de LI.

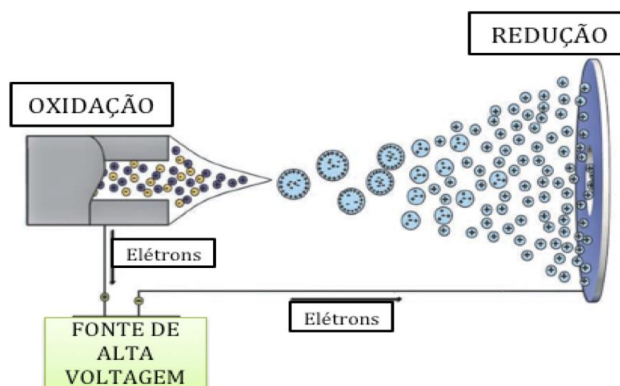
E por fim serão revisadas propriedades físicas dos LIs que estão relacionadas a esta ferramenta analítica, tais como: solubilidade, densidade e viscosidade.

As explicações para os fenômenos químicos relatadas nesta revisão são baseadas nos artigos revisados.

2.1 IONIZAÇÃO POR ELETROSSPRAY ACOPLADA AO DETECTOR DE MASSAS

A espectrometria de massa, mais comumente associada com uma fonte de *electrosspray* (ESI-MS), com energia de colisão induzida (ECI) (do inglês - *collision induced dissociation* CID), é uma técnica tipicamente utilizada na determinação das energias envolvidas na interação entre moléculas iônicas na fase gasosa de uma forma semi-quantitativa. A produção de íons em fase gasosa, no processo de ionização por *electrospray*, envolve duas etapas principais: (a) produção de gotículas carregadas na ponta do capilar e (b) a diminuição do tamanho da gota devido a evaporação do solvente, até que, em determinado ponto, a repulsão entre os íons é tão elevada que ocorre a fissão da gota, e os íons livres de solvente, são acelerados através de um capilar e analisados no espectrômetro de massa. (CECH; ENKE, 2001; FERNANDES et al., 2011; HARRIS, 2007) A Figura 3 apresenta um esquema simplificado do funcionamento da fonte de *electrospray*.

Figura 3- Figura esquemática do funcionamento de uma fonte de *electrospray*.



Quando a fonte de *electrospray* é executada com energia de colisão induzida (ECI), os íons de interesse (chamados íons precursores) são selecionados no primeiro quadrupolo, passam pela cela de colisão onde são submetidos a uma energia capaz de fragmentá-los. Os fragmentos do íon selecionado passam então pelo segundo quadrupolo e são analisados pelo analisador.

Para espécies carregadas que são formadas por cátions e ânions, o íon precursor, em geral será formado por dois cátions que interagem com um ânion (detecção de espécies positivas) ou dois ânions que interagem com um cátion (detecção de espécies negativas).

As interações inter- e intramoleculares não covalentes de agregados, por exemplo, são mantidas em fase gasosa e podem ser detectadas no espectrômetro de massas.(JECKLIN et al., 2008) Portanto, a técnica de ESI-MS, a qual fornece informações detalhadas sobre as interações entre as moléculas que ocorrem em solução, representa uma estratégia promissora para o estudo das propriedades intrínsecas de agregados em um ambiente livre de solvente.

Kitova e col.(KITOVA; BUNDLE; KLASSEN, 2004) estudaram as interações entre ligantes e proteínas em fase gasosa por ESI-MS. Nesse estudo, foi demonstrado que as ligações de hidrogênio entre moléculas de glicina, histidina e água são mantidas em fase gasosa.

2.2 DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE INTERAÇÃO ENTRE CÁTIOS E ÂNIOS DE LIs NO ESI-MS

Uma questão essencial na concepção de novos LIs é a compreensão das energias de interação entre cátions e ânions. Essas energias de interação estão intrinsecamente relacionadas com as propriedades físico-químicas dos LI, tal como a temperatura de fusão, densidade, viscosidade, tensão superficial e pressão de vapor. Além disso, o conhecimento das energias de interação entre ânions e cátions fornece informações de como essas moléculas de LIs interagem na presença de diversos solventes.(FERNANDES et al., 2011)

Os LIs são moléculas composta por íons, esses podem ser detectados por um espectrômetro de massas sem sofrer uma ionização prévia, apenas a remoção do solvente e a separação dos íons em fase gasosa são procedimentos necessários para a análise dos compostos em questão. Assim, a interação entre cátions e ânions de LIs é identificada no espectro de ESI-MS pela identificação das massas molares do cátion e ânion formadores. Assim, o fragmento de m/z que corresponde a um cátion e um ânion $[C_1A_1]$ são considerados um monômero em um LI monocatiônico. Para LI dicatiônicos, o monômero $[C_1A_2]$ é formado por uma unidade dicatiônica e duas aniônicas. Outras espécies com mais cátions e ânions podem ser detectadas no ESI-MS de LIs dicatiônicos. A distribuição da abundância das espécies associadas é geralmente considerada um reflexo direto das suas estabilidades relativas.(FRIZZO et al., 2013)

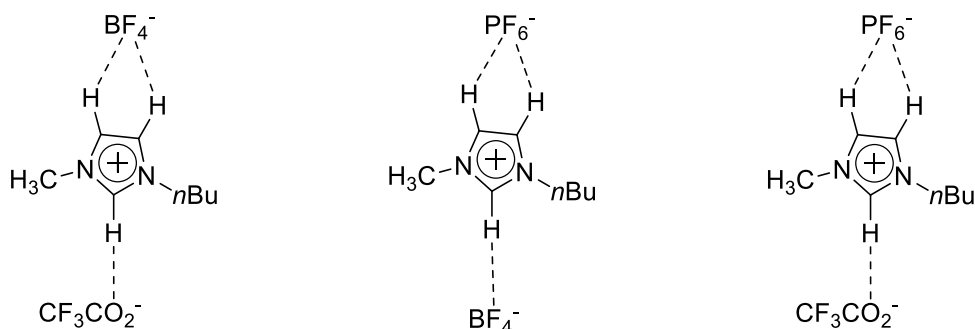
Uma revisão completa sobre o uso da ESI-MS na identificação de agregados supramoleculares de LIs incluindo determinação da energia das interações entre cátions e ânions é dada no capítulo de livro publicada pelos pesquisadores do NUQUIMHE em 2013.(FRIZZO et al., 2013)

Assim, as referências deste capítulo de maior interesse para este trabalho que são aquelas relacionadas a determinação da energia das interações entre cátions e ânions serão discutidas em detalhes nesta revisão. Além disso, trabalhos publicados depois de 2013 que estão relacionados a este trabalho também serão discutidos.

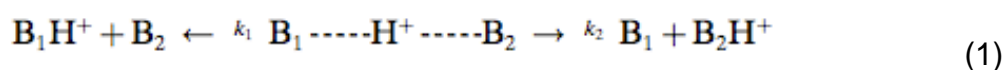
2.2.1 Determinação de força de interações dos líquidos iônicos usando o método cinético proposto por Cooks

Gozzo e col.(GOZZO et al., 2004) em 2004 fizeram um estudo da força de interação entre cátions e ânions. Nesse estudo foram misturados líquidos iônicos monocatiônicos e a solução resultante foi analisada por ESI-MS. No estudo, os autores do trabalho misturaram, primeiramente, os líquidos iônicos $[C_4MIM][BF_4]$, $[C_4MIM][PF_6]$ e $[C_4MIM][CF_3CO_2]$. A análise no método de varredura SCAN no modo negativo dessas misturas mostrou que houve a formação de espécies mistas, em que um cátion interage com dois ânions distintos. As espécies mistas encontradas foram: $[C_4MIMBF_4PF_6]^-$ de m/z 371, $[C_4MIMCF_3CO_2PF_6]^-$ de m/z 397 e $[C_4MIMCF_3CO_2BF_4]^-$ de m/z 339. As interações entre as espécies iônicas estão representadas na Figura 4. As massas geradas no espectro de massas foram selecionadas e fragmentadas no método *product ion* com variação da energia de colisão. A ordem encontrada para a força de interação regida pela ligação de hidrogênio e interação eletrostática para os líquidos iônicos foi: $[CF_3CO_2]^- > [BF_4]^- > [PF_6]^- > [InCl_4]^- > [BPh_4]^-$. O ânion tetrafenilborato ($[BPh_4]^-$) apresentou a menor interação com o cátion e isso é devido ao impedimento causado pelas fenilas presentes no ânion. Para corroborar com os dados obtidos pelo ESI-MS, os autores otimizaram as geometrias das ligações de hidrogênio para os líquidos iônicos $[C_4MIM][BF_4]$, $[C_4MIM][PF_6]$ e $[C_4MIM][CF_3CO_2]$ por cálculos de B3LYP/6-311G(d,p). A otimização ocorreu de forma que os ânions ficassem próximos aos hidrogênios mais ácidos do cátion.

Figura 4- Associações encontradas no ESI-MS para as misturas de líquidos iônicos. Adaptado da referência.(GOZZO et al., 2004)



Gozzo e col.(GOZZO et al., 2004) estimaram a energia da ligação de hidrogênio envolvida pelo método cinético de Cook. O método cinético proposto por Cooks e col.(GRAHAM COOKS et al., 1994) foi utilizado para determinar as propriedades termoquímicas com base nas taxas de dissociações competitivas de supramoléculas iônicas em fase gasosa, as quais são analisadas por espectrometria de massas através da seleção das massas de interesse. Devido à facilidade de uso, ampla aplicabilidade, alta sensibilidade a pequenas diferenças termoquímicas (tipicamente menor que 0,1 kcal.mol⁻¹), e de alta precisão, o método cinético de Cooks tem sido usado para inúmeras aplicações.(WU et al., 2004) Na sua forma simplificada, o método baseia-se nas seguintes hipóteses: (a) Diferenças insignificantes nos requisitos de entropia para as dissociações competitivas do íon selecionado; (b) energias de ativação insignificantes na reação inversa (íon produto voltando a formar o íon precursor); (c) ausência de formas isoméricas da supramolécula iônica. Quando essas condições são satisfeitas, a constante de dissociação da abundância do íon selecionado para, por exemplo, um próton ligado a dois ânions [B₁-H-B₂], está descrita na Equação 1, na qual k₁ e k₂ são as constantes de velocidade para as dissociações competitivas. As duas constantes estão relacionadas com a diferença de afinidade Δ(PA) do próton pelos dois ânions (B₁ e B₂), essa relação é descrita pela Equação 1. Na Equação 2, T_{eff} é a temperatura efetiva, a qual é um parâmetro termodinâmico relacionado com a energia interna de dissociação dos íons,(ERVIN, 2002) e Δ(ΔS) representa a diferença de entropia de reação entre os dois canais de fragmentação. B₁ e B₂ representam os ânions (bases) envolvidos nas interações.



$$\ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) = \ln\left(\frac{[B_1H^+]}{[B_2H^+]}\right) \approx \frac{PA(B_1) - PA(B_2)}{RT_{eff}} - \frac{\Delta(\Delta S)}{R} \quad (2)$$

Para averiguar a confiabilidade do método cinético de Cooks e se há uma influência significativa de parâmetros entrópicos, foi feita uma investigação da dissociação de íons, os quais são provenientes de uma série de compostos de

referência em que a diferença de afinidade $\Delta(PA)$ dos cátions é conhecida. Assim, constrói-se um gráfico de $\ln(k_1/k_2)$ versus $\Delta(PA)$, em que uma linha reta com um coeficiente de correlação elevado interceptando a origem indica a fiabilidade do método e a ausência de efeitos entrópicos significativos. A partir da inclinação dessa reta é possível calcular T_{eff} .

Gozzo e col. (GOZZO et al., 2004), a fim de verificar se o método cinético de Cooks é aplicável para medir a força da ligação de hidrogênio entre cátions e ânions, construíram um gráfico de $\ln(IA/IA')$ versus a afinidade relativa do cátion com os ânions $[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$, $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{InCl}_4]^-$. Para realizar esse estudo, foi substituído o $\ln(k_1/k_2)$ por $\ln(IA/IA')$, o qual representa a taxa da variação da intensidade dos ânions que interagem com o cátion. A afinidade relativa foi medida por cálculos de B3LYP/6-311G(d,p). A partir da amostra desconhecida, é possível calcular a afinidade entre cátions e ânions pela análise dessas amostras com os compostos de referência. Os autores obtiveram uma linha reta que passa pela origem com um coeficiente de correlação elevado de 0,998 e uma T_{eff} de 430 K. De acordo com Gozzo e col. (GOZZO et al., 2004) essa temperatura efetiva é típica para espécies iônicas fracamente ligadas. Esses resultados, portanto, demonstram que o método cinético de Cooks pode ser aplicado para os líquidos iônicos estudados, embora a natureza dos cátions varie.

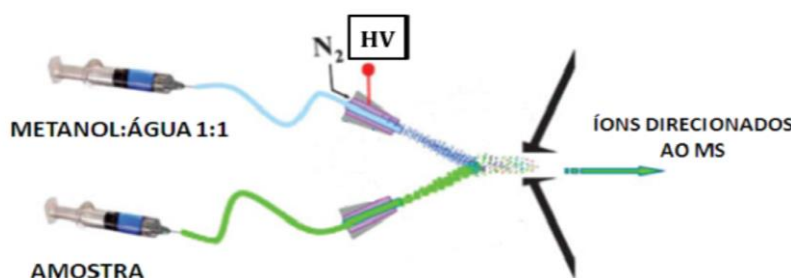
Combinando, portanto, os dados obtidos por cálculos B3LYP/6-311G(d,p) e os dados cinéticos, a seguinte ordem relativa de ligação de hidrogênio e interação eletrostática de 1-n-butil-3-metilimidazólio foi encontrada: $[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$ (0) > $[\text{BF}_4]^-$ (-3.1) > $[\text{PF}_6]^-$ (-10.0) > $[\text{InCl}_4]^-$ (-16.4) e $[\text{BPh}_4]^-$ (-17.6 kcal.mol⁻¹). (GOZZO et al., 2004)

2.2.2 Determinação de escala de força de interações dos líquidos iônicos usando o EESI-MS.

Zhou e col. (ZHOU, YAFEI et al., 2014) estudaram a força de interação entre o cátion imidazolíneo com diferentes ânions por ionização por *electrospray* extrativa acoplada a espectrometria de massas (EESI-MS). A ionização por *electrospray* extrativa (EESI) usa dois pulverizadores separados, um para nebulizar a solução da amostra e o outro para a produção de microgotículas de solvente carregadas. Microgotículas carregadas do analito de interesse interagem, através de atração eletrostática, com o solvente ionizado e a espécie pulverizada resultante é

direcionada para os quadropolos Figura 5.(CHEN; VENTER; COOKS, 2006) Essa técnica não necessita que a amostra tenha sido previamente preparada, uma vez que só os compostos ionizados que interagem com o solvente pulverizador serão extraídos.(CHEN et al., 2006)

Figura 5- Figura esquemática do funcionamento de uma fonte de *electrospray* extrativa. Adaptado da referência.(ZHOU, YAFEI et al., 2014)



Zhou e col.(ZHOU, YAFEI et al., 2014) estudaram a força de ligação cátion-ânion em LIs a partir dos espectros de massa gerados no EESI-MS. Foi comparado o espectro de massa no modo positivo de oito líquidos iônicos derivados do imidazol $[C_4MIM]^+$ com diferentes ânions ($[OH]^-$, $[HSO_4]^-$, $[Cl]^-$, $[BF_4]^-$, $[AlCl_4]^-$, $[NO_3]^-$, $[CH_3CO_2]^-$ e $[PF_6]^-$). Nesse estudo, foi comparada a intensidade do sinal gerado para o cátion $[C_4MIM]^+$ para os diferentes LIs, observou-se que a intensidade do sinal do cátion $[C_4MIM]^+$ livre é a mais elevada com o ânion OH^- e diminui para os outros LIs na seguinte ordem: $[OH]^- \approx [AlCl_4]^- > [HSO_4]^- > [Cl]^- > [BF_4]^- > [NO_3]^- > [PF_6]^- \approx [CH_3CO_2]^-$. Os autores constataram que dependência observada está em concordância com as energias de ligação de hidrogênio e interação eletrostática relatados por espectroscopia vibracional determinadas por cálculos de DFT.(GAO et al., 2010) Os dados mostraram que a energia de coesão do $[C_4MIM][Cl]$ é maior que a energia de coesão do $[C_4MIM][HSO_4]$, $[C_4MIM][BF_4]$ e $[C_4MIM][PF_6]$. Essa diferença na energia de coesão pode ser explicada pelo tamanho do íon $[Cl]^-$, o qual é menor que os demais ânions e dessa forma está ligado mais fortemente ao cátion.

2.2.3 Determinação da força de interação de LIs por ECI, aplicando energia de centro de massa (E_{cm}).

Em 2011, Fernandes e col.(FERNANDES et al., 2011) avaliaram a força de interação entre cátions e ânions de líquidos iônicos monocatiônicos através da variação da Energia de Colisão Induzida. Para programar a ECI, a tensão de ativação colisional (E_{lab}) foi aumentada em pequenos incrementos, ao passo que as abundâncias relativas dos íons de precursores e de fragmentos foram monitoradas. A energia necessária para dissociar 50% do íon precursor foi registrada como $E_{lab1/2}$. Esta energia representa um decaimento de 50% da intensidade do pico do íon precursor.(COLORADO; BRODBELT, 1996; HART; MCLUCKEY, 1994) Nessa colisão inelástica do íon selecionado, a energia total disponível para a conversão da energia cinética em energia interna (ou vibracional) do íon selecionado é denominada E_{cm} , a qual é calculada através da E_{lab} , da massa do gás presente na cela de colisão (m_t) e da massa do íon precursor (m_p) (Equação 3).(SLENO; VOLMER, 2004)

$$E_{cm} = E_{lab} \left(\frac{m_t}{m_p + m_t} \right) \quad (3)$$

As energias de dissociação a partir dos valores experimentais E_{lab} representam a energia necessária para separar um cátion e um ânion a partir da molécula de líquido iônico na fase gasosa e, como tal, pode ser considerada uma boa aproximação para a energia de interação entre cátions e ânions.

Assim, no trabalho de Fernandes e col.(FERNANDES et al., 2011) as diferenças na energia de interação foram relacionadas com as características estruturais das espécies iônicas. Primeiramente, foi estudada a influência do tamanho da cadeia alquílica na energia de interação cátion-ânion. Foi observado que a energia de interação decresce de $[C_1MIM][NTf_2]$ para $[C_5MIM][NTf_2]$, quando foi considerado o agregado catiônico, em que tem-se dois cátions interagindo com um ânion. O decréscimo nos valores de $E_{cm1/2}$ com o aumento da cadeia alquílica é explicado pelo aumento das forças de van der Waals entre as cadeias e diminuição das interações cátion-ânion. Quando foi considerado o agregado aniônico, em que dois ânions interagem com um cátion a energia de interação não varia

significativamente com o tamanho da cadeia alquílica do cátion. Nesse estudo, também foi verificada a influência da ligação de hidrogênio entre cátion e ânion. No caso de LIs formados pelo cátion imidazolíneo, as ligações de hidrogênio entre o cátion e o ânion é determinada principalmente pelo hidrogênio mais ácido no carbono 2 (C2). Particularmente, o $[C_4C_1MIM][NTf_2]$ tem uma energia de interação menor que o seu isômero estrutural $[C_5MIM][NTf_2]$. As estruturas destes dois LIs estão representadas na Figura 6. Observando as estruturas, percebe-se que a posição C2 do $[C_4C_1MIM][NTf_2]$ contém uma metila, assim não há a possibilidade de interações por ligações de hidrogênio entre o cátion e o ânion nessa posição. Nesse estudo, também foi verificada a influência da cabeça catiônica na energia de interação cátion-ânion. Estimou-se a energia de interação de LIs contendo o cátion pirrolidínio, piperidínio, imidazolíneo e piridínio. Os autores observaram que houve uma redução da força de interação nos LIs contendo anéis aromáticos, em comparação com LIs com anéis saturados. A menor energia de interação entre cátions contendo o anel aromático pode ser explicada pela deslocalização de elétrons nesses anéis, o que diminui a energia de interação cátion-ânion. Por outro lado, os LIs que possuem anéis saturados, possuem uma interação mais pronunciada entre cátions e ânions devido a carga pontual positiva presente no átomo de nitrogênio presente no anel. (IZGORODINA; FORSYTH; MACFARLANE, 2007) Por fim, os autores estudaram a influência do ânion na energia de interação. Os ânions $[Cl]^-$, $[BF_4]^-$, $[PF_6]^-$, $[NTf_2]^-$ e $[TfO]^-$ foram usados no estudo. Observou-se que quanto menor o raio do ânion, maior é a energia de interação cátion-ânion, uma vez que nos ânions menores há uma maior concentração de carga por volume comparado com os ânions maiores. (ZHANG, S. et al., 2006) Assim, a energia de interação cresce na seguinte ordem para os ânions: $[NTf_2]^- < [TfO]^- < [PF_6]^- < [BF_4]^- < [Cl]^-$ e o raio aniônico cresce na ordem inversa: $[Cl]^- < [BF_4]^- < [PF_6]^- < [TfO]^- < [NTf_2]^-$. Os valores de $E_{cm1/2}$ e $E_{lab1/2}$ para os líquidos iônicos com variação do ânion e variação da cadeia lateral estão representadas na Tabela 1.

Figura 6- Estrutura dos LIs (a) [C₅MIM][NTf₂]. e (b) [C₄C₁MIM][NTf₂].



Tabela 1- Valores de $E_{cm1/2}$ e $E_{lab1/2}$ para os líquidos iônicos com variação do ânion e variação da cadeia lateral.

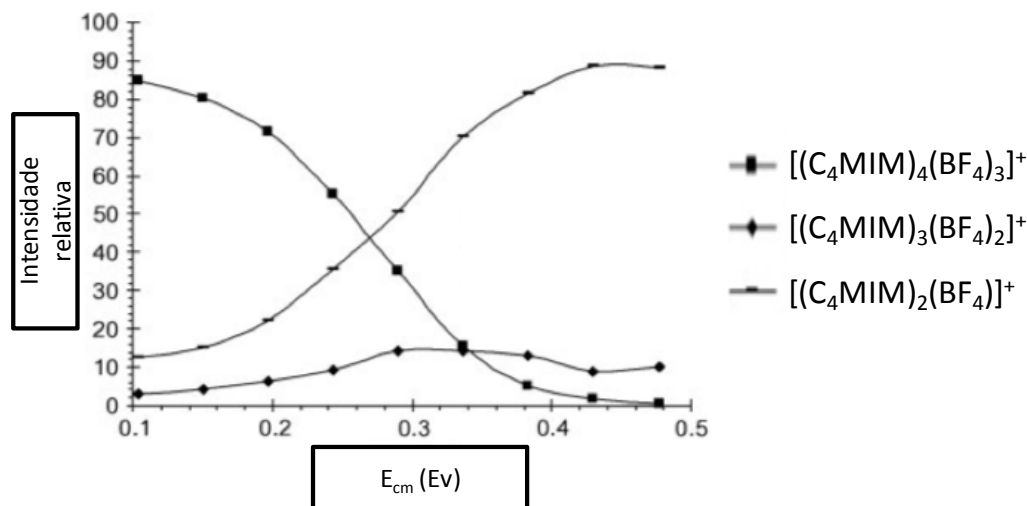
LI ^b	$E_{lab1/2}/eV^a$	$E_{cm1/2}/eV^a$
[C ₁ MIM][NTf ₂]	9,4	0,73
[C ₂ MIM][NTf ₂]	8,3	0,61
[C ₃ MIM][NTf ₂]	7,8	0,54
[C ₄ MIM][NTf ₂]	7,3	0,49
[C ₅ MIM][NTf ₂]	7,2	0,46
[C ₄ MIM][Cl]	8,8	0,82
[C ₄ MIM][BF ₄]	8,3	0,67
[C ₄ MIM][PF ₆]	8,9	0,63
[C ₄ MIM][TfO]	8,5	0,60

^aAdaptada de referência.(FERNANDES et al., 2011)^b[C₂A₁]⁺.

Fernandes e col.(FERNANDES; COUTINHO; MARRUCHO, 2009) estudaram a influência do tipo de ânion e o comprimento da cadeia alquílica sobre a estabilidade de LIs derivados no cátion 1,3-dialquil-imidazolíneo. A técnica de ionização por *electrospray* (ESI) associada a uma energia de colisão induzida (ECI) foi utilizada para determinar a estabilidade dos LIs. O espectro de massa no modo positivo SCAN para os líquidos iônicos estudados, mostra as massas das espécies iônicas do tipo [(C_nMIM)_{m+1}Am]⁺ em que *m* é o número de cátions e ânions do agregado iônico, A é o ânion e *n* é o tamanho da cadeia lateral presente no cátion. A intensidade relativa dos picos correspondentes ao líquido iônico [C_nMIM][BF₄] (*n* = 2,

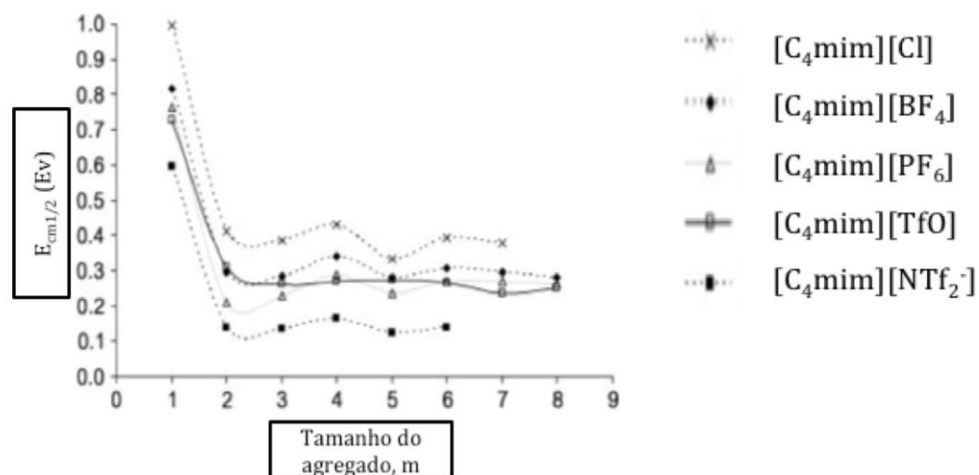
4, 8 e 10) no modo positivo, mostra claramente uma diminuição na abundância dos íons com o aumento da cadeia alquílica lateral. Posteriormente, foram realizados experimentos de ECI, a fim de romper os agregados formados e estimar as forças de interação entre os agregados. A fragmentação das espécies catiônicas geram, em todos os casos, picos separados por espécies neutras $[C_nMIM][A]$. Foi investigado a dependência da energia de colisão aplicada com a intensidade dos fragmentos gerados a partir dos agregados do líquido iônico $[C_4MIM][BF_4]$. Foi monitorada a abundância relativa do íon precursor e dos fragmentos gerados em função da energia de centro de massa (E_{cm}). Os autores construíram gráficos de intensidade relativa em função de E_{cm} e avaliaram o comportamento do íon precursor e dos fragmentos gerados. Foi observado que a intensidade relativa dos íons precursores diminui, na medida em que aumenta E_{cm} . Em contra partida, a abundância dos fragmentos aumenta na medida em que os valores de E_{cm} também aumentam, porém a partir de determinados valores de E_{cm} essa relação não é mantida. Nesse sentido, o agregado $[(C_4MIM)_2(BF_4)]^+$ gera exclusivamente o fragmento $[C_4MIM]^+$ o qual tem sua abundância relativa aumentada na medida em que os valores de E_{cm} crescem. O espectro de massa do agregado precursor $[(C_4MIM)_4(BF_4)_3]^+$ mostra a co-formação dos fragmentos $[(C_4MIM)_3(BF_4)_2]^+$ e $[(C_4MIM)_2(BF_4)]^+$, o que é uma indicação de que a fragmentação do íon precursor não ocorre necessariamente por perdas sequenciais de uma unidade neutra, mas por uma perda direta de $[(C_4MIM)_2(BF_4)]^+$, sendo esse o processo dominante devido a maior abundância do íon produzido (Figura 7).

Figura 7- Gráfico da intensidade relativa em função de E_{cm} para o íon precursor $[(C_4MIM)_4(BF_4)_3]^+$ e para os fragmentos $[(C_4MIM)_3(BF_4)_2]^+$ e $[(C_4MIM)_2(BF_4)]^+$. Adaptado da referência.(FERNANDES et al., 2009)



Para avaliar a influência do ânion na formação de agregados iônicos, foi monitorada a $E_{cm1/2}$ em função do tamanho de agregados de LIs $[C_4MIM][A]$ ($A = [Cl]^-$, $[BF_4]^-$, $[PF_6]^-$, $[NTf_2]^-$ e $[TfO]^-$) (Figura 8). Foi observado, que independente do ânion, a energia necessária para dissociar os monômeros do tipo $[(C_4MIM)_2(A)]^+$ é muito maior que a energia necessária para dissociar agregados maiores. A partir dos valores de $E_{cm1/2}$ os autores concluíram que a ordem decrescente de energia necessária para dissociar os monômeros carregados do tipo $[(C_4MIM)_2(A)]^+$ segue a ordem $[Cl]^- > [BF_4]^- > [PF_6]^- > [TfO]^- > [NTf_2]^-$.

Figura 8- Gráfico da $E_{cm1/2}$ em função do tamanho dos agregados para os líquidos iônicos $[C_4MIM][A]$ ($A= [Cl]^-$, $[BF_4]^-$, $[PF_6]^-$, $[NTf_2]^-$ e $[TfO]^-$). Adaptado da referência (FERNANDES et al., 2009).



A partir desta revisão observou-se que a técnica de ESI é muito utilizada na determinação de escalas de força de interação entre cátions e ânions de LI monocatiônicos. Basicamente três modelos foram utilizados para determinação destas escalas (Modelo Cinético de Cooks, EESI-MS e a determinação da $E_{cm1/2}$). Os resultados mostraram que a força de interação entre cátion e ânion diminui com o aumento da cadeia aquílica dos cátions. Em relação aos ânions, o estabelecimento de escalas relativas entre diferentes cátions estudados em cada série torna difícil juntar todas as escalas em uma com o propósito de comparar o efeito dos ânions.

Assim, vale destacar que escalas de força de interação entre cátions e ânions de LI dicatiônicos não foram descritas até o presente bem como a influência da estrutura de cátions e ânions.

2.3 PROPRIEDADES FÍSICAS DOS LÍQUIDOS IÔNICOS

Neste tópico serão abordadas as propriedades físicas dos líquidos iônicos que são de interesse nesse estudo. Dessa forma, a solubilidade, densidade e viscosidade serão as propriedades descritas. Nesta seção, foram revisados alguns

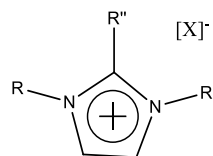
artigos que abordam o uso de líquidos iônicos com uma estrutura semelhante aos estudados nessa dissertação.

2.3.1 Solubilidade

Devido a sua natureza anfifílica, os LIs podem se organizar de diferentes formas em solução. Para os estudos das soluções de líquidos iônicos no ESI-MS, a apreciação da solubilidade dos líquidos iônicos é de extrema importância, uma vez que a análise de espécies insolúveis no equipamento pode acarretar em desvios nas medidas, além disso o entupimento de colunas e do sistema de injeção do equipamento analítico também é um problema que pode ser causado pela insolubilidade das espécies.

Carlise e col.(CARLISLE et al., 2008) estimaram que os parâmetros de solubilidade de LI baseados no cátion imidazólico e substituintes alquila estão baseados no conceito da contribuição dos grupos presentes na molécula, para as energias coesivas (atração molecular constante) totais presentes na molécula. Sendo a energia coesiva total, a soma das energias coesivas associadas com cada grupo constituinte da molécula, pode-se assumir que estas atrações dependem da natureza da molécula e do ambiente químico em que ela está inserida. Nesse sentido, Bonhôte e colaboradores (BONHÔTE et al., 1996) verificaram a miscibilidade de LI com outros líquidos, onde foi encontrado que a miscibilidade depende tanto da cadeia alquílica do cátion, quanto do ânion presente na estrutura de LI. Neste estudo, todos LI com diferentes tipos de cátion contendo o ânion $[\text{NTf}_2]^-$ foram imiscíveis na presença de água e este resultado reflete a ausência da habilidade de ligação de hidrogênio pelo ânion em questão. Dessa forma, os autores concluíram que uma maior miscibilidade é esperada com o aumento da possibilidade da formação de ligação de H para cátions e ânions. Em estruturas catiônicas $[\text{C}_4\text{MIM}]^+$, contra-íons como $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$, $[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$, $[\text{C}_3\text{F}_7\text{COO}]^-$ conferiram ao LI uma alta solubilidade, enquanto ânions $[(\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ e $[\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]^-$ conhecidos por serem ânion hidrofóbicos, provocaram uma separação de fases.(BONHÔTE et al., 1996) A Tabela 2, apresenta os LIs estudados por Bonhôte e col.(BONHÔTE et al., 1996)

Tabela 2- LIs estudados por Bonhôte e col.(BONHÔTE et al., 1996)



R	R'	R''	Ânions
Metila	Metila	H	CF ₃ SO ₃ ⁻
Etila	Etila	Metila	CF ₃ COO ⁻
	Butila	Etila	C ₃ F ₇ COO ⁻
	<i>iso</i> -butila		(CF ₃ CO ₂) ₂ N ⁻
	CF ₃ CH ₂		C ₄ F ₉ SO ₃ ⁻
	CH ₃ OC ₂ H ₅		

Okuniewska e col.(OKUNIEWSKA et al., 2014) estimaram a solubilidade de LIs em água e em 2-feniletanol. Foi observado que a solubilidade em 2-feniletanol de LIs contendo o ânion N-triflato [NTf₂] e cátions quinolínio, imidazolíneo e piperidínio aumenta com o aumento do ponto de fusão do LI. No caso de LIs com o cátion quinolínio, a solubilidade do [HiQuin][NTf₂] (Figura 9-a) é ligeiramente inferior a solubilidade do LI [HQuin][NTf₂] (Figura 9-b), o qual apresenta uma temperatura de fusão de 10 graus mais elevada. Observou-se que quase todos os LIs deste estudo mostram imiscibilidade com água.(OKUNIEWSKA et al., 2014) No geral, os LIs com o cátion quinolínio apresentaram uma solubilidade maior em água que os LIs com o cátion piperidínio. Por outro lado, os LIs contendo o cátion piperidínio ([EMPIP][NTf₂]) são mais solúveis em 2-feniletanol que os LIs contendo o cátion quinolíneo. Os autores acreditam que isto se deve principalmente à diferença nas temperaturas de fusão e as entalpias de fusão destes LIs (Tabela 3).(DOMAŃSKA; KRÓLIKOWSKA; PADUSZYŃSKI, 2011; DOMAŃSKA; ZAWADZKI; TSHIBANGU; et al., 2011; DOMAŃSKA; ZAWADZKI; ZWOLIŃSKA, 2011) Além disso, a solubilidade dos LIs na água diminui ligeiramente à medida que a cadeia carbônica presente no cátion aumenta.(OKUNIEWSKA et al., 2014)

Figura 9- a) Estrutura do líquido iônico [HiQuin][NTf₂] b) Estrutura do líquido iônico [HQuin][NTf₂].

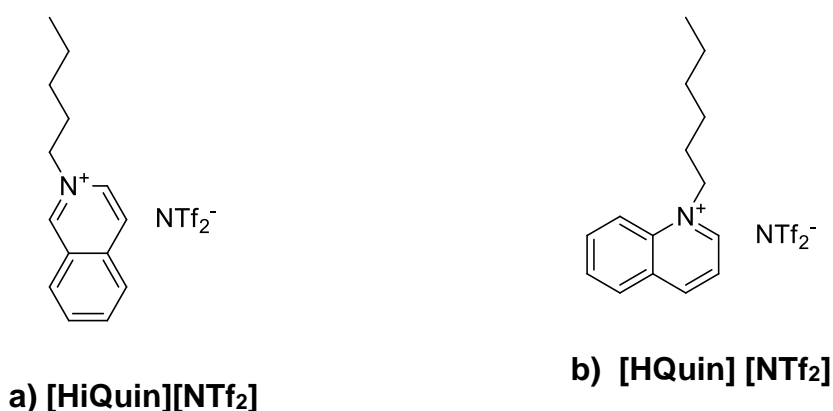


Tabela 3- Temperatura de fusão (T_{fus}), entalpia de fusão ($\Delta_{fus}H$) e entalpia de transição de fase ($\Delta_{tr}H$) para os líquidos iônicos [HiQuin][NTf₂], [HQuin][NTf₂] e [EMPIP][NTf₂]. As propriedades físicas foram obtidas por DSC.

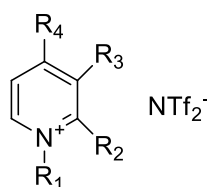
LI	T_{fus} (K)	$\Delta_{fus}H$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta_{tr}H$ (kJ.mol ⁻¹)
[EMPIP][NTf ₂]	358,0	16,61	3,53
[HiQuin][NTf ₂]	327,2	58,64	2,45
[HQuin][NTf ₂]	317,2	63,54	-

^aAdaptado da referência (OKUNIEWSKA et al., 2014).

González e col.(GONZÁLEZ; MACEDO, 2014) avaliaram a influência do número, posição e comprimento dos substituintes alquil na solubilidade da água em LIs a base do cátion piridínio. Neste trabalho, a solubilidade de água em oito LIs baseados no cátion piridínio com o ânion [NTf₂]⁻ (Tabela 4) foi experimentalmente determinada como uma função da temperatura. A dependência da temperatura mostra que a solubilidade da água nos LIs estudados aumenta na medida em que a medida que a temperatura aumenta. O efeito do número de substituintes sobre a solubilidade de água nos LIs estudados foram analisados por comparação dos dados de solubilidade medidos para as misturas binárias com LIs mono e bi substituídos e o mesmo substituinte alquil no átomo de nitrogênio presente no anel piridínio. Os autores mostraram que a solubilidade de água nos LIs derivados do cátion piridínio diminui à medida que aumenta o número de substituintes

alquilas.(FREIRE; NEVES; SHIMIZU; et al., 2010; GONZÁLEZ; MACEDO, 2014) Este resultado está de acordo com os resultados previamente publicados por outros autores que explicam que a adição de novos substituintes alquila no anel catiônico faz com que os LIs se tornem mais hidrofóbicos.(FREIRE; NEVES; SHIMIZU; et al., 2010) O aumento do tamanho da parte hidrofóbica dos cátions diminui a polaridade do LI e, por conseguinte, sua capacidade de interagir com a água.(ZHOU, T. et al., 2012)

Tabela 4- LIs utilizados no estudo.



R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	LI
C ₂ H ₅	H	H	H	[Epy][NTf ₂]
C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	[¹ E ² Mpy][NTf ₂]
C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	[¹ E ³ Mpy][NTf ₂]
C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	[¹ E ⁴ Mpy][NTf ₂]
C ₄ H ₉	H	H	H	[Bpy][NTf ₂]
C ₄ H ₉	CH ₃	H	H	[¹ B ² Mpy][NTf ₂]
C ₄ H ₉	H	CH ₃	H	[¹ B ³ Mpy][NTf ₂]
C ₄ H ₉	H	H	CH ₃	[¹ B ⁴ Mpy][NTf ₂]

^a Adaptada de referência (GONZÁLEZ; MACEDO, 2014).

Assim, os resultados descritos por González e col.(GONZÁLEZ; MACEDO, 2014) podem ser resumidos em: (i) a solubilidade na água aumenta quando a temperatura aumenta; (ii) o conteúdo de água no LI diminui com o aumento do número de substituintes no anel de piridínio.(GONZÁLEZ; MACEDO, 2014)

Freire e col.(FREIRE et al., 2007) estudaram o efeito da estrutura do cátion na solubilidade dos LIs em água. Os autores observaram que a solubilidade de água nos LIs é influenciada pelo tipo de cabeça catiônica e está relacionada com a

disponibilidade de elétrons para interagir com água.(FREIRE et al., 2007; FREIRE; NEVES; VENTURA; et al., 2010) Assim, a LIs com cátions aromáticos (imidazólio e de piridínio) mostram uma capacidade de solvatação pela água mais elevada.

Os autores estabeleceram que a solubilidade de água em LIs aumenta na seguinte ordem para os cátions: piperidínio <pirrolidínio<piridínio <imidazólio.

Frizzo e col.(FRIZZO; BENDER; SALBEGO; et al., 2016) estudaram a solubilidades em uma solução etanol em água (4,75%) de LIs dicatiônicos baseados no anel imidazólico (Figura 10) com diferentes ânions ([Br]⁻, [NO₃]⁻, [SCN]⁻, [BF₄]⁻). Os autores concluíram que o aumento na solubilidade segue a ordem: [BF₄]⁻<[SCN]⁻~[NO₃]⁻<[Br]⁻, mostrando uma tendência em relação ao caráter hidrofóbico do ânion, de forma que à medida que a hidrofobicidade do ânion aumenta a solubilidade diminui. A Tabela 5 apresenta os valores de solubilidade encontrados para os LIs dicatiônicos estudados por Frizzo e col.(FRIZZO; BENDER; SALBEGO; et al., 2016)

Figura 10- Estrutura do dicátion utilizado para os estudos de solubilidade.(FRIZZO; BENDER; SALBEGO; et al., 2016)

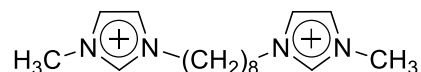


Tabela 5- Dados de solubilidade dos LI na solução de etanol em água (4,75%).

LI	Concentração (mM)	Solubilidade (g/L)
[Bis-C ₈ (MIM) ₂][2Br]	130	70
[Bis-C ₈ (MIM) ₂][2NO ₃]	123	60
[Bis-C ₈ (MIM) ₂][2SCN]	118	60
[Bis-C ₈ (MIM) ₂][2BF ₄]	114	50
[C ₈ MIM][Br]	110	30

Estes resultados também mostraram que os LIs dicatiônicos são mais solúveis em água do que seus análogos monocatiônicos. Essa diferença é explicada pela maior capacidade de interação com a água que os LIs dicatiônicos (duas cabeças polares) apresentam em relação aos monocatiônicos (uma cabeça polar). (FRIZZO; BENDER; SALBEGO; et al., 2016)

2.3.2 Densidade

A densidade dos LIs é maior que a densidade da água e a maioria dos solventes orgânicos. Determinadas aplicações dos LIs dependem da densidade desses compostos, portanto o estudo da densidade é de suma importância.

Kermanioryani e col.(KERMANIORYANI et al., 2016) estudaram a densidade de líquidos iônicos baseados no cátion imidazolíneo contendo um anel aromático em sua estrutura. A densidade dos LIs estudados foi determinada no intervalo de temperatura de 293,15-773,15 K. Os dados obtidos revelam que os valores de densidade seguem a seguinte ordem: $[BzIm][NTf_2] \geq [BPhIm][NTf_2] > [BnIm][NTf_2]$. A Figura 11, apresenta a estrutura desses LIs. De acordo com os dados obtidos, pode-se concluir que as densidades dos líquidos iônicos estudados apresentam valores mais baixos que alguns LIs de cadeia alquílica curta (<4).(KERMANIORYANI et al., 2016; ZHANG, S. et al., 2006) Por outro lado, a densidade de líquidos iônicos com seis ou mais átomos de carbono na cadeia alquílica, como por exemplo o líquido iônico $[HmIm][NTf_2]$, apresentam uma densidade menor que os líquidos iônicos com anel aromático em sua estrutura.(BONHÔTE et al., 1996; DZYUBA; BARTSCH, 2002) Também foi observado, que a densidade dos líquidos iônicos estudados diminui com o aumento do volume molecular (Tabela 6). A maior densidade dos LIs $[BzIm][NTf_2]$ e $[BPhIm][NTf_2]$ pode ser explicada pelo volume molecular e pela posição do grupo aromático e sua subsequente influência sobre a interação π - π .(KERMANIORYANI et al., 2016)

Figura 11- Estrutura de (a) $[BzIm][NTf_2]$ (b) $[BPhIm][NTf_2]$ (c) $[BnIm][NTf_2]$

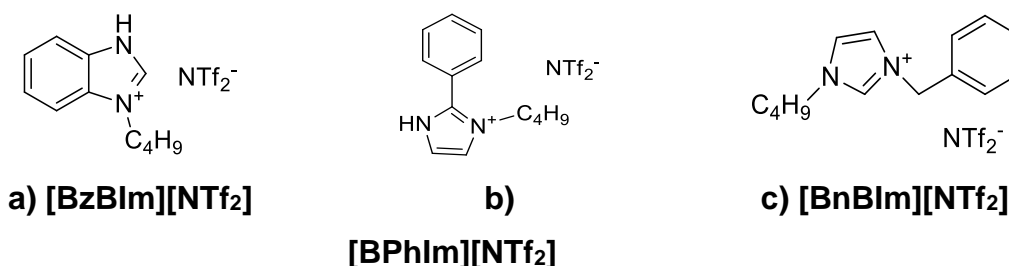


Tabela 6- Valores de densidade (ρ) e volume molecular (V_m) para os LIs [BzBIm][NTf₂], [BPhIm][NTf₂] e [BnBIm][NTf₂].

LI	V_m (cm ³ mol ⁻¹) ^a	ρ (g cm ⁻³) ^a
[BzBIm][NTf ₂]	315	1,44
[BPhIm][NTf ₂]	340	1,43
[BnBIm][NTf ₂]	385	1,3

^a Adaptada de referência (KERMANIORYANI et al., 2016).

Tokuda e col.(TOKUDA et al., 2004) estabeleceram que a diferença entre os ânions com o mesmo cátion baseado no anel imidazólico com quatro carbonos na cadeia lateral ([C₄MIM]⁺) em LI leva a diferentes valores de densidade e a ordem desses valores segue a ordem decrescente da massa molecular dos ânions (Tabela 7).

Tabela 7- Valores de densidade (ρ) para LI com diferentes ânions a 30 °C.

LI	MM (g/mol)	ρ (g cm ⁻³)
[C ₄ MIM][NPf ₂]	519,4	10,3
[C ₄ MIM][NTf ₂]	419,4	9,40
[C ₄ MIM][CF ₃ SO ₃]	288,2	8,0
[C ₄ MIM][PF ₆]	284,2	8,69
[C ₄ MIM][CF ₃ CO ₂]	252,2	7,54
[C ₄ MIM][BF ₄]	226,0	7,26

^a Adaptada de referência (TOKUDA et al., 2004).

2.3.3 Viscosidade

A viscosidade dos LIs está relacionada com as forças iônicas e intermoleculares, as quais diminuem a mobilidade iônica e conseqüentemente aumentam a viscosidade dos compostos iônicos. Desse modo, pode-se dizer que quanto maior a viscosidade de um LI com densidades semelhantes, maior é a força de interação entre as moléculas. Quando a viscosidade dos LIs moncatiônicos são comparadas com os dicatiônicos contendo o mesmo ânion e cadeia alquílica comparável, observou-se que a viscosidade dos LIs dicationicos é de 13 a 80 vezes maior que a viscosidade dos LIs moncatiônicos. A maior viscosidade dos LIs dicatiônicos é explicada pelas forças intermoleculares pronunciadas que ocorrem nessas moléculas e pela formação de redes. Shiota e col. (SHIROTA et al., 2011) verificaram que a viscosidade dos LI dicatiônicos [Bis-C₅(MIM)₂][2NTf₂] e [Bis-C₆(MIM)₂][2NTf₂] é 738,9 e 649,5 mPa.s respectivamente. A viscosidade dos LI moncatiônicos [C₅(MIM)][NTf₂] e [C₆(MIM)][NTf₂] é 59,1 e 69,3 mPa.s respectivamente. Além disso, os LIs demonstram uma viscosidade elevada se comparados com a viscosidade da água (1 cP a 20 °C). (SHIROTA et al., 2011)

Kermanioryani e col.(KERMANIORYANI et al., 2016) também estudaram a viscosidade dos LIs baseado no cátion imidazilíneo contendo anel aromático em sua estrutura. A viscosidade dos LIs diminui na ordem: [BzBIm][NTf₂] > [BPhIm][NTf₂] > [BnBIm][NTf₂], o que foi um resultado esperado, considerando a estrutura desses LIs. A tendência observada é similar à obtida para medições de densidade e como mencionado antes, as interações π-π explicam a alta viscosidade desses LIs contendo anel aromático. Isso explica por que a viscosidade do [BzBIm][NTf₂] e [BPhIm][NTf₂] são particularmente muito maior do que de LIs comerciais que possuem uma cadeia alquílica lateral. Por exemplo, os valores de viscosidade de [BzBIm][NTf₂], [BPhIm][NTf₂] e [BnBIm][NTf₂] a 20 °C são 1150.40 mPa.s, 753.71 mPa.s e 86,75 mPa.s, respectivamente, os quais são maior do que os valores de viscosidade do [C₄MIM][NTf₂] com 52 mPa.s.(BONHÔTE et al., 1996; HARDACRE et al., 2002; OLIVIER-BOURBIGOU; MAGNA, 2002)

Yasuda e col.(YASUDA et al., 2013) demonstraram que a viscosidade é dependente da massa molecular, em outras palavras, do tamanho do cátion para LI com o ânion [CF₃SO₃]⁻. Por outro lado, o ânion também influencia na viscosidade dos LIs, contudo, uma maior viscosidade é esperada para estruturas onde as

interações intermoleculares (ligações de H e interações de Van der Waals) e iônicas são favorecidas (Tabela 8).(WASSERSCHEID; KEIM, 2000)

Tabela 8- Dados de viscosidade dos LI a 20 °C.^a

LI	Viscosidade (cP ^b)
[C ₄ MIM][<i>n</i> -C ₄ F ₉ SO ₃]	373
[C ₄ MIM][<i>n</i> -C ₃ F ₇ CO ₂]	182
[C ₄ MIM][CF ₃ SO ₃]	90

^a Adaptada da referência (WASSERSCHEID; KEIM, 2000). ^b Unidade cP corresponde a mPa.s (SI).

Quando a viscosidade dos LIs monocatiônicos são comparadas com os dicatiônicos contendo o mesmo ânion e cadeia alquílica comparável, observou-se que a viscosidade dos LIs dicationicos é de 13 a 80 vezes maior que a viscosidade dos LIs monocatiônicos. A maior viscosidade dos LIs dicatiônicos é explicada pelas forças intermoleculares pronunciadas que ocorrem nessas moléculas. Shirota e col. verificaram que a viscosidade dos LIs dicatiônicos [Bis-C₅(MIM)₂][2NTf₂] e [Bis-C₆(MIM)₂][2NTf₂] é 738,9 e 649,5 mPa.s respectivamente. A viscosidade dos LIs monocatiônicos [C₅(MIM)][NTf₂] e [C₆(MIM)][NTf₂] é 59,1 e 69,3 mPa.s respectivamente.(SHIROTA et al., 2011)

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 PREPARO DAS SOLUÇÕES PARA OS EXPERIMENTOS COM LÍQUIDOS IÔNICOS PUROS

Para a análise das amostras no ESI-MS foram preparadas soluções de LIs na concentração de 2,0 mM. Para isso, em uma balança Sartorius M2P, foi pesada a massa do LI referente à concentração desejada. A massa pesada foi transferida para um balão volumétrico de 2,0 mL e o volume foi aferido com água ultra-pura (Mili-Q). As soluções dos LIs foram transferidas para vials de 2 mL. Após essa etapa, foi realizada a análise das amostras. Apenas para o LI [Bis-C₈(MIM)][2Br] foram preparadas soluções na faixa de 0,1 a 8,0 mM. O procedimento para a preparação das soluções de [Bis-C₈(MIM)][2Br] é análogo ao descrito acima, apenas a massa pesada é corrigida para as diferentes concentrações.

3.2 PREPARO DAS SOLUÇÕES PARA OS EXPERIMENTOS COM AS MISTURAS DE LÍQUIDOS IÔNICOS

Para a determinação da energia de interação entre cátions e ânions através das misturas, foram preparadas soluções de LIs na concentração de 2,0 mM. Para isso, em uma balança Sartorius M2P, foi pesada a massa do LI referente à concentração de 4,0 mM. A massa pesada foi transferida para um balão volumétrico de 10 mL e o volume foi aferido com água ultra-pura (Mili-Q). Com um pipetador, 1,0 mL da solução de um determinado LI e 1,0 mL da solução de outro LI foram transferidas para um mesmo vial de 2,0 mL.

3.3 CROMATOGRAFIA LÍQUIDA COM IONIZAÇÃO POR *ELECTROSPRAY* (ESI)

Espectros de massa por ionização por *electrospray* (ESI-MS) foram adquiridos em um equipamento Agilent Technologies 6460 Triplo quadrupolo 6460 (LC/MS-MS) (Agilent Technologies, USA). A temperatura do gás foi de 300 °C e o fluxo de gás seco foi de 5L min⁻¹. O nebulizador permaneceu em 45 psi. A voltagem do capilar foi de 3500 eV e do fragmentador 3 eV. Soluções de LIs em água foram introduzidas a um taxa de fluxo de 5 µl min⁻¹. Nitrogênio foi usado como gás de nebulização e como gás de colisão. Íons moleculares foram detectados usando o

modo positivo e negativo, onde a razão m/z é dada para um dicátion e um ânion e, somente para um ânion. Os agregados aniônicos foram detectados somente no modo negativo. Os experimentos com variação da energia de colisão induzida por dissociação (ECI) foram realizados no modo positivo para os líquidos iônicos puros e no modo negativo para as misturas.

3.4 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

Os espectros de RMN ^1H e RMN ^{13}C foram obtidos em um espectrômetro Bruker AVANCE III, que opera na frequência de 600 MHz para Hidrogênio e 150 MHz para Carbono (Departamento de Química – UFSM). Os deslocamentos químicos (δ) demonstrados na discussão dos resultados, estão relacionados em parte por milhão (ppm) em relação ao tetrametilsilano (TMS), utilizado como padrão interno para os espectros de ^1H e ^{13}C em DMSO. O número de hidrogênios foi deduzido da integral relativa e a constante de acoplamento (J) é expressa em Hertz (Hz). A temperatura para a análise das amostras foi de 25 °C. Para a análise das amostras, 5 mg de LI foram diluídos em 0,5 mL de DMSO.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 NUMERAÇÃO E NOMENCLATURA DOS LI

Os líquidos iônicos utilizados neste estudo são constituídos por duas cabeças catiônicas derivadas do anel imidazólico conectadas por uma cadeia alquílica (grupo espaçador) e dois ânions como contra-íons. Os ânions estudados são: brometo [Br]⁻, nitrato [NO₃]⁻, tiocianato [SCN]⁻, tetrafluorborato [BF₄]⁻ e cloreto [Cl]⁻. Os grupos espaçadores estudados contém quatro, seis, oito e dez carbonos. A nomenclatura adotada para estes compostos segue os critérios da IUPAC para hidrocarbonetos, de forma que a cadeia principal é a cadeia localizada entre os dois anéis imidazólicos. A Figura 12 exemplifica a numeração dada à estrutura dos LI 1-5. As estruturas correspondentes de cada LI em particular, bem como, a nomenclatura de acordo com a IUPAC, estão dispostas na Tabela 9.

Figura 12- Numeração dos átomos da estrutura dos LI em estudo.

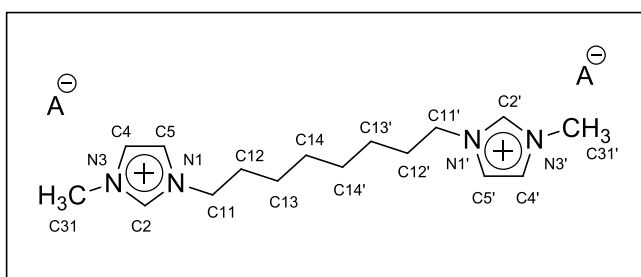


Tabela 9- Estrutura e nomenclatura dos compostos 1-12.

LI	Estrutura	Nomenclatura
1		Dibrometo de 1,8-bis(3-metilimidazolil-1-íneo)-octano
2		Dinitrato de 1,8-bis(3-metilimidazolil-1-íneo)octano

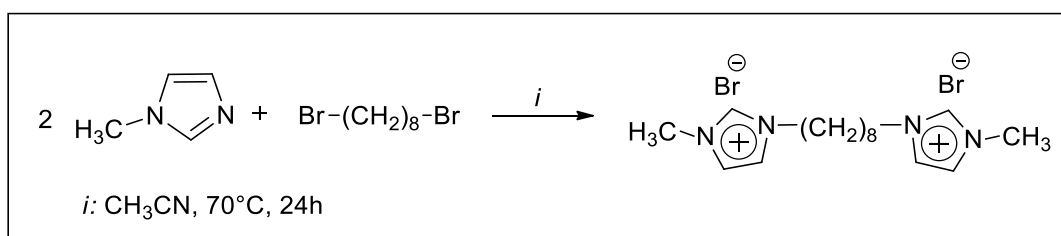
Tabela 9- Estrutura e nomenclatura dos compostos 1-12. Continuação.

3		Ditioanato de 1,8-bis(3-metilimidazolil-1-íneo)octano
4		Ditetrafluorborato de 1,8-bis(3-metilimidazolil-1-íneo)octano
5		Dicloreto de 1,8-bis(3-metilimidazolil-1-íneo)octano
6		Dibrometo de 1,4-bis(3-metilimidazolil-1-íneo)butano
7		Dibrometo de 1,6-bis(3-metilimidazolil-1-íneo)hexano
8		Dibrometo de 1,10-bis(3-metilimidazolil-1-íneo)decano
9		Brometo de 3-metil-1-octilimidazolíneo
10		Nitrato de 3-metil-1-octilimidazolíneo
11		Tiocianato de 3-metil-1-octilimidazolíneo
12		Tetrafluorborato de 3-metil-1-octilimidazolíneo

4.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS LI

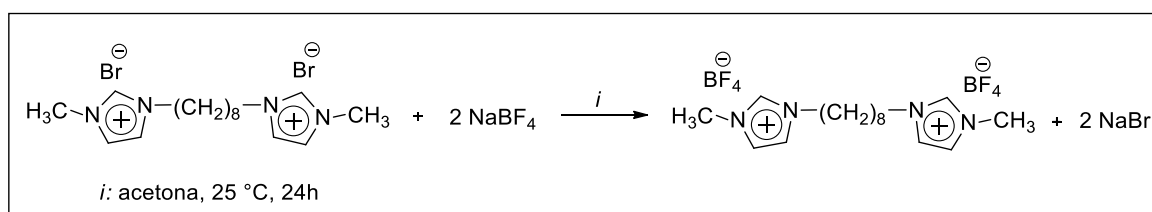
Os LIs abordados neste trabalho foram sintetizados a partir de metodologias previamente descritas na literatura. (SHIROTA et al., 2011) Os LI 1-12 foram obtidos em uma única etapa, através de uma reação de substituição nucleofílica entre o anel imidazolíneo e o haleto de alquila em uma proporção 2:1 para o LI dicatiônico e 1:1 para o monocatiônico. Estes LI foram obtidos em aquecimento de acetonitrila por 24 horas (Figura 13).

Figura 13- Esquema de síntese dos LI exemplificado pelo LI 1.



Os LIs 2-5 foram obtidos através de uma reação de metátese entre o LI 1 usado como precursor e o sal de interesse (AgNO₃, KSCN, NaBF₄ e NaCl para os LIs 2, 3, 4 e 5, respectivamente). A Figura 14 representa a obtenção do LI 4 através de uma reação do troca de ânion. Um procedimento análogo foi utilizado para obtenção dos LIs 2, 3 e 5. Dependendo do LI a ser sintetizado, diferentes solventes e temperatura foram utilizadas. O sal gerado como subproduto na síntese é retirado com um solvente em que o sal é insolúvel e o LI solúvel.

Figura 14- Esquema de síntese para a obtenção dos LIs por metátese, exemplificado pelo LI 4.



Todos os LI foram caracterizados por espectrometria de massa com ionização por *electrospray* (ESI-MS), ressonância magnética nuclear (RMN) de ¹H e ¹³C.

4.2.1 Espectroscopia de massa com ionização por *electrospray*.

A espectrometria de massas também desempenha um papel significativo na caracterização e determinação das estruturas dos LIs.(KOEL, 2009) Sendo um método de ionização suave, a ionização por *electrospray* é uma técnica aplicada à análise de moléculas não voláteis a partir da fase líquida e permite que moléculas ligadas através de interações não covalentes sejam detectadas através desse método.(NOHARA; OHKOSHI; SAKAI, 1998) Assim, torna-se uma ferramenta essencial na caracterização das estruturas dos LIs em estudo. A Tabela 10 demonstra os dados de fórmula molecular, massa molecular, massa monoisotópica e dados de espectrometria de massa obtidos para os LIs. Na técnica de espectrometria de massas, a análise foi feita nos modos positivo e negativo. No modo positivo, a massa monitorada foi correspondente a um dicátion e um ânion. No modo negativo, somente a massa de um único ânion foi monitorada.

Tabela 10- Fórmula molecular, massa molecular, massa monoisotópica e íon molecular obtido por espectroscopia de massa dos LIs 1-12. Fórmula molecular, massa molecular, massa monoisotópica e íon molecular obtido por espectroscopia de massa dos LIs 1-12.^a

LI	Fórmula Molecular	Massa Molecular (g/Mol)	Massa Monoisotópica (g/Mol)	Íon Molecular (m/z) ^b	Íon Molecular (m/z) ^c
1	C ₁₆ H ₂₈ Br ₂ N ₄	436,23	434,07	355,2	78,9
2	C ₁₆ H ₂₈ N ₆ O ₆	400,43	400,21	338,3	62,0
3	C ₁₈ H ₂₈ N ₆ S ₂	392,59	392,18	334,3	58,1
4	C ₁₆ H ₂₈ B ₂ F ₈ N ₄	450,03	450,24	363,3	87,0
5	C ₁₆ H ₂₈ Cl ₂ N ₄	347,33	346,00	311,1	35,2
6	C ₁₂ H ₂₆ Br ₂ N ₄	386,17	384,05	306,2	78,9
7	C ₁₄ H ₃₀ Br ₂ N ₄	414,22	412,08	333,1	78,9
8	C ₁₈ H ₃₈ Br ₂ N ₄	470,33	468,15	389,1	78,9
9	C ₁₂ H ₂₃ BrN ₂	275,23	274,10	195,3	78,9

Tabela 10- Fórmula molecular, massa molecular, massa monoisotópica e íon molecular obtido por espectroscopia de massa dos LIs 1-12. Fórmula molecular, massa molecular, massa monoisotópica e íon molecular obtido por espectroscopia de massa dos LIs 1-12.^aContinuação.

10	$C_{12}H_{26}N_3O_3$	260,35	260,20	195,3	61,9
11	$C_{13}H_{26}N_3S$	256,43	256,18	195,3	57,7
12	$C_{12}H_{23}BF_4N_2$	285,15	285,21	195,3	87,0

^aOs dados espectroscópicos de massa foram adquiridos em um Espectrômetro de Massas Agilent Technologies 6460 Triplo Quadrupolo 6460 (LC/MS). ^bModo Positivo. ^cModo Negativo.

4.2.2 Ressonância Magnética Nuclear

Os dados ressonância magnética nuclear (RMN) de 1H e ^{13}C estão de acordo com aqueles previamente descritos por FRIZZO e col.. (FRIZZO; BENDER; SALBEGO; et al., 2016). Portanto, esses dados não serão descritos aqui.

4.3 EXPERIMENTOS DE VARIAÇÃO DE ENERGIA DE COLISÃO NO ESI-MS

Espectrometria de massas com ionização por *electrospray* (ESI-MS), associada à variação de energia de colisão, é tipicamente utilizada para a determinação da energia das interações de íons em fase gasosa. Um dos principais assuntos abordados para os LIs através desta técnica é o estudo das interações e da energia das interações não covalentes que ocorrem em processos de auto-agregação. O entendimento das propriedades físico-químicas dos LIs de acordo com o tipo de cátion ou ânion empregado requer o conhecimento das interações entre os mesmos (interações iônicas e interações intermoleculares) que ocorrem inicialmente em fase líquida e se mantém na organização estrutural em fase gasosa. (JECKLIN et al., 2008)

A técnica de ESI-MS, com a variação da energia de colisão (EC), foi utilizada para verificar se a variação da EC causa alterações na intensidade do íon precursor selecionado dos LIs, com objetivo de determinar a energia das interações de íons em fase gasosa.

O íon precursor selecionado para todos os LIs foi aquele correspondente a estrutura formada por uma espécie dicatiônica e uma ânionica.

Foi observado que o aumento a energia de colisão incidida na amostra, leva a diminuição da intensidade do íon. Porém, antes disso, a técnica de ionização por *electrospray* com variação na energia de colisão foi utilizada para verificar a energia de interação cátion-ânion de misturas de LIs mono e dicatiônicos.

4.4 DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE INTERAÇÃO ENTRE CÁTION - ÂNION EM MISTURAS BINÁRIAS DE LIS DICATIÔNICOS USANDO ENERGIA DE COLISÃO INDUZIDA (ECI)

Uma solução com a mistura de dois líquidos iônicos dicatiônicos com diferentes ânions em quantidades equimolares foi analisada no ESI-MS no método de varredura SCAN, no modo positivo e negativo. As misturas que foram realizadas nesse estudo estão representadas na Tabela 11. Todas as misturas possíveis foram preparadas nesse estudo. Detalhes do preparo dessas soluções estão descritos no procedimento experimental.

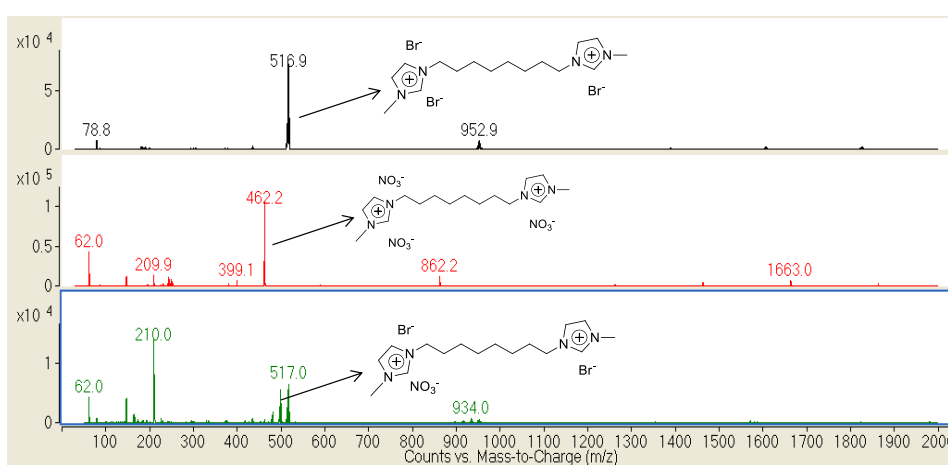
Tabela 11- Misturas dos líquidos iônicos dicatiônicos com diferentes ânions.

Misturas	
[Bis-C ₈ (MIM) ₂][2Br] + [Bis-C ₈ (MIM) ₂][2Cl]	[Bis-C ₈ (MIM) ₂][2Cl] + [Bis-C ₈ (MIM) ₂][2SCN]
[Bis-C ₈ (MIM) ₂][2Br] + [Bis-C ₈ (MIM) ₂][2NO ₃]	[Bis-C ₈ (MIM) ₂][2Cl] + [Bis-C ₈ (MIM) ₂][2BF ₄]
[Bis-C ₈ (MIM) ₂][2Br] + [Bis-C ₈ (MIM) ₂][2BF ₄]	[Bis-C ₈ (MIM) ₂][2BF ₄] + [Bis-C ₈ (MIM) ₂][2NO ₃]
[Bis-C ₈ (MIM) ₂][2Br] + [Bis-C ₈ (MIM) ₂][2SCN]	[Bis-C ₈ (MIM) ₂][2BF ₄] + [Bis-C ₈ (MIM) ₂][2SCN]
[Bis-C ₈ (MIM) ₂][2Cl] + [Bis-C ₈ (MIM) ₂][2NO ₃]	[Bis-C ₈ (MIM) ₂][2NO ₃] + [Bis-C ₈ (MIM) ₂][2SCN]

O espectro de massas resultante da análise no modo SCAN negativo mostrou o aparecimento de um pico de razão m/z corresponde a um dicátion (C) interagindo com dois ânions de mesma estrutura e um ânion diferente. Por exemplo, na mistura entre o [Bis-C₈(MIM)₂][2Br] e [Bis-C₈(MIM)₂][2NO₃] houve o aparecimento de um pico correspondente a interação entre um dicátion com dois ânions [Br]⁻ e um ânion [NO₃]⁻, também foi observado um pico correspondente a interação entre um dicátion com um ânion [Br]⁻ e dois ânions [NO₃]⁻. Além disso, também estavam contidos nos espectros das misturas, picos relativos a interações homogêneas, das quais se

destacam as interações entre um dicátion e três ânions iguais. Os picos relativos a estas interações homogêneas também estão presentes nos espectros das amostras dos LI em solução aquosa. Os espectros de massa dos LI em solução aquosa e das misturas de LIs $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][2\text{Br}]$ e $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][2\text{NO}_3]$ estão representados na Figura 15.

Figura 15 - Espectros de massas do $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][2\text{Br}]$ (a) e $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][2\text{NO}_3]$ (b) em solução aquosa e (c) da mistura entre os dois líquidos iônicos. A m/z 497,9 representa a interação entre um dicátion com dois brometos e um nitrato.



Na Tabela 12, encontram-se as espécies aniônicas encontradas em todas as misturas e a razão m/z correspondente.

Tabela 12- Misturas de líquidos iônicos dicatiônicos, com as espécies de interesse e suas respectivas razões m/z .

Misturas	Espécie aniônica 1	Razão		Razão m/z da espécie 1
		m/z da espécie 1	Espécie aniônica 2	
$[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][2\text{Br}] + [\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][2\text{Cl}]$	$[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2 2\text{BrCl}]^-$	471.1	$[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2 \text{Br}_2\text{Cl}]^-$	427.1

Tabela 12- Misturas de líquidos iônicos dicatiônicos, com as espécies de interesse e suas respectivas razões *m/z*. Continuação.

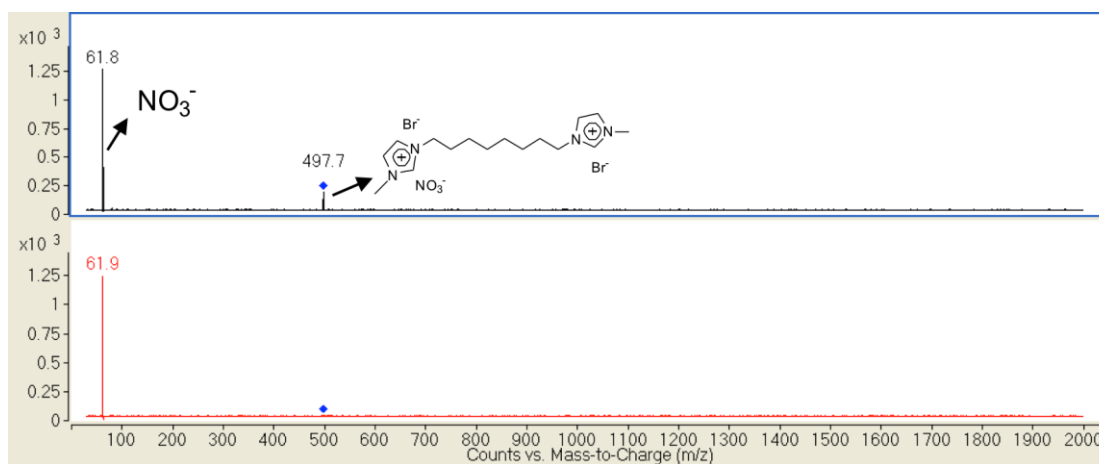
[Bis-C ₈ (MIM) ₂][2Br]+[Bis-C ₈ (MIM) ₂][2NO ₃]	[Bis-C ₈ (MIM) ₂ 2BrNO ₃] ⁻	497.7	[Bis-C ₈ (MIM) ₂ Br2NO ₃] ⁻	479.1
[Bis-C ₈ (MIM) ₂][2Br]+[Bis-C ₈ (MIM) ₂][2BF ₄]	[Bis-C ₈ (MIM) ₂ 2BrBF ₄] ⁻	522.7	[Bis-C ₈ (MIM) ₂ Br2BF ₄] ⁻	531.1
[Bis-C ₈ (MIM) ₂][2Br]+[Bis-C ₈ (MIM) ₂][2SCN]	[Bis-C ₈ (MIM) ₂ 2BrSCN] ⁻	493.7	[Bis-C ₈ (MIM) ₂ Br2SCN] ⁻	470.8
[Bis-C ₈ (MIM) ₂][2Cl]+[Bis-C ₈ (MIM) ₂][2NO ₃]	[Bis-C ₈ (MIM) ₂ 2ClNO ₃] ⁻	408.1	[Bis-C ₈ (MIM) ₂ Cl2NO ₃] ⁻	435.2
[Bis-C ₈ (MIM) ₂][2Cl]+[Bis-C ₈ (MIM) ₂][2SCN]	[Bis-C ₈ (MIM) ₂ 2ClSCN] ⁻	403.7	[Bis-C ₈ (MIM) ₂ Cl2SCN] ⁻	427.0
[Bis-C ₈ (MIM) ₂][2Cl]+[Bis-C ₈ (MIM) ₂][2BF ₄]	[Bis-C ₈ (MIM) ₂ 2ClBF ₄] ⁻	485.1	[Bis-C ₈ (MIM) ₂ Cl2BF ₄] ⁻	-
[Bis-C ₈ (MIM) ₂][2BF ₄]+[Bis-C ₈ (MIM) ₂][2NO ₃]	[Bis-C ₈ (MIM) ₂ 2BF ₄ NO ₃] ⁻	512.2	[Bis-C ₈ (MIM) ₂ 2NO ₃ BF ₄] ⁻	487.1
[Bis-C ₈ (MIM) ₂][2BF ₄]+[Bis-C ₈ (MIM) ₂][SCN]	[Bis-C ₈ (MIM) ₂ 2BF ₄ SCN] ⁻	508.1	[Bis-C ₈ (MIM) ₂ 2SCNBF ₄] ⁻	479.1
[Bis-C ₈ (MIM) ₂][2NO ₃]+[Bis-C ₈ (MIM) ₂][SCN]	[Bis-C ₈ (MIM) ₂ 2NO ₃ SCN] ⁻	458.2	[Bis-C ₈ (MIM) ₂ 2SCNNO ₃] ⁻	454.1

^aOs dados espectroscópicos de massa foram adquiridos em um Espectrômetro de Massas Agilent Technologies 6460 Triplo Quadrupolo 6460 (LC/MS). ^bModo Negativo.

As razões *m/z* das misturas que são de interesse nesse estudo (Tabela 12), foram selecionadas e submetidas a energias de colisão de 0, 5, 10 e 15 eV. O espectro

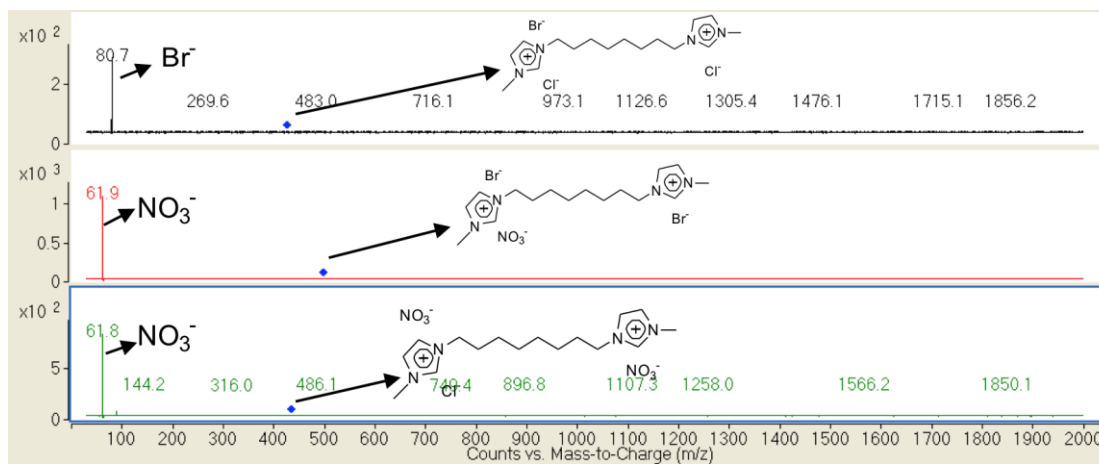
da Figura 16, mostra a espécie $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2\text{2BrNO}_3]^-$ de m/z 497,7 e seus fragmentos gerados na energia de colisão de 0 e 5 eV. A interação mais forte entre o íon brometo e o dicátion, favorece a perda de uma espécie $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][\text{2Br}]$ neutra e conseqüentemente o principal fragmento iônico formado a partir da espécie $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2\text{2BrNO}_3]^-$ é o $[\text{NO}_3]^-$ de m/z 62. Além disso, a perda do ânion $[\text{NO}_3]^-$ pode estar relacionada com questões de simetria da espécie aniônica, uma vez que a espécie neutra formada contém dois ânions brometo, o que seria mais estável que uma espécie neutra mista.

Figura 16- Espectros da mistura do $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][\text{2NO}_3]$ com o $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][\text{2Br}]$ no método *product ion* nas energias de colisão de 0 e 5eV. A m/z 497,9 representa a interação entre um dicátion com dois ânions brometos e um nitrato.



A análise do espectro da Figura 16 mostra que a interação do dicátion é mais forte com o $[\text{Br}]^-$ quando comparado com o $[\text{NO}_3]^-$. Assim, através da análise do fragmento gerado a partir do íon selecionado no modo *product ion*, é possível prever qual íon ânion interage de forma mais pronunciada com o dicátion. As razões m/z selecionadas de todas as misturas foram analisadas no modo *product ion*. Dessa forma, é possível estabelecer uma escala de energia dos ânions dos LIs dicatiônicos estudados. A Figura 17 apresenta o fragmento iônico gerado de algumas misturas realizadas no estudo.

Figura 17- Espectros de massas das misturas do [Bis-C₈(MIM)₂][2Cl] com o [Bis-C₈(MIM)₂][2Br], [Bis-C₈(MIM)₂][2NO₃] com o [Bis-C₈(MIM)₂][2Br] e [Bis-C₈(MIM)₂][2Cl] com o [Bis-C₈(MIM)₂][2NO₃]. No método *product ion* na energia de colisão de 5 eV.



Quando os LIs contendo os ânions [SCN]⁻, [BF₄]⁻ e [NO₃]⁻ são misturados com o LI contendo o ânion [Br]⁻, o fragmento observado foi sempre o outro ânion que estava junto com o brometo compondo o agregado aniônico. Isso sugere que o [Br]⁻ interage mais fortemente com o dicátion comparado com os ânions [SCN]⁻, [BF₄]⁻ e [NO₃]⁻.

Quando o ânion [SCN]⁻ e [BF₄]⁻ interagem com o dicátion, a saída do ânion [BF₄]⁻ é observada no espectro, mostrando que a interação do dicátion é mais forte com o ânion [SCN]⁻. Além disso, na espécie [BisC₈(MIM)₂2NO₃SCN]⁻, a fragmentação de ambos os ânions foram observados em valores elevados de ECI, porém a abundância da m/z correspondente ao ânion [BF₄]⁻ é mais intensa que m/z associado ao ânion [SCN]⁻. Quando ambos [SCN]⁻ e [BF₄]⁻ interagem com o dicátion na presença de outros ânions ([Cl]⁻, [Br]⁻, [NO₃]⁻), o ânion observado no espectro é sempre um dos dois ([SCN]⁻ ou [BF₄]⁻). Isso indica uma interação mais forte do dicátion com os ânions [Cl]⁻, [Br]⁻ e [NO₃]⁻, quando comparado com os ânions [SCN]⁻ e [BF₄]⁻.

Por conseguinte, a energia de interação entre o dicátion e os diferentes ânions cresce na seguinte ordem: [BF₄]⁻ < [SCN]⁻ < [NO₃]⁻ < [Br]⁻ < [Cl]⁻. Essa ordem pode estar relacionada com o raio dos ânions, na medida em que quanto menor o ânion, mais concentrada está a sua carga e a interação eletrostática é mais

pronunciada. Analisando o raio dos ânions em estudo observa-se que o tamanho do raio iônico cresce na seguinte ordem: $[\text{NO}_3]^- < [\text{Cl}]^- < [\text{Br}]^- < [\text{SCN}]^- < [\text{BF}_4]^-$.

Assim, comparando o crescimento do raio iônico com a energia de interação dos LIs dicatiônicos obtida através do ESI-MS, observa-se que há uma correlação entre os dados, na medida em que o ânion $[\text{BF}_4]^-$ é o ânion que apresenta o maior raio iônico esse ânion é o que apresenta uma menor energia de interação com o dicátion. Seria esperado que o ânion $[\text{Cl}]^-$ apresentasse o menor raio iônico, uma vez que esse ânion apresentou a maior energia de interação com o dicátion, porém o ânion $[\text{NO}_3]^-$ apresenta o menor raio iônico. Portanto, não é apenas o raio iônico que influencia na energia de interação entre cátions e ânions. Quando foi correlacionada a ordem de energia de interação obtida por ESI-MS com dados de energia livre de hidratação, observa-se que a energia livre de hidratação cresce na ordem inversa da ordem da energia de interação, assim a energia livre de hidratação cresce na seguinte ordem: $[\text{Cl}]^- < [\text{Br}]^- < [\text{NO}_3]^- < [\text{SCN}]^- < [\text{BF}_4]^-$. Dessa forma, enquanto o ânion $[\text{Cl}]^-$ é o que apresenta a menor energia livre de hidratação e maior energia de interação com o dicátion, o ânion $[\text{BF}_4]^-$ é o que apresenta a maior energia livre de hidratação e menor energia de interação com o dicátion. Considerando que o ânion que apresenta menor energia livre de hidratação é o que está mais suscetível a solvatação e conseqüentemente é o ânion que está menos disponível para interagir com o dicátion, seria esperada do que o ânion $[\text{Cl}]^-$ tivesse a maior energia de solvatação, uma vez que estaria mais disponível para interagir com o dicátion comparado com os outros ânions do estudo, porém o ânion $[\text{Cl}]^-$ é o que possui menor energia de solvatação e o que interage mais fortemente com o dicátion segundo os dados obtidos por ESI-MS. Por conseguinte, não se pode explicar a energia de interação obtida por ESI-MS com dados de energia livre de solvatação, pois se trata de uma análise na fase gasosa.

Para determinar se o volume do ânion dos LIs tem efeito na energia de interação cátion-ânion, os volumes foram calculados a partir de monocristal de LIs monocatiônicos. O CIF foi baixado da Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC)(Cambridge Crystallographic Data Centre) e os volumes dos ânions foram calculados a partir da superfície de Hirshfeld (SPACKMAN; JAYATILAKA, 2009), usando o programa Crystal Explorer (WOLFF et al., 2012). O volume encontrado para os ânions foi $\text{Cl} = 31.21 \text{ \AA}^3$, $\text{Br} = 37.68 \text{ \AA}^3$, $\text{NO}_3 = 48.09 \text{ \AA}^3$, $\text{SCN} = 54.84 \text{ \AA}^3$, e $\text{BF}_4 = 69.33 \text{ \AA}^3$. Usando esses resultados indicam que os ânions com um volume

maior têm uma menor interação com o dicátion. A interação entre o dicátion com os ânions de volumes menores é favorecida quando é aplicada uma energia de colisão induzida.

4.5 DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE INTERAÇÃO ENTRE CÁTION E ÂNION DE MISTURAS DE LIs MONOCATIÔNICOS USANDO ENERGIA DE COLISÃO INDUZIDA (ECI)

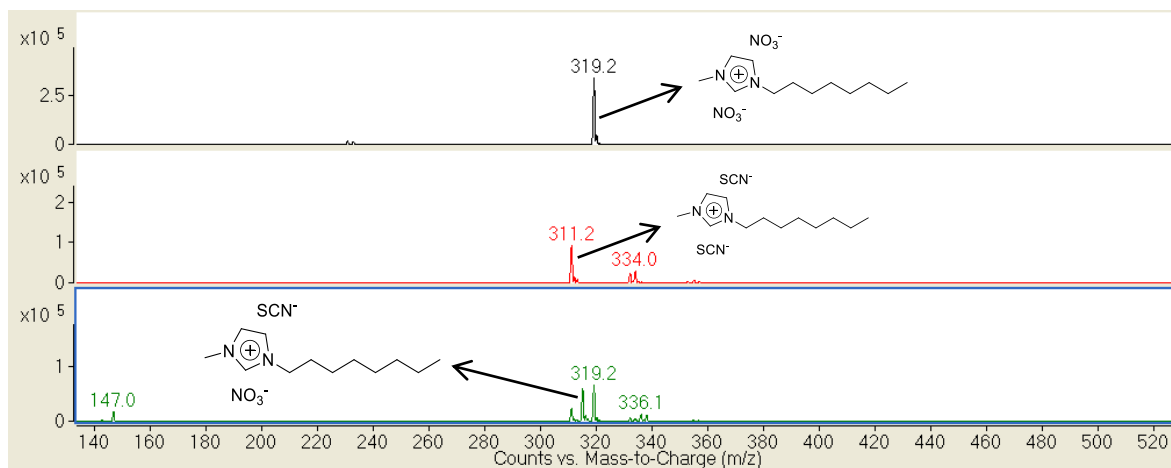
Além do estudo realizado com as misturas dos líquidos iônicos dicatiônicos foi realizado um estudo com as misturas de líquidos iônicos monocatiônicos contendo o cátion $[C_8MIM]^+$ e diferentes ânions. Nesse estudo, soluções de 2,0 mM de líquidos iônicos monocatiônicos em água foram misturadas e as misturas resultantes foram, primeiramente, analisadas no ESI-MS no método de varredura SCAN, no modo positivo e negativo. As misturas de líquidos iônicos monocatiônicos realizadas nesse estudo estão representadas na Tabela 13.

Tabela 13- Misturas dos líquidos iônicos monocatiônicos com diferentes ânions.

Misturas	
$[C_8MIM][Br] + [C_8MIM][NO_3]$	$[C_8MIM][BF_4] + [C_8MIM][NO_3]$
$[C_8MIM][Br] + [C_8MIM][BF_4]$	$[C_8MIM][BF_4] + [C_8MIM][SCN]$
$[C_8MIM][Br] + [C_8MIM][SCN]$	$[C_8MIM][NO_3] + [C_8MIM][SCN]$

Assim como nos LIs dicatiônicos, os espectros de massa das misturas de LIs apresentaram picos relativos a espécies mistas, ou seja, ânions diferentes interagindo com o dicátion. A Figura 18 mostra os espectros de massas no método de varredura SCAN no modo negativo dos LIs $[C_8MIM][NO_3]$ e $[C_8MIM][SCN]$ e da mistura entre os dois LIs citados.

Figura 18- Espectros de massas ampliados no método de varredura SCAN no modo negativo dos líquidos iônicos puros $[C_8MIM][NO_3]$ e $[C_8MIM][SCN]$ e da mistura entre os dois líquidos iônicos. A razão m/z 315,2 representa a interação entre um cátion e um ânion nitrato e um ânion tiocianato.



Percebe-se, pela análise do espectro de massa, que quando dois LIs com diferentes ânions são misturados, os diferentes ânions podem interagir com o mesmo cátion, formando uma espécie aniônica contendo um cátion e dois ânions. Na Figura 18, a m/z 315,2 encontrado no espectro da mistura, representa a interação entre um cátion $[C_8MIM]^+$ com o ânion $[NO_3]^-$ e com o ânion $[SCN]^-$ $[C_8(MIM)SCNNO_3]^-$. Todas as misturas do estudo apresentam no espectro de massa no modo negativo a razão m/z referente a interação de um cátion com dois ânions distintos (Tabela 14). Além da razão m/z referente a um cátion interagindo com dois ânions diferentes, o espectro de massa da mistura dos LIs $[C_8MIM][NO_3]$ e $[C_8MIM][SCN]$ no modo negativo também contém as razões m/z da espécie que apresenta um cátion interagindo com dois ânions iguais ($[C_8MIM_2NO_3]^-$), ($[C_8MIM_2SCN]^-$). Analisando o espectro de massa e comparando a intensidade dos picos referente ao cátion interagindo com dois ânions diferentes ($[C_8MIMCISCN]^-$ m/z 315,2) com os LIs puros ($[C_8MIM_2NO_3]^-$ m/z 319,2), ($[C_8MIM_2SCN]^-$ m/z 311,1), identifica-se uma diferença da intensidade entre eles e, como visto anteriormente, a intensidade dos picos é dependente da estabilidade dos íons e da concentração do LI. Desse modo, a espécie que apresenta maior intensidade é a espécie mais estável e, portanto, considerando o sistema $[C_8MIM][NO_3]$ e $[C_8MIM][SCN]$, as espécies nas quais o cátion interage com dois ânions iguais são mais estáveis que aquelas nas quais o cátion interage com dois ânions diferentes. A Tabela 15 mostra

a intensidade destes íons e as m/z encontradas nos espectros de massa das misturas.

Tabela 14- Misturas de líquidos iônicos monocatiônicos, com as espécies de interesse e suas respectivas razões m/z .

Misturas	Espécie	Razão m/z
$[\text{C}_8\text{MIM}][\text{Br}] + [\text{C}_8\text{MIM}][\text{NO}_3]$	$[\text{C}_8(\text{MIM})\text{BrNO}_3]^-$	338.1
$[\text{C}_8\text{MIM}][\text{Br}] + [\text{C}_8\text{MIM}][\text{BF}_4]$	$[\text{C}_8(\text{MIM})\text{BrBF}_4]^-$	362,2
$[\text{C}_8\text{MIM}][\text{Br}] + [\text{C}_8\text{MIM}][\text{SCN}]$	$[\text{C}_8(\text{MIM})\text{BrSCN}]^-$	332.1
$[\text{C}_8\text{MIM}][\text{BF}_4]$ $+ [\text{C}_8\text{MIM}][\text{NO}_3]$	$[\text{C}_8(\text{MIM})\text{BF}_4\text{NO}_3]^-$	344,2
$[\text{C}_8\text{MIM}][\text{BF}_4] + [\text{C}_8\text{MIM}][\text{SCN}]$	$[\text{C}_8(\text{MIM})\text{BF}_4\text{SCN}]^-$	340,2
$[\text{C}_8\text{MIM}][\text{NO}_3]$ $+ [\text{C}_8\text{MIM}][\text{SCN}]$	$[\text{C}_8(\text{MIM})\text{NO}_3\text{SCN}]^-$	315.2

^aOs dados espectroscópicos de massa foram adquiridos em um Espectrômetro de Massas Agilent Technologies 6460 Triplo Quadrupolo 6460 (LC/MS). ^bModo Negativo.

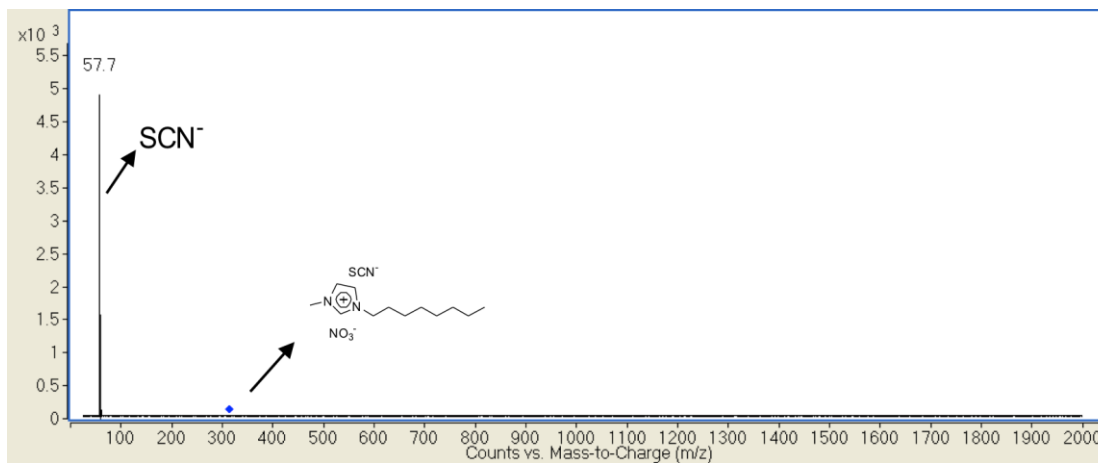
Tabela 15- Intensidades dos picos relativos às misturas e as espécies puras dos líquidos iônicos monocatiônicos no modo SCAN.

Espécie mista/ m/z	Intensidade da espécie mista ^a	Espécie pura/ m/z	Intensidade da espécie pura ^a
$[\text{C}_8(\text{MIM})\text{BrNO}_3]^-$	$5,1 \times 10^4$	$[\text{C}_8(\text{MIM})_2\text{Br}]^-$	$9,7 \times 10^4$
$[\text{C}_8(\text{MIM})\text{BrBF}_4]^-$	$7,0 \times 10^3$	$[\text{C}_8(\text{MIM})_2\text{NO}_3]^-$	$2,75 \times 10^5$
$[\text{C}_8(\text{MIM})\text{BrSCN}]^-$	$2,0 \times 10^4$	$[\text{C}_8(\text{MIM})_2\text{BF}_4]^-$	$3,0 \times 10^5$
$[\text{C}_8(\text{MIM})\text{BF}_4\text{NO}_3]^-$	$5,9 \times 10^3$	$[\text{C}_8(\text{MIM})_2\text{SCN}]^-$	$1,05 \times 10^5$
$[\text{C}_8(\text{MIM})\text{BF}_4\text{SCN}]^-$	$5,1 \times 10^4$		
$[\text{C}_8(\text{MIM})_2\text{NO}_3\text{SCN}]^-$	$1,2 \times 10^4$		

^aOs dados espectroscópicos de massa foram adquiridos em um Espectrômetro de Massas Agilent Technologies 6460 Triplo Quadrupolo 6460 (LC/MS). ^bModo Positivo. ^cModo Negativo.

A espécie negativa que representa a interação de um cátion com dois ânions diferentes foi selecionada e analisada no método *product ion* com variação da energia de colisão. Nesse método variou-se a energia de colisão e foram verificados os fragmentos produzidos pelo íon selecionado. Na Figura 18, quando o íon $[C_8(MIM)2NO_3SCN]^-$ de m/z 315,2, é submetido a uma energia de colisão de 5 eV, nota-se que o fragmento carregado produzido é o de m/z 58, o qual corresponde ao ânion $[SCN]^-$ (Figura 19). Portanto, a interação que resulta no íon mais estável ocorre entre o cátion e o ânion $[NO_3]^-$.

Figura 19- Espectro de massas da mistura do $[C_8MIM][SCN]$ com o $[C_8MIM][NO_3]$ no método *product ion* com energia de colisão de 0 eV. O íon selecionado é o m/z 315,0.



A Tabela 16, apresenta os íons de interesse selecionados em todas as misturas e os fragmentos gerados na energia de colisão de 5 eV.

Tabela 16- Misturas de líquidos iônicos monocatiônicos, com as espécies de interesse e suas respectivas razões m/z .

Espécie	Razão m/z^b	Fragmento iônico gerado
$[C_8(MIM)BrNO_3]^-$	338,1	$[NO_3]^-$
$[C_8(MIM)BrBF_4]^-$	362,2	$[BF_4]^-$
$[C_8(MIM)BrSCN]^-$	332,1	$[SCN]^-$
$[C_8(MIM)BF_4NO_3]^-$	344,2	$[BF_4]^-$
$[C_8(MIM)BF_4SCN]^-$	340,2	$[BF_4]^-$
$[C_8(MIM)NO_3SCN]^-$	315,2	$[SCN]^-$

^aOs dados espectroscópicos de massa foram adquiridos em um Espectrômetro de Massa Agilent Technologies 6460 Triplo Quadrupolo 6460 (LC/MS). ^bModo Negativo.

A partir da análise da Tabela 16, observa-se que a energia de interação entre cátions e ânions dos LIs monocatiônicos cresce na seguinte ordem: $[BF_4]^- < [SCN]^- < [NO_3]^- < [Br]^-$. A ordem da energia de interação obtida através das misturas para os LIs monocatiônicos é análoga a ordem obtida para os LIs dicatiônicos. Como visto, essa ordem pode ser parcialmente explicada pelo raio de Pauling dos ânions e não pode ser relacionada com a energia livre de hidratação dos ânions, porém a explicação da ordem pode estar baseada na força da ligação de hidrogênio formada entre o ânion e o cátion do LI, essa relação foi demonstrada primeiramente no trabalho de Gozzo e colaboradores em 2004.(GOZZO et al., 2004)

4.6 DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE INTERAÇÃO PELA RELAÇÃO ENTRE ENERGIA DE COLISÃO E DECAIMENTO DA INTENSIDADE

Nesta seção, serão descritos os experimentos realizados que correlacionam a energia de colisão aplicada com a intensidade do íon precursor selecionado para determinado LI dicatiônico.

4.6.1 Obtenção da energia de interação cátion-ânion de LIs dicatiônicos através da $E_{cm1/2}$

A espectrometria de massa com ionização por *electrospray* (ESI-MS) é uma técnica de ionização branda, que permite a transferência de espécies ionizadas da fase líquida para a fase gasosa. Esta ferramenta associada a energia de colisão induzida (ECI), é tipicamente utilizada na determinação da estabilidade de agregados de líquidos iônicos na fase gasosa. A determinação das energias relativas de interação entre cátions e ânions através do ESI-MS é um método semi-quantitativo aplicado no estudo das energias de interação, estabilidade e dissociação de LIs. O método já foi aplicado para determinar a estabilidade de alguns LIs monocatiônicos com cadeia alquílica pequena.(FERNANDES et al., 2009; FERNANDES et al., 2011) Porém, há uma carência de estudos das energias de interação cátion-ânion de LIs dicatiônicos.

Nesse trabalho, são estudadas as energias de interação cátion-ânion de líquidos iônicos dicatiônicos e monocatiônicos de cadeia longa (cadeia lateral com oito carbonos).

Os dados obtidos por ESI-MS com variação da energia de colisão foram utilizados para verificar a abundância relativa de íon precursor como uma função da energia de colisão induzida (ECI) aplicada. Quando o íon precursor é submetido a pequenos incrementos da energia de colisão, há a produção de diferentes fragmentos. A intensidade dos fragmentos gerados a partir do íon precursor foi monitorada nas diferentes energias de colisão. Os resultados são apresentados na forma de curvas de fragmentação. Nessas curvas, a razão entre a intensidade do íon fragmentado e a intensidade de todos os íons gerados multiplicada por cem (I/I_0) é colocada em função da energia de centro de massa (E_{cm}). Os valores de E_{cm} foram calculados de acordo com a Equação 4.(SLENO; VOLMER, 2004)

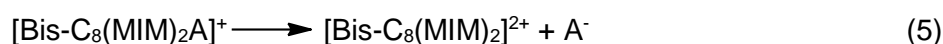
$$E_{cm} = E_{lab} \left(\frac{m_t}{m_p + m_t} \right) \quad (4)$$

Na Equação 4, E_{lab} , m_t e m_p são a energia de colisão, massa da partícula do gás utilizado na célula de colisão e massa da partícula do íon precursor, respectivamente. Para calcular a m_t do gás nitrogênio (N_2), multiplica-se a massa

molecular de nitrogênio por dois e pelo número de Avogrado e para calcular m_t , multiplica-se a massa molecular do íon precursor pelo número de Avogrado. Conforme os valores de E_{cm} eram aumentados, foi observado um decréscimo não-linear da abundância relativa do íon precursor e um aumento da abundância relativa dos fragmentos gerados. Isso indica que o íon precursor tende a ser quebrado com o aumento da energia de colisão.

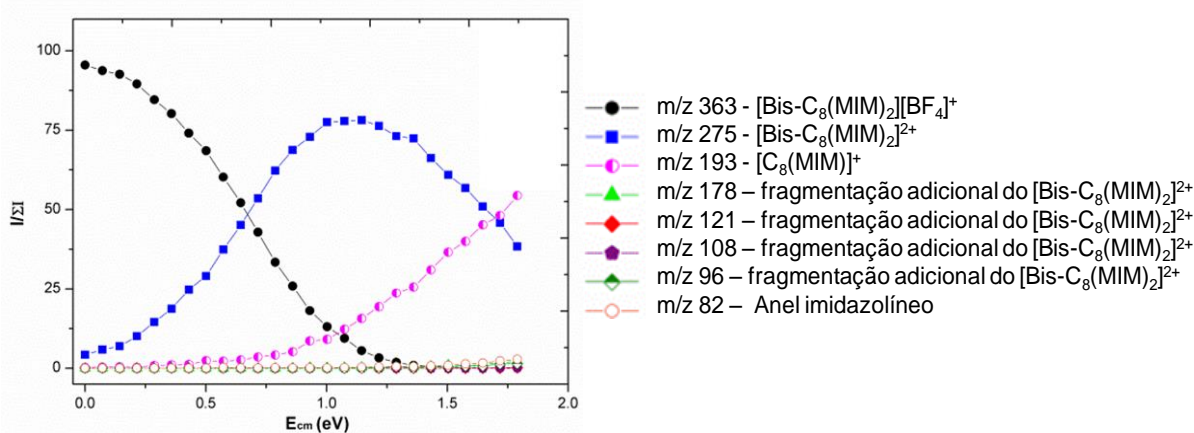
4.6.1.1 *Determinação da $E_{cm1/2}$ para os líquidos iônicos com diferentes ânions*

Soluções de $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][2\text{A}]$ (em que $\text{A} = \text{Br}^-, \text{Cl}^-, \text{BF}_4^-, \text{NO}_3^-$ e SCN^-) em água (concentração de 2,0 mM) foram avaliadas no ESI-MS, no método SCAN modo positivo (detecção de cátions). O espectro de massas gerado no modo positivo demonstrou a espécie catiônica $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][\text{A}]^+$, a qual foi definida como o íon precursor na realização do experimento com variação da energia de colisão. Contrariando as expectativas, não foram encontradas evidências de um três ânions interagindo com dois dicátions no método SCAN modo positivo. A espécie $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][\text{A}]^+$ foi submetida a diferentes valores de E_{lab} até a total dissociação do dicátion com o ânion (Equação 5).



A partir dos valores de E_{Lab} , os quais foram estabelecidos na faixa de 0-20 eV, foram calculados os valores de E_{cm} . Com o aumento do E_{cm} , foram observadas várias unidades catiônicas para todos os LIs desse estudo. Estas unidades são produzidas a partir da fragmentação do $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][\text{A}]^+$. A Figura 20 apresenta as curvas de fragmentação obtidas para os íons majoritários da espécie $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][\text{BF}_4]^+$. As curvas de fragmentação apresentam a abundância relativa dos íons que são gerados a partir da espécie $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][\text{BF}_4]^+$ em função dos valores de E_{cm} calculados.

Figura 20- Curvas de fragmentação para as várias espécies catiônicas geradas a partir do $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][\text{BF}_4]^+$.



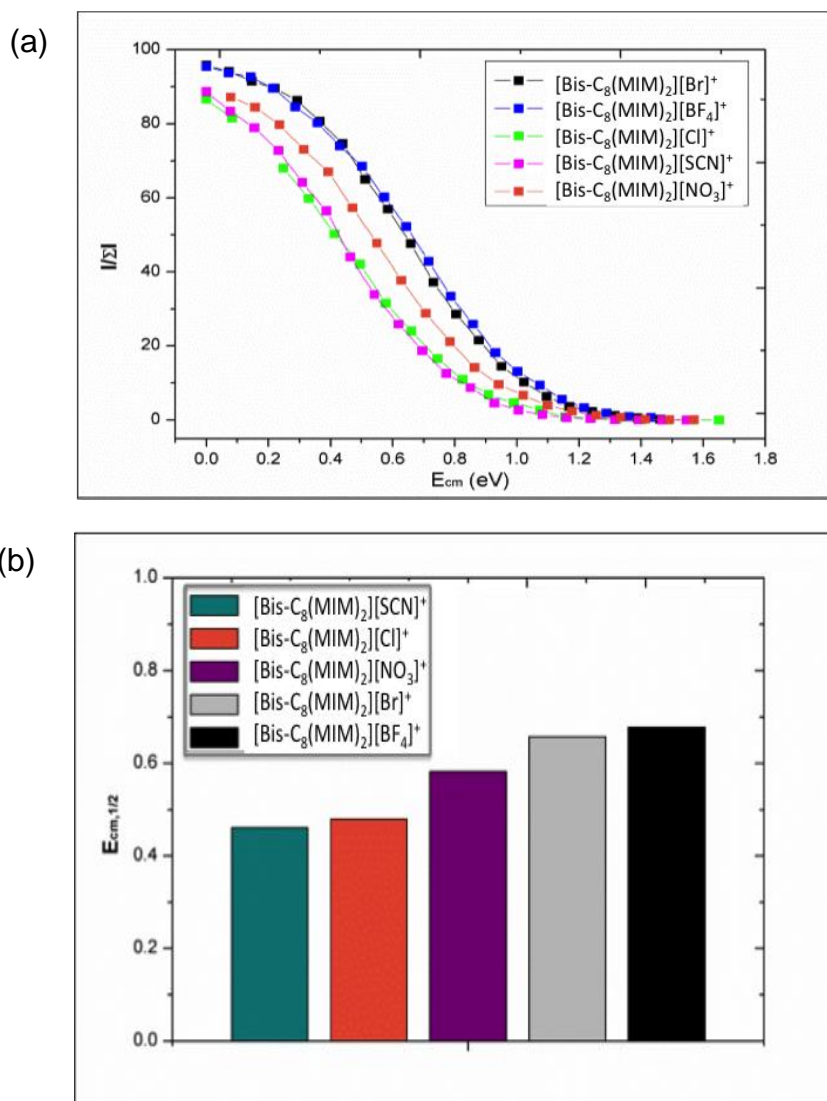
A razão m/z 363 representa o $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][\text{BF}_4]^+$ (íon precursor) e a razão m/z 275 representa a espécie $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2]^{2+}$. O pico de razão m/z 193 é atribuído a um cátion sem um anel imidazolíneo. Outros picos não apresentam abundância significativa. A Figura 20, demonstra claramente que o dicátion $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2]^{2+}$ é formado a partir da fragmentação do $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][\text{BF}_4]^+$, uma vez que a diminuição da abundância da espécie $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][\text{BF}_4]^+$ é seguida por um aumento da abundância de $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2]^{2+}$. Nos valores de E_{cm} superiores a 1 eV é claramente observado que o cátion de razão m/z 193 é formado exclusivamente a partir do $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2]^{2+}$, uma vez que a abundância do cátion de razão m/z 193 aumenta com o declínio da abundância do $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2]^{2+}$. Esse fato pode estar relacionado com a perda consecutiva de um anel de imidazol do cátion $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2]^{2+}$. Esse comportamento encontrado é uma indicação de que o processo de fragmentação ocorre, nesse caso, por uma perda sequencial do ânion e, em seguida, a fragmentação do cátion com a perda de um anel de imidazol. As razões m/z de 178, 121, 108 e 96 correspondem a fragmentações adicionais do $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2]^{2+}$. As abundâncias dessas fragmentações adicionais aumentam pouco com o aumento dos valores de E_{cm} .

As curvas de fragmentação para os cátions $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][\text{Br}]^+$, $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][\text{Cl}]^+$, $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][\text{SCN}]^+$, $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][\text{NO}_3]^+$ mostraram um comportamento análogo as curvas obtidas para o cátion $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][\text{BF}_4]^+$. Inicialmente, com o aumento da E_{cm} , também ocorre o rompimento da interação cátion-ânion e, em seguida, ocorre a fragmentação do dicátion. Mais uma vez,

quando a $I/\Sigma I$ da espécie $\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2^{2+}$ atinge um máximo, a abundância da m/z que representa a perda de um anel de imidazol aumenta. As curvas de degradação obtidas para todos os líquidos iônicos podem ser encontradas no anexo desse trabalho.

A partir do gráfico de fragmentação (Figura 21a) o valor de energia que corresponde a 50% da abundância relativa do íon precursor ($E_{\text{cm}1/2}$) foi obtido para a espécie $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][\text{A}]^+$. O valor de $E_{\text{cm}1/2}$ é obtido através de $E_{\text{lab}1/2}$, o qual representa a energia de colisão necessária para reduzir em 50% a abundância do íon precursor. O $E_{\text{cm}1/2}$ pode ser usado para estimar a energia de dissociação relativa e é uma estratégia estabelecida para estudar a estabilidade de vários sistemas. (FERNANDES et al., 2011; FORBES et al., 2005; LIMA et al., 2016) Os valores de $E_{\text{cm}1/2}$ observados para a espécie $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][\text{A}]^+$ com diferentes ânions é mostrado na Figura 21.

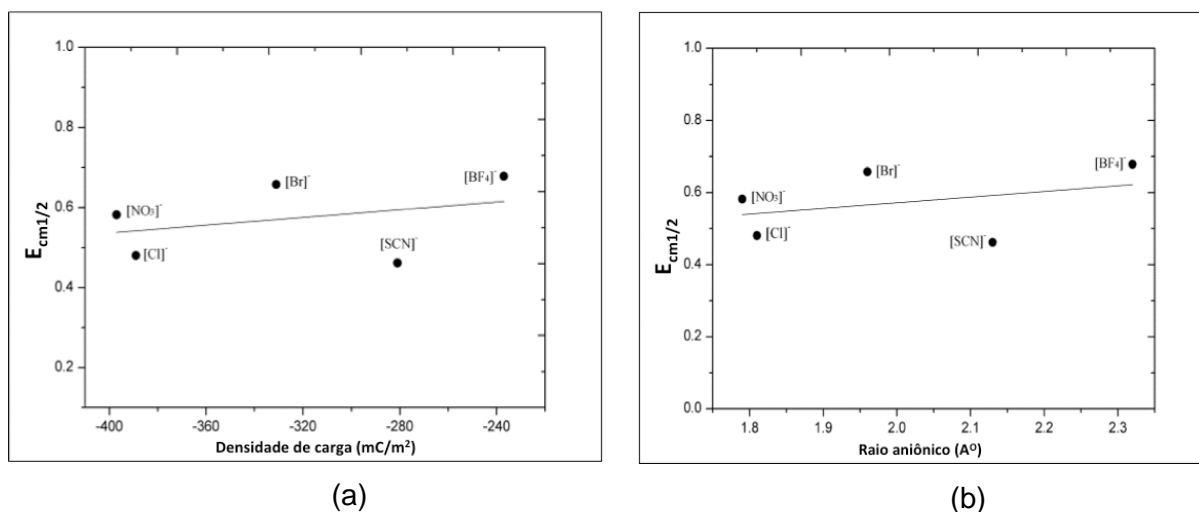
Figura 21- (a) I/Σ versus E_{cm} (b) comparação dos valores de $E_{cm,1/2}$ para as espécies $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][\text{A}]^+$ em que $\text{A} = [\text{Br}]^-$, $[\text{Cl}]^-$, $[\text{NO}_3]^-$, $[\text{SCN}]^-$ e $[\text{BF}_4]^-$.



Os valores de $E_{cm,1/2}$ mantiveram-se num intervalo de 0,45-0,70 eV. A partir desses valores, foi observado que o dicátion $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2]^{2+}$ possui maior afinidade com o ânion $[\text{BF}_4]^-$ na fase gasosa. Por outro lado, o $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2]^{2+}$ e o ânion $[\text{SCN}]^-$ apresentaram a menor afinidade. Os valores de $E_{cm,1/2}$ aumentam na seguinte ordem para os ânions: $[\text{SCN}]^- < [\text{Cl}]^- < [\text{NO}_3]^- < [\text{Br}]^- < [\text{BF}_4]^-$. Considera-se que quanto maior é o valor de $E_{cm,1/2}$, maior é a magnitude da interação cátion-ânion e consequentemente maior é a estabilidade do sistema. O alto valor de $E_{cm,1/2}$ para o $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][2\text{BF}_4]^+$ pode ser explicado pela densidade de carga dos átomos de flúor presentes no ânion e pela possibilidade de serem formadas ligações de hidrogênio com o hidrogênio mais ácido do carbono C2 do cátion. Espera-se que a

alta densidade de carga do $[\text{BF}_4]^-$ promova uma interação eletrostática forte com o $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2]^{2+}$ em comparação com os outros ânions da série. Fernandes e col. (FERNANDES et al., 2011) investigaram o efeito do ânion na força de interação de LIs monocatiônicos. Para realizar esse estudo, Fernandes e col. Consideram a espécie $[(\text{cátion})(\text{ânion})_2]^-$. Foi observado um comportamento linear da energia de interação relativa ($E_{\text{cm}1/2}$) em relação ao raio do ânion. Este fato foi relacionado a um aumento na densidade de carga dos ânions com a diminuição do raio aniônico, o que afeta nas energias de coesão cátion-ânion. No nosso trabalho, os valores de $E_{\text{cm}1/2}$ foram correlacionados com a densidade de carga de carga e raio dos ânions, respectivamente (Figura 22a e 22b). (LEONTIDIS, 2002) No entanto, os ânions $[\text{Cl}]^-$ e $[\text{SCN}]^-$ não demonstraram a tendência quando comparados a outros ânions ($[\text{NO}_3]^-$, $[\text{BF}_4]^-$ e $[\text{Br}]^-$), uma vez que os valores de $E_{\text{cm}1/2}$ para os ânions $[\text{Cl}]^-$ e $[\text{SCN}]^-$ aumentam na medida em que diminui a densidade de carga e aumenta o raio aniônico. Isso indica que as interações cátion-ânion da espécie $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][\text{A}]^+$ não dependem de um parâmetro isolado, mas de uma combinação complexa das características dos ânions. Embora a interação cátion-ânion em LIs são dominadas principalmente por forças de Coulomb, a ligação de hidrogênio pode desempenhar um papel importante. (FERNANDES et al., 2011) Os diferentes tipos de interações apresentadas pelos ânions podem justificar a ordem de interação obtida por esse estudo. A energia de interação cátion-ânion de LIs monocatiônicos não foram obtidas por esse estudo, uma vez que as espécies compostas por um cátion e um ânion são neutras e essas espécies não são observadas no ESI-MS.

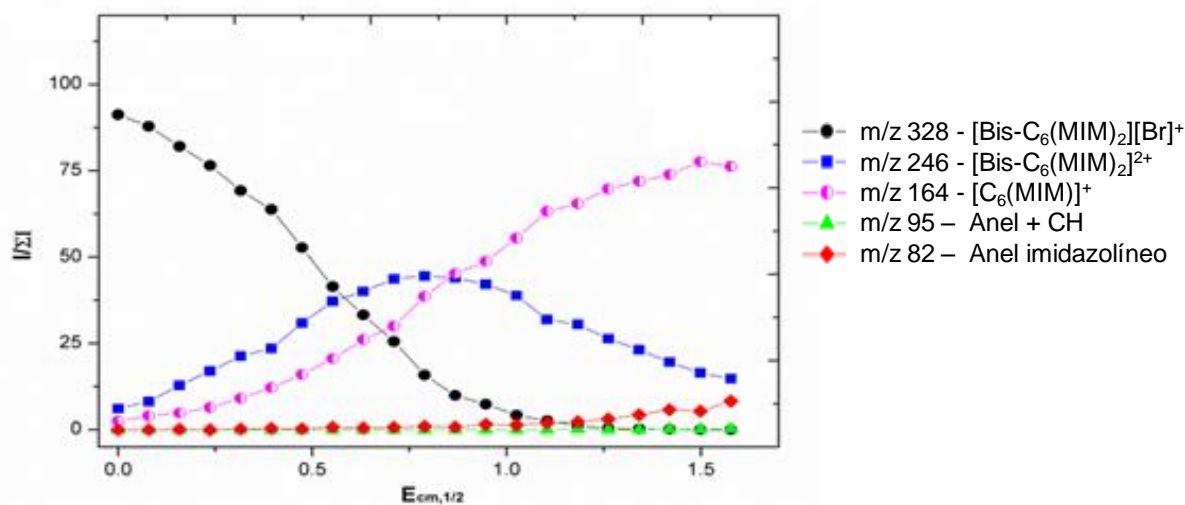
Figura 22- $E_{cm,1/2}$ versus (a) densidade de carga dos ânions e (b) raio aniônico para as espécies $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][\text{A}]^+$.



4.6.1.2 Determinação da $E_{cm,1/2}$ para os líquidos iônicos com diferentes tamanhos de cadeia

Soluções de $[\text{Bis-C}_x(\text{MIM})_2][2\text{Br}]$ (em que $X= 4, 6, 8$ e 10) em água (concentração de $2,00$ mM) foram analisadas no ESI-MS no método SCAN modo positivo, a fim de verificar a influência do espaçador de cadeia alquílica na energia de interação cátion-ânion. No modo positivo, é detectada a espécie $[\text{Bis-C}_x(\text{MIM})_2][\text{Br}]^+$. Outras espécies contendo cátions e ânions não são observadas no modo positivo. A espécie $[\text{Bis-C}_x(\text{MIM})_2][\text{Br}]^+$, a qual é selecionada como o íon precursor, é submetida a diferentes valores de E_{lab} até se observar a completa dissociação cátion-ânion. A partir disso é possível obter informações da energia de interação entre diferentes cátions e o ânion $[\text{Br}]^-$. A Figura 23 apresenta as curvas de fragmentação dos íons majoritários oriundos da fragmentação da espécie $[\text{Bis-C}_6(\text{MIM})_2][\text{Br}]^+$.

Figura 23- Curvas de fragmentação para várias razões m/z oriundas da espécie $[\text{Bis-C}_6(\text{MIM})_2][\text{Br}]^+$.



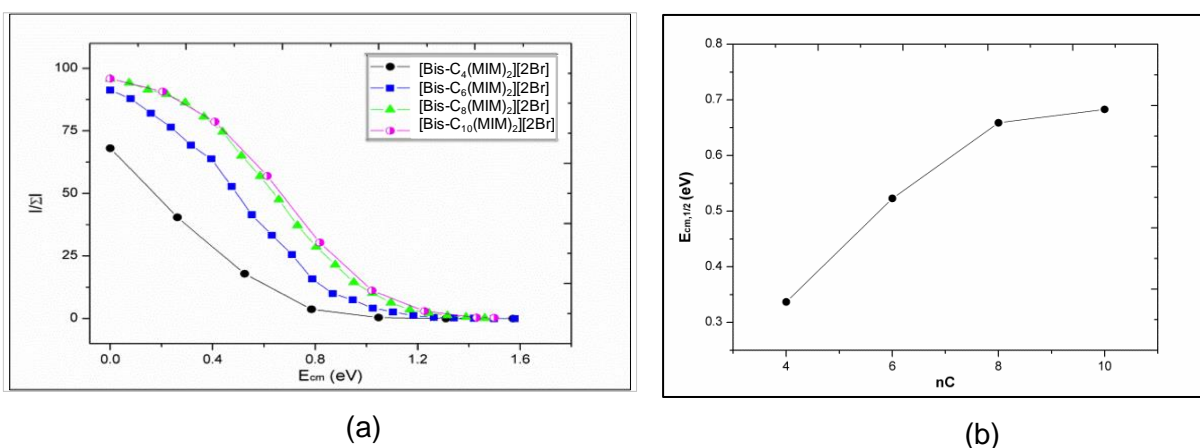
A razão m/z 164 representa a perda de um anel de imidazol e do dicátion $[\text{Bis-C}_6(\text{MIM})_2]^{2+}$ enquanto a m/z 82 corresponde ao anel imidazolíneo. As m/z 328 e 246 representam as espécies $[\text{Bis-C}_6(\text{MIM})_2][\text{Br}]^+$ e $[\text{Bis-C}_6(\text{MIM})_2]^{2+}$ respectivamente. A Figura 23 demonstra que a curva de fragmentação para $[\text{Bis-C}_6(\text{MIM})_2][\text{Br}]^+$ é similar a observada para a espécie $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][\text{BF}_4]^+$. O dicátion $[\text{Bis-C}_6(\text{MIM})_2]^{2+}$ é formado a partir da fragmentação da espécie $[\text{Bis-C}_6(\text{MIM})_2][\text{Br}]^+$. Além disso, nos valores de E_{cm} superiores a 0,75 eV é observado um decréscimo na abundância de $[\text{Bis-C}_6(\text{MIM})_2]^{2+}$ ao mesmo tempo que a abundância da razão m/z 164 cresce. A m/z 95 não apresentou mudanças significativas de abundância na faixa de E_{cm} avaliada.

As curvas de fragmentação para $[\text{Bis-C}_4(\text{MIM})_2][\text{Br}]^+$, $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][\text{Br}]^+$ e $[\text{Bis-C}_{10}(\text{MIM})_2][\text{Br}]^+$ mostram um comportamento similar ao da espécie $[\text{Bis-C}_6(\text{MIM})_2][\text{Br}]^+$. No entanto, as curvas de fragmentação para o íon $[\text{Bis-C}_4(\text{MIM})_2][\text{Br}]^+$ mostram um rápido decréscimo de $I/\Sigma I$ em função do aumento dos valores de E_{cm} . A partir de $E_{cm}=0.5$ eV a abundância do pico correspondente ao dicátion $[\text{Bis-C}_4(\text{MIM})_2]^{2+}$ excede a abundância da espécie $[\text{Bis-C}_4(\text{MIM})_2][\text{Br}]^+$. No mesmo valor de E_{cm} , é observado um aumento da abundância fragmento de m/z 137 correspondente a perda de um anel imidazolíneo e um ânion brometo. A partir de $E_{cm}=0,75$ eV, a abundância do dicátion $[\text{Bis-C}_4(\text{MIM})_2]^{2+}$ começa a declinar, porém ela ainda é maior que a abundância da espécie $[\text{Bis-C}_4(\text{MIM})_2][\text{Br}]^+$. Além disso, no

valor de $E_{cm}=0,75$ eV, o fragmento m/z 137 apresenta uma abundância de até 75% enquanto que a abundância da espécie $[\text{Bis-C}_4(\text{MIM})_2][\text{Br}]^+$ é próximo a 5%. Ademais, quando o valor de $E_{cm}=0$ a abundância do pico relativa a essa fragmentação (m/z 137) já é expressiva (23%). Os valores de E_{cm} em que a abundância do dicátion $[\text{Bis-C}_x(\text{MIM})_2]^{2+}$ ($I/\Sigma I$) para as espécies ($I/\Sigma I$) $[\text{Bis-C}_4(\text{MIM})_2][\text{Br}]^+$, $[\text{Bis-C}_6(\text{MIM})_2][\text{Br}]^+$, $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][\text{Br}]^+$ e $[\text{Bis-C}_{10}(\text{MIM})_2][\text{Br}]^+$ atingem um máximo são 0,5, 0,75, 1,0 e 1,25 eV, respectivamente. Assim, quanto maior a interação cátion-ânion, maior é o valor de E_{cm} para que a abundância do dicátion atinja o valor máximo. As curvas de fragmentação para $[\text{Bis-C}_x(\text{MIM})_2][\text{Br}]^+$ (em que $X= 4, 8$ e 10) são demonstrados no anexo desse trabalho.

A partir dos gráficos de fragmentação, os valores de $E_{cm1/2}$ foram obtidos para as espécies $[\text{Bis-C}_x(\text{MIM})_2][\text{Br}]^+$ (em que $X= 4, 6, 8$ e 10). As curvas de fragmentação e os valores de $E_{cm1/2}$ para o íon precursor de todos os líquidos iônicos estão demonstrados na Figura 24a e 24b, respectivamente.

Figura 24- (a) $I/\Sigma I$ versus E_{cm} e (b) valores de $E_{cm,1/2}$ versus o número de carbonos (nC) da cadeia alquílica espaçadora para $[\text{Bis-C}_x(\text{MIM})_2][\text{Br}]^+$ (em que $X=4, 6, 8$ e 10).

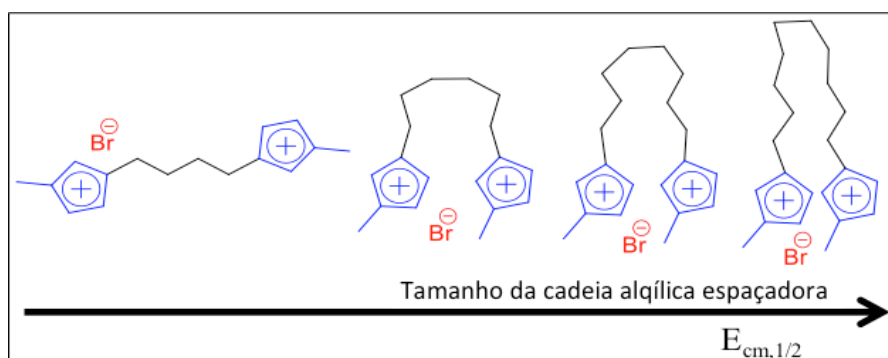


Da mesma forma que os LIs avaliados na seção anterior, um aumento na E_{cm} promove um decréscimo na intensidade do pico selecionado (Figura 24a). A Figura 24b mostra a influência na $E_{cm1/2}$ a partir do aumento do número de carbonos presentes na cadeia alquílica espaçadora dos LIs. Os valores de $E_{cm1/2}$ aumentam na medida em que aumenta o tamanho do dicátion. A partir dos dados de $E_{cm1/2}$, uma ordem para a energia de interação cátion-ânion foi estabelecida, em que $[\text{Bis-}$

$C_4(MIM)_2[Br]^+ < [Bis-C_6(MIM)_2][Br]^+ < [Bis-C_8(MIM)_2][Br]^+ < [Bis-C_{10}(MIM)_2][Br]^+$. Essa ordem indica que $[Bis-C_4(MIM)_2][Br]^+$ é a espécie em que os cátions e ânions estão mais fracamente ligados na fase gasosa. Por outro lado, o dicátion $[Bis-C_{10}(MIM)_2]^{2+}$ interage mais efetivamente com o ânion $[Br]^-$ em fase gasosa. Portanto, quanto maior é a cadeia alquílica espaçadora nos LIs dicatiônicos, maior é o valor de $E_{cm1/2}$ e mais forte é a interação cátion-ânion. Esse resultado é inverso do resultado encontrado para os LIs moncatiônicos.

Fernandes e col.(FERNANDES et al., 2009) avaliaram a interação cátion-ânion na espécie $[(C_xMIM)_2BF_4]^+$ por ESI-MS. Foi observado que os valores de $E_{cm1/2}$ decrescem na medida em que o tamanho da cadeia alquílica lateral cresce. Os autores sugeriram que o aumento da cadeia alquílica lateral promove um aumento na distância cátion-ânion causando uma diminuição nas forças eletrostáticas e nas ligações de hidrogênio. No nosso trabalho, uma tendência diferente foi encontrada para os LIs dicatiônicos. LIs com uma cadeia alquílica espaçadora pequena (exemplo: $X= 4$) apresentam a menor energia de interação cátion-ânion comparada com uma cadeia alquílica espaçadora grande (exemplo: $X= 10$). Este comportamento, que não corrobora com o encontrado para os moncatiônicos, pode ser atribuído a estrutura dos LIs dicatiônicos onde as duas cargas positivas estão na mesma estrutura catiônica. Na estrutura do $[Bis-C_4(MIM)_2][Br]^+$, a densidade de carga é tal que produz interações eletrostáticas cátion-ânion fracas. Por outro lado, as cadeias alquílicas espaçadoras nas espécies $[Bis-C_x(MIM)_2][Br]^+$ (em que $X= 6,8$ e 10) podem dobrar por causa do maior tamanho da cadeia espaçadora, promovendo um aumento gradual na densidade de carga, pois as cargas positivas se aproximam e conseqüentemente favorecem a interação dicátion-ânion (maior $E_{cm1/2}$) nos LIs dicatiônicos contendo cadeia alquílica espaçadora com 6, 8 e 10 carbonos (Figura 25). Esta capacidade de dobrar a cadeia alquílica espaçadora já foi observada em trabalhos anteriores, os quais possuíam como base esses tipos de estruturas no estado líquido.(FRIZZO; BENDER; GINDRI; et al., 2016; FRIZZO et al., 2015)

Figura 25- Representação do aumento da $E_{cm,1/2}$ em função do tamanho da cadeia alquílica espaçadora do dicátion.



4.6.1.3 Determinação da constante de dissociação de LIs dicatiônicos a partir dos valores de E_{cm} .

Os gráficos gerados a partir dos valores de Intensidade relativa ($I/\Sigma I$) em função E_{cm} apresentaram um comportamento particular, em que nos primeiros valores de E_{cm} o gráfico apresenta um platô e nos pontos subsequentes, o gráfico apresenta um comportamento característico de uma exponencial negativa. Esse comportamento, foi observado nos gráficos de todos os LIs estudados.

O comportamento observado para os gráficos é típico de um modelo cinético de primeira ordem estendido. A função de primeira ordem estendida, ou simplesmente função Kohlrausch–Williams–Watts pode ser definida como:

$$\phi(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau k_{ww}}\right)^\beta \quad (6)$$

Essa equação é frequentemente utilizada na análise de relaxamento molecular e eletrônica. Também conhecida como a função Weibull, a exponencial estendida também foi regularmente utilizada na análise de vida útil dos componentes em sistemas complexos. Além disso, a função exponencial estendida tem sido utilizada para descrever tempos de vida de fluorescência em amostras biológicas heterogêneas.(CLARKE; LUMSDEN, 2005)

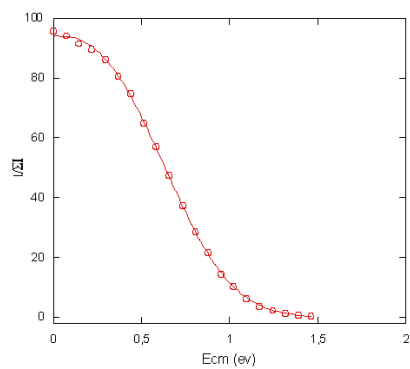
No presente trabalho, é mostrado que a exponencial estendida pode ser utilizada para descrever o comportamento do gráfico de $I/\Sigma I$ em função da E_{cm} para os LIs. Para tanto, a exponencial estendida é remodelada para os processos em

estudo. Dessa forma, a equação utilizada para descrever o comportamento observado para os LIs está demonstrada abaixo:

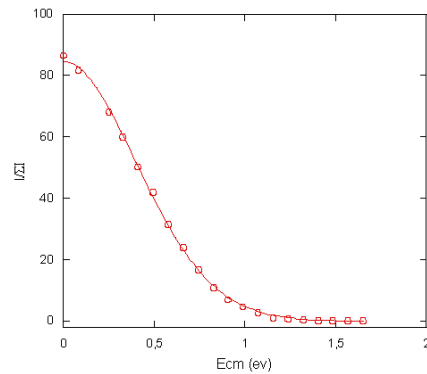
$$(I/\Sigma I) = (I/\Sigma I)_0 e^{(k_d \cdot E)^\beta} \quad (7)$$

Onde $(I/\Sigma I)_0$ representa a intensidade relativa inicial, K_d indica a constante de dissociação, E representa a energia de colisão e β é um parâmetro tal que $\beta = 1$ quando o processo segue o modelo original (exponencial estendida) e $\beta > 1$ quando equivale ao decaimento sigmoidal. Quando a equação descrita acima é ajustada para os gráficos de E_{cm} versus $I/\Sigma I$, é possível calcular a constante de dissociação para os LIs dicatiônicos. Os gráficos E_{cm} versus $I/\Sigma I$ para os LIs com variação do ânion estão demonstrados na Figura 26. A constante de dissociação calculada para os LIs estudados e os valores de r^2 encontrados estão descritos na Tabela 17.

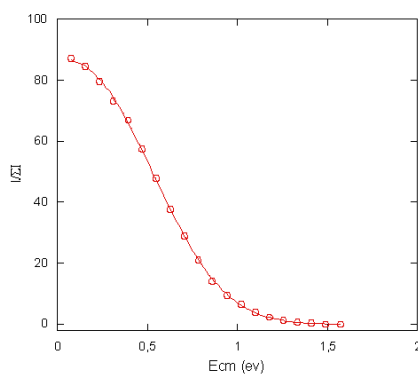
Figura 26- Gráficos de E_{cm} versus $I/\Sigma I$ para as espécies catiônicas $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][\text{A}]^+$.



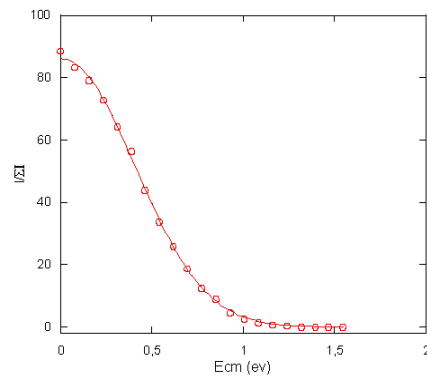
a) $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][\text{Br}]^+$



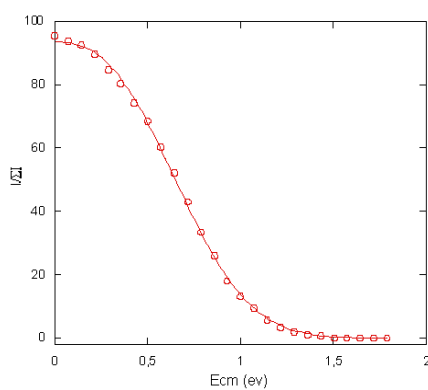
b) $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][\text{Cl}]^+$



c) $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][\text{NO}_3]^+$



d) $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][\text{SCN}]^+$



e) $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][\text{BF}_4]^+$

Tabela 17- Valores de K_d e r^2 para as espécies catiônicas estudadas.

Espécie Catiônica	K_d	r^2
[Bis-C ₈ (MIM) ₂][Br] ⁺	1,32	0,9998
[Bis-C ₈ (MIM) ₂][Cl] ⁺	1,73	0,9996
[Bis-C ₈ (MIM) ₂][NO ₃] ⁺	1,47	0,9999
[Bis-C ₈ (MIM) ₂][SCN] ⁺	1,77	0,9996
[Bis-C ₈ (MIM) ₂][BF ₄] ⁺	1,28	0,9997
[Bis-C ₄ (MIM) ₂][Br] ⁺	2,41	0,9994
[Bis-C ₆ (MIM) ₂][Br] ⁺	1,59	0,9993
[Bis-C ₁₀ (MIM) ₂][Br] ⁺	1,14	0,9997

A partir da análise da Tabela 17 pode-se concluir que a K_d cresce na seguinte ordem para os LIs com variação do ânion: [BF₄]⁻<[Br]⁻<[NO₃]⁻<[Cl]⁻<[SCN]⁻. Esses resultados demonstram que a interação mais pronunciada ocorre entre o dicátion e o ânion [BF₄]⁻ e a interação menos pronunciada ocorre entre o dicátion e o ânion [SCN]⁻. Para os LIs com variação da cadeia, a K_d cresce na seguinte ordem: [Bis-C₁₀(MIM)₂][Br]⁺<[Bis-C₈(MIM)₂][Br]⁺<[Bis-C₆(MIM)₂][Br]⁺<[Bis-C₄(MIM)₂][Br]⁺. Os resultados indicam que a interação mais pronunciada ocorre entre o ânion [Br]⁻ e o dicátion com a cadeia alquílica espaçadora de dez carbonos e a interação mais fraca ocorre entre o ânion [Br]⁻ e o dicátion com a cadeia alquílica espaçadora de quatro carbonos.

Assim, foi observado que os resultados de K_d estão de acordo com os resultados de $E_{cm1/2}$ previamente calculados. Portanto, através da equação da exponencial estendida, é possível calcular K_d de forma exitosa.

4.6.2 Desenvolvimento do modelo físico-químico para determinação da taxa de decaimento da intensidade em relação a energia de colisão (dI/dE) de cátion e ânion de LIs

A partir da relação observada entre EC e intensidade do íon precursor, investigou-se a hipótese de inferir a energia das interações entre cátion e ânion de LIs dicatiônicos pela determinação da taxa de decaimento da intensidade em relação a energia de colisão EC.

Como foi observado um comportamento linear para a variação da intensidade em função da energia de colisão, buscou-se uma proposta matemática (equações) que descrevesse adequadamente o comportamento observado. A escolha correta desta equação deverá permitir a determinação da taxa de decaimento da intensidade em relação a energia de colisão entre cátions e ânions dos LI.

Inicialmente propôs-se que o processo poderia ser descrito por uma equação que representa um processo de ordem zero. Considerando os modelos matemáticos que descrevem as reações químicas, um processo de ordem zero, considera que a velocidade de uma reação química é independente da concentração das espécies envolvidas. Um processo convencional de ordem zero é descrito pela Equação 8:

$$-d[M]/dt = k \quad (8)$$

Em que $[M]$ é a concentração do reagente ao longo do tempo e t é o tempo. A integração de ambos os termos da Equação 8 resulta na Equação 9:

$$-[M] = kt + \text{constante} \quad (9)$$

No início da reação, quando $t = 0$, a constante de integração deve ser $= -[M]$. $[M]$ é a concentração do reagente M em qualquer instante de tempo, porém quando $t=0$, a concentração é simbolizada por $[M]_0$ e a constante de integração deve ser então $= -[M]_0$.

Isto fornece a lei da velocidade integrada para a reação de zero ordem, representada pelas Equações 10 e 11:

$$[M]_0 - [M] = kt \quad (10)$$

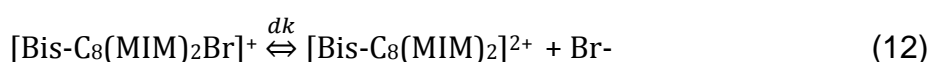
$$[M] = -kt + [M]_0 \quad (11)$$

A forma integrada da lei de velocidade mostra que a reação de zero ordem apresenta uma relação linear se os valores medidos das concentrações do reagente, [M], forem colocados em função do tempo. A inclinação da reta será a constante da velocidade de zero ordem. Esta constante de velocidade de zero ordem deve ter a mesma unidade que a velocidade da reação, a qual é em mol.ms⁻¹.(ATKINS; PAULA, 2013)

A reação só irá ocorrer em um modelo de zero ordem se a velocidade da reação não variar com a variação da concentração do reagente da reação.(ATKINS; PAULA, 2013)

Apesar de ser um processo independente do tempo, o modelo proposto para correlacionar os dados de intensidade e energias para os LIs dicatiônicos também é cinético, uma vez que representa uma taxa em que uma variável varia em relação a outra. Sendo assim, o modelo apresentado acima foi apenas utilizado como base para o desenvolvimento de uma modelo matemático de ordem zero para o fenômeno de dissociação de cátions e ânions em LIs.

Se a dissociação de LIs dicatiônicos seguir um processo de ordem zero, onde a taxa de variação da intensidade (I) com variação da energia de colisão (E) é uma constante, utilizando a dissociação do líquido iônico [Bis-C₈(MIM)₂][2Br] no modo de ionização positiva como exemplo, temos:



Onde dk é a taxa de decaimento da intensidade do íon precursor do LI em relação a energia de colisão e corresponde a taxa de variação que é definida pela razão entre a variação da intensidade (dI) com a variação de energia de colisão (dE). Então, para um processo de ordem zero, pode-se escrever a taxa de decaimento da intensidade em relação a energia de colisão da seguinte forma:

$$\frac{dI}{dE} = -dk \quad (13)$$

A partir da expressão acima (Equação 13), separa-se as variáveis e integra-se, resultando na Equação 14 de ordem zero:

$$dI = -dk \cdot dE \rightarrow \int_{I_0}^I dI = - \int_{E_0}^E dE \rightarrow I - I_0 = -dk \cdot (E - E_0) \rightarrow I = I_0 - dk \cdot (E - E_0) \quad (14)$$

Quando $E_0 = 0 \rightarrow I = I_0$ e substituindo a energia na Equação 14 tem-se a Equação 15, correspondente ao processo de ordem zero:

$$I = I_0 - dk \cdot E \quad (15)$$

Portanto, um gráfico de Intensidade x Energia gera uma linha reta, cujo coeficiente angular é a taxa de decaimento da intensidade em relação a energia de colisão (dk).

O modelo de ordem zero apresentou uma correlação satisfatória entre os dados de energia de colisão e intensidade dos íons de interesse. Como pode ser observado na Tabela 18, a qual também é encontrada na seção 4.6.3, o maior valor de r^2 para os experimentos de variação do ânion do LI foi encontrado para o LI [Bis-C₈(MIM)₂][2Br] e o menor para o [Bis-C₈(MIM)₂][2SCN]. A Figura 27 apresenta o gráfico que relaciona a intensidade do íon precursor com a energia de colisão para um processo de ordem zero.

Figura 27- Gráfico que relaciona a intensidade do pico de razão m/z selecionada em função da energia de colisão para o líquido iônico dicatiónico [Bis-C₈(MIM)₂][2Br]. Linearização realizada para um processo de zero ordem.

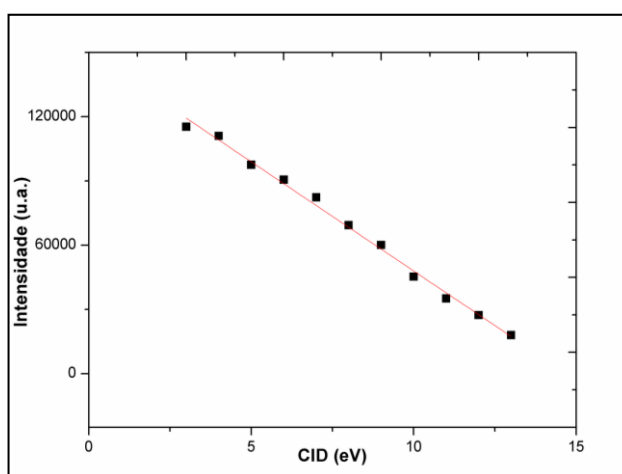


Tabela 18- Valores de r^2 encontrados para a taxa de variação dos LIs dicatiônicos.

LI	r^2
[Bis-C ₈ (MIM) ₂][2Br]	0,99657
[Bis-C ₈ (MIM) ₂][2Cl]	0,99613
[Bis-C ₈ (MIM) ₂][2NO ₃]	0,99454
[Bis-C ₈ (MIM) ₂][2BF ₄]	0,99288
[Bis-C ₈ (MIM) ₂][2SCN]	0,98795

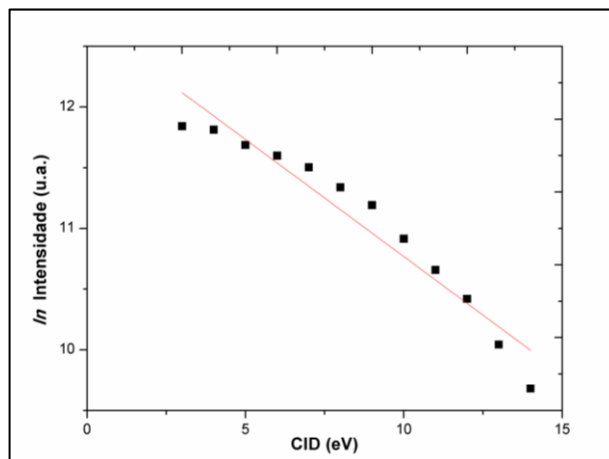
Apesar de ter sido encontrado valores satisfatórios de r^2 quando os dados são correlacionados por um modelo de zero ordem, modelos de primeira e segunda ordem foram testados no estudo.

Para isso, consideraram-se novas equações para o modelo de primeira ordem e para segunda ordem. Para o modelo de primeira ordem, considerou-se que a taxa de decaimento da intensidade em relação a energia de colisão segue o modelo descrito pela Equação 16. Em que I é a intensidade observada no espectro de massa, I_0 é a intensidade inicial, E é a energia de colisão e dk é a taxa de decaimento da intensidade em relação a energia de colisão.

$$\ln I = \ln I_0 - dk.E \quad (16)$$

Assim, foi construído um gráfico em que no eixo X tem-se a energia de colisão e no eixo Y o logaritmo natural da intensidade do íon de interesse. O gráfico mostrado na Figura 28, representa a correlação dos dados para o LI [Bis-C₈(MIM)₂][2Br].

Figura 28- Gráfico que relaciona o logaritmo natural da intensidade do pico de razão m/z selecionada em função da energia de colisão para o líquido iônico dicatiônico [Bis-C₈(MIM)₂][2Br]. Linearização realizada para um processo de primeira ordem.



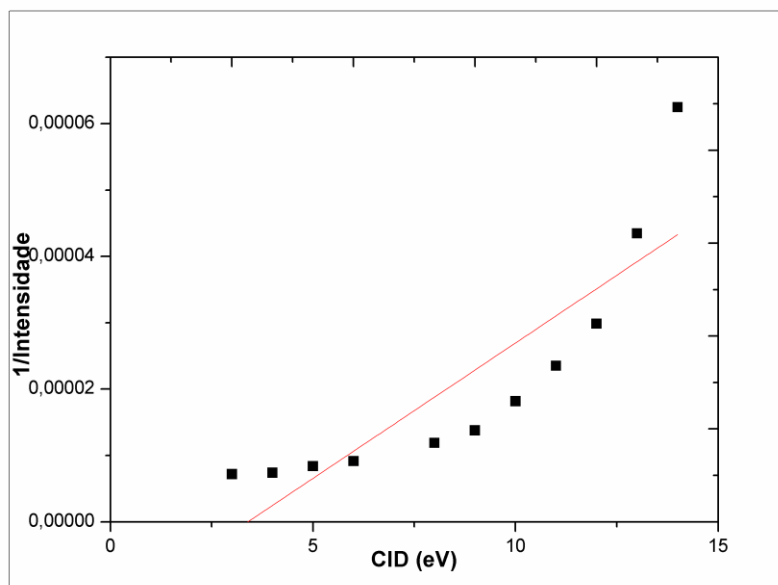
Através da análise visual do gráfico, não é difícil perceber que a correlação dos dados não é linear. Assim, a regressão linear dos dados do gráfico ratifica que o processo não é de primeira ordem, uma vez que o valor de r^2 ficou abaixo de 0,95, o qual é insatisfatório comparado com o valor de r^2 do tratamento de zero ordem.

Os dados também foram testados para um modelo de segunda ordem. Para isso, aplicaram-se os valores de intensidade e energia de colisão na Equação 17, a qual descreve um modelo de segunda ordem. Em que I é a intensidade observada no espectro de massa, I_0 é a intensidade inicial, E é a energia de colisão e dk é a taxa de decaimento da intensidade em relação a energia de colisão.

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_0} - dk.E \quad (17)$$

Dessa forma, um gráfico de energia de colisão *versus* o inverso do valor da intensidade do íon de interesse foi construído. O gráfico da Figura 29, representa a correlação dos dados para o LI [Bis-C₈(MIM)₂][2Br].

Figura 29- Gráfico que relaciona o inverso da intensidade do pico de razão m/z selecionada em função da energia de colisão para o líquido iônico dicatiónico [Bis-C₈(MIM)₂][2Br]. Linearização realizada para um processo de segunda ordem.



Através da análise dos dados por um processo de zero ordem, primeira ordem e segunda ordem, conclui-se que todos os LIs seguem um processo de ordem zero para a dissociação do cátion e ânion. Esse fato pode ser concluído pela análise do valor de r^2 , o qual apresenta valores acima de 0,98 para todos os LIs quando a taxa de decaimento da intensidade em relação a energia de colisão desses é obtida por um modelo de ordem zero. Os valores de r^2 que são obtidos quando os valores de intensidade do íon de interesse e energia de colisão dos LIs são correlacionados através de um processo de zero ordem, primeira ordem e segunda ordem estão representados na Tabela 19.

Tabela 19- Valores de r^2 encontrados para os líquidos iônicos quando esses são tratados por um processo de zero, primeira e segunda ordem.

LI	r^2 (zero ordem)	r^2 (primeira ordem)	r^2 (segunda ordem)
[Bis-C ₈ (MIM) ₂][2Br].	0,99657	0,93718	0,75171
[Bis-C ₈ (MIM) ₂][2Cl].	0,99613	0,94787	0,74496
[Bis-C ₈ (MIM) ₂][2NO ₃].	0,99454	0,95601	0,79312
[Bis-C ₈ (MIM) ₂][2BF ₄].	0,99288	0,92663	0,67300
[Bis-C ₈ (MIM) ₂][2SCN].	0,98795	0,95395	0,78804

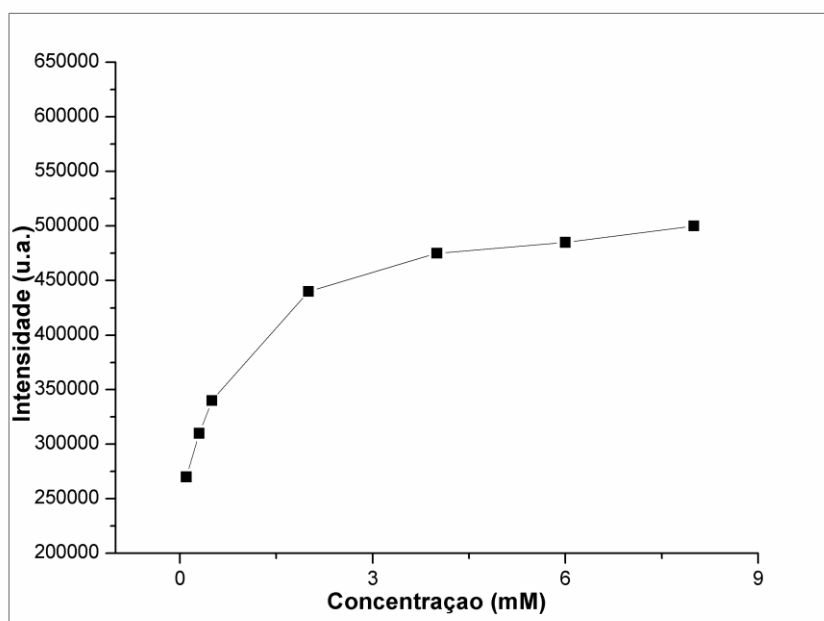
Portanto, através da análise da Tabela 19, percebe-se que os valores de r^2 para a correlação dos dados por um processo de zero ordem são superiores aos valores de r^2 dos dados tratados por um processo de primeira e segunda ordem.

4.6.3 Dependência da taxa de decaimento da intensidade em relação a energia de colisão com a concentração dos líquidos iônicos

Diferentes concentrações do LI [Bis-C₈(MIM)₂][2Br] foram injetadas no ESI-MS e analisadas no método SCAN no modo positivo. A intensidade dos íons correspondentes a razão m/z de um dication interagindo com um ânion foram avaliadas nas diferentes concentrações do líquido iônico. Foi observado que inicialmente o aumento na concentração dos LIs causou um aumento na intensidade do íon de interesse.

A partir dessa constatação, foi construído um gráfico que relaciona a concentração do LI [Bis-C₈(MIM)₂][2Br] com a intensidade inicial do pico de interesse gerado no espectro de massa (Figura 30).

Figura 30- Gráfico que relaciona a intensidade inicial do pico de razão m/z selecionada em função da concentração do líquido iônico dicatiônico [Bis-C₈(MIM)₂][2Br]. As concentrações utilizadas nesse estudo foram de: 0,1, 0,3, 0,5, 2, 4, 6 e 8 mM.



A análise do gráfico, no entanto, mostrou que o aumento na intensidade inicial dos picos do íon precursor com o aumento da concentração de LI na solução não é linear para todas as concentrações. A relação encontrada no gráfico para o aumento da intensidade dos picos com o aumento da concentração é descrita por uma função logarítmica.

Observado a dependência da intensidade inicial dos picos com a concentração, verificou-se que havia também uma dependência da taxa de decaimento da intensidade em relação a energia de colisão com a concentração dos LIs em solução. Para isso, preparou-se soluções com diferentes concentrações do LI [Bis-C₈(MIM)₂][2Br] e essas soluções foram analisadas no ESI-MS no método *product ion*, com variação na energia de colisão. A partir disso, traçou-se um gráfico de intensidade do íon selecionado em função da energia de colisão e através disso foi possível obter valores de taxa de decaimento da intensidade em relação a energia de colisão para as diferentes concentrações do LI [Bis-C₈(MIM)₂][2Br]. Os valores de taxa de decaimento da intensidade em relação a energia de colisão para

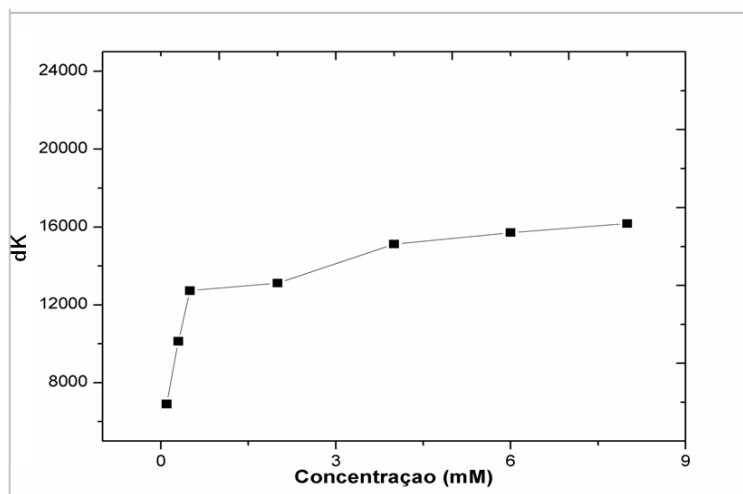
o líquido iônico [Bis-C₈(MIM)₂][2Br] em diferentes concentrações estão apresentados na Tabela 20.

Tabela 20- Valores de dk e r², para o líquido iônico [Bis-C₈(MIM)₂][2Br] em diferentes concentrações usando o modelo de ordem zero.

Concentração [Bis-C₈(MIM)₂][2Br] (mM)	dk	r²
0,1	6202,1	0,99921
0,3	10013	0,99520
0,5	12732	0,99656
2,0	13119	0,99657
4,0	15123	0,99189
6,0	15713	0,99687
8,0	16180	0,99200

A partir da análise da tabela, conclui-se que há uma dependência da taxa de decaimento da intensidade em relação a energia de colisão com a concentração. Há um aumento na taxa de decaimento da intensidade em relação a energia de colisão das espécies em estudo na medida em que a concentração da solução de LI. Assim, traçou-se um gráfico que demonstra a dependência do dk com a concentração (Figura 31).

Figura 31- Gráfico que relaciona a taxa de decaimento da intensidade em relação a energia de colisão (dk) do pico de razão m/z selecionada em função da concentração para o líquido iônico dicatiônico $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][2\text{Br}]$. Os valores de dk obtidos são do líquido iônico $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][2\text{Br}]$ nas concentrações de: 0,1, 0,3, 0,5, 2,0, 4,0, 6,0 8,0 mM



Pode-se perceber através da análise do gráfico, que o crescimento da taxa de decaimento da intensidade em relação a energia de colisão com o aumento da concentração do LI segue uma tendência logarítmica. Então, a taxa de decaimento da intensidade em relação a energia de colisão nas concentrações mais baixas (de 0,1-0,5 mM) é fortemente dependente da concentração e, no entanto, nas concentrações mais altas de LI (2-8 mM) a taxa de decaimento da intensidade em relação a energia de colisão não é dependente da concentração, uma vez que nas concentrações mais elevadas a variação da taxa de decaimento da intensidade em relação a energia de colisão é mínima.

O aumento do dk com um aumento da concentração era esperado, uma vez que nas concentrações mais elevadas de líquido iônico a agregação das espécies em solução é mais pronunciada. (GONZÁLEZ; MACEDO, 2014)

A partir do desenvolvimento do modelo matemático que descreve adequadamente a taxa de decaimento da intensidade em relação a energia de colisão de cátion e ânion do LI, passou ao estudo da influência da estrutura do LI na taxa de decaimento da intensidade em relação a energia de colisão. Assim variações na estrutura do ânion e no tamanho da cadeia alquílica do espaçador foram investigados. Os estudos descritos a seguir foram realizados usando uma solução de concentração constante de LI (2,0 mM). Esta concentração está na faixa

de concentração na qual não se observou variação significativa da intensidade e do k_d , portanto, a concentração não influenciou significativamente nestes estudos.

4.6.4 Efeito da natureza do ânion na taxa de decaimento da intensidade em relação a energia de colisão de LI dicatiônicos em solução aquosa

Primeiramente, as soluções de líquidos iônicos dicatiônicos (com $n=8$) com os ânions $[\text{Br}]^-$, $[\text{Cl}]^-$, $[\text{NO}_3]^-$, $[\text{SCN}]^-$, $[\text{BF}_4]^-$ na concentração de 2,0 mM em água foram avaliadas no ESI-MS no método de varredura SCAN, no modo positivo (detecção de espécies positivas) e negativo (detecção de espécies negativas). Dessa forma, no modo negativo foi possível detectar as massas de todas as espécies carregadas negativamente presentes na solução. Como descrito anteriormente, devido a vantagem da fonte de *electrospray* de apresentar um sistema de ionização branda, foi possível observar as razões m/z das interações entre as moléculas de LI.

Assim, no modo negativo observa-se um sinal (ou pico) correspondente a razão m/z de um dicátion circundado por três ânions, bem como sinal (ou pico) correspondente a m/z de dois dicátions circundados por cinco ânions. Esses sinais foram observados no modo SCAN para todos os LIs dicatiônicos ($n=8$) estudados. Na Figura 32, está mostrado o espectro de massa no modo SCAN dos LIs dicatiônicos com o ânion $[\text{Br}]^-$ e com o ânion $[\text{NO}_3]^-$. Na Tabela 21, encontram-se todas as os sinais correspondentes as razões m/z que representam a interação entre um dicátion e três ânions para os LIs dicatiônicos com variação do ânion.

Figura 32- Espectros de massas dos líquidos iônicos [Bis-C₈(MIM)₂][2Br] e [Bis-C₈(MIM)₂][2NO₃] no método SCAN no modo negativo

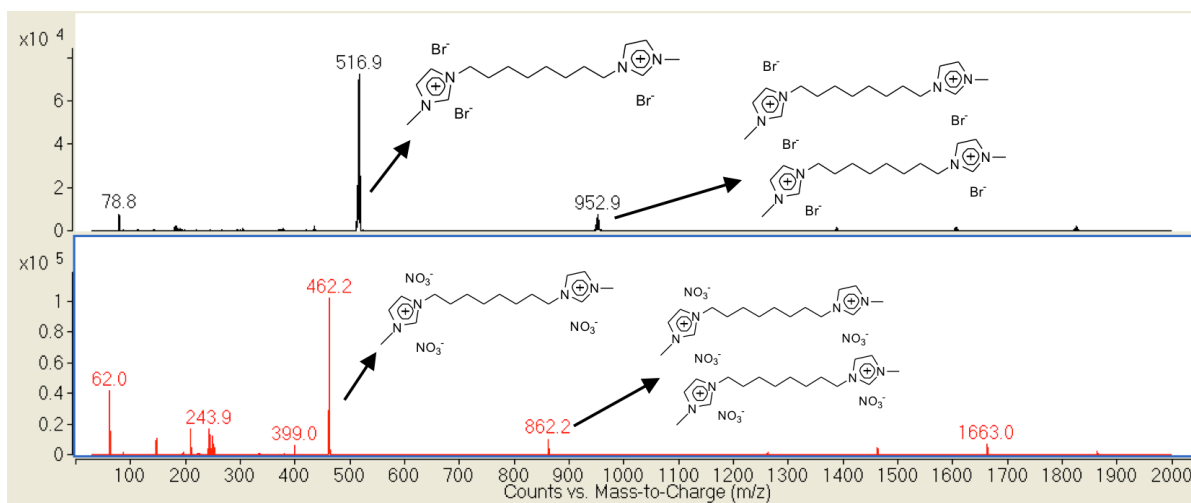


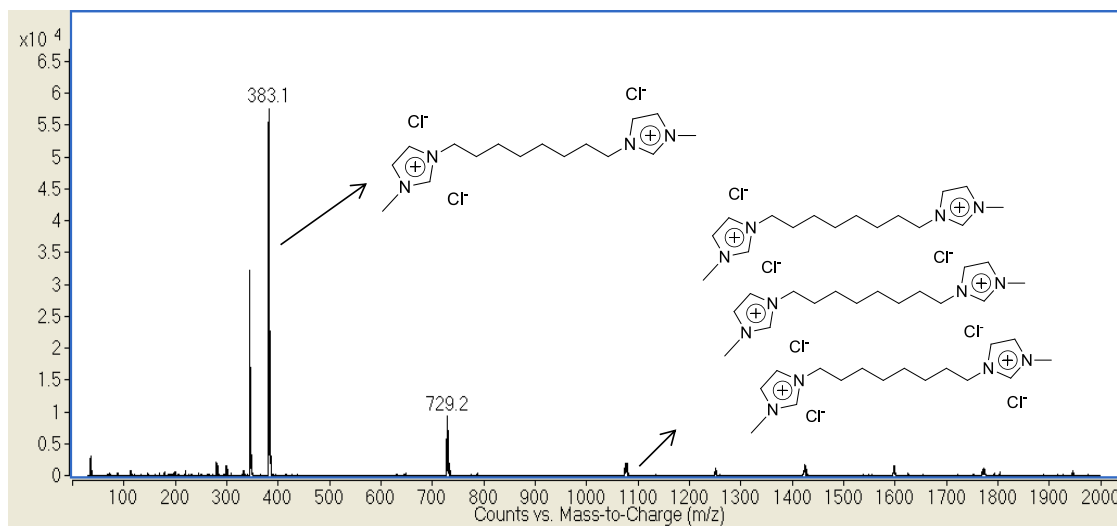
Tabela 21- Razão m/z encontrada para todos os líquidos iônicos dicatiônicos estudados no ESI-MS no método SCAN que representa um dicátion interagindo com dois ânions.^a

LI	m/z (dicátion + 3 ânions)
[Bis-C ₈ (MIM) ₂][2Br]	514,9
[Bis-C ₈ (MIM) ₂][2Cl]	381,1
[Bis-C ₈ (MIM) ₂][2NO ₃]	462,2
[Bis-C ₈ (MIM) ₂][2BF ₄]	537,2
[Bis-C ₈ (MIM) ₂][2SCN]	450,1

^aOs dados espectroscópicos de massa foram adquiridos em um Espectrômetro de Massas Agilent Technologies 6460 Triplo Quadrupolo 6460 (LC/MS). ^cModo Negativo.

Para alguns LIs, além das interações já descritas, foi detectado interações entre três dicátions e sete ânions no modo negativo, como é o caso do LI dicatiônico (n=8) com o ânion [Cl]⁻ (Figura 33). Além desse LI, essa interação que gera um espectro de massa com elevadas razões m/z também foi observada para o LI dicatiônico contendo o ânion [NO₃]⁻ e [Br]⁻.

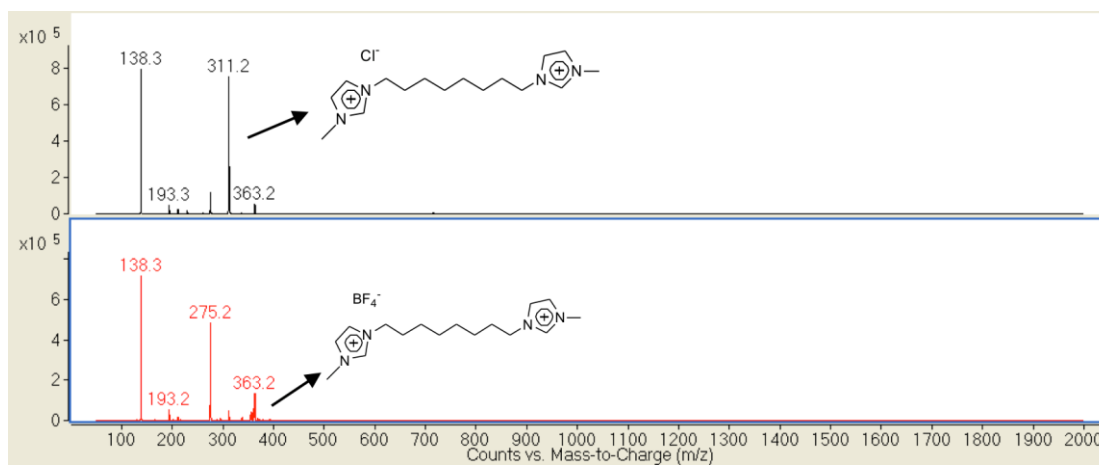
Figura 33- Espectro de massa do líquido iônico [Bis-C₈(MIM)₂][2Cl] no método SCAN no modo negativo. A m/z 1075.3 representa a interação entre três cátions e sete ânions.



A análise dos espectros dos LIs no modo negativo mostra que as espécies em solução não estão isoladas, e sim que há uma pronunciada interação entre as espécies. Dessa forma, conclui-se que as interações em fase líquida são mantidas quando passam para a fase gasosa. As interações entre as espécies de LIs em fase aquosa já são descritas na literatura. Como demonstrado por Frizzo e col. (FRIZZO; BENDER; SALBEGO; et al., 2016), em determinada concentração, os LIs dicatiônicos formam agregados em solução.

No método de varredura SCAN no modo positivo (espécies carregadas positivamente são detectadas), observa-se sinais correspondentes a razão m/z de um dicátion interagindo com um ânion e um dicátion não interagindo com as outras espécies em solução. Não foram encontradas evidências da interação de dois dicátions com um ânion, ou três dicátions com dois ânions. Na Figura 34, são mostrados os espectros de massa no modo SCAN dos líquidos iônicos dicatiônicos com os ânions [Cl]⁻ e [BF₄]⁻.

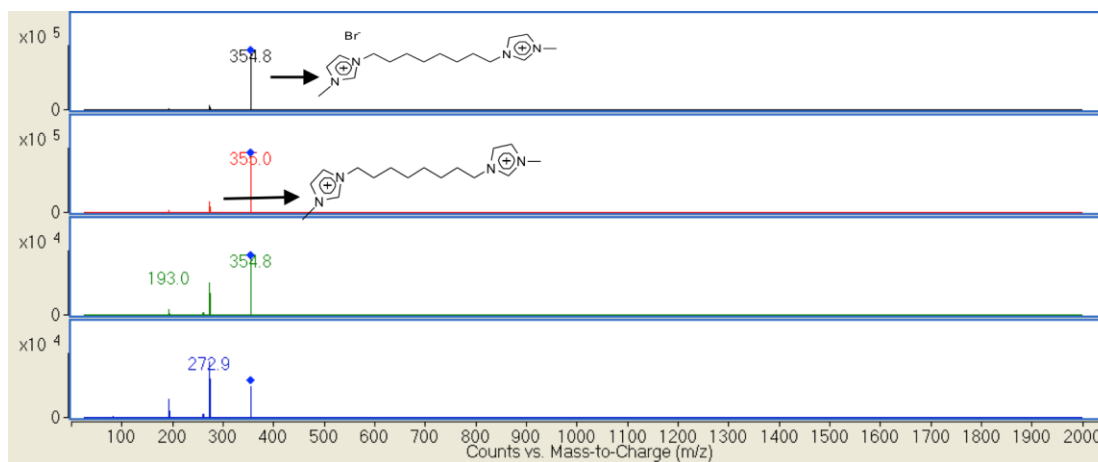
Figura 34- Espectros de massas dos líquidos iônicos [Bis-C₈(MIM)₂][2Cl] e [Bis-C₈(MIM)₂][2BF₄] no método SCAN no modo positivo.



A seguir, os sinais correspondentes às massas de interesse que foram observadas no método de varredura SCAN modo positivo e foram selecionados para realizar o experimento conhecido como *product ion*, com variação da energia de colisão. Nesse experimento, o sinal de interesse é selecionado e pelo primeiro quadrupolo passará somente a razão m/z relativa ao íon de interesse, ao passo que as demais massas não serão direcionadas a cela de colisão. Após somente os íons correspondentes a massa selecionada passarem pelo primeiro quadrupolo, eles passam por uma célula de colisão na qual são submetidos a uma energia de colisão. Assim, na célula de colisão, o íon selecionado gera fragmentos. Os fragmentos (íons filhos) provenientes do íon de interesse selecionado no primeiro quadrupolo (íon pai) e o próprio íon selecionado passam pelo segundo quadrupolo e dirigem-se ao detector. O espectro de massa gerado no método de *product ion*, apresenta o íon selecionado e seus fragmentos. Esse método, através da análise dos fragmentos do íon selecionado, possibilita a confirmação das espécies com relativa precisão.

Na análise dos líquidos iônicos em estudo, a massa selecionada para a realização do experimento no método *product ion* foi a massa da espécie dicatiónica interagindo com apenas um ânion. Assim, selecionou-se o íon de interesse e variou-se a energia de colisão de 0 a 25 eV. Foi observado que conforme há um aumento da energia de colisão, a intensidade do íon selecionado diminui. Esse fato é demonstrado na Figura 35, em que a intensidade do íon 355,2 da espécie com apenas um ânion [Bis-C₈(MIM)₂][Br]⁺ diminui com o aumento da energia de colisão.

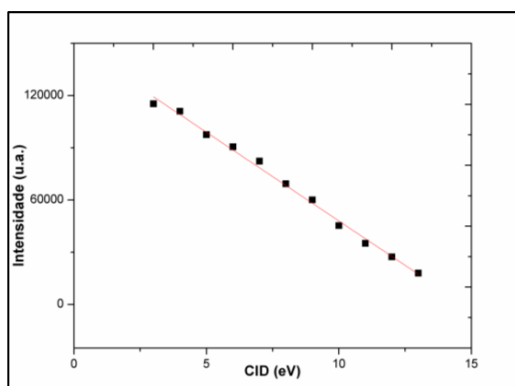
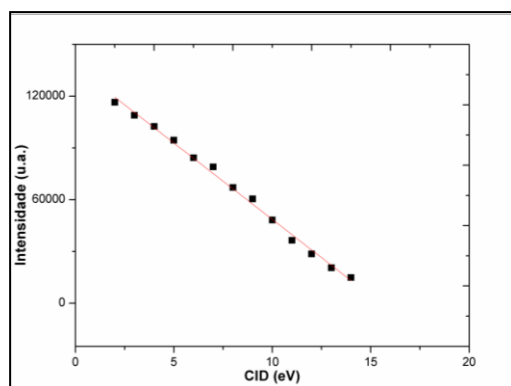
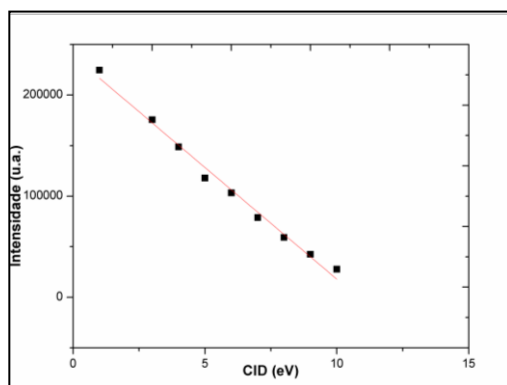
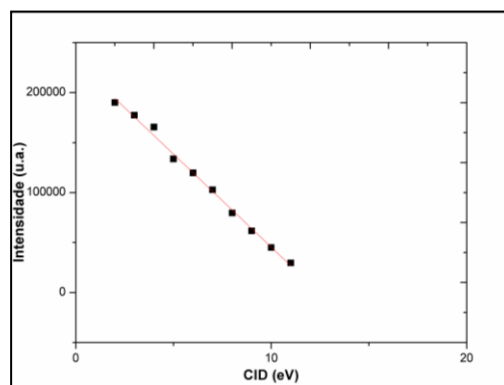
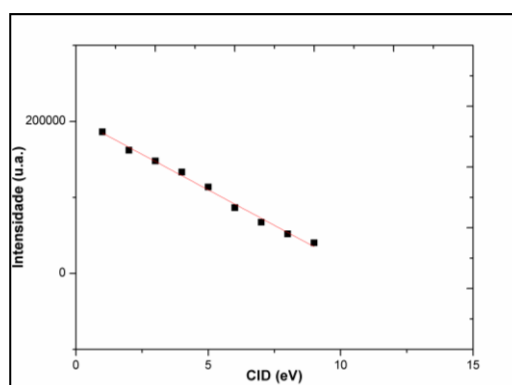
Figura 35- Espectros de massas do líquido iônico $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][2\text{Br}]$ no método product ion modo positivo nas energias de colisão 3, 6, 9 e 12 eV. O íon selecionado é o m/z 355,2.



Dessa forma, observou-se que a relação entre a intensidade do íon selecionado com a energia de colisão é linear e o modelo do processo de ordem zero foi utilizado para a determinação da taxa de decaimento da intensidade em relação a energia de colisão dos líquidos iônicos dicatiônicos com $n=8$. Para todos os líquidos iônicos, o íon selecionado para monitorar a intensidade é o cátion circundado por apenas um ânion.

Portanto, o gráfico da intensidade versus a energia resulta em uma linha reta, cujo coeficiente angular corresponde a taxa de decaimento da intensidade em relação a energia de colisão dk . Os gráficos que relacionam a intensidade versus energia referentes aos sistemas $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2\text{Br}]^+$, $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2\text{Cl}]^+$, $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2\text{NO}_3]^+$, $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2\text{SCN}]^+$ e $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2\text{BF}_4]^+$ estão demonstrados na Figura 36.

Figura 36- Gráficos que relacionam a intensidade dos picos de razão m/z selecionada em função da energia de colisão para os líquidos iônicos dicatiónicos (a) [Bis-C₈(MIM)₂][2Br], (b) [Bis-C₈(MIM)₂][2BF₄], (c) [Bis-C₈(MIM)₂][2Cl], (d) [Bis-C₈(MIM)₂][2NO₃] e (e) [Bis-C₈(MIM)₂][2SCN]. A concentração das soluções foi de 2,0 mM.

a) [Bis-C₈(MIM)₂][2Br]b) [Bis-C₈(MIM)₂][2BF₄]c) [Bis-C₈(MIM)₂][2Cl]d) [Bis-C₈(MIM)₂][2NO₃]e) [Bis-C₈(MIM)₂][2SCN]

A partir dos valores de dk obtidos (Tabela 22), foi possível observar que o dicatión possui maior afinidade em fase gasosa com o ânion [BF₄]⁻ e uma menor afinidade com o ânion [NO₃]⁻. O dk cresce na seguinte ordem para os ânions:

[BF₄]⁻ < [Br]⁻ < [SCN]⁻ < [Cl]⁻ < [NO₃]⁻. Entende-se que quanto maior for o valor de dk mais fácil é a dissociação e menos energética (forte) deverá ser a interação.

Tabela 22 - Valores de dk^a e r² obtidos, através do modelo de ordem zero proposto, para todos os líquidos iônicos dicatiónicos estudados.

LI	dk ^a	r ²
[Bis-C ₈ (MIM) ₂][2Br]	13119	0,99657
[Bis-C ₈ (MIM) ₂][2Cl]	22679	0,99613
[Bis-C ₈ (MIM) ₂][2NO ₃]	24273	0,99454
[Bis-C ₈ (MIM) ₂][2BF ₄]	9292	0,99288
[Bis-C ₈ (MIM) ₂][2SCN]	18995	0,98795

^aValores obtidos experimentalmente pelo método proposto.

A ordem de interação entre cátions e ânions dos LIs dicatiónicos com n=8 poderia ser parcialmente explicada pela eletronegatividade dos átomos que constituem os ânions. Na medida em que os átomos de flúor no ânion [BF₄]⁻ possuem uma carga parcial negativa pronunciada devido a grande diferença de eletronegatividade entre o flúor e o boro, portanto espera-se que as ligações de hidrogênio do cátion com o flúor sejam mais pronunciadas comparadas com as ligações de hidrogênio dos outros ânions estudados. Assim, explica-se o menor valor de dk encontrado para o LI que contém o ânion [BF₄]⁻. O segundo elemento mais eletronegativo da tabela periódica é o oxigênio, então se esperaria que o LI contendo o ânion [NO₃]⁻ também tivesse um valor de dk pequeno e conseqüentemente uma energia de interação entre o cátion e o ânion pronunciado, porém o LI contendo o ânion [NO₃]⁻ apresenta o maior valor de dk e, portanto a interação mais fraca entre o cátion e o ânion. Portanto é impossível explicar a ordem

de valores de d_k para os LIs baseando-se apenas na eletronegatividade dos átomos que constituem os ânions em estudo. Trabalhos já relatados na literatura (GONZÁLEZ; MACEDO, 2014) sugerem que a energia de interação entre cátions e ânions está relacionada ao raio de hidratação dos ânions, a geometria das espécies e a entalpia de hidratação das espécies. No presente estudo as espécies estão em fase gasosa, então é plausível afirmar que a influência de fatores como o raio e a entalpia de hidratação podem ser desconsideradas e apenas a geometria dos ânions, a eletronegatividade dos mesmos e a densidade de carga devem ser consideradas para explicar a energia de interação entre cátions e ânions de LI sem fase gasosa.

Além disso, os dados obtidos por esse experimento demonstram uma tendência, a qual é semelhante a tendência obtida por experimentos de E_{cm} , em que a intensidade do íon precursor diminui com o aumento da energia de colisão. Diferentemente dos experimentos de E_{cm} , nesse experimento é considerada apenas a intensidade do íon precursor. Para se obter uma relação mais ampla a respeito das interações cátion-ânion, se deve correlacionar os dados obtidos experimentalmente com cálculos teóricos (seção 4.7). Dessa forma é possível obter uma relação mais exata entre as energias de interação cátion-ânion.

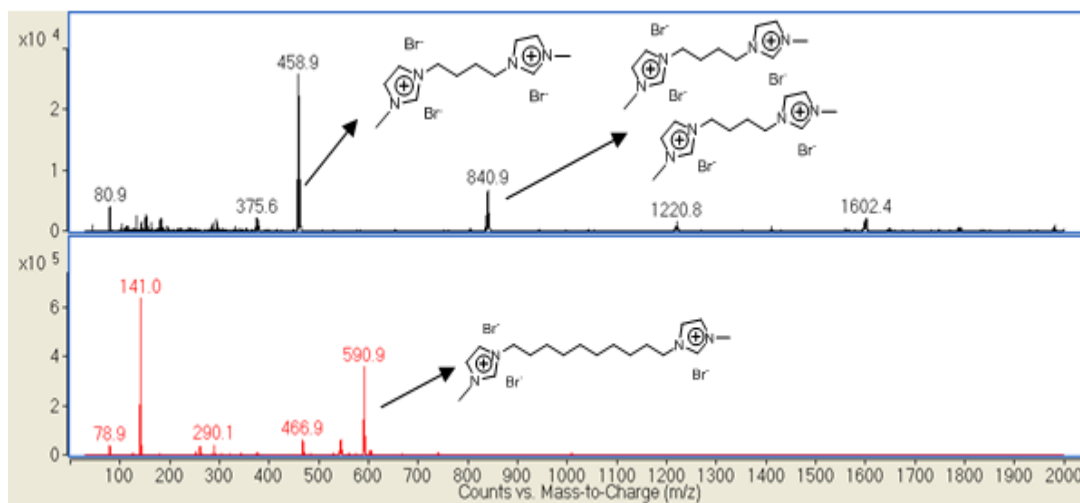
4.6.5 Efeito da variação do tamanho da cadeia catiônica na taxa de decaimento da intensidade em relação a energia de colisão de LI dicatiônicos em solução aquosa

Primeiramente, como no experimento anterior, soluções de LI iônicos de concentração 2,0 mM foram injetadas no ESI-MS no modo SCAN. Nesse experimento, não houve a variação do ânion, mas a variação da cadeia catiônica dos LI. Desse modo, os LI analisados no modo SCAN foram [Bis-C₄(MIM)₂][2Br], [Bis-C₆(MIM)₂][2Br], [Bis-C₈(MIM)₂][2Br] e [Bis-C₁₀(MIM)₂][2Br].

Verificou-se através da análise do espectro de massa gerado no modo negativo e no modo positivo dos LIs, que há interações pronunciadas entre as espécies em solução.

No modo negativo, foi possível observar para todos os LIs em estudo, as razões m/z correspondentes a interação entre um dicátion e três ânions, dois dicátions e cinco ânions. As interações encontradas para o LI [Bis-C₄(MIM)₂][2Br] e [Bis-C₁₀(MIM)₂][2Br] estão representadas na Figura 37.

Figura 37- Espectros de massas dos líquidos iônicos [Bis-C₄(MIM)₂][2Br] e [Bis-C₁₀(MIM)₂][2Br] no método SCAN no modo negativo.



Na Tabela 23, encontram-se todas as razões m/z que representam a interação entre um dicátion e três ânions para os LIs dicatiônicos com variação do espaçador.

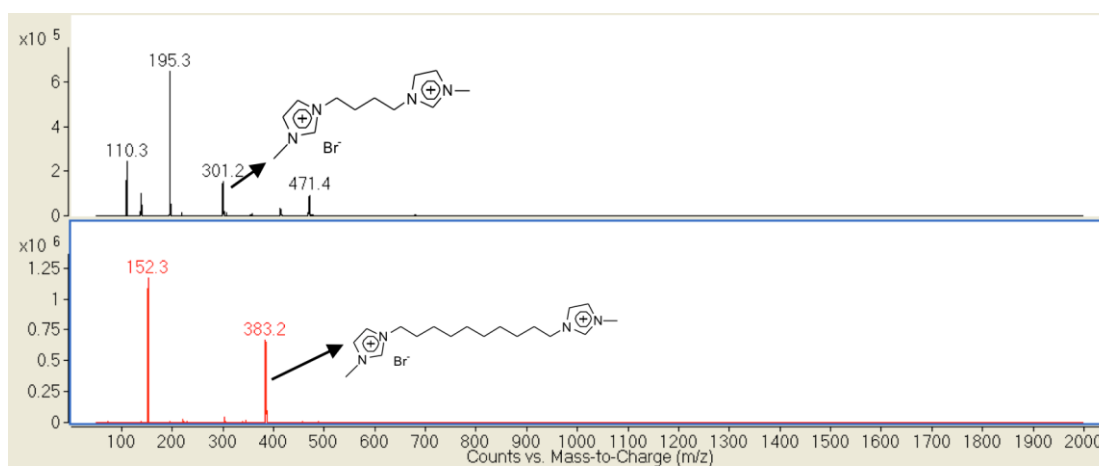
Tabela 23- Razão m/z encontrada para todos os líquidos iônicos dicatiônicos estudados no ESI-MS no método SCAN que representa um dicátion interagindo com três ânions [Br]⁻.

LI	m/z (dicátion + 3ânions)
[Bis-C ₄ (MIM) ₂][2Br]	458,9
[Bis-C ₆ (MIM) ₂][2Br]	486,9
[Bis-C ₈ (MIM) ₂][2Br]	514,9
[Bis-C ₁₀ (MIM) ₂][2Br]	543,0

Assim como no estudo para os LIs com diferentes ânions, observou-se que a variação no tamanho da cadeia alquílica entre as cabeças catiônicas também resulta em diferenças nas interações entre as moléculas dos LI. Sendo assim, as espécies não estão isoladas em solução e as interações persistem na fase gasosa.

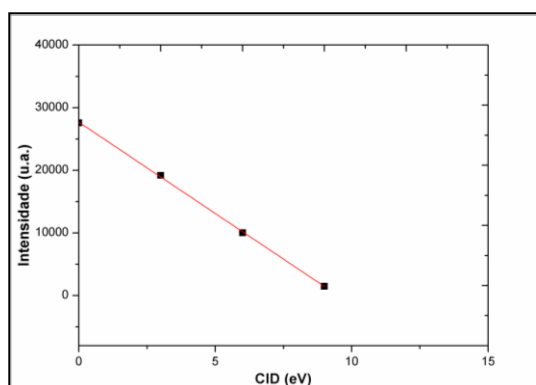
No método de varredura SCAN no modo positivo (espécies carregadas positivamente são detectadas) observou-se a razão m/z de um dicátion interagindo com um ânion e um dicátion não interagindo com as outras espécies em solução. Como visto no experimento anterior, nesse experimento também não foi observada a interação entre dois dicátions e um ânion e três dicátions e dois ânions. A Figura 38 apresenta os espectros de massa no modo SCAN positivo para os LI [Bis-C₄(MIM)₂][2Br] e [Bis-C₁₀(MIM)₂][2Br], onde se observa a razão m/z de um dicátion interagindo com um ânion em ambos os LIs.

Figura 38- Espectros de massas dos líquidos iônicos [Bis-C₄(MIM)₂][2Br] e [Bis-C₁₀(MIM)₂][2Br] no método SCAN no modo positivo.

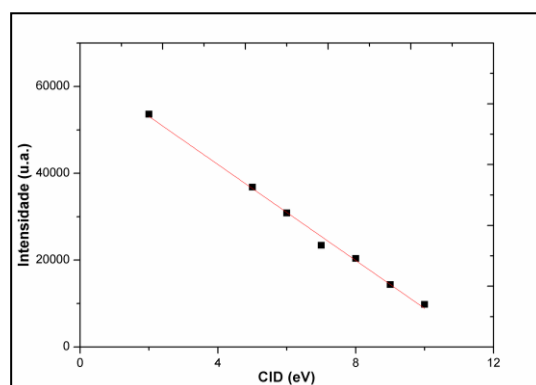


Na segunda parte do experimento, os íons de interesse verificados no modo SCAN, foram selecionados e analisados no método *product ion*, com variação da energia de colisão. O íon selecionado para todos os casos foi o correspondente a interação entre um dicátion com um ânion. Portanto, o método *product ion* foi realizado no modo positivo para todos os LIs do estudo. Assim como no caso anterior, nesse método variou-se energia de colisão e foi verificado que com o aumento da energia de colisão o íon selecionado diminuía a sua intensidade. Assim, uma relação linear foi observada quando é traçado um gráfico da energia de colisão *versus* a intensidade do pico corresponde a razão massa carga do íon de interesse. Os gráficos que relacionam a energia de colisão com a intensidade dos picos dos íons de interesse são demonstrados na Figura 39.

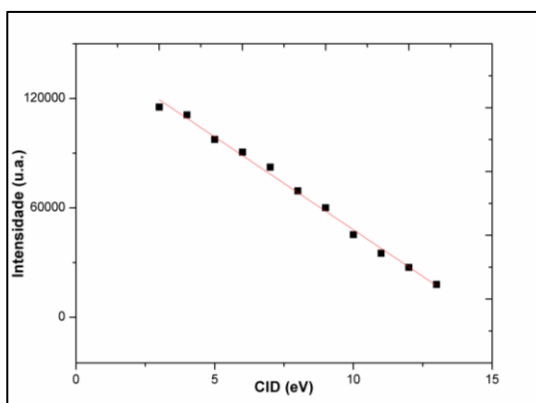
Figura 39- Gráficos que relacionam a intensidade dos picos de razão m/z selecionada em função da energia de colisão para os líquidos iônicos dicatiônicos (a) [Bis-C₄(MIM)₂][2Br], (b) [Bis-C₆(MIM)₂][2Br], (c) [Bis-C₈(MIM)₂][2Br] e (d) [Bis-C₁₀(MIM)₂][2Br].



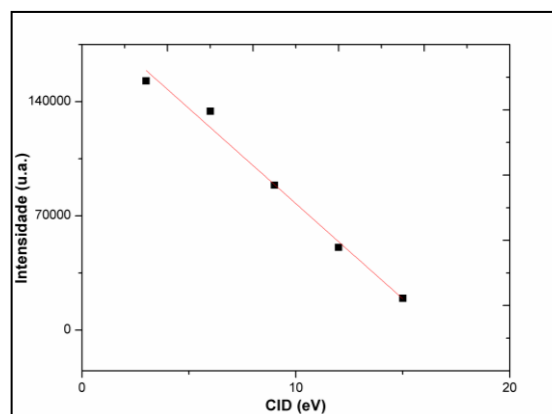
a) [Bis-C₄(MIM)₂][2Br]



b) [Bis-C₆(MIM)₂][2Br]



c) [Bis-C₈(MIM)₂][2Br]



d) [Bis-C₁₀(MIM)₂][2Br]

A relação entre a intensidade do pico com a energia de colisão foi linear e o modelo de ordem zero foi utilizado para determinação de dk . Dessa forma, foi possível obter valores da taxa de decaimento da intensidade em relação a energia de colisão (dk) para todos os LIs do estudo. Os valores de dk obtidos estão descritos na Tabela 24.

Tabela 24- Valores de dk^a e r^2 obtidos, através do modelo de ordem zero proposto, para todos os líquidos iônicos dicatiônicos estudados.

LI	dk^a	r^2
[Bis-C ₄ (MIM) ₂][2Br]	5373	0,99644
[Bis-C ₆ (MIM) ₂][2Br]	6303	0,98849
[Bis-C ₈ (MIM) ₂][2Br]	13119	0,99657
[Bis-C ₁₀ (MIM) ₂][2Br]	13612	0,97696

^aValores obtidos experimentalmente pelo método proposto.

Através da análise dos valores de dk , pode-se concluir que o dicátion que possui maior afinidade pelo ânion $[Br]^-$ é o $[Bis-C_4(MIM)_2]^{2+}$ e o dicátion que possui menor afinidade pelo ânion $[Br]^-$ é o $[Bis-C_{10}(MIM)_2][2Br]$. Os valores de dk crescem na seguinte ordem para os líquidos iônicos: $[Bis-C_4(MIM)_2][2Br] < Bis-C_6(MIM)_2][2Br] < Bis-C_8(MIM)_2][2Br] < Bis-C_{10}(MIM)_2][2Br]$.

4.7 COMPARAÇÃO ENTRE ENERGIAS DE INTERAÇÕES ATRAVÉS DAS MISTURAS DE LIs E DOS DADOS DE $E_{cm1/2}$ COM CÁLCULOS TEÓRICOS

Os cálculos teóricos tem se tornado uma importante ferramenta no estudo de interações intermoleculares por fornecerem informações acerca da energia das interações entre moléculas. (MATTHEWS; WELTON; HUNT, 2015) Os resultados das misturas de LIs e os dados de $E_{cm1/2}$ descritos neste trabalho foram comparados com essa abordagem teórica devido a confiabilidade destas ferramentas, pois se baseiam em uma grandeza observável experimental, a densidade eletrônica.

As estruturas das espécies contendo o dicátion com um ânion foram otimizadas usando cálculos de Teoria Funcional da Densidade (DFT- *Density Funcinal of Theory*) no nível de teoria B3LYP/cc-pVDZ usando o programa Gaussian® version 09, Revision A.1. Através desse cálculo de DFT foi possível obter a variação de energia de interação cátion-ânion. Essa variação de energia (ΔE) é calculada através das energias calculadas do dicátion individual e do ânion individual e da energia total do LI, assim:

$$\Delta E = E_{LI} - E_{\text{cátion}} - E_{\text{ânion}} \quad (18)$$

Os valores de ΔE para os Lis com variação de ânion estão apresentados na Tabela 25. Através dos valores obtidos, observa-se que a espécie [Bis-C₈(MIM)₂][BF₄]⁺ possui o maior valor de ΔE , o que significa que essa espécie é a menos estável da ordem estudada. Em contrapartida, a espécie [Bis-C₈(MIM)₂][Cl]⁺ possui o menor valor de ΔE e é a espécie mais estável da série estudada. De acordo com os valores de ΔE , a estabilidade das espécies cresce na seguinte ordem para os ânions: [BF₄]⁻ < [SCN]⁻ < [Br]⁻ ≈ [NO₃]⁻ < [Cl]⁻.

Tabela 25- Valores de ΔE para as espécies catiônicas [Bis-C₈(MIM)₂][A]⁺.

Espécie Catiônica	ΔE (kcal.mol⁻¹)^a
[Bis-C ₈ (MIM) ₂][Cl] ⁺	-168,10
[Bis-C ₈ (MIM) ₂][NO ₃] ⁺	-160,94
[Bis-C ₈ (MIM) ₂][Br] ⁺	-160,39
[Bis-C ₈ (MIM) ₂][SCN] ⁺	-152,39
[Bis-C ₈ (MIM) ₂][BF ₄] ⁺	-140,66

^aOs dados de ΔE foram obtidos através de cálculos de DFT utilizando o programa Gaussian.

Subsequentemente, a função de onda gerada no DFT foi utilizada para estudar a grandeza das interações entre o dicátion e o ânion, a qual foi quantitativamente estimada através da Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM - *Quantum Theory of Atoms in Molecules*) por meio do pacote de programas AIMALL. A função de onda utilizada para a QTAIM foi gerada pelos cálculos DFT. A QTAIM é um modelo quântico eficiente no estudo de ligações químicas e na caracterização de interações intra e/ou intermoleculares. Não restrita apenas ao ambiente atômico, a QTAIM também trata a formação da ligação química. Conforme as trajetórias do gradiente da densidade eletrônica se moldam para descrever um sistema químico, estas trajetórias não se originam do infinito, mas de um ponto localizado entre dois atratores, os chamados Pontos Críticos de Ligação (BCP - *Bond*

Critical Point). (OLIVEIRA; ARAÚJO; RAMOS, 2010) A Figura 40 demonstra a geometria otimizada juntamente com os pontos críticos de ligação (BCPs) para a espécie $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][\text{BF}_4]^+$. Além disso, as propriedades topológicas nos BCPs para a espécie $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][\text{BF}_4]^+$, incluindo a densidade de elétrons (ρ_b) e o seu Laplaciano ($\nabla^2\rho_b$), a energia cinética (G_b), a densidade de energia potencial (V_b) e a densidade de energia total ($H_b=G_b+V_b$) foram computadas e registradas na Tabela 26.

Figura 40- Geometria otimizada e BCPs da espécie $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][\text{BF}_4]^+$.

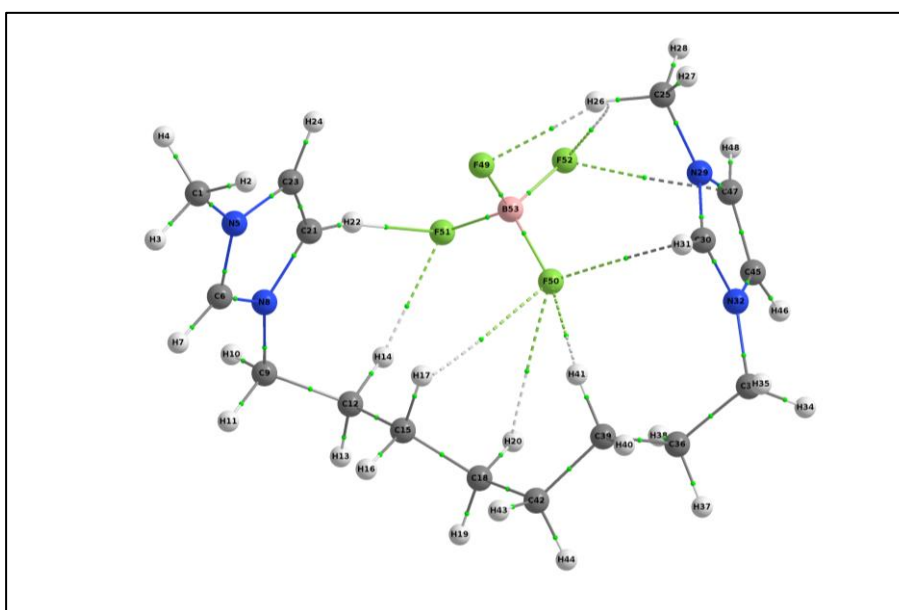


Tabela 26- Valores de ρ_b , $\nabla^2\rho_b$, G_b , V_b , H_b para a espécie catiônica [Bis-C₈(MIM)₂][BF₄]⁺.

[Bis-C ₈ (MIM) ₂][BF ₄] ⁺						
Átomos	Interação	ρ_b	$\nabla^2\rho_b$	G_b	V_b	H_b
H17- F50	CH...F	0,003147	+0,016220	+0,002940	-0,001825	0,0011
H20- F50	CH...F	0,004940	+0,023429	+0,004642	-0,003426	0,0012
H26- F52	CH...F	0,007964	+0,040311	+0,008092	-0,006106	0,0020
C30- F50	π ...F	0,008435	+0,034155	+0,007203	-0,005867	0,0013
H41- F50	CH...F	0,009989	+0,037805	+0,008757	-0,008063	0,0007
C47- F52	π ...F	0,010673	+0,044213	+0,009380	-0,007708	0,0017
H14- F51	CH...F	0,012757	+0,041832	+0,010349	-0,010240	0,0001
H26- F49	CH...F	0,015480	+0,047767	+0,012170	-0,012398	-0,0002
H22- F51	CH...F	0,027462	+0,093496	+0,023066	-0,022757	0,0003

^a Os dados foram obtidos através da QTAIM por meio do programa AIMALL.

A ρ_b é um critério associado a força de ligação. Valores elevada dos valores de ρ_b são associados com energias de interação pronunciadas. Para ser mais preciso, valores de ρ_b superiores a 0,20 u.a. representam interações de caráter covalente e valores de ρ_b inferiores a 0,10 u.a. representam interações de caráter não covalente.(FAKHRAEE; GHOLAMI, 2016) De acordo com a Tabela 26, os valores de ρ_b são na ordem de grandeza de 10^{-2} e 10^{-3} o que caracteriza que as interações entre cátions e ânions de LIs dicatiônicos são de caráter não covalente. Na espécie [Bis-C₈(MIM)₂][BF₄]⁺, a maior força de interação ânion cátion é atribuída a interação entre o H22-ânion e as interações mais fracas são atribuídas aos átomos de hidrogênio presentes na cadeia alquílica do dicátion.

O Laplaciano de densidade eletrônica ($\nabla^2\rho_b$) exibe a curvatura da densidade eletrônica em um espaço de três dimensões no BCP das interações atômicas. No geral, valores negativos de ($\nabla^2\rho_b$) negativos representam uma concentração local de densidade eletrônica, como a interação covalente, enquanto que interações que interações não covalentes correspondem a valores positivos de ($\nabla^2\rho_b$). (FAKHRAEE; GHOLAMI, 2016) Os valores encontrados para as interações H-ânion de todas as espécies estudadas são positivos, o que demonstra, na maioria dos casos, um caráter de ligação de hidrogênio entre dicátions e ânions.

A densidade total de energia (H_b) é outro índice adequado que é utilizado para compreender as interações fracas que ocorrem entre cátions e ânions. Sabe-se que, para valores positivos de H_b , a acumulação de elétrons na BCP é desestabilizada, e, portanto, as interações eletrostáticas são dominantes. Considera-se que a acumulação de elétrons na BCP é estabilizada quando H_b tem um valor negativo, o que é característico de interações covalentes. (FAKHRAEE; GHOLAMI, 2016) Como mostrado na Tabela 26, os valores de H_b são, em sua maioria, positivos, o que indica que interações H-ânion e C-ânion são predominantemente eletrostáticas. No caso do da espécie $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][\text{BF}_4]^+$ observa-se um valor negativo de H_b para interação H26-F49, o que indica que o caráter dessa interação é parcialmente covalente. Para as outras espécies estudadas, a tendência observada é análoga ao cátion $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][\text{BF}_4]^+$, com interações parcialmente covalente entre dicátion e ânion. Os dados de QAIM para as demais espécies são apresentados no anexo desse trabalho.

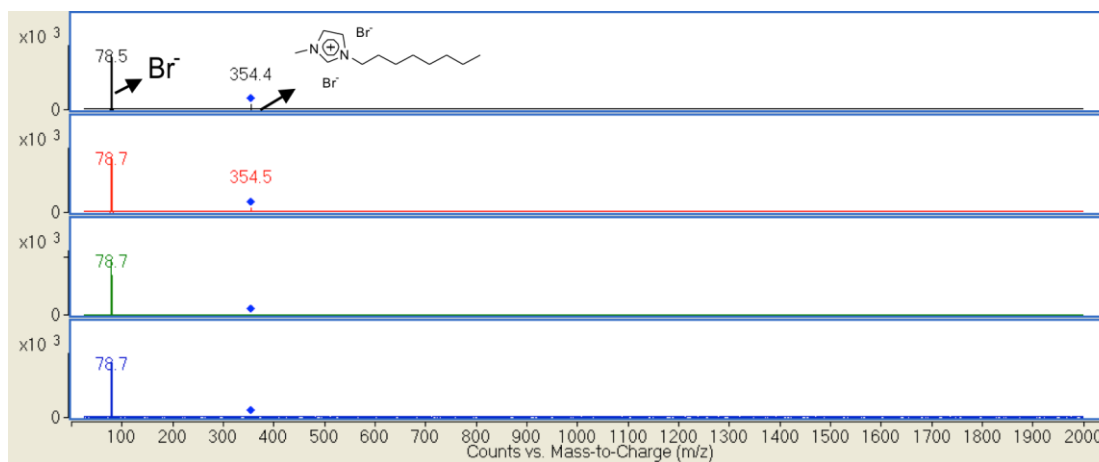
Comparando os dados teóricos obtidos por DFT com os dados experimentais obtidos por cálculos de $E_{\text{cm}1/2}$ e de misturas de LIs, observa-se que a ordem de energia de interação para as misturas é quase análoga a ordem de estabilidade calculada por DFT. Assim, a ordem crescente de energia de interação encontrada para as misturas de LIs é: $[\text{BF}_4]^- < [\text{SCN}]^- < [\text{Br}]^- < [\text{NO}_3]^- < [\text{Cl}]^-$ e a ordem crescente de estabilidade encontrada por cálculos de DFT é: $[\text{BF}_4]^- < [\text{SCN}]^- < [\text{Br}]^- \approx [\text{NO}_3]^- < [\text{Cl}]^-$. Portanto, os dados experimentais corroboram com os dados teóricos. Contudo, quando foram comparados os dados de DFT com os dados de $E_{\text{cm}1/2}$, não foram obtidas semelhanças nas ordens de interação. Na medida em que os valores de $E_{\text{cm}1/2}$ crescem na seguinte ordem: $[\text{SCN}]^- < [\text{Cl}]^- < [\text{NO}_3]^- < [\text{Br}]^- < [\text{BF}_4]^-$. A ordem crescente para os valores de DFT é: $[\text{BF}_4]^- < [\text{SCN}]^- < [\text{Br}]^- \approx [\text{NO}_3]^- < [\text{Cl}]^-$. Pelo cálculo da $E_{\text{cm}1/2}$, o ânion $[\text{BF}_4]^-$ demonstrou maior interação com o dicátion, porém a espécie catiônica contendo esse ânion apresentou o maior valor de ΔE , o que indica que essa é a espécie é a menos estável.

4.8 COMPARAÇÃO ENTRE OS LÍQUIDOS IÔNICOS MONOCATIÔNICOS E DICATIÔNICOS QUANTO A ENERGIA DE INTERAÇÃO ENTRE CÁTION E ÂNION

A mesma ordem de energia de interação foi obtida para os LIs dicatiônicos e monocatiônicos, quando esses são analisados no ESI-MS no modo negativo e no método *product ion*. Nos dois experimentos a única coisa que variou foi o ânion das espécies, o cátion foi mantido, ou seja na análise dos LIs monocatiônicos o cátion $[\text{C}_8\text{MIM}]^+$ foi mantido e nos líquidos iônicos dicatiônicos o dicátion $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2]^{2+}$ foi mantido. Como a ordem dos ânions foi a mesma para os líquidos iônicos monocatiônicos e dicatiônicos, pode-se concluir que a interação entre cátions e ânions não depende significativamente da estrutura do cátion (monocatiônico e dicatiônico), mas depende fortemente da estrutura do ânion.

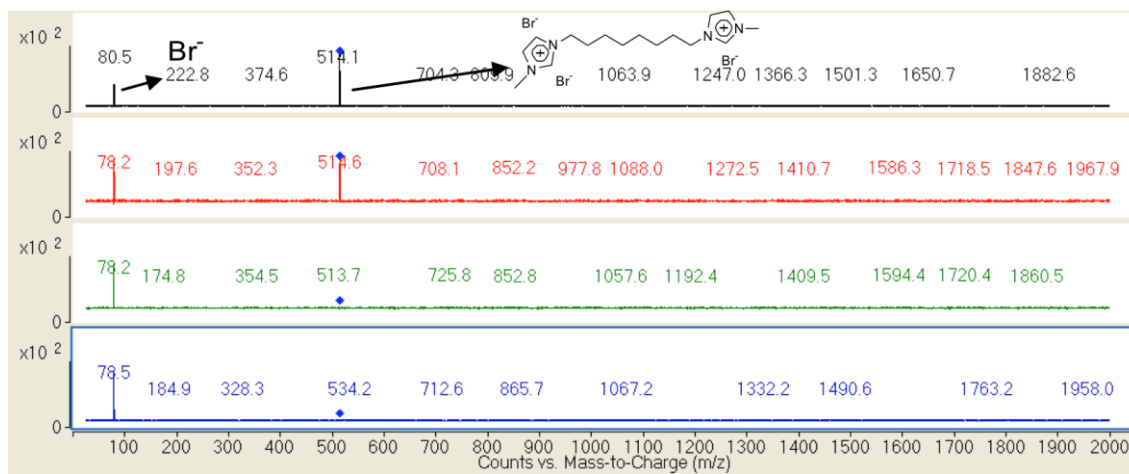
Apenas no experimento com os LIs dicatiônicos foi possível obter valores de taxa de decaimento da intensidade em relação a energia de colisão no modo positivo. Por limitações estruturais, baseadas no fato de não ter espécies positivas no espectro de massa dos LIs monocatiônicos quando esses são analisados no modo positivo, não foi possível obter valores de taxa de decaimento da intensidade em relação a energia de colisão para esses líquidos iônicos. As espécies monocatiônicas puras também foram analisadas no modo método *product ion* no modo negativo. Nesse método, foi selecionada a espécie corresponde a um cátion interagindo com dois ânions e variou-se a energia de colisão. No entanto, devido a baixa intensidade do íon de interesse, não foi possível variar a energia de colisão em mais de três medidas e, portanto, no modo negativo também não foi possível correlacionar os dados de energia de colisão com a intensidade do pico de interesse. A Figura 41 apresenta os espectros de massa obtidos do líquido iônico monocatiônico $[\text{C}_8\text{MIM}][\text{Br}]$ no método *product ion* com variação da energia de colisão, nesse caso, a m/z 355,0 foi a razão selecionada para monitorar a intensidade.

Figura 41- Espectros de massas do líquido iônico $[C_8MIM][Br]$ no método *product ion*, no modo negativo, nas energias de colisão de 0 a 3 eV. Os fragmentos de massa de m/z 78,5, 80,6 e 78,7 correspondem ao íon $[Br]^-$.



Para tentar comparar com os dados obtidos no método *product ion* no modo negativo para as espécies puras de LIs moncatiônicos, as espécies puras de LIs dicatiônicos também foram analisadas no método *product ion* com análise das espécies negativas. A m/z selecionada das espécies nesse método foi a corresponde a espécie contendo um dication interagindo com três ânions. Como nos casos dos líquidos iônicos moncatiônicos, não foi possível fazer mais de três medidas em energias de colisão diferentes devido a baixa intensidade dos picos das espécies de interesse. A Figura 42 apresenta os espectros de massa obtidos do LI dicatiônico $[Bis-C_8(MIM)_2][2Br]$ no método *product ion* com variação da energia de colisão, nesse caso, a m/z 514,3 foi a razão selecionada para monitorar a intensidade.

Figura 42- Espectros de massas do líquido iônico [Bis-C₈(MIM)₂][2Br] no método *product ion*, no modo negativo, nas energias de colisão de 0 a 3 eV. Os fragmentos de massa de m/z 78,5, 80,6 e 78,7 correspondem ao íon brometo.



Portanto, não foi possível realizar um comparativo com as ordens de taxa de decaimento da intensidade em relação a energia de colisão para os LIs mono e dicatiônicos, uma vez que os LIs monocatiônicos apresentam uma limitação estrutural que impossibilita a análise desses pelo método *product ion* no modo positivo. A limitação está baseada no fato de não ser possível fragmentar uma espécie neutra para gerar fragmentos iônicos, é preciso ter uma espécie iônica que gera fragmentos iônicos.

5 CONCLUSÃO

Uma escala de energia de interação cátion-ânion de LIs dicatiônicos foi estabelecida a partir dos experimentos de ESI-MS das misturas de LIs. A escala em ordem crescente de energia de interação foi: $[\text{BF}_4]^- < [\text{SCN}]^- < [\text{NO}_3]^- < [\text{Br}]^- < [\text{Cl}]^-$.

A escala de energia de interação cátion-ânion encontrada para as misturas de LIs monocatiônicos foi igual a ordem encontrada para os LIs dicatiônicos. Assim, pode-se concluir que a interação entre cátions e ânions não depende significativamente da estrutura do cátion, mas depende fortemente da estrutura do ânion.

A partir da determinação da E_{cm} dos LIs dicatiônicos, foi possível construir as curvas de fragmentação das principais m/z . Todas as curvas apresentaram comportamento semelhante. A fragmentação ocorre primeiramente na espécie cátion-ânion e posteriormente no dicátion.

Através dos valores de $E_{\text{cm}1/2}$ calculados, pode-se obter uma ordem para a dissociação cátion-ânion dos LIs dicatiônicos de acordo com o ânion e com o tamanho da cadeia alquílica espaçadora. Para os ânions, foi encontrado que a interação aumenta na seguinte ordem: $[\text{SCN}]^- < [\text{Cl}]^- < [\text{NO}_3]^- < [\text{Br}]^- < [\text{BF}_4]^-$. Também foi observado que a interação cátion-ânion aumenta com o aumento do tamanho da cadeia alquílica espaçadora.

Um modelo físico-químico de ordem zero foi proposto para descrever a interação cátion-ânion, usando os experimentos de ECI. A partir do modelo, foi obtida uma a ordem para a interação entre cátions e ânions para os LIs dicatiônicos. Dessa forma, a taxa de decaimento da intensidade em relação a energia de colisão para a interação dicátion-ânion segue a seguinte ordem: $[\text{BF}_4]^- < [\text{Br}]^- < [\text{SCN}]^- < [\text{Cl}]^- < [\text{NO}_3]^-$.

Quanto ao efeito da cadeia alquílica espaçadora, foi observado que na medida em que cresce o tamanho da cadeia, diminui a energia de interação cátion-ânion. Dessa forma, o dicátion $[\text{Bis-C}_{10}(\text{MIM})_2]^{2+}$ interage menos fortemente com o ânion $[\text{Br}]^-$, comparado com a série de dicátions estudados. Por outro lado, de todos os dicátions dessa série, o $[\text{Bis-C}_4(\text{MIM})_2]^{2+}$ foi o que interagiu mais fortemente com o ânion $[\text{Br}]^-$. Porém, é necessário correlacionar os dados obtidos pelo modelo de ordem zero com diferentes concentrações dos LIs, a fim de obter a constante de dissociação.

A escala de energia de interação entre cátions e ânions obtida pelas misturas é diferente da ordem de interação obtida para os LIs puros. Porém, a diferença na ordem é compreensível, uma vez que foram avaliados sistemas diferentes para a obtenção de ambas as escalas. As misturas foram avaliadas pela medida da intensidade das espécies negativas (um dicátion + 3 ânions), enquanto LIs puros foram avaliados pela intensidade das espécies positivas (um dicátion + um ânion).

Não foi possível realizar um comparativo das energias de interação para LIs mono e dicatiônicos puros pelo modelo de ordem zero, uma vez que os LIs monocatiônicos apresentam uma limitação estrutural que impossibilita a análise desses pelo método *product ion* no modo positivo.

Portanto, comparando as ordens de interação obtidas por todos os experimentos estudados, foi observado que a ordem obtida para as misturas de LIs apresenta uma semelhança acentuada com a ordem de interação obtida por cálculos teóricos. Sendo assim, o método mais adequado para medir a energia de interação cátion-ânion é o método das misturas de LIs.

REFERÊNCIAS

- ATKINS, P. W.; PAULA, J. **Físico-Química**. 9ª. Rio de Janeiro: LTC, 2013.
- BONHÔTE, P. et al. Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts. **Inorganic Chemistry**, v. 35, n. 5, p. 1168-1178, 1996.
- Cambridge Crystallographic Data Centre. Cambridge, England, Disponível em: <<https://summary.ccdc.cam.ac.uk/structure-summary-form>>. Acesso em: 14 de junho de 2016.
- CAMMARATA, L. et al. Molecular states of water in room temperature ionic liquids. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 3, n. 23, p. 5192-5200, 2001.
- CARLISLE, T. K. et al. Interpretation of CO₂ Solubility and Selectivity in Nitrile-Functionalized Room-Temperature Ionic Liquids Using a Group Contribution Approach. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 18, p. 7005-7012, 2008.
- CECH, N. B.; ENKE, C. G. Practical implications of some recent studies in electrospray ionization fundamentals. **Mass Spectrometry Reviews**, v. 20, n. 6, p. 362-387, 2001.
- CHEN, H.; VENTER, A.; COOKS, R. G. Extractive electrospray ionization for direct analysis of undiluted urine, milk and other complex mixtures without sample preparation. **Chemical Communications**, n. 19, p. 2042-2044, 2006.
- CLARKE, G.; LUMSDEN, C. J. Scale-free neurodegeneration: cellular heterogeneity and the stretched exponential kinetics of cell death. **Journal of Theoretical Biology**, v. 233, n. 4, p. 515-525, 2005.
- COLORADO, A.; BRODBELT, J. An empirical approach to estimation of critical energies by using a quadrupole ion trap. **Journal of the American Society for Mass Spectrometry**, v. 7, n. 11, p. 1116-1125, 1996.
- DOMAŃSKA, U.; KRÓLIKOWSKA, M.; PADUSZYŃSKI, K. Physico-chemical properties and phase behaviour of piperidinium-based ionic liquids. **Fluid Phase Equilibria**, v. 303, n. 1, p. 1-9, 2011.
- DOMAŃSKA, U. et al. Phase Equilibria Study of {N-Hexylisoquinolinium bis{(trifluoromethyl)sulfonyl}imide + Aromatic Hydrocarbons or an Alcohol} Binary Systems. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 115, n. 14, p. 4003-4010, 2011.
- DOMAŃSKA, U.; ZAWADZKI, M.; ZWOLIŃSKA, M. Thermophysical properties and phase equilibria study of the binary systems {N-hexylquinolinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide + aromatic hydrocarbons, or an alcohol}. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 43, n. 5, p. 775-781, 2011.
- DZYUBA, S. V.; BARTSCH, R. A. Influence of Structural Variations in 1-Alkyl(aralkyl)-3-Methylimidazolium Hexafluorophosphates and

Bis(trifluoromethylsulfonyl)imides on Physical Properties of the Ionic Liquids. **ChemPhysChem**, v. 3, n. 2, p. 161-166, 2002.

ERVIN, K. M. Microcanonical analysis of the kinetic method. The meaning of the "apparent entropy". **Journal of the American Society for Mass Spectrometry**, v. 13, n. 5, p. 435-452, 2002.

FAKHRAEE, M.; GHOLAMI, M. R. Probing the effects of the ester functional group, alkyl side chain length and anions on the bulk nanostructure of ionic liquids: a computational study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, n. 14, p. 9734-9751, 2016.

FENN, J. B. Ion formation from charged droplets: roles of geometry, energy, and time. **Journal of the American Society for Mass Spectrometry**, v. 4, n. 7, p. 524-535, 1993.

FERNANDES, A. M.; COUTINHO, J. A. P.; MARRUCHO, I. M. Gas-phase dissociation of ionic liquid aggregates studied by electrospray ionisation mass spectrometry and energy-variable collision induced dissociation. **Journal of Mass Spectrometry**, v. 44, n. 1, p. 144-150, 2009.

FERNANDES, A. M. et al. Evaluation of Cation–Anion Interaction Strength in Ionic Liquids. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 115, n. 14, p. 4033-4041, 2011.

FORBES, M. W. et al. A Comparison of Data Analysis Methods for Determining Gas Phase Stabilities by CID: Alkali Metal Complexes of Polyether Ionophore Antibiotics. **Journal of the American Society for Mass Spectrometry**, v. 16, n. 5, p. 779-791, 2005.

FREIRE, M. G. et al. Mutual Solubilities of Water and Hydrophobic Ionic Liquids. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 111, n. 45, p. 13082-13089, 2007.

FREIRE, M. G. et al. Mutual Solubility of Water and Structural/Positional Isomers of N-Alkylpyridinium-Based Ionic Liquids. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 114, n. 48, p. 15925-15934, 2010.

FREIRE, M. G. et al. Solubility of non-aromatic ionic liquids in water and correlation using a QSPR approach. **Fluid Phase Equilibria**, v. 294, n. 1–2, p. 234-240, 2010.

FRIZZO, C. P. et al. Elucidating Anion Effect on Nanostructural Organization of Dicationic Imidazolium-Based Ionic Liquids. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 26, p. 14402-14409, 2016.

FRIZZO, C. P. et al. Anion effect on the aggregation behavior of the long-chain spacers dicationic imidazolium-based ionic liquids. **Colloid and Polymer Science**, v. 293, n. 10, p. 2901-2910, 2015.

FRIZZO, C. P. et al. Thermodynamic properties of the aggregation behavior of a dicationic ionic liquid determined by different methods. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 494, p. 1-8, 2016.

FRIZZO, C. P. et al. Nanostructure Evaluation of Ionic Liquid Aggregates by Spectroscopy. In: (Ed.). **Nanoscale Spectroscopy with Applications**: CRC Press, 2013. p.215-278. ISBN 978-1-4665-6853-2.

GANEM, B.; LI, Y. T.; HENION, J. D. Detection of noncovalent receptor-ligand complexes by mass spectrometry. **Journal of the American Chemical Society**, v. 113, n. 16, p. 6294-6296, 1991.

GAO, Y. et al. Probing Electron Density of H-Bonding between Cation–Anion of Imidazolium-Based Ionic Liquids with Different Anions by Vibrational Spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 114, n. 8, p. 2828-2833, 2010.

GONZÁLEZ, E. J.; MACEDO, E. A. Influence of the number, position and length of the alkyl-substituents on the solubility of water in pyridinium-based ionic liquids. **Fluid Phase Equilibria**, v. 383, p. 72-77, 2014.

GOZZO, F. C. et al. Gaseous Supramolecules of Imidazolium Ionic Liquids: “Magic” Numbers and Intrinsic Strengths of Hydrogen Bonds. **Chemistry – A European Journal**, v. 10, n. 23, p. 6187-6193, 2004.

GRAHAM COOKS, R. et al. Thermochemical determinations by the kinetic method. **Mass Spectrometry Reviews**, v. 13, n. 4, p. 287-339, 1994.

HARDACRE, C. et al. Alternating copolymerisation of styrene and carbon monoxide in ionic liquids. **Green Chemistry**, v. 4, n. 2, p. 143-146, 2002.

HARRIS, D. C. **Quantitative Chemical Analysis**. Eighth. New York: W. H. Freeman and Company, 2007.

HART, K. J.; MCLUCKEY, S. A. Relative dissociation energy measurements using ion trap collisional activation. **Journal of the American Society for Mass Spectrometry**, v. 5, n. 4, p. 250-259, 1994.

IZGORODINA, E. I.; FORSYTH, M.; MACFARLANE, D. R. Towards a Better Understanding of ‘Delocalized Charge’ in Ionic Liquid Anions. **Australian Journal of Chemistry**, v. 60, n. 1, p. 15-20, 2007.

JECKLIN, M. C. et al. Which Electrospray-Based Ionization Method Best Reflects Protein-Ligand Interactions Found in Solution? A Comparison of ESI, nanoESI, and ESSI for the Determination of Dissociation Constants with Mass Spectrometry. **Journal of the American Society for Mass Spectrometry**, v. 19, n. 3, p. 332-343, 2008.

KERMANIORYANI, M. et al. Physicochemical Properties of New Imidazolium-Based Ionic Liquids Containing Aromatic Group. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 61, n. 6, p. 2020-2026, 2016.

KITOVA, E. N.; BUNDLE, D. R.; KLASSEN, J. S. Partitioning of Solvent Effects and Intrinsic Interactions in Biological Recognition. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 43, n. 32, p. 4183-4186, 2004.

KITOVA, E. N. et al. Elucidating the Intermolecular Interactions within a Desolvated Protein-Ligand Complex. An Experimental and Computational Study. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 4, p. 1214-1226, 2008.

KOEL, M. **Ionic Liquids in Chemical Analysis**. Boca Raton: CRC Press, 2009.

LEONTIDIS, E. Hofmeister anion effects on surfactant self-assembly and the formation of mesoporous solids. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 7, n. 1-2, p. 81-91, 2002.

LIMA, C. F. R. A. C. et al. Understanding M-ligand bonding and mer-/fac-isomerism in tris(8-hydroxyquinolate) metallic complexes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, n. 24, p. 16555-16565, 2016.

MARTINS, M. A. P. et al. Ionic Liquids in Heterocyclic Synthesis. **Chemical Reviews**, v. 108, n. 6, p. 2015-2050, 2008.

MATTHEWS, R. P.; WELTON, T.; HUNT, P. A. Hydrogen bonding and [small pi]-[small pi] interactions in imidazolium-chloride ionic liquid clusters. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 22, p. 14437-14453, 2015.

NOHARA, D.; OHKOSHI, T.; SAKAI, T. The possibility of the direct measurement of micelle weight by electrospray ionization mass spectrometry. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, v. 12, n. 23, p. 1933-1935, 1998.

OKUNIEWSKA, P. et al. Solubility of ionic liquids in 2-phenylethanol (PEA) and water. **Fluid Phase Equilibria**, v. 376, p. 55-63, 2014.

OLIVEIRA, B. G.; ARAÚJO, R. C. M. U.; RAMOS, M. N. A topologia molecular QTAIM e a descrição mecânico-quântica de ligações de hidrogênio e ligações de di-hidrogênio. **Química Nova**, v. 33, p. 1155-1162, 2010.

OLIVIER-BOURBIGOU, H.; MAGNA, L. Ionic liquids: perspectives for organic and catalytic reactions. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 182-183, p. 419-437, 2002.

PLECHKOVA, N. V.; SEDDON, K. R. Applications of ionic liquids in the chemical industry. **Chemical Society Reviews**, v. 37, n. 1, p. 123-150, 2008.

SHIROTA, H. et al. Comparison between Dicationic and Monocationic Ionic Liquids: Liquid Density, Thermal Properties, Surface Tension, and Shear Viscosity. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 56, n. 5, p. 2453-2459, 2011.

SLENO, L.; VOLMER, D. A. Ion activation methods for tandem mass spectrometry. **Journal of Mass Spectrometry**, v. 39, n. 10, p. 1091-1112, 2004.

SPACKMAN, M. A.; JAYATILAKA, D. Hirshfeld surface analysis. **CrystEngComm**, v. 11, n. 1, p. 19-32, 2009.

TOKUDA, H. et al. Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids. 1. Variation of Anionic Species. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 42, p. 16593-16600, 2004.

WASSERSCHIED, P.; KEIM, W. Ionic Liquids—New “Solutions” for Transition Metal Catalysis. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 39, n. 21, p. 3772-3789, 2000.

WELTON, T. Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis. **Chemical Reviews**, v. 99, n. 8, p. 2071-2084, 1999.

WOLFF, S. K. et al. **CrystalExplorer 3.1**. . The University of Western: Australia 2012.

WU, L. et al. Isomeric differentiation and quantification of α , β -amino acid-containing tripeptides by the kinetic method: alkali metal-bound dimeric cluster ions. **International Journal of Mass Spectrometry**, v. 231, n. 2–3, p. 103-111, 2004.

YASUDA, T. et al. Comparative Study on Physicochemical Properties of Protic Ionic Liquids Based on Allylammonium and Propylammonium Cations. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 58, n. 10, p. 2724-2732, 2013.

ZHANG, S. et al. Chapter 13 - Phosphonium. In: (Ed.). **Ionic Liquids**. Amsterdam: Elsevier, 2009. p.406-429. ISBN 978-0-444-53427-9.

ZHANG, S. et al. Physical Properties of Ionic Liquids: Database and Evaluation. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 35, n. 4, p. 1475-1517, 2006.

ZHANG, S. Y., J; MA, H; LI, N; ZHENG, L; INOUE, T. . Aqueous phase behavior of ionic liquid-related gemini surfactant revealed by differential scanning calorimetry and polarized optical microscopy. **Colloid and Polymer Science**, v. 289, n. 2, p. 213-218, 2011.

ZHOU, T. et al. An Overview of Mutual Solubility of Ionic Liquids and Water Predicted by COSMO-RS. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 17, p. 6256-6264, 2012.

ZHOU, Y.; ANTONIETTI, M. Preparation of Highly Ordered Monolithic Super-Microporous Lamellar Silica with a Room-Temperature Ionic Liquid as Template via the Nanocasting Technique. **Advanced Materials**, v. 15, n. 17, p. 1452-1455, 2003.

ZHOU, Y. et al. The cation–anion interaction in ionic liquids studied by extractive electrospray ionization mass spectrometry. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 92, n. 7, p. 611-615, 2014.

ANEXO I – ESPECTROS DE MASSAS DOS LÍQUIDOS IÔNICOS DICATIÔNICOS NO MODO SCAN POSITIVO E NEGATIVO

Figura A1 – Espectro de massas do LI **[Bis-C₈(MIM)₂][2Br]** (modo SCAN positivo).

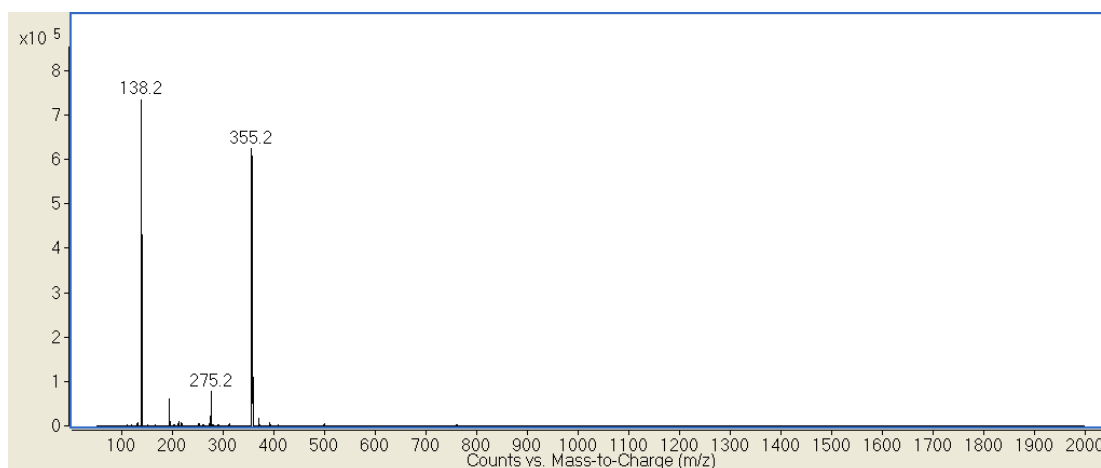


Figura A2 – Espectro de massas do LI **[Bis-C₈(MIM)₂][2Br]** (modo SCAN negativo).

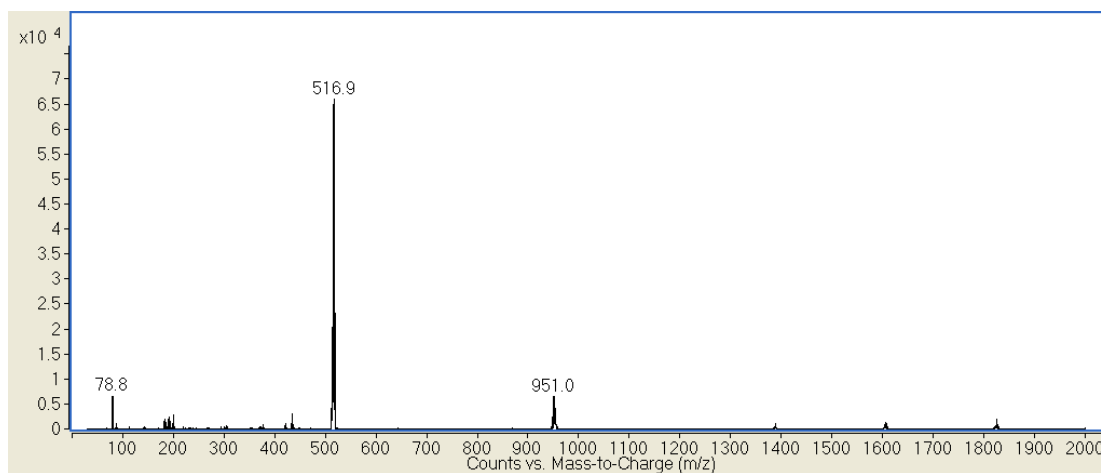


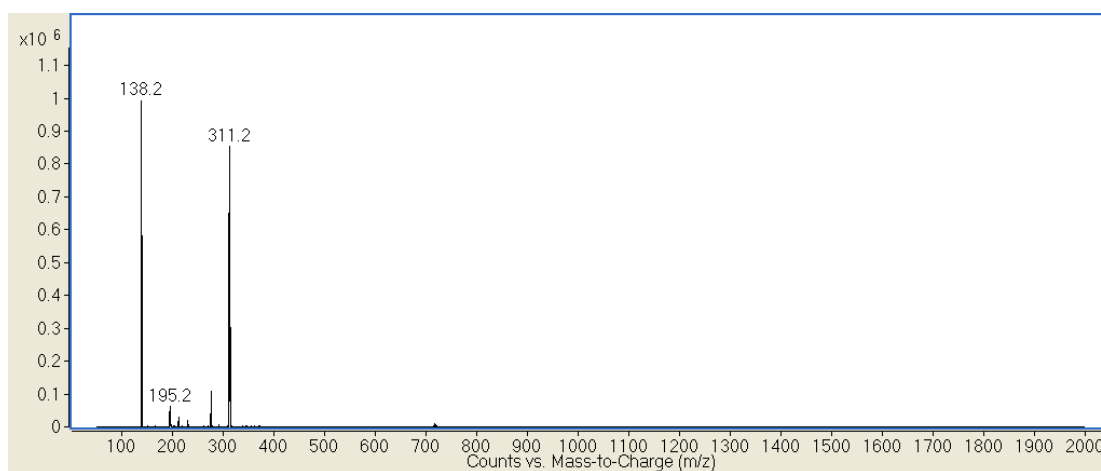
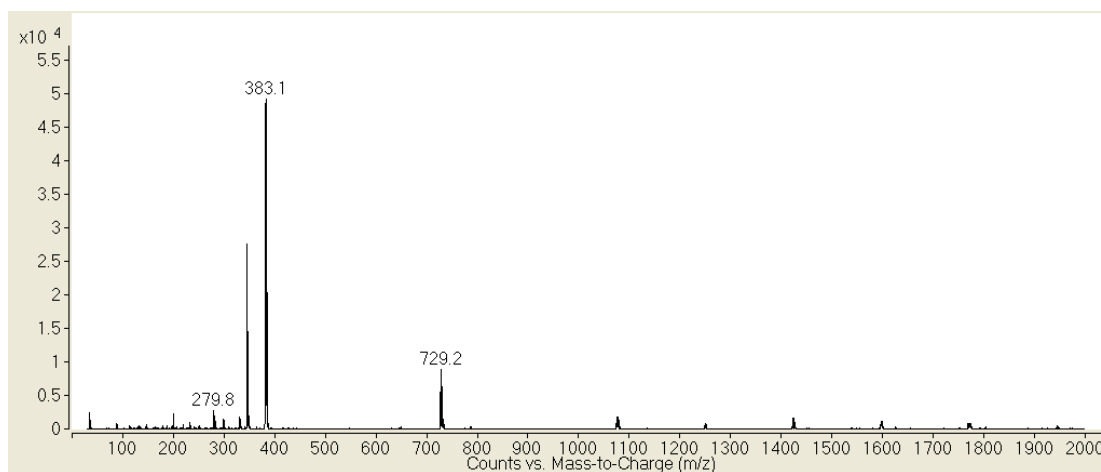
Figura A3 – Espectro de massas do LI **[Bis-C₈(MIM)₂][2Cl]** (modo SCAN positivo).Figura A4 – Espectro de massas do LI **[Bis-C₈(MIM)₂][2Cl]** (modo SCAN negativo).

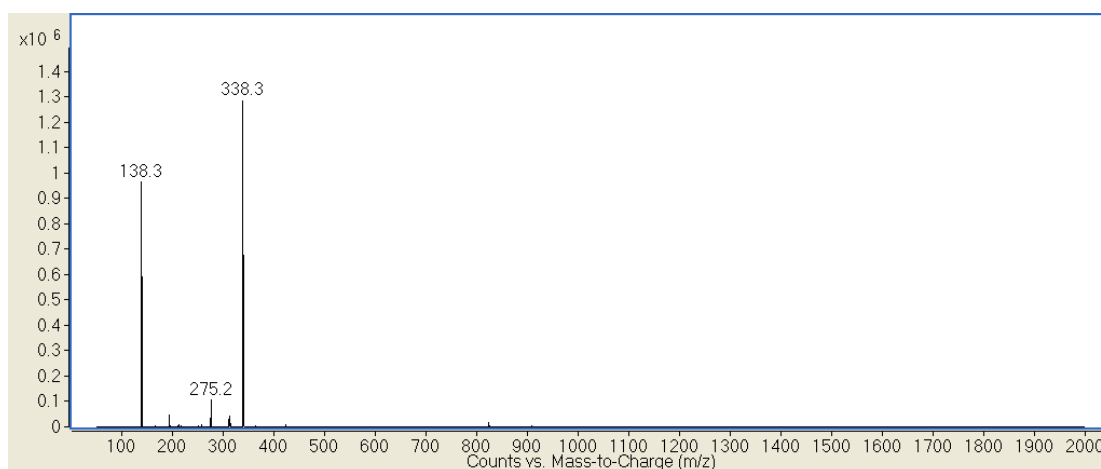
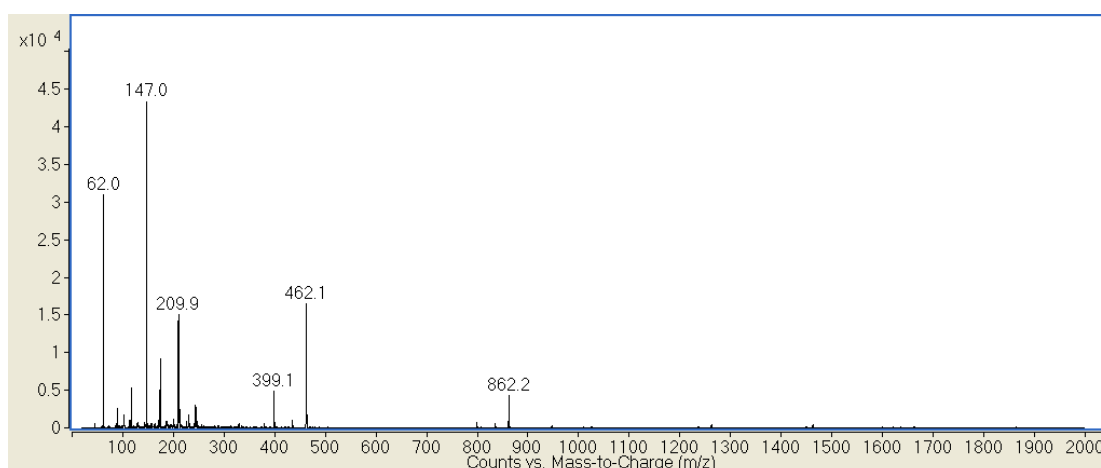
Figura A5 – Espectro de massas do LI **[Bis-C₈(MIM)₂][2NO₃]** (modo SCAN positivo).Figura A6 – Espectro de massas do LI **[Bis-C₈(MIM)₂][2NO₃]** (modo SCAN negativo).

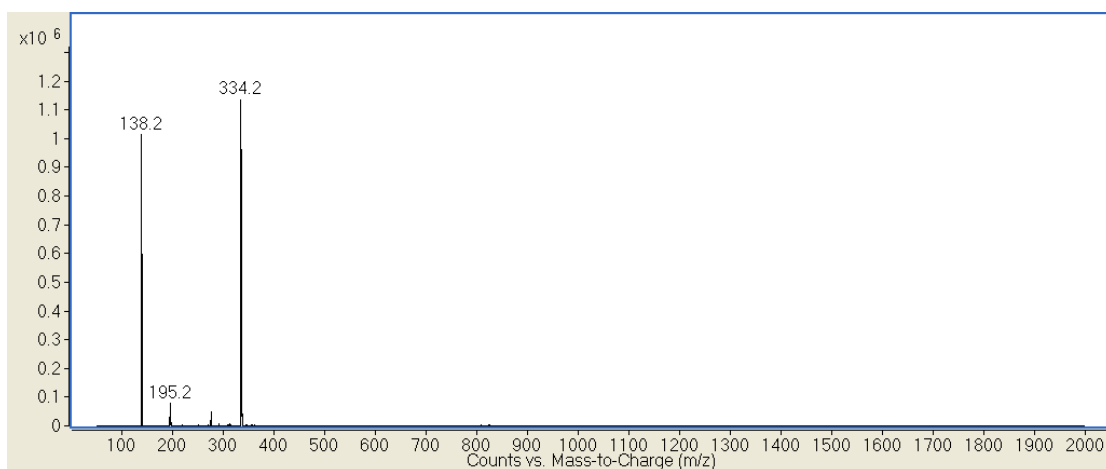
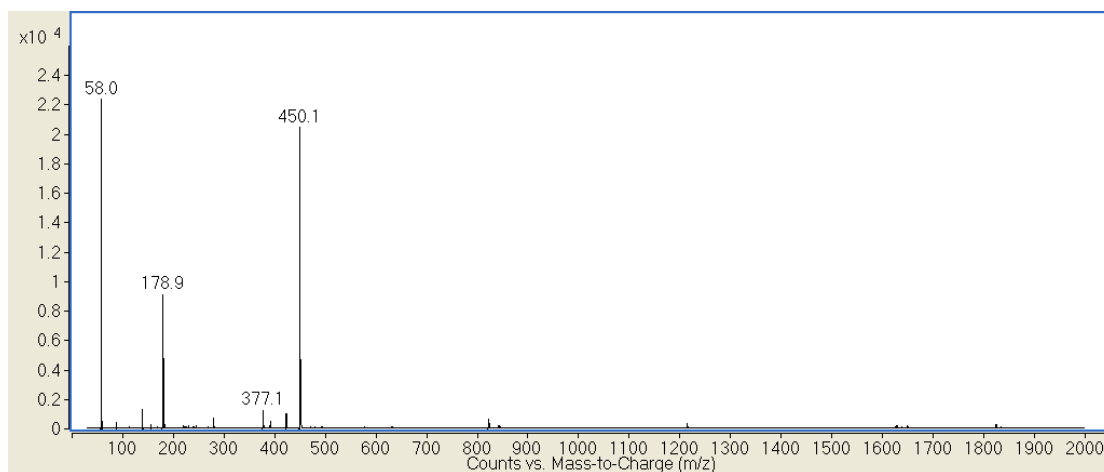
Figura A7 – Espectro de massas do LI **[Bis-C₈(MIM)₂][2SCN]** (modo SCAN positivo).Figura A8 – Espectro de massas do LI **[Bis-C₈(MIM)₂][2SCN]** (modo SCAN negativo).

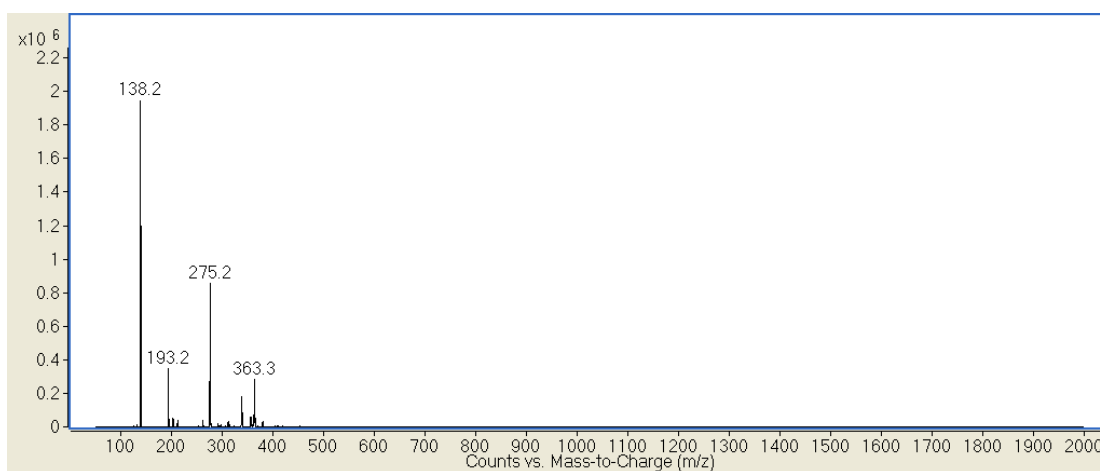
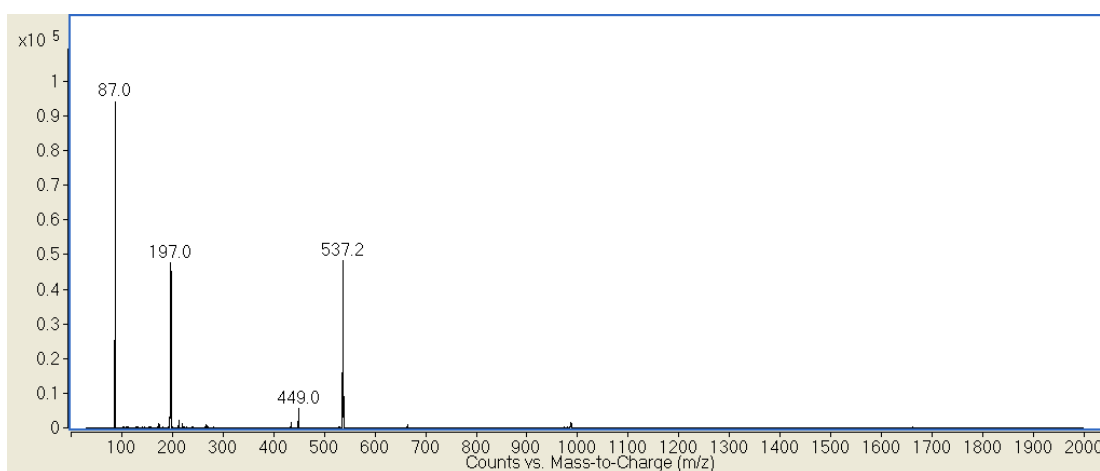
Figura A9 – Espectro de massas do LI $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][2\text{BF}_4]$ (modo SCAN positivo).Figura A10 – Espectro de massas do LI $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][2\text{BF}_4]$ (modo SCAN negativo).

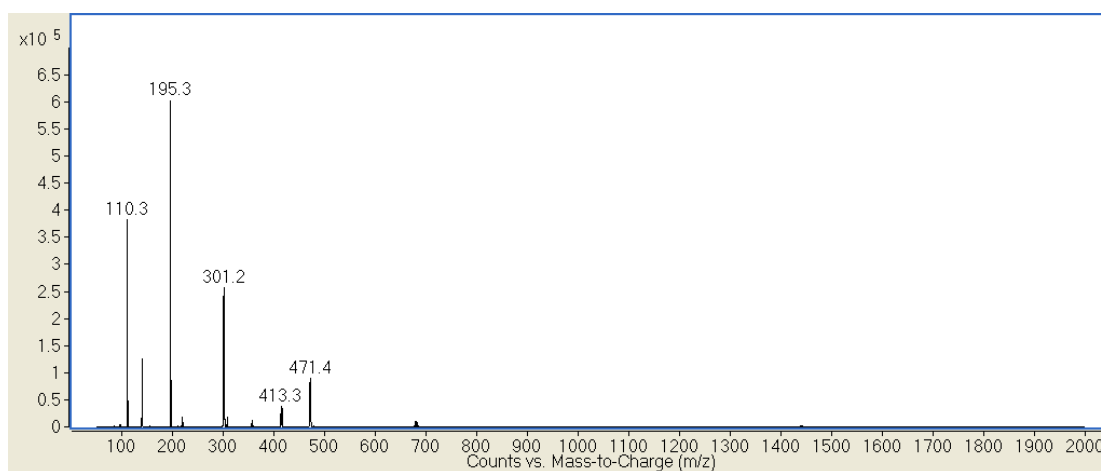
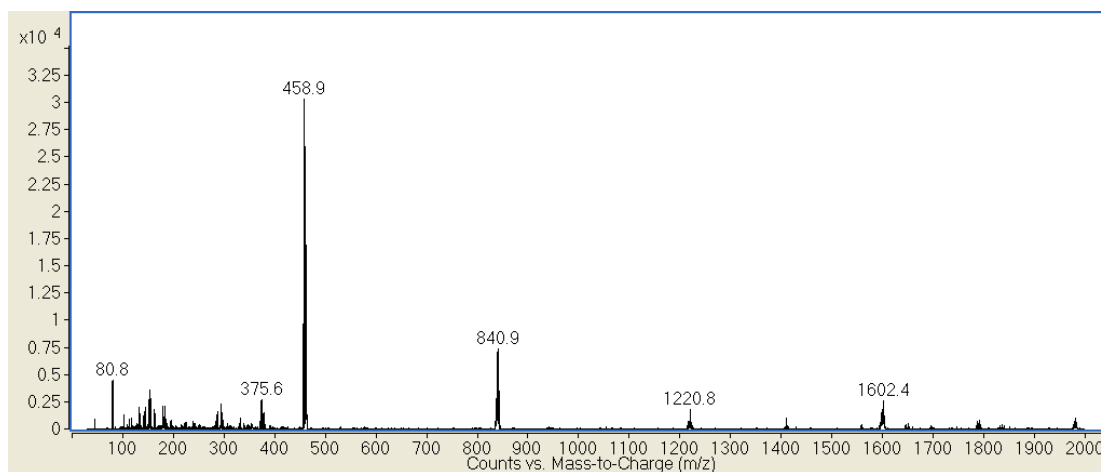
Figura A11 – Espectro de massas do LI **[Bis-C₄(MIM)₂][2Br]** (modo SCAN positivo).Figura A12 – Espectro de massas do LI **[Bis-C₄(MIM)₂][2Br]** (modo SCAN negativo).

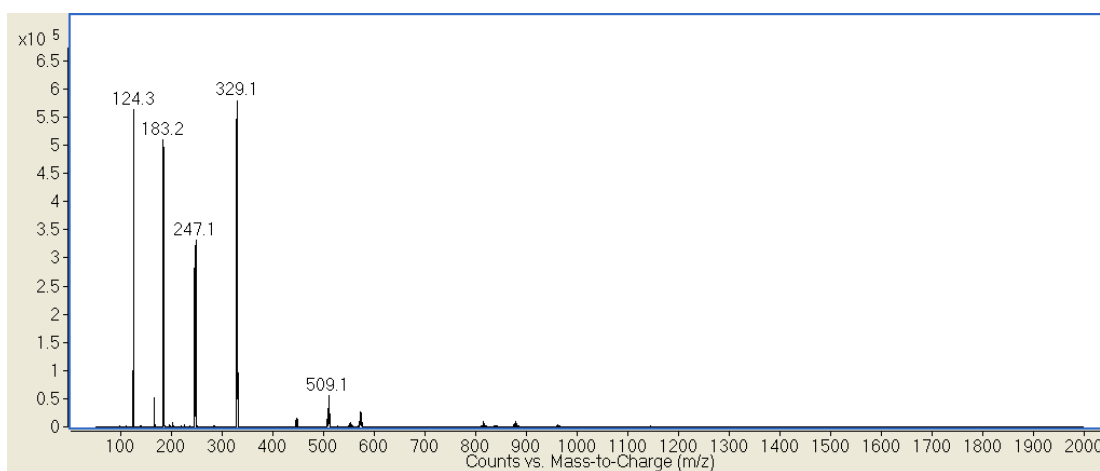
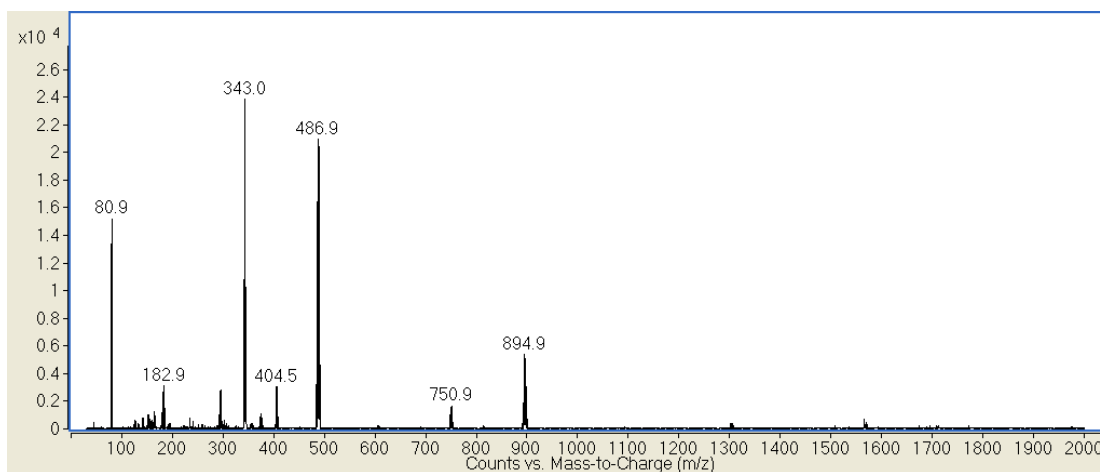
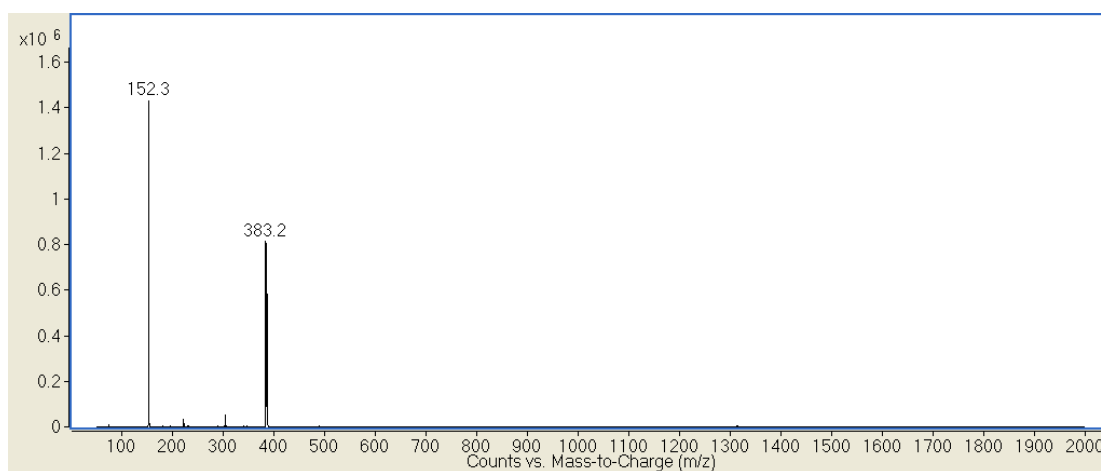
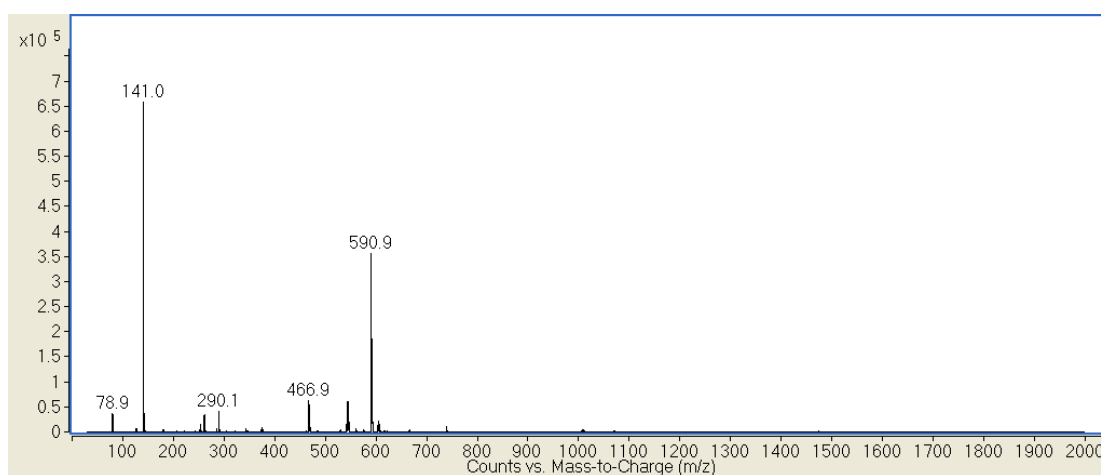
Figura A13 – Espectro de massas do LI **[Bis-C₆(MIM)₂][2Br]** (modo SCAN positivo).Figura A14 – Espectro de massas do LI **[Bis-C₆(MIM)₂][2Br]** (modo SCAN negativo).

Figura A15 – Espectro de massas do LI **[Bis-C₁₀(MIM)₂][2Br]** (modo SCAN positivo).Figura A16 – Espectro de massas do LI **[Bis-C₁₀(MIM)₂][2Br]** (modo SCAN negativo).

ANEXO II – ESPECTROS DE MASSAS DAS MISTURAS DE LÍQUIDOS IÔNICOS DICATIÔNICOS NO MODO SCAN POSITIVO E NEGATIVO

Figura A17 – Espectro de massas da mistura dos LIs $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][2\text{Br}]$ $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][2\text{BF}_4]$ (modo SCAN positivo).

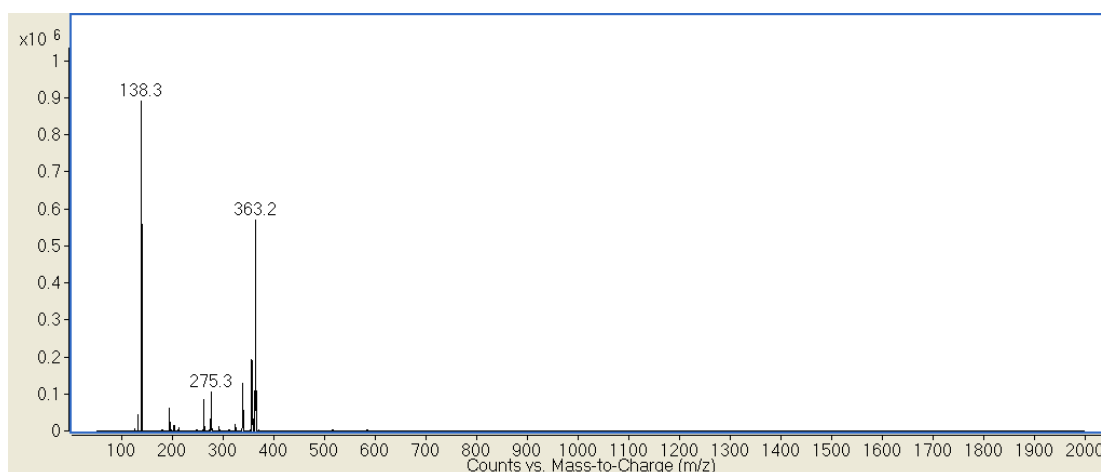


Figura A18 – Espectro de massas da mistura dos LIs $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][2\text{Br}]$ $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][2\text{BF}_4]$ (modo SCAN negativo).

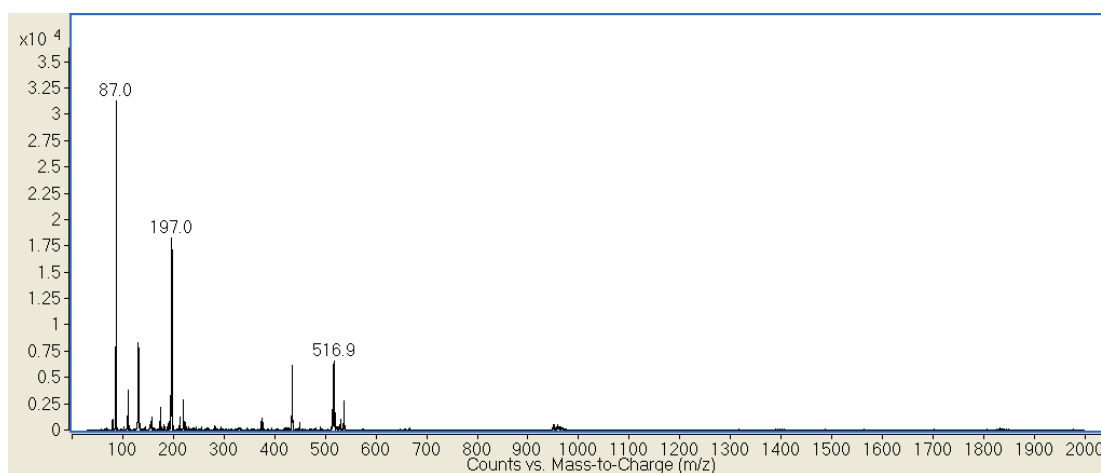


Figura A19 – Espectro de massas da mistura dos LIs **[Bis-C₈(MIM)₂][2NO₃]** **[Bis-C₈(MIM)₂][2BF₄]** (modo SCAN positivo).

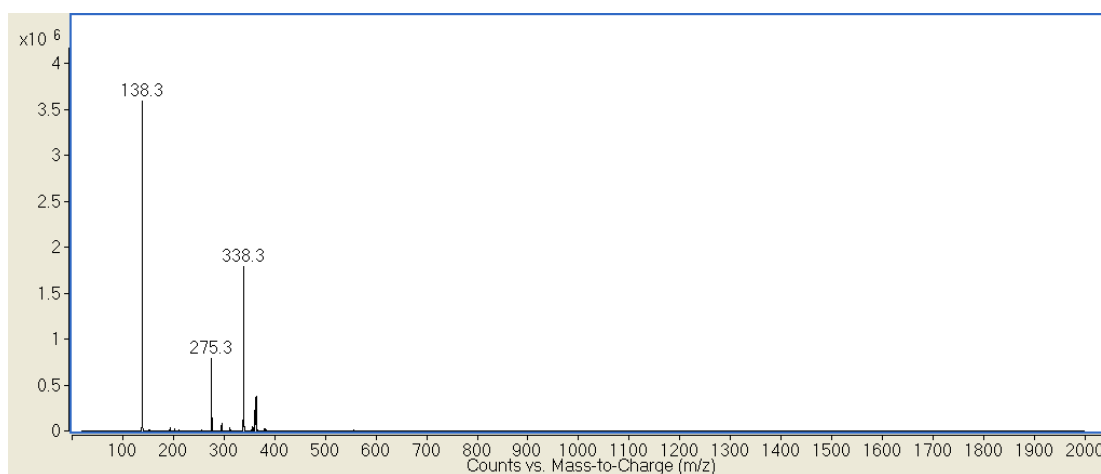


Figura A20 – Espectro de massas da mistura dos LIs **[Bis-C₈(MIM)₂][2NO₃]** **[Bis-C₈(MIM)₂][2BF₄]** (modo SCAN negativo).

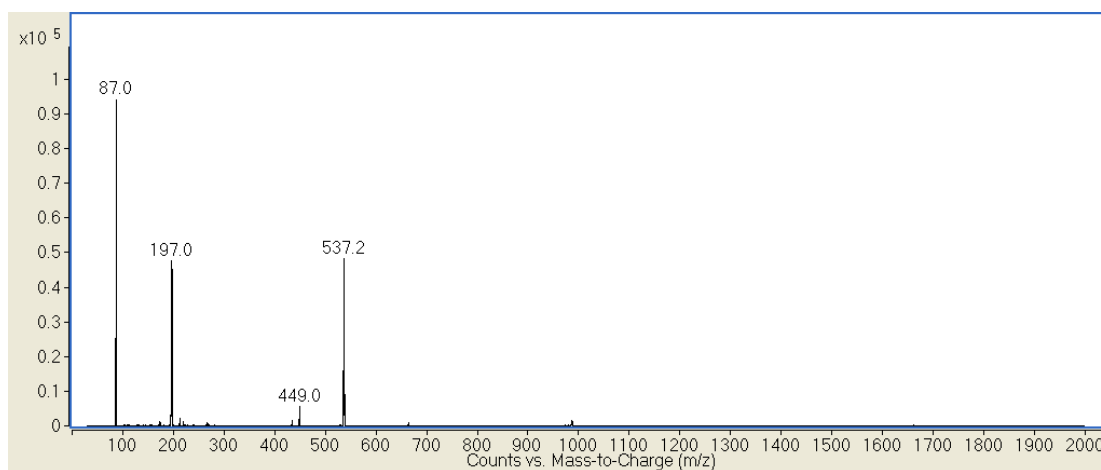


Figura A21 – Espectro de massas da mistura dos LIs **[Bis-C₈(MIM)₂][2SCN]** **[Bis-C₈(MIM)₂][2BF₄]** (modo SCAN positivo).

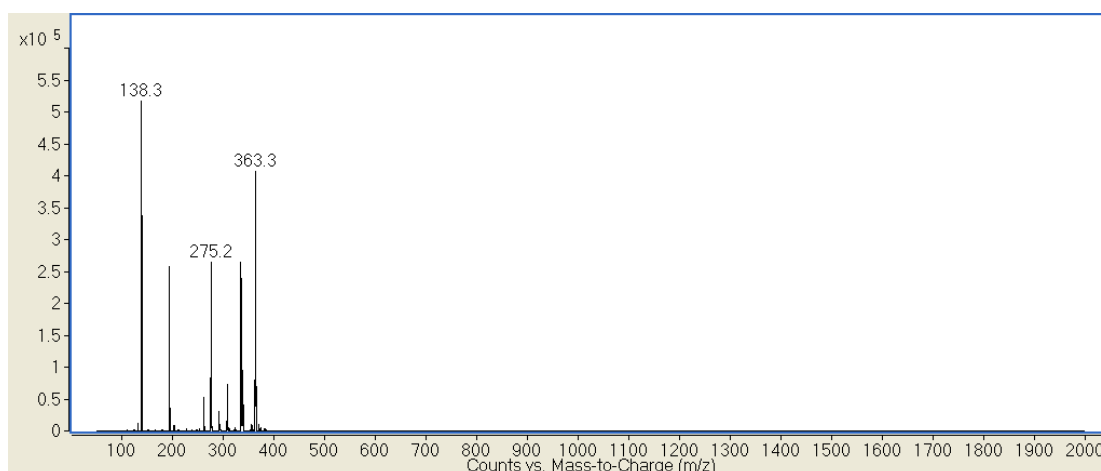


Figura A22 – Espectro de massas da mistura dos LIs **[Bis-C₈(MIM)₂][2SCN]** **[Bis-C₈(MIM)₂][2BF₄]** (modo SCAN negativo).

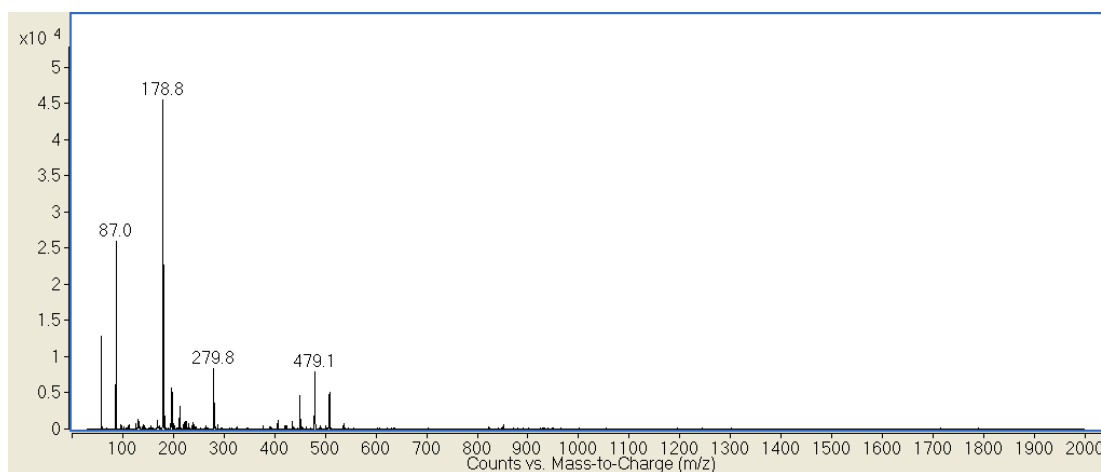


Figura A23 – Espectro de massas da mistura dos LIs **[Bis-C₈(MIM)₂][2Br]** **[Bis-C₈(MIM)₂][2Cl]** (modo SCAN positivo).

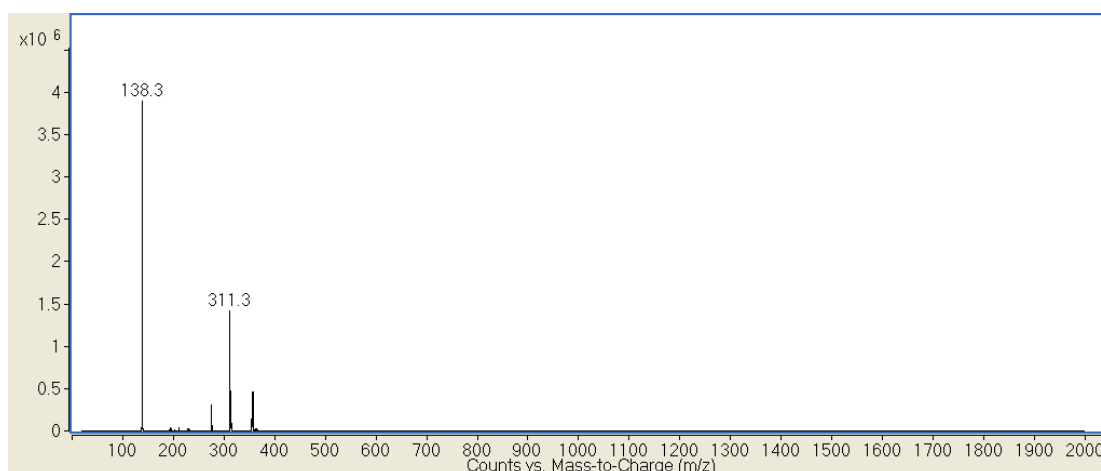


Figura A24 – Espectro de massas da mistura dos LIs **[Bis-C₈(MIM)₂][2Br]** **[Bis-C₈(MIM)₂][2Cl]** (modo SCAN negativo).

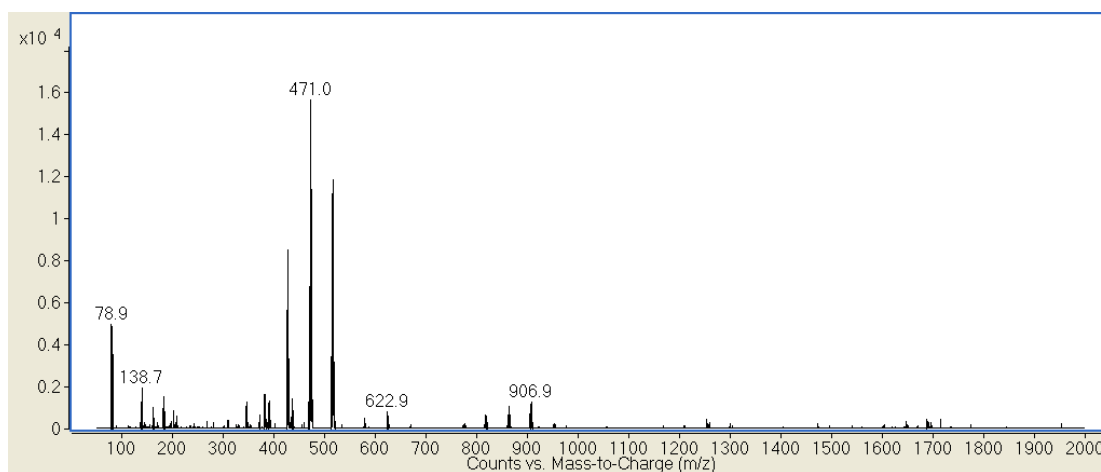


Figura A25 – Espectro de massas da mistura dos LIs **[Bis-C₈(MIM)₂][2Br]** **[Bis-C₈(MIM)₂][2NO₃]** (modo SCAN positivo).

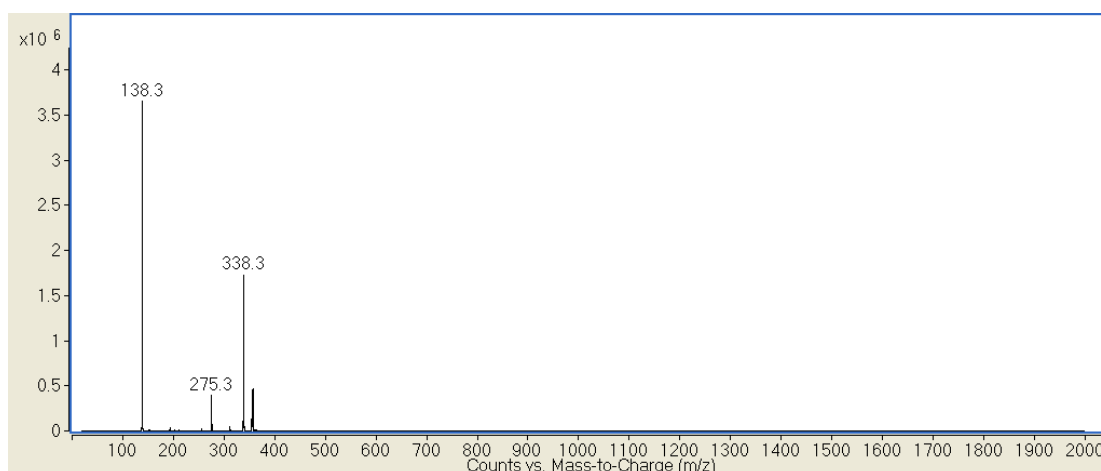


Figura A26 – Espectro de massas da mistura dos LIs **[Bis-C₈(MIM)₂][2Br]** **[Bis-C₈(MIM)₂][2NO₃]** (modo SCAN negativo).

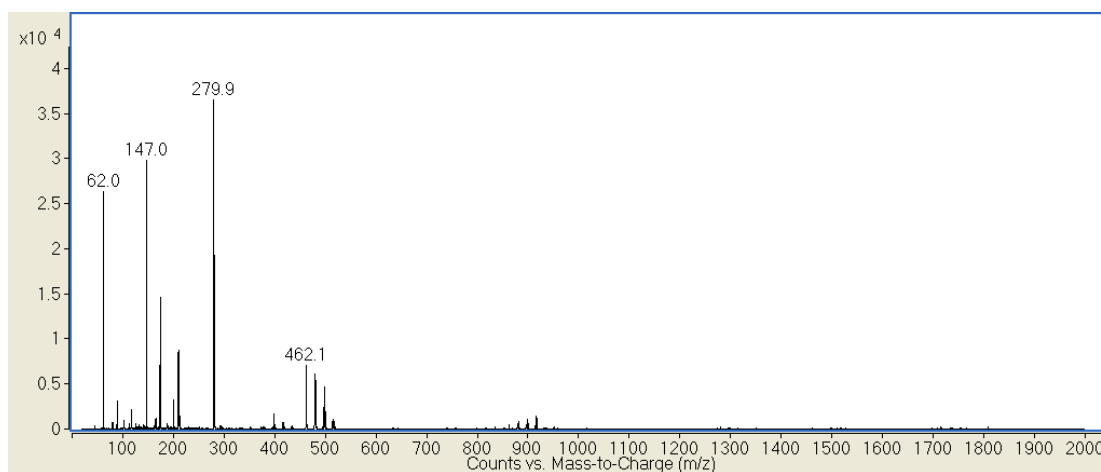


Figura A27 – Espectro de massas da mistura dos LIs **[Bis-C₈(MIM)₂][2Br]** **[Bis-C₈(MIM)₂][2SCN]** (modo SCAN positivo).

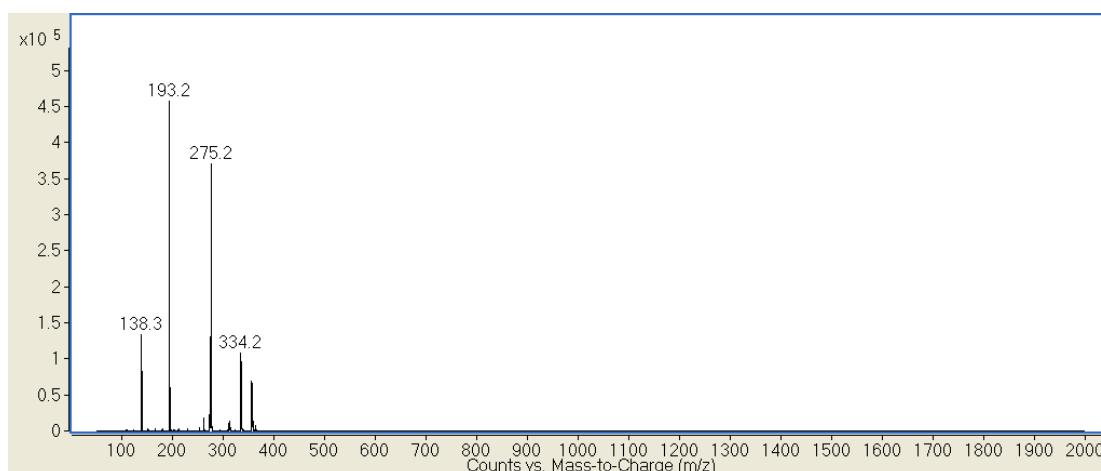


Figura A28 – Espectro de massas da mistura dos LIs **[Bis-C₈(MIM)₂][2Br]** **[Bis-C₈(MIM)₂][2SCN]** (modo SCAN negativo).

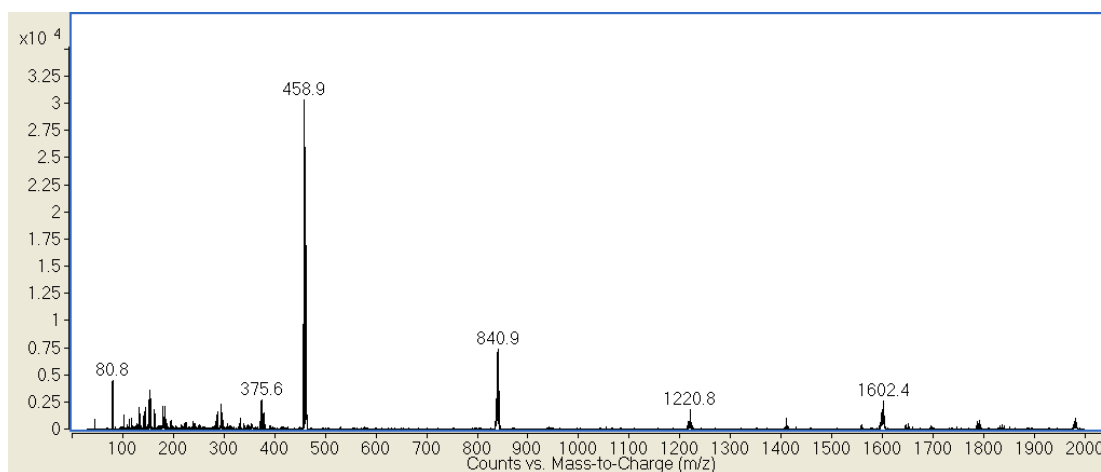


Figura A29 – Espectro de massas da mistura dos LIs $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][2\text{Cl}]$ $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][2\text{BF}_4]$ (modo SCAN positivo).

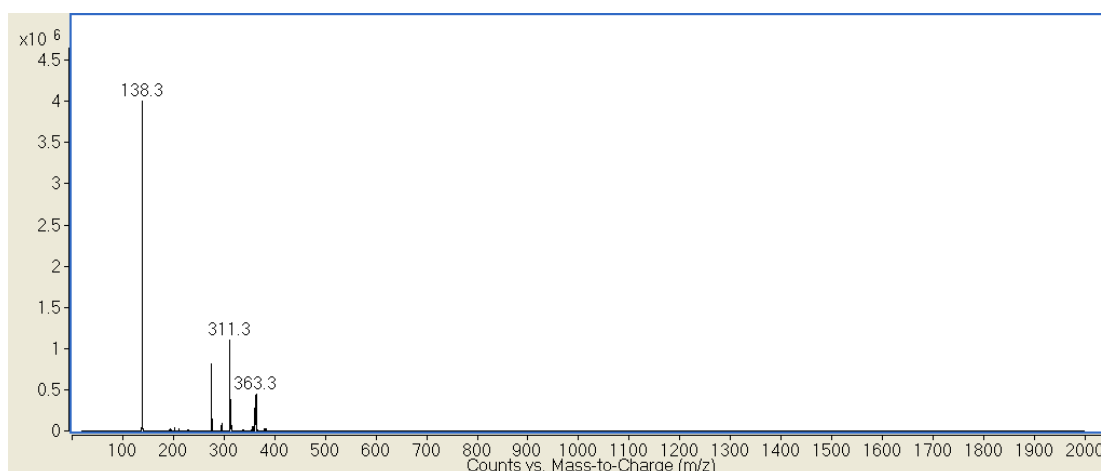


Figura A30 – Espectro de massas da mistura dos LIs $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][2\text{Cl}]$ $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][2\text{BF}_4]$ (modo SCAN negativo).

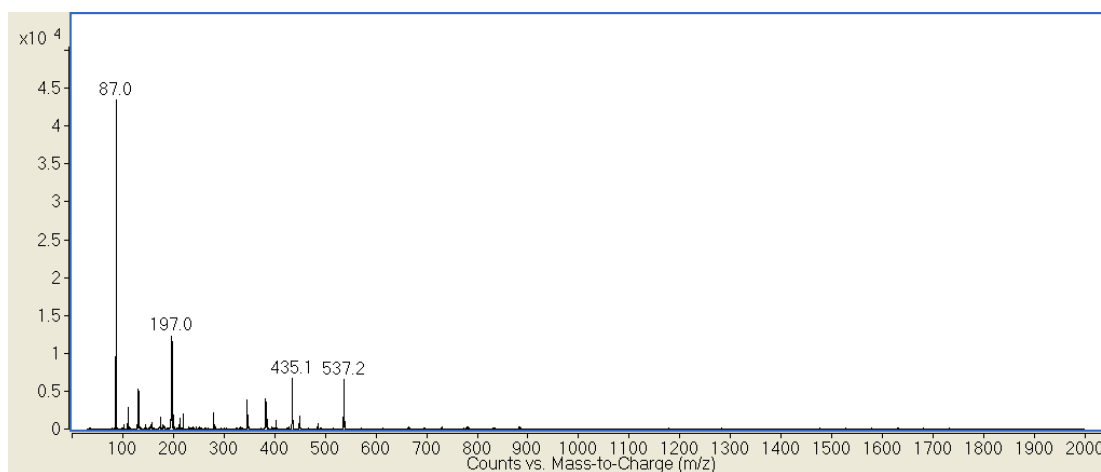


Figura A31 – Espectro de massas da mistura dos LIs **[Bis-C₈(MIM)₂][2Cl]** **[Bis-C₈(MIM)₂][2NO₃]** (modo SCAN positivo).

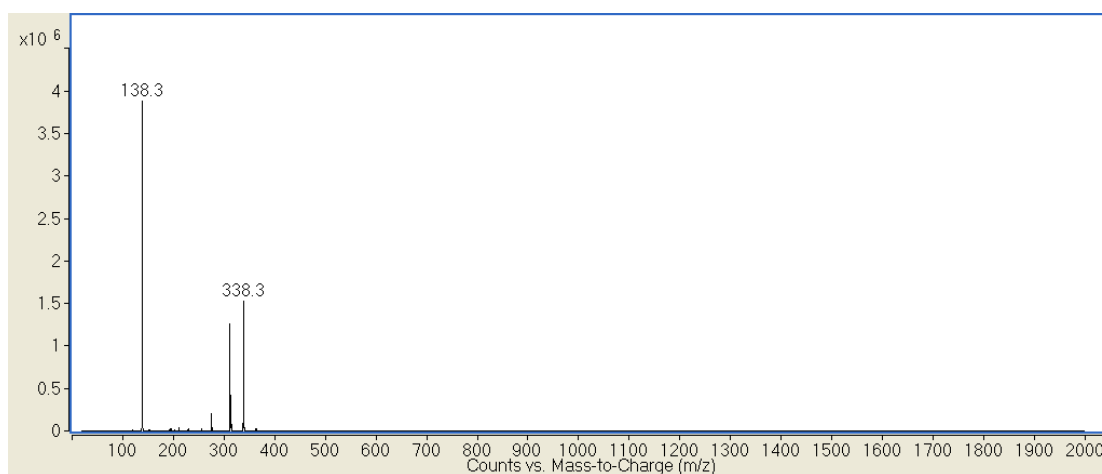


Figura A32 – Espectro de massas da mistura dos LIs **[Bis-C₈(MIM)₂][2Cl]** **[Bis-C₈(MIM)₂][2NO₃]** (modo SCAN negativo).

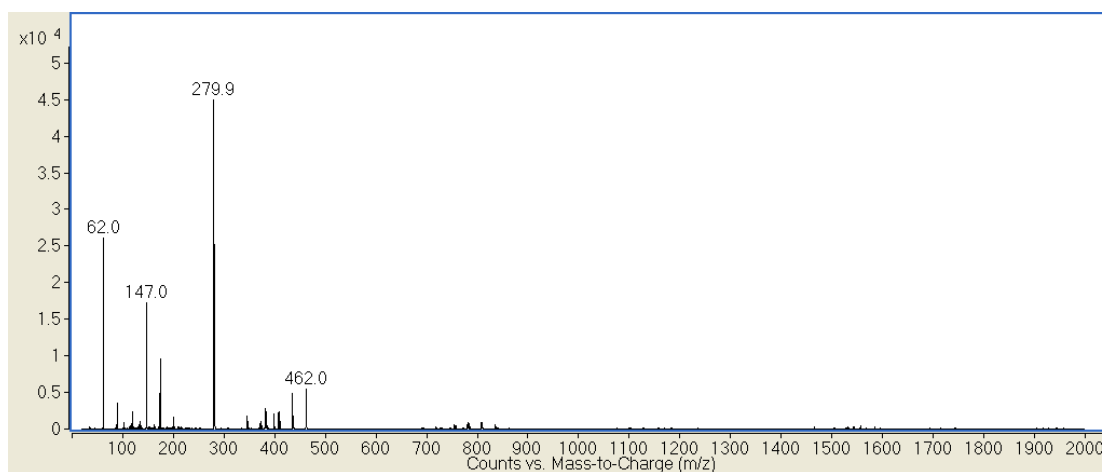


Figura A33 – Espectro de massas da mistura dos LIs **[Bis-C₈(MIM)₂][2Cl]** **[Bis-C₈(MIM)₂][2SCN]** (modo SCAN positivo).

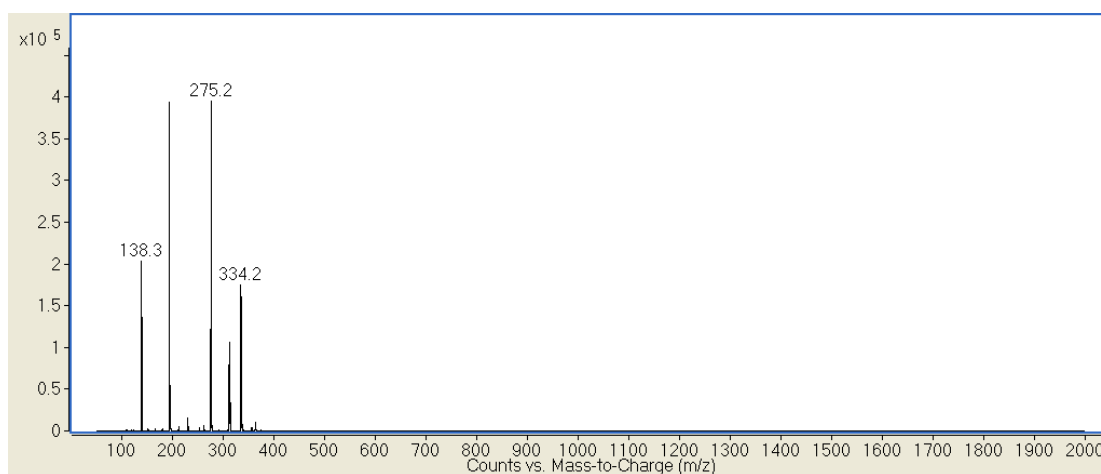


Figura A34 – Espectro de massas da mistura dos LIs **[Bis-C₈(MIM)₂][2Cl]** **[Bis-C₈(MIM)₂][2SCN]** (modo SCAN negativo).

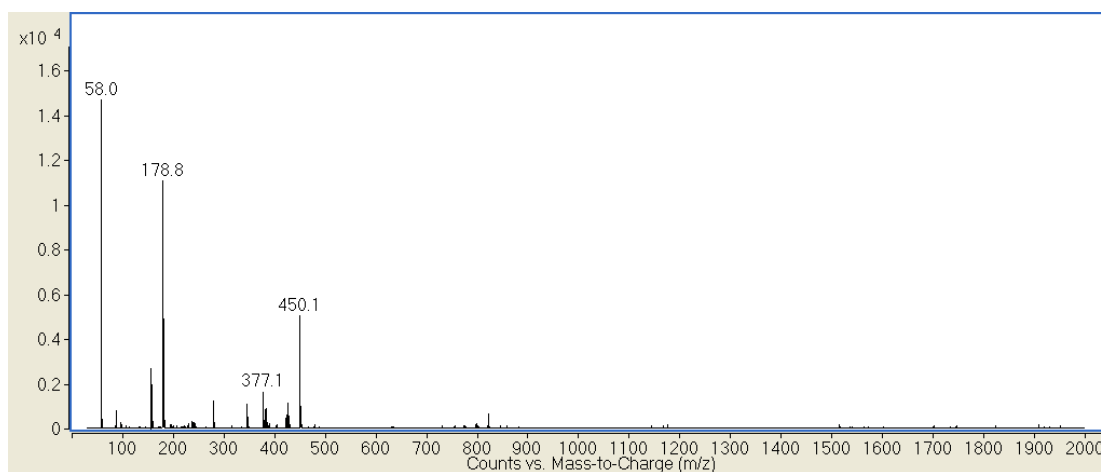


Figura A35 – Espectro de massas da mistura dos LIs **[Bis-C₈(MIM)₂][2NO₃]** **[Bis-C₈(MIM)₂][2SCN]** (modo SCAN positivo).

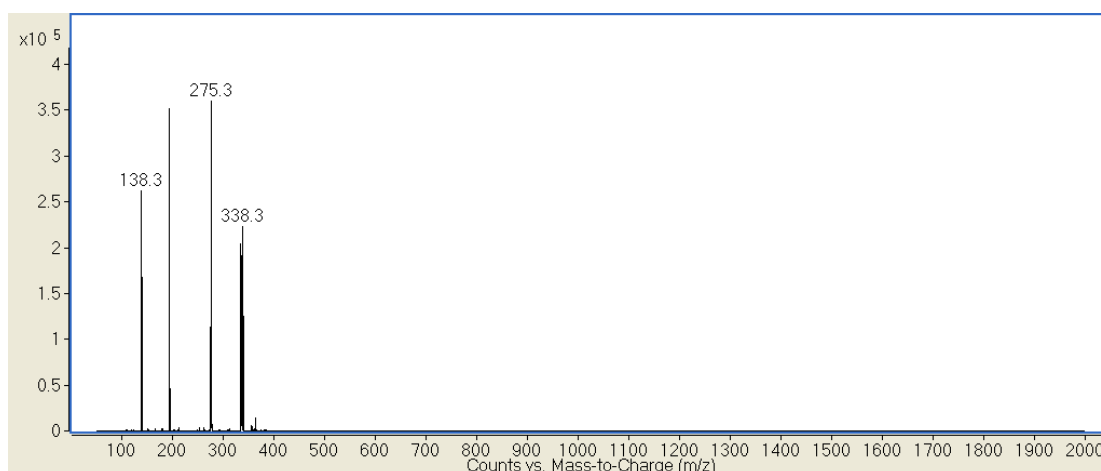
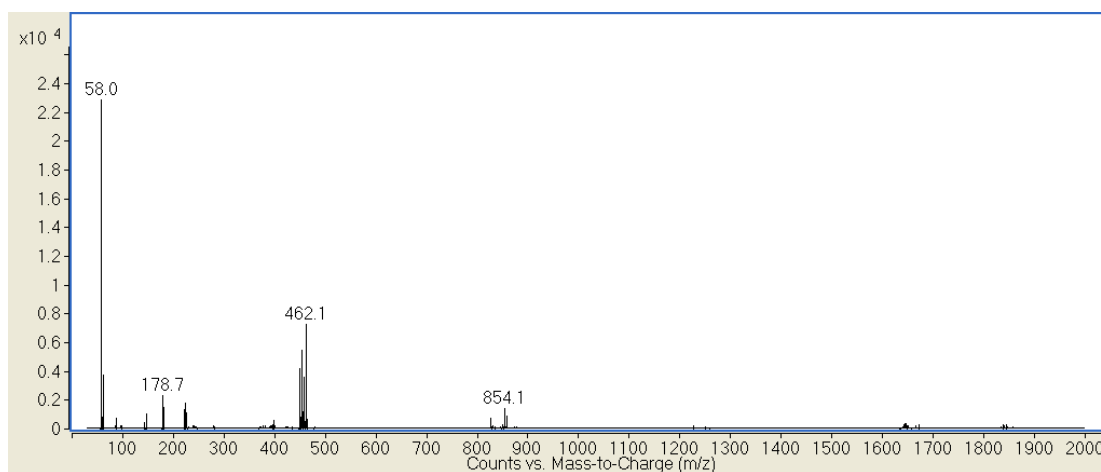


Figura A36 – Espectro de massas da mistura dos LIs **[Bis-C₈(MIM)₂][2NO₃]** **[Bis-C₈(MIM)₂][2SCN]** (modo SCAN negativo).



ANEXO III – ESPECTROS DE MASSAS DAS MISTURAS DE LÍQUIDOS IÔNICOS DICATIÔNICOS NO MODO PRODUCT ION NEGATIVO COM ENERGIA DE 5 EV.

Figura A37 – Espectros de massas da mistura dos LIs **[Bis-C₈(MIM)₂][2BF₄]** **[Bis-C₈(MIM)₂][2Br]** (modo *product ion* negativo). Razões *m/z* selecionadas: 521 e 530.

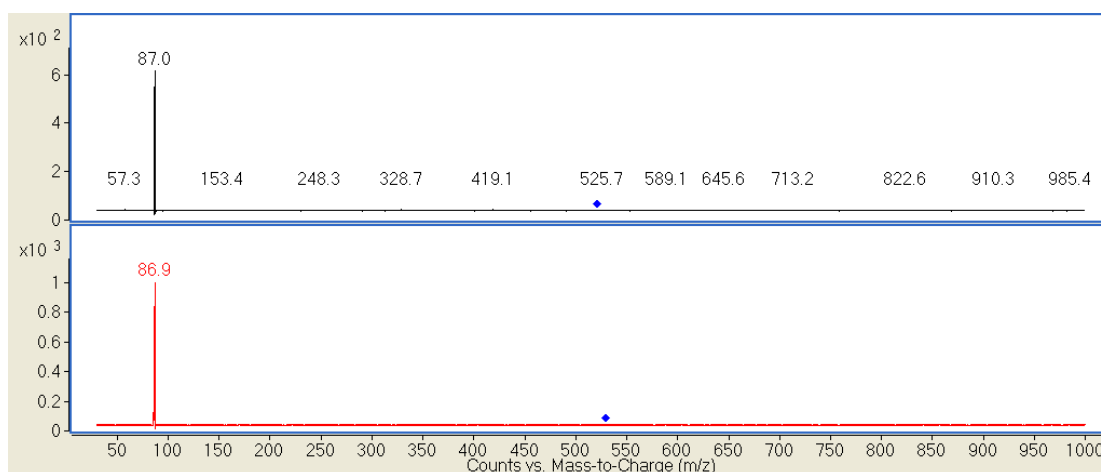


Figura A38 – Espectros de massas da mistura dos LIs **[Bis-C₈(MIM)₂][2BF₄]** **[Bis-C₈(MIM)₂][2Cl]** (modo *product ion* negativo). Razões *m/z* selecionadas: 433 e 485.

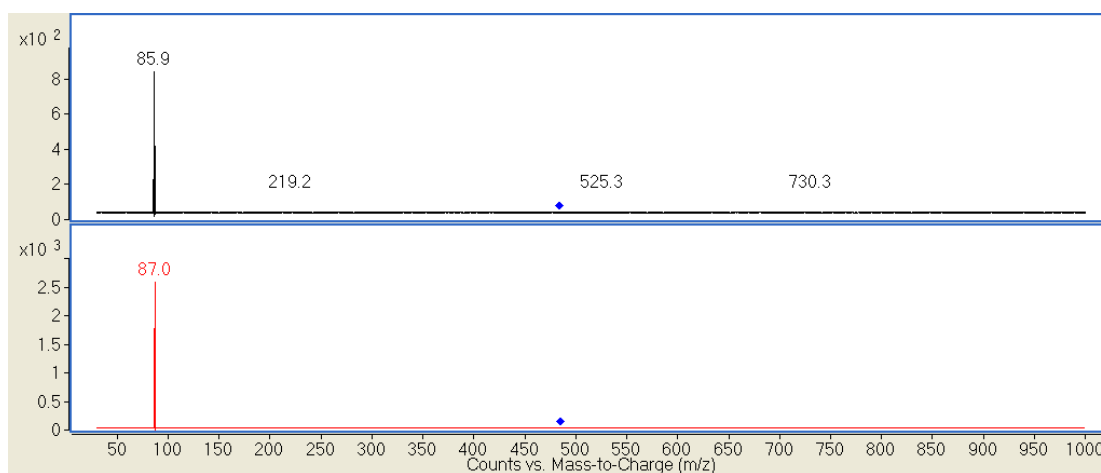


Figura A39 – Espectros de massas da mistura dos LIs **[Bis-C₈(MIM)₂][2BF₄]** **[Bis-C₈(MIM)₂][2NO₃]** (modo *product ion* negativo). Razões *m/z* selecionadas: 487 e 512.

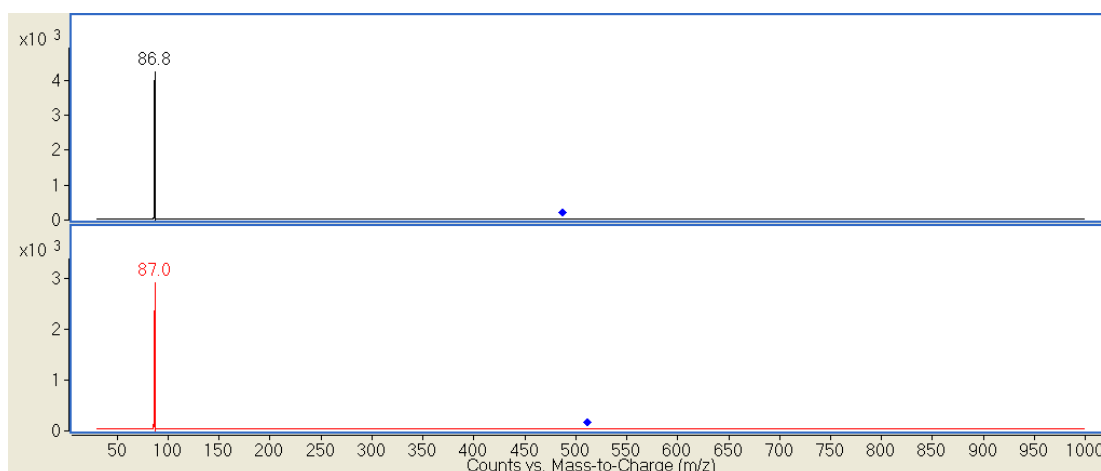


Figura A40 – Espectros de massas da mistura dos LIs **[Bis-C₈(MIM)₂][2BF₄]** **[Bis-C₈(MIM)₂][2SCN]** (modo *product ion* negativo). Razões *m/z* selecionadas: 473 e 492.

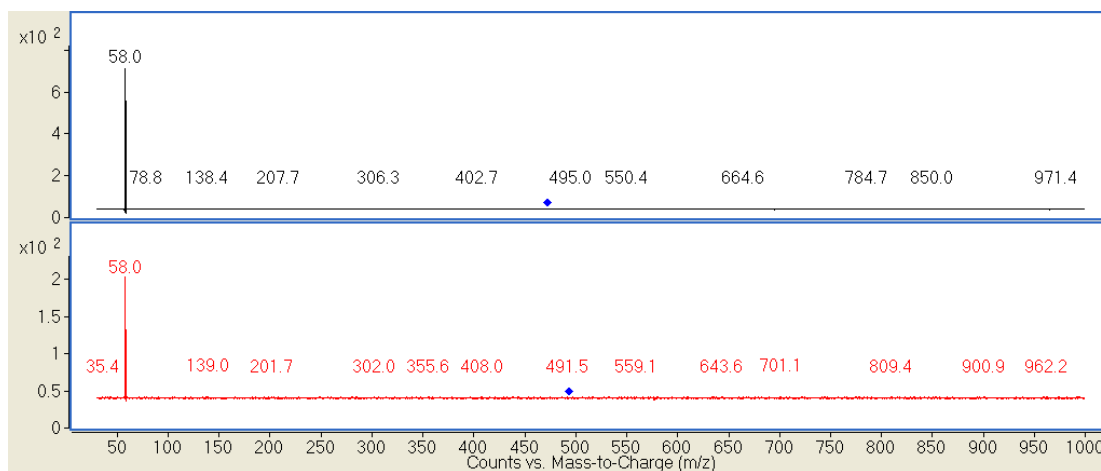


Figura A41 – Espectros de massas da mistura dos LIs $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][2\text{Br}]$ $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][2\text{Cl}]$ (modo *product ion* negativo). Razões m/z selecionadas: 427 e 471.

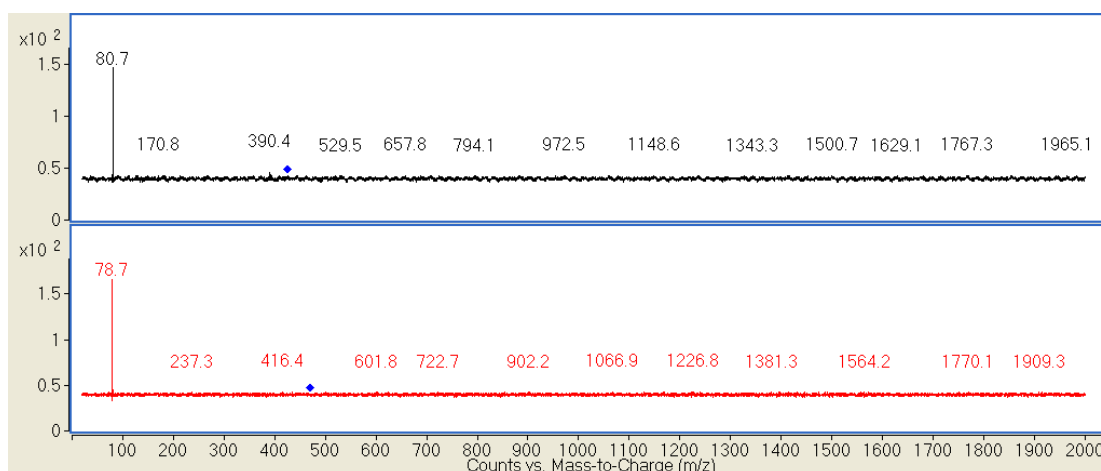


Figura A42 – Espectros de massas da mistura dos LIs $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][2\text{Br}]$ $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][2\text{NO}_3]$ (modo *product ion* negativo). Razões m/z selecionadas: 480 e 498.

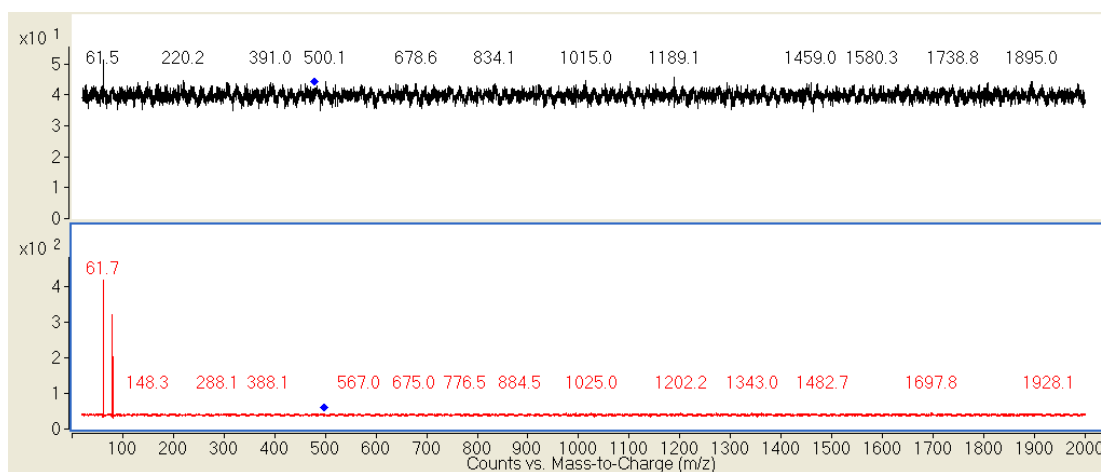


Figura A43 – Espectros de massas da mistura dos LIs **[Bis-C₈(MIM)₂][2Br]** **[Bis-C₈(MIM)₂][2SCN]** (modo *product ion* negativo). Razões *m/z* selecionadas: 473 e 494.

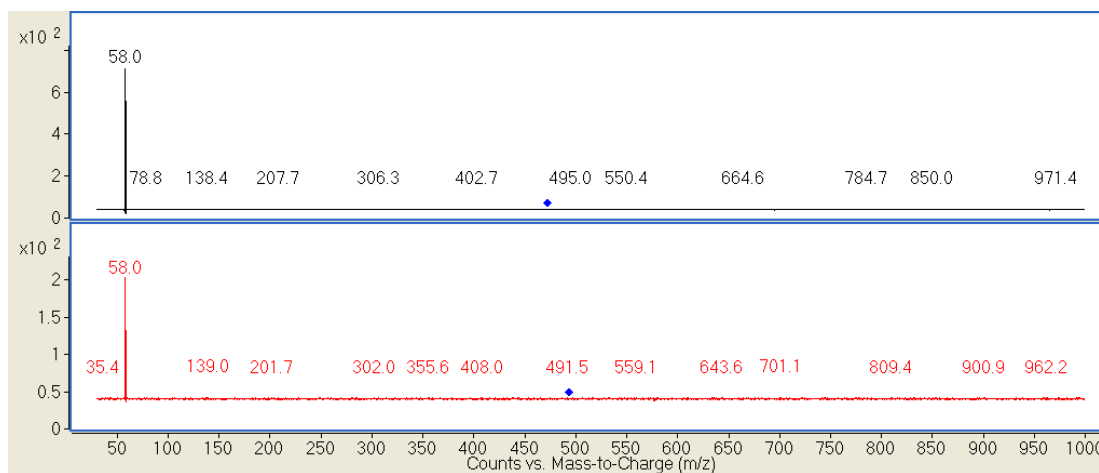


Figura A44 – Espectros de massas da mistura dos LIs **[Bis-C₈(MIM)₂][2Cl]** **[Bis-C₈(MIM)₂][2SCN]** (modo *product ion* negativo). Razões *m/z* selecionadas: 404 e 427.

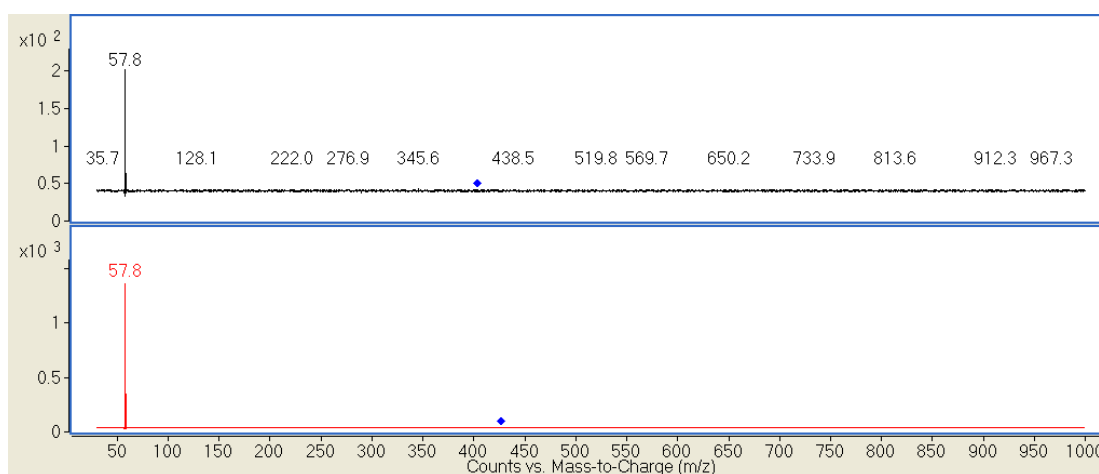


Figura A45 – Espectros de massas da mistura dos LIs **[Bis-C₈(MIM)₂][2Cl]** **[Bis-C₈(MIM)₂][2NO₃]** (modo *product ion* negativo). Razões *m/z* selecionadas: 408 e 435.

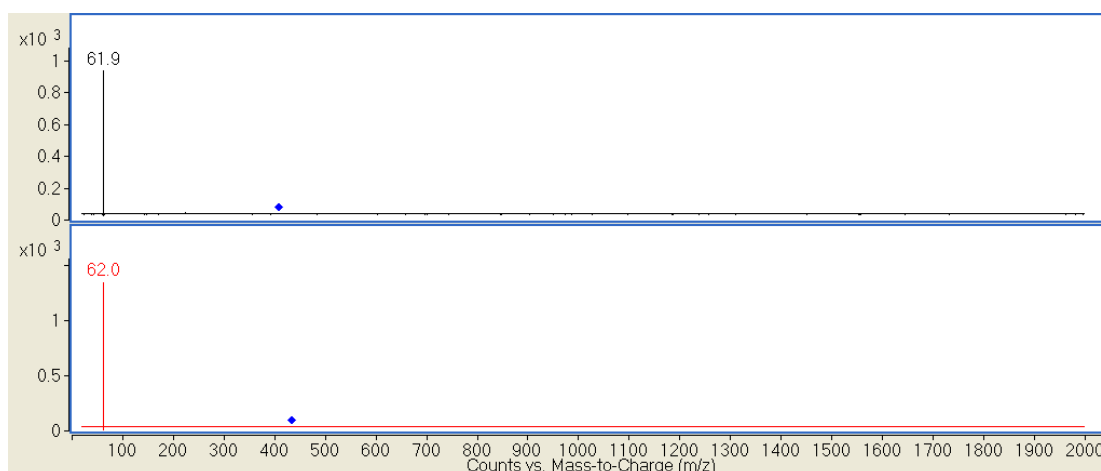
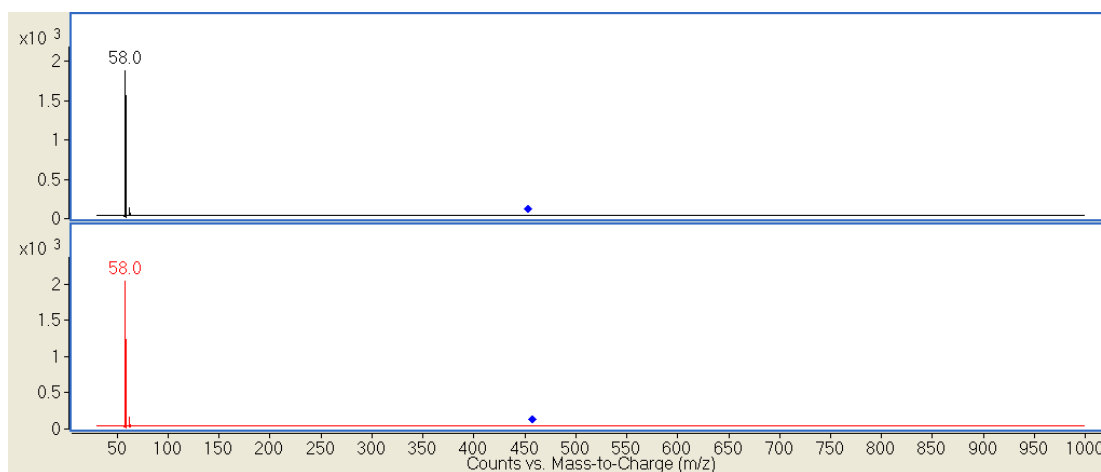


Figura A46 – Espectros de massas da mistura dos LIs **[Bis-C₈(MIM)₂][2SCN]** **[Bis-C₈(MIM)₂][2NO₃]** (modo *product ion* negativo). Razões *m/z* selecionadas: 454 e 458.



ANEXO IV – ESPECTROS DE MASSAS DOS LÍQUIDOS IÔNICOS MONOCATIÔNICOS NO MODO SCAN NEGATIVO

Figura A47 – Espectro de massas do LI $[\text{C}_8(\text{MIM})][2\text{Br}]$ (modo SCAN negativo).

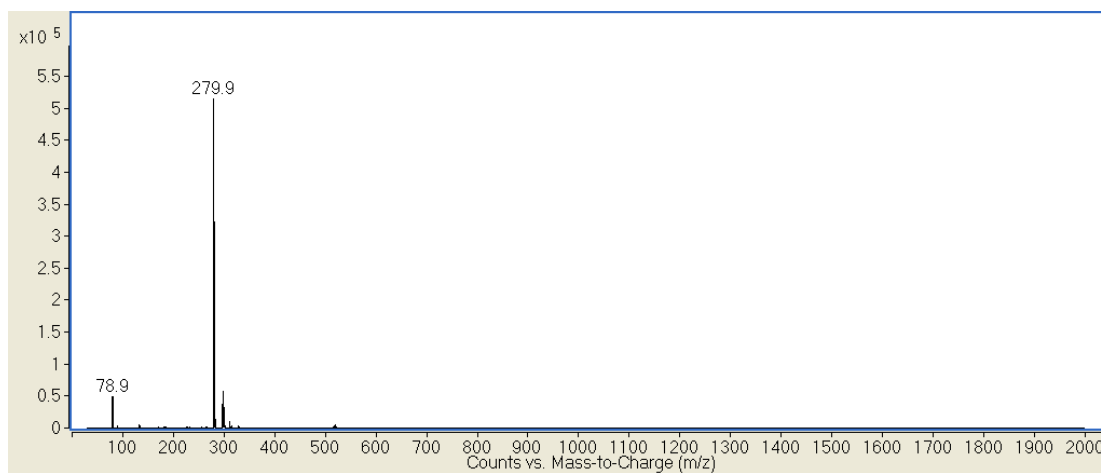


Figura A48 – Espectro de massas do LI $[\text{C}_8(\text{MIM})][2\text{BF}_4]$ (modo SCAN negativo).

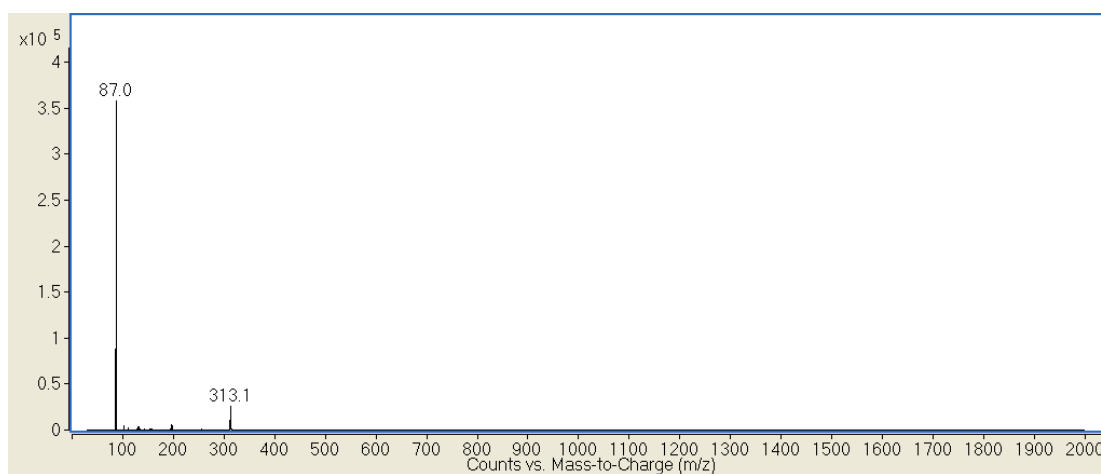
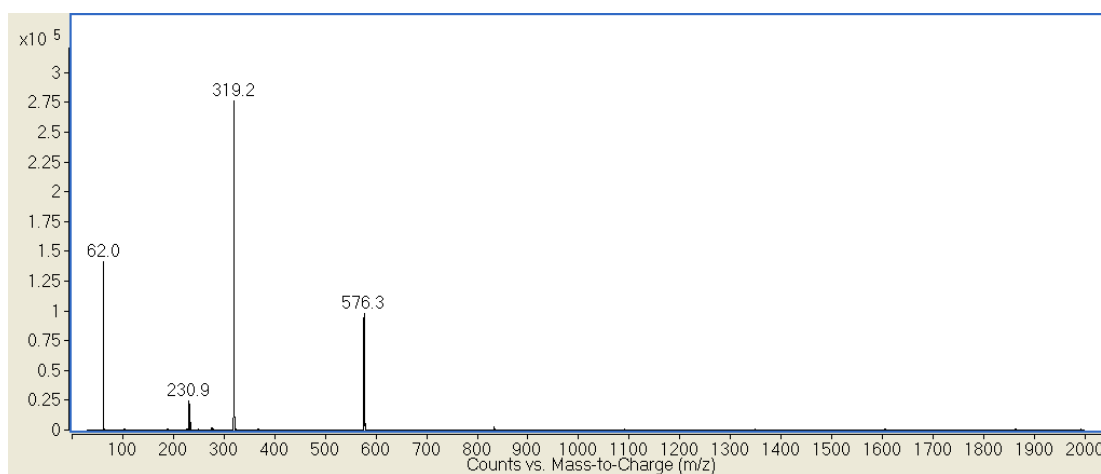
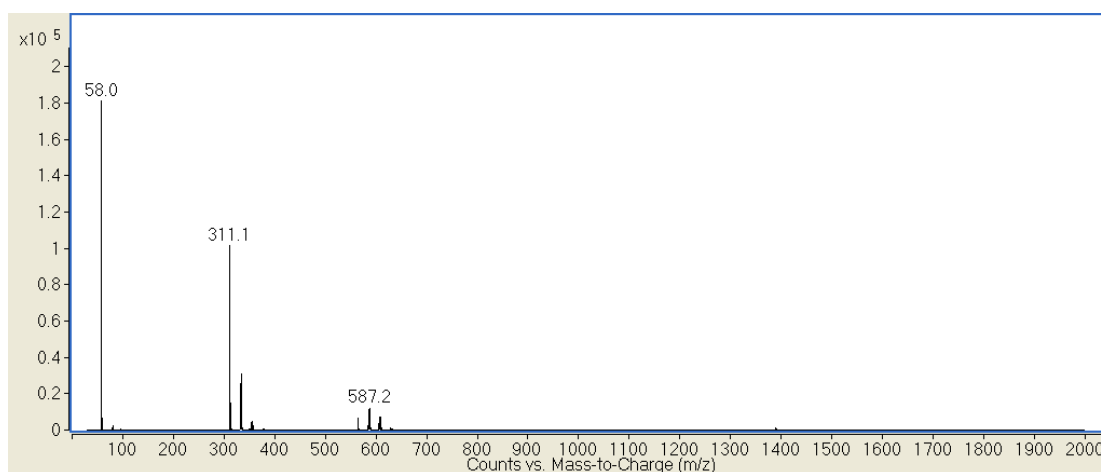


Figura A49 – Espectro de massas do LI $[C_8(MIM)][2NO_3]$ (modo SCAN negativo).Figura A50 – Espectro de massas do LI $[C_8(MIM)][2SCN]$ (modo SCAN negativo).

ANEXO V- ESPECTROS DE MASSAS DAS MISTURAS DE LÍQUIDOS IÔNICOS MONOCATIÔNICOS NO MODO SCAN NEGATIVO

Figura A51 – Espectros de massas da mistura dos LIs $[\text{C}_8(\text{MIM})][\text{Br}]$ $[\text{C}_8(\text{MIM})][\text{NO}_3]$ no modo SCAN negativo.

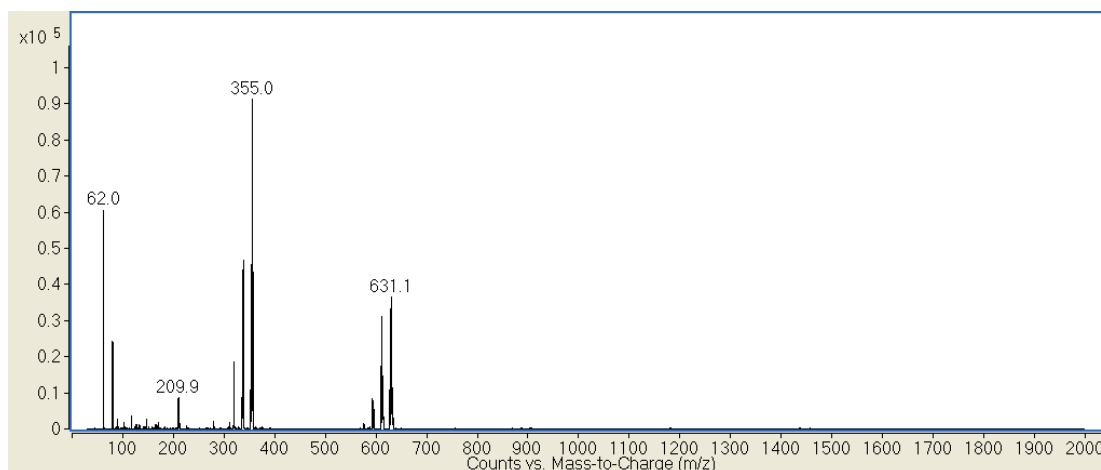


Figura A52 – Espectros de massas da mistura dos LIs $[\text{C}_8(\text{MIM})][\text{Br}]$ $[\text{C}_8(\text{MIM})][\text{SCN}]$ no modo SCAN negativo.

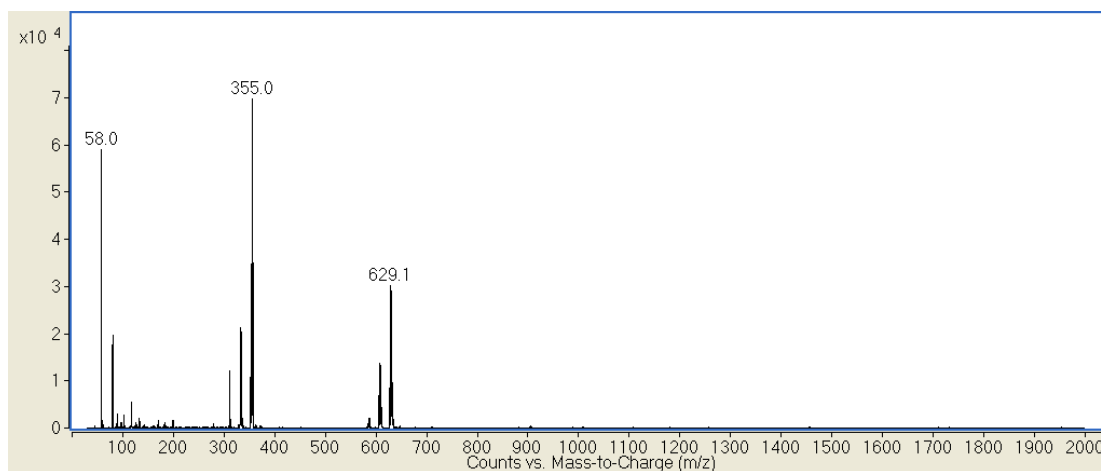
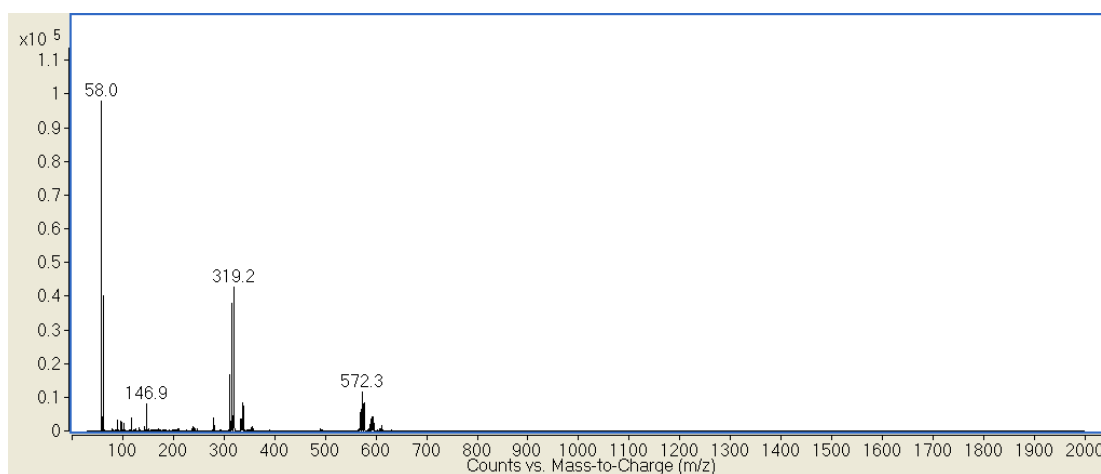


Figura A53 – Espectros de massas da mistura dos Lis $[\text{C}_8(\text{MIM})][\text{NO}_3]$ $[\text{C}_8(\text{MIM})][\text{SCN}]$ no modo SCAN negativo.



ANEXO VI – ESPECTROS DE MASSAS DAS MISTURAS DE LÍQUIDOS IÔNICOS MONOCATIÔNICOS NO MODO PRODUCT ION NEGATIVO COM ENERGIA DE 5 EV.

Figura A54 – Espectros de massas da mistura dos Lis $[C_8(MIM)][Br]$ $[C_8(MIM)][NO_3]$ (modo *product ion* negativo).

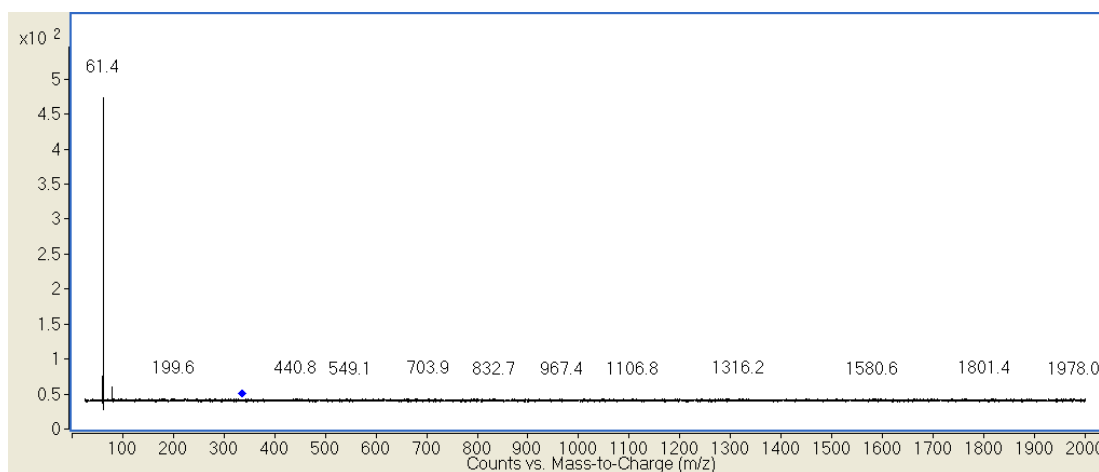


Figura A55 – Espectros de massas da mistura dos Lis $[C_8(MIM)][Br]$ $[C_8(MIM)][SCN]$ (modo *product ion* negativo).

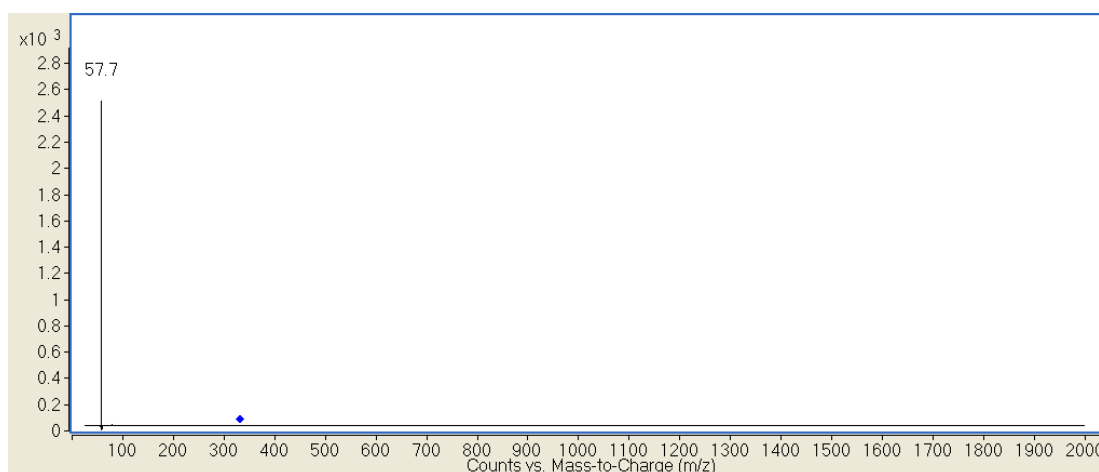
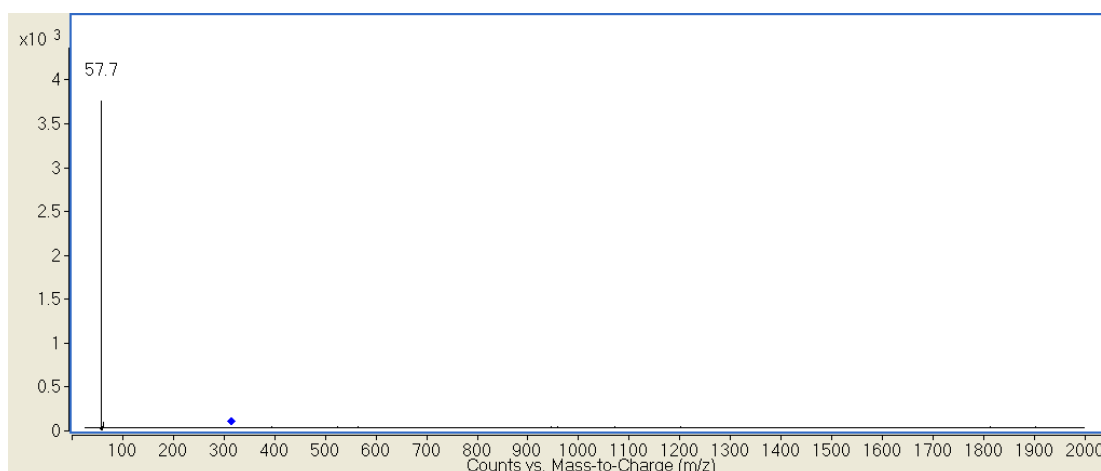


Figura A56 – Espectros de massas da mistura dos LIs $[\text{C}_8(\text{MIM})][\text{NO}_3]$ $[\text{C}_8(\text{MIM})][\text{SCN}]$ (modo *product ion* negativo).



ANEXO VII – CURVAS DE FRAGMENTAÇÃO PARA OS LÍQUIDOS IÔNICOS DICATIÔNICOS

Figura A57 – Curva de fragmentação para as principais m/z do $[\text{Bis-C}_4(\text{MIM})_2][2\text{Br}]$.

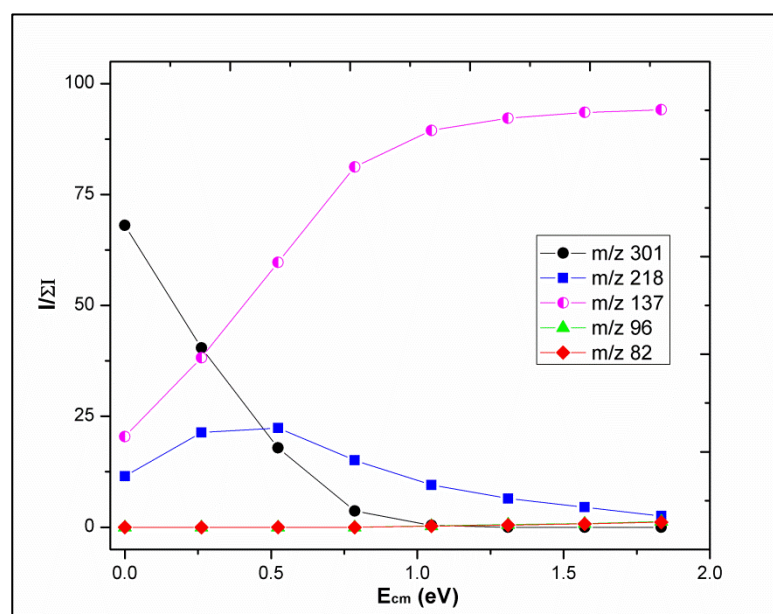


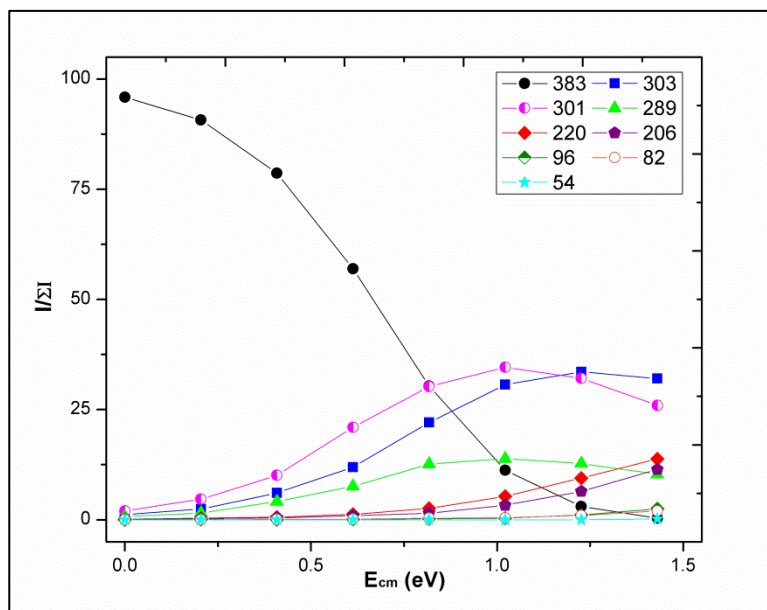
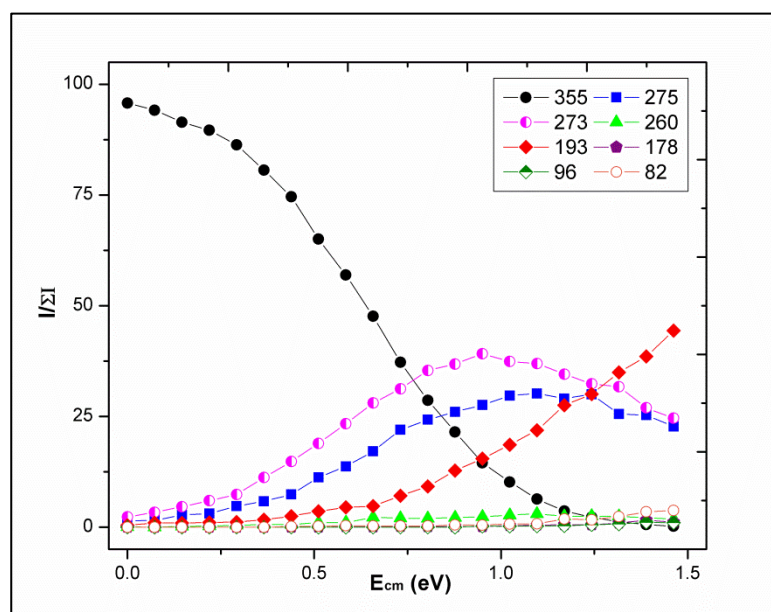
Figura A58 – Curva de fragmentação para as principais m/z do **[Bis-C₁₀(MIM)₂][2Br]**.Figura A59 – Curva de fragmentação para as principais m/z do **[Bis-C₈(MIM)₂][2Br]**.

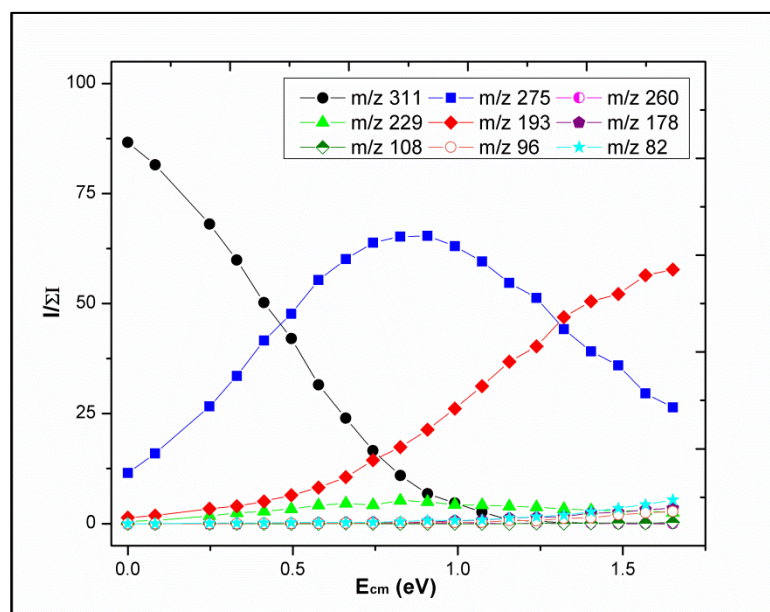
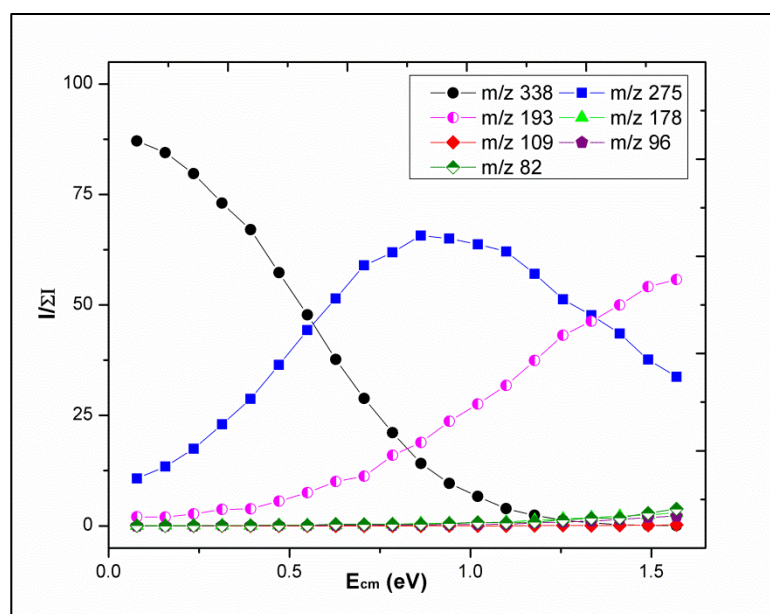
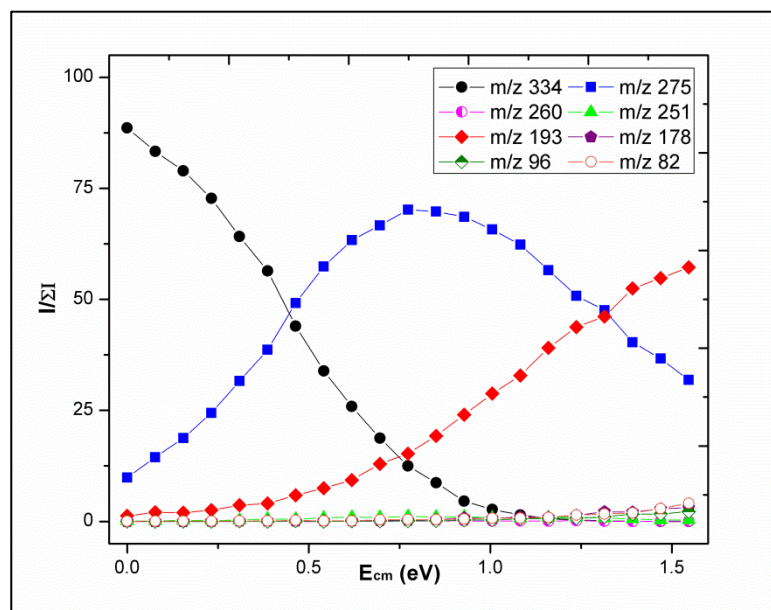
Figura A60 – Curva de fragmentação para as principais m/z do **[Bis-C₈(MIM)₂][2Cl]**.Figura A61 – Curva de fragmentação para as principais m/z do **[Bis-C₈(MIM)₂][2NO₃]**.

Figura A62 – Curva de fragmentação para as principais m/z do **[Bis-C₃(MIM)₂][2SCN]**.



ANEXO VIII – ESPECTROS DE MASSAS NO MODO PRODUCT ÍON NAS ENERGIAS DE 3, 6 E 9 EV PARA OS LÍQUIDOS IÔNICOS DICATIÔNICOS [BIS-C_N(MIM)₂][A]⁺

Figura A63 – Espectros de massas da espécie [Bis-C₈(MIM)₂][BF₄]⁺ (m/z 363) em diferentes energias de colisão.

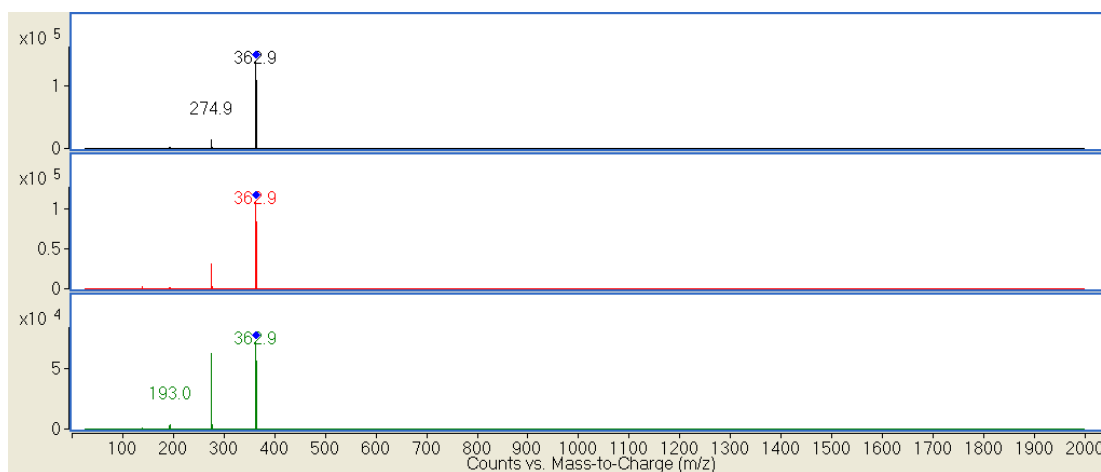


Figura A64 – Espectros de massas da espécie [Bis-C₈(MIM)₂][Br]⁺ (m/z 355) em diferentes energias de colisão.

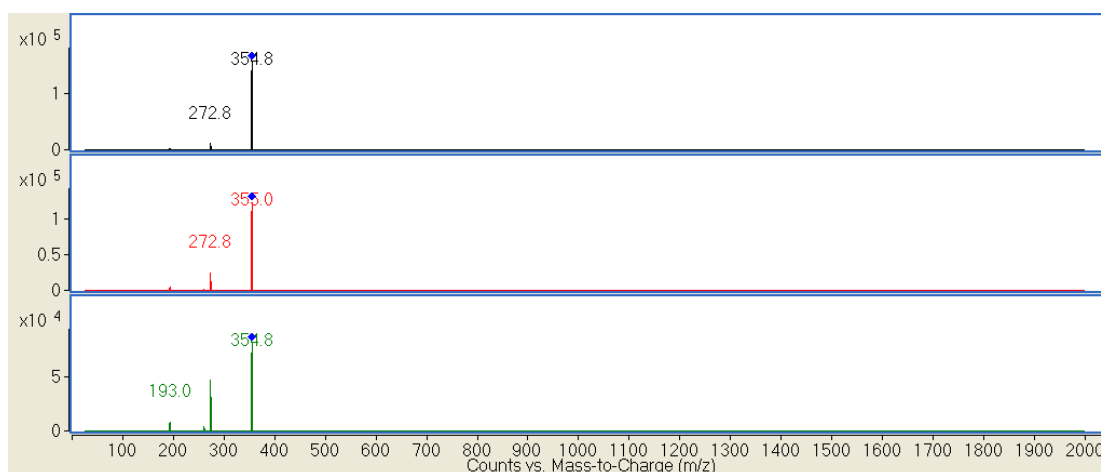


Figura A65 – Espectros de massas da espécie **[Bis-C₈(MIM)₂][Cl]⁺** (m/z 311) em diferentes energias de colisão.

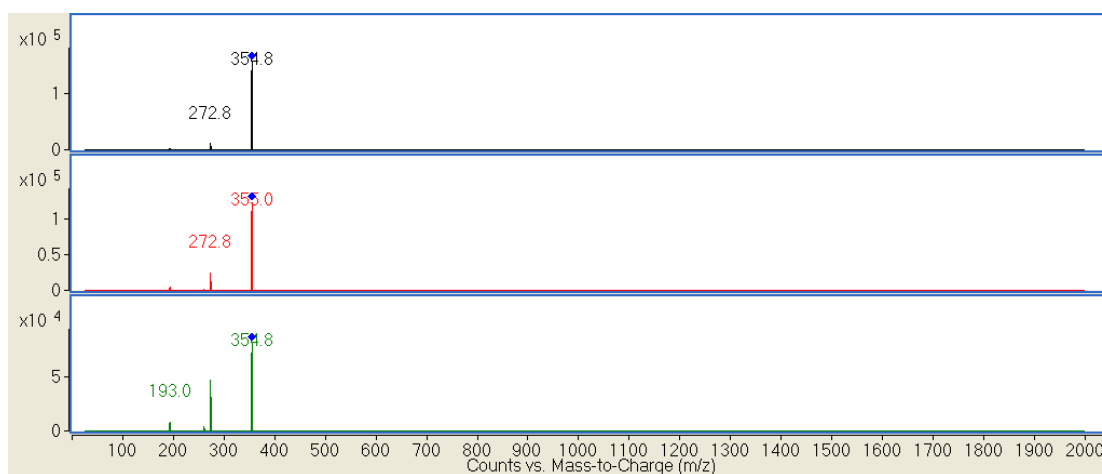


Figura A66 – Espectros de massas da espécie **[Bis-C₈(MIM)₂][NO₃]⁺** (m/z 338) em diferentes energias de colisão.

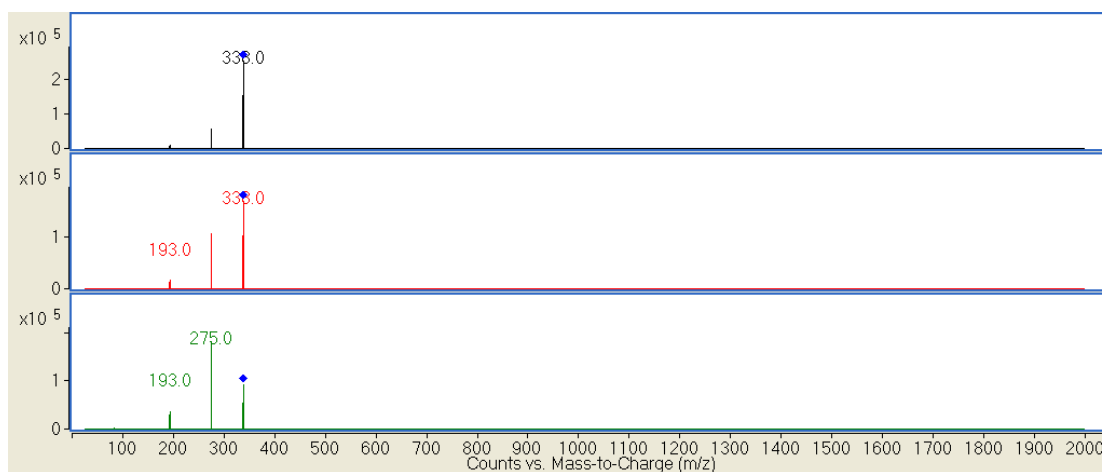


Figura A67 – Espectros de massas da espécie **[Bis-C₈(MIM)₂][SCN]⁺** (m/z 334) em diferentes energias de colisão.

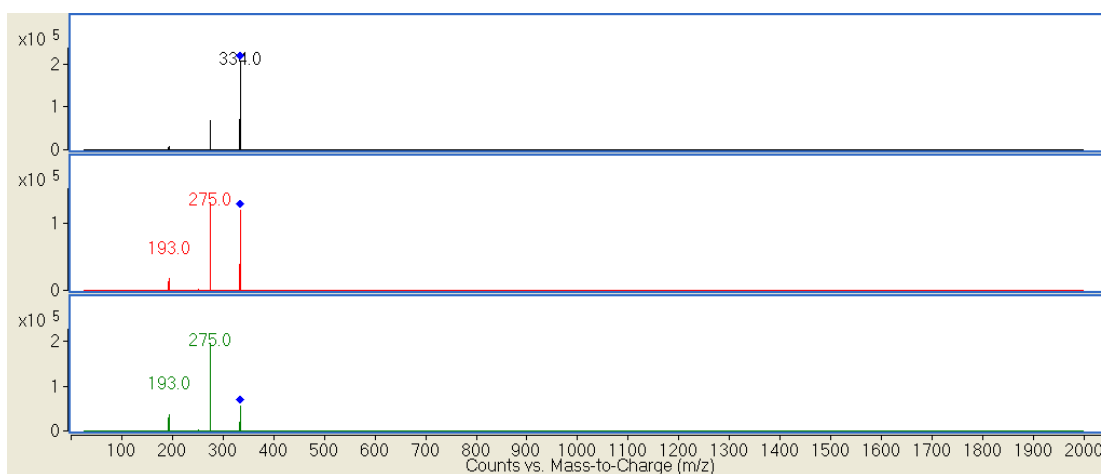


Figura A68 – Espectros de massas da espécie **[Bis-C₄(MIM)₂][Br]⁺** (m/z 301) em diferentes energias de colisão.

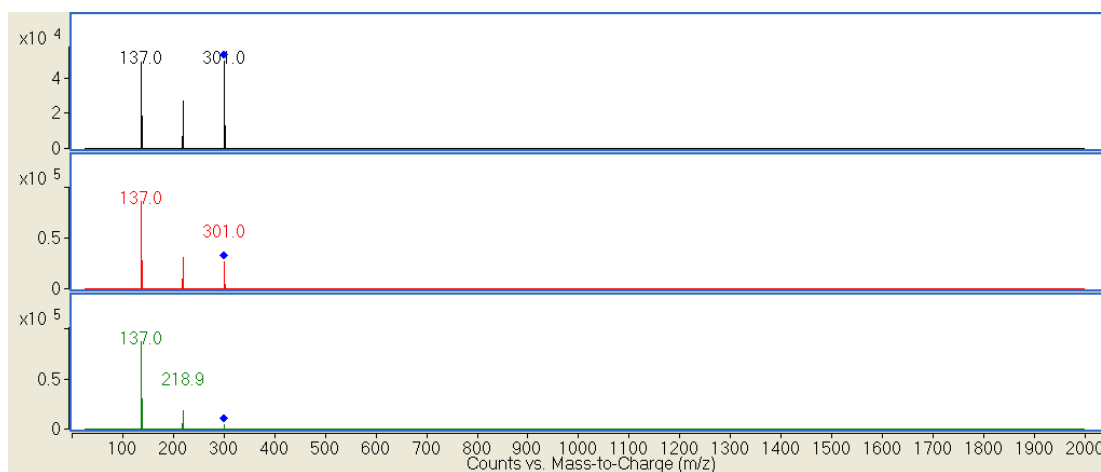


Figura A69 – Espectros de massas da espécie **[Bis-C₆(MIM)₂][Br]⁺** (m/z 329) em diferentes energias de colisão.

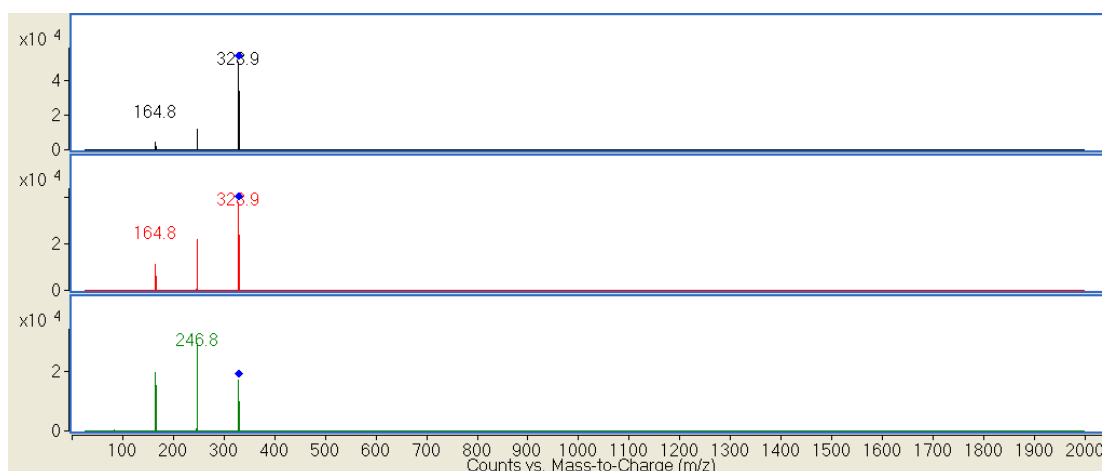
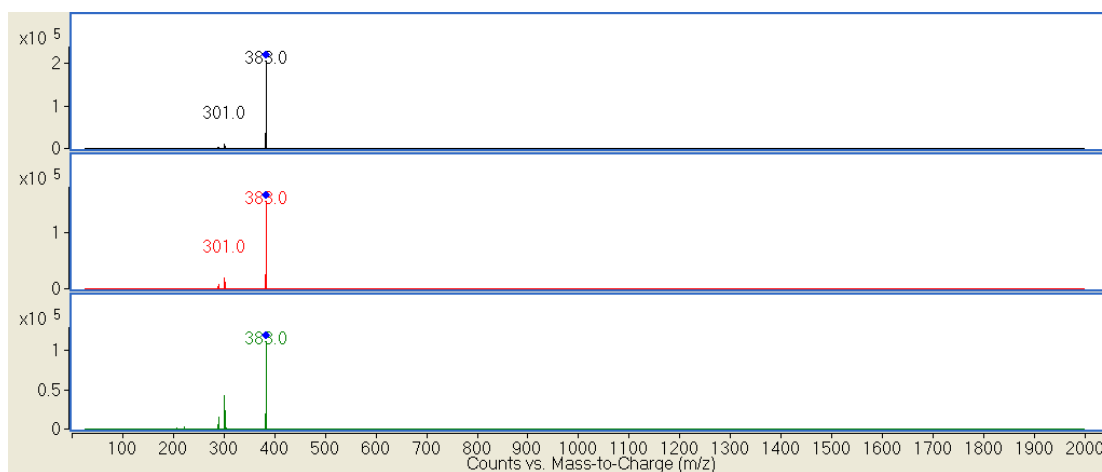


Figura A70 – Espectros de massas da espécie **[Bis-C₁₀(MIM)₂][Br]⁺** (m/z 329) em diferentes energias de colisão.



ANEXO IX – ESPECTRO DE MASSAS NO MODO SCAN POSITIVO DO LÍQUIDO IÔNICO DICATIÔNICO [BIS-C₈(MIM)₂][2Br] EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES.

Figura A71 – Espectro de massas do [Bis-C₈(MIM)₂][2Br] na concentração de 0,1 mM.

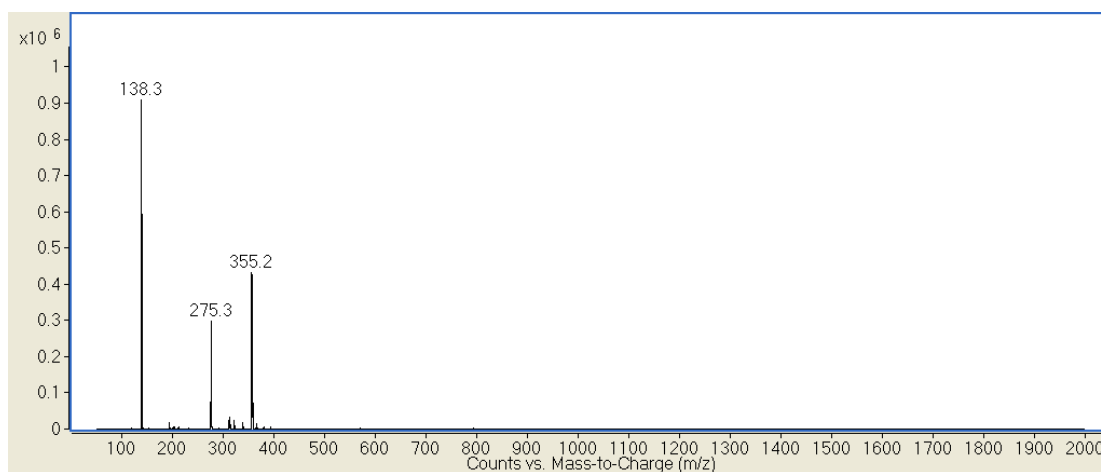


Figura A72 – Espectro de massas do [Bis-C₈(MIM)₂][2Br] na concentração de 0,3 mM.

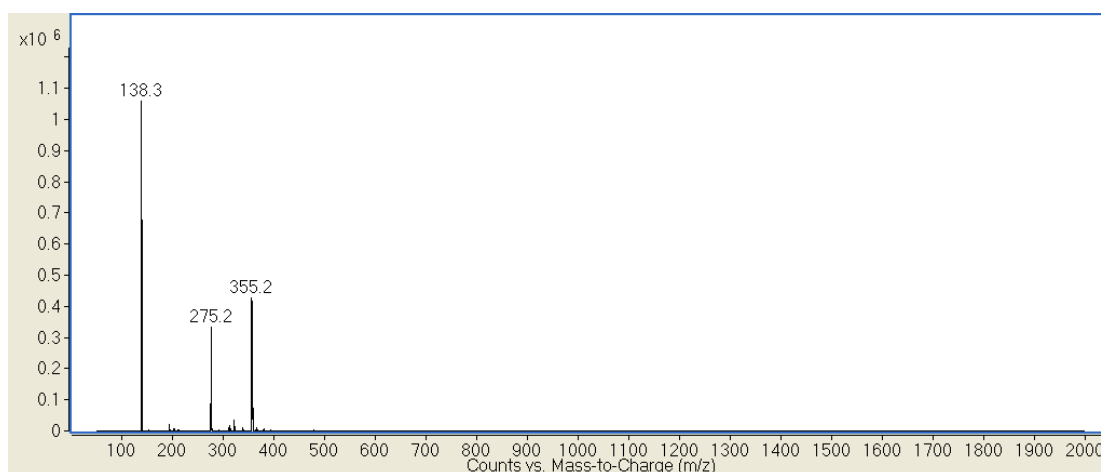
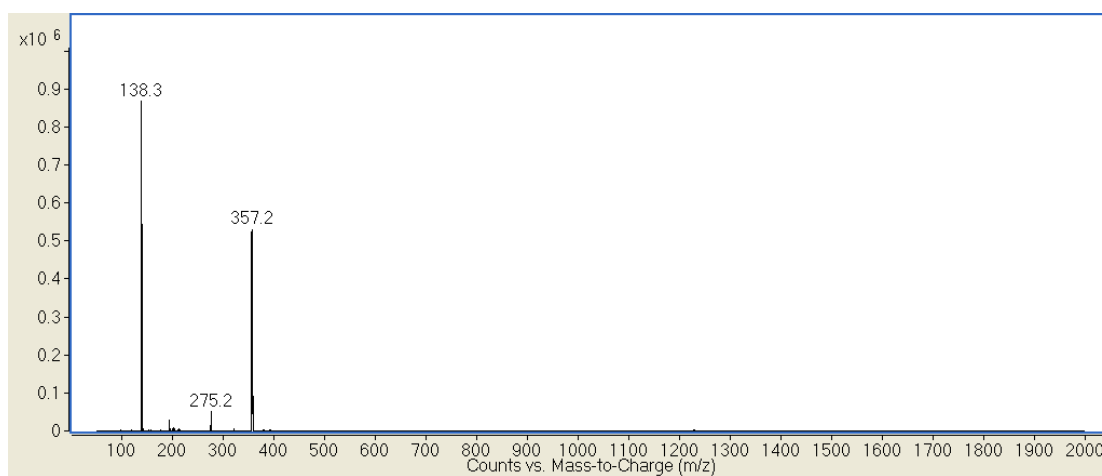


Figura A73 – Espectro de massas do **[Bis-C₈(MIM)₂][2Br]** na concentração de 8,0 mM.



ANEXO X – ESPECTROS DE MASSAS NO MÉTODO PRODUCT ION MODO POSITIVO DA ESPÉCIE $[\text{BIS-C}_8(\text{MIM})_2][\text{Br}]^+$ (M/Z 355) EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES

Figura A74 – Espectros de massas da espécie $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][\text{Br}]^+$ na concentração de 0,1 mM nas energias de colisão de 3, 6 e 9 eV.

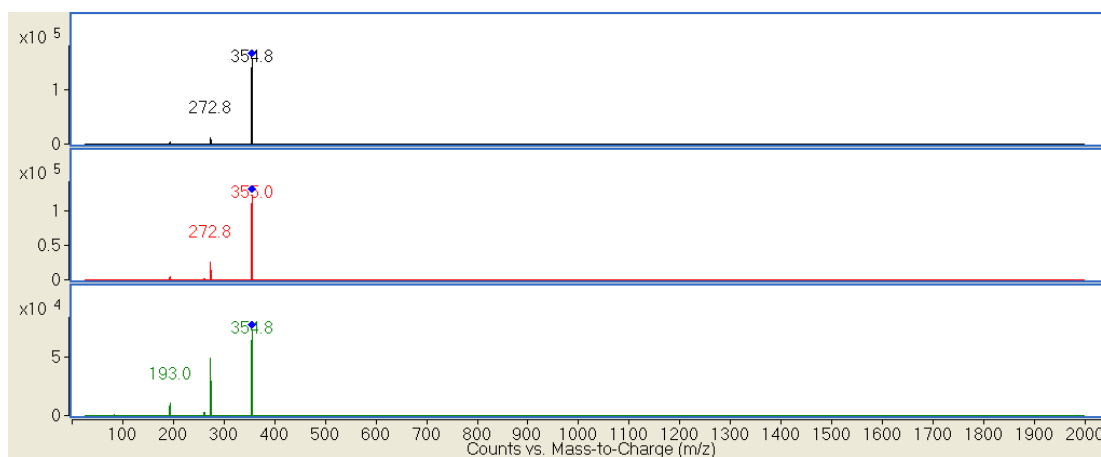


Figura A75 – Espectros de massas da espécie $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][\text{Br}]^+$ na concentração de 0,3 mM nas energias de colisão de 3, 6 e 9 eV.

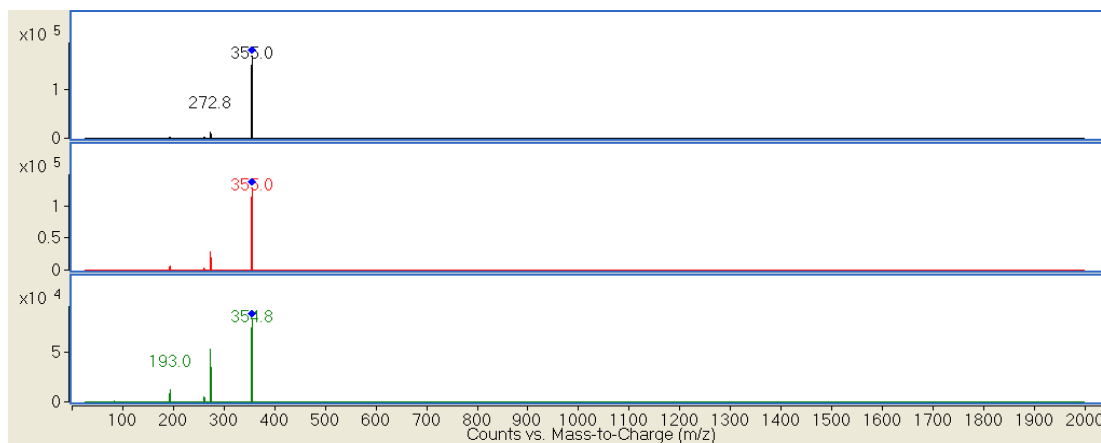
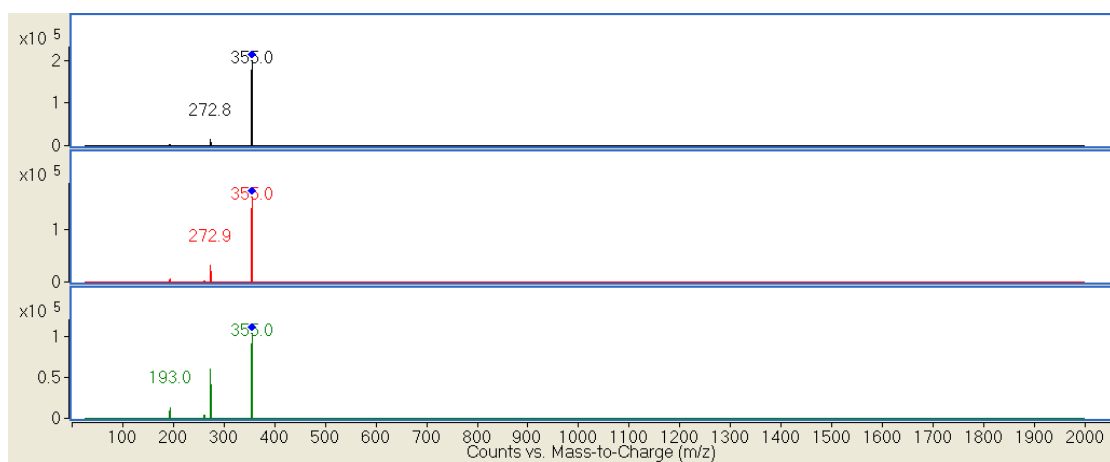


Figura A76 – Espectros de massas da espécie **[Bis-C₈(MIM)₂][Br]⁺** na concentração de 0,1 mM nas energias de colisão de 3, 6 e 9 eV.



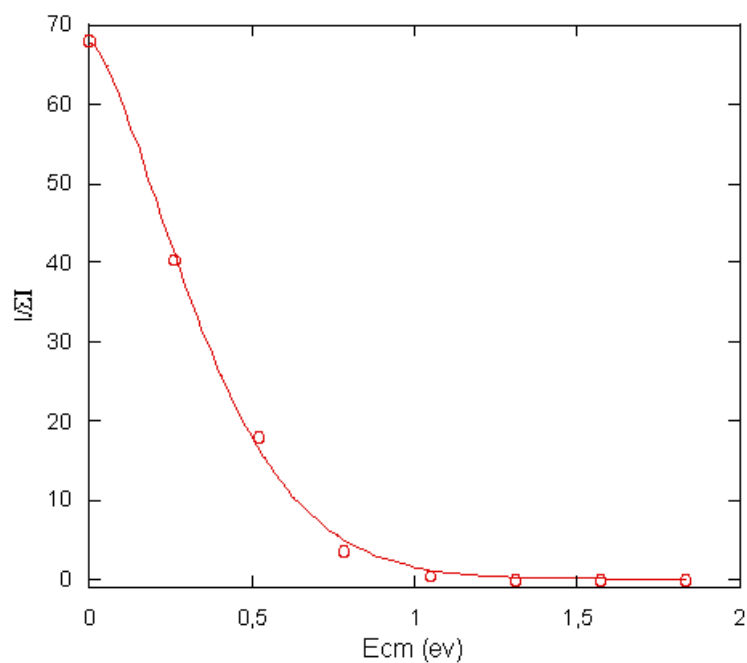
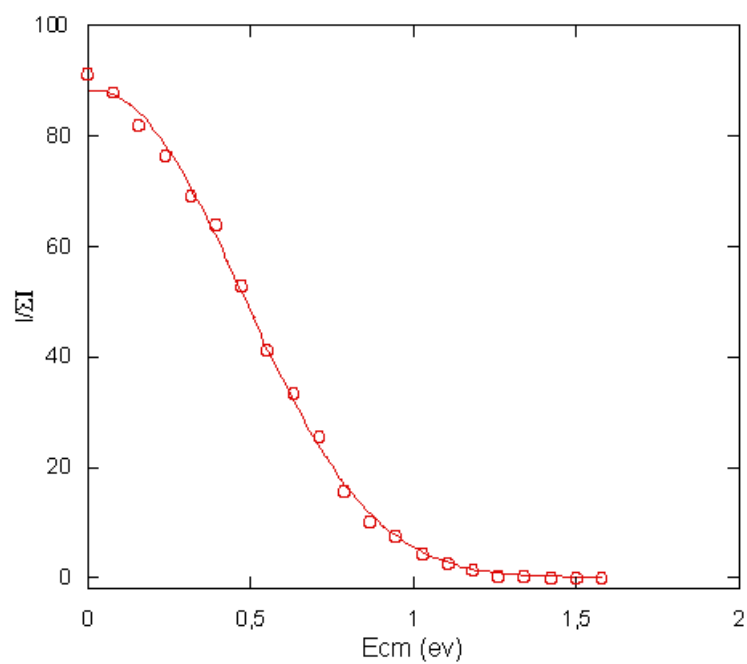
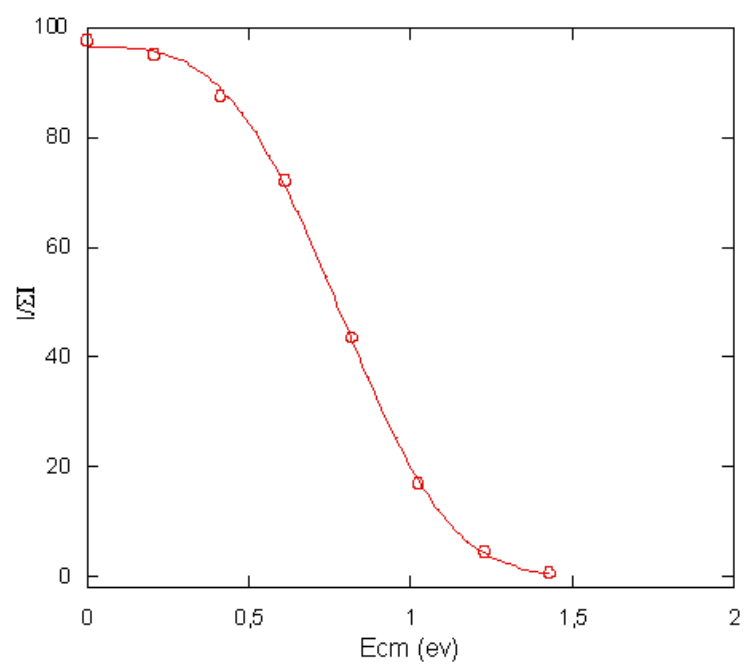
ANEXO XI - GRÁFICOS DE E_{cm} VERSUS $I/ΣI$ PARA AS ESPÉCIES CATIÔNICAS $[\text{Bis-C}_n(\text{MIM})_2][\text{Br}]^+$.Figura A77 – Gráfico de E_{cm} versus $I/ΣI$ da espécie $[\text{Bis-C}_4(\text{MIM})_2][\text{Br}]^+$.Figura A78 – Gráfico de E_{cm} versus $I/ΣI$ da espécie $[\text{Bis-C}_6(\text{MIM})_2][\text{Br}]^+$.

Figura A79 – Gráfico de E_{cm} versus $I/\Sigma I$ da espécie **[Bis-C₁₀(MIM)₂][Br]⁺**.

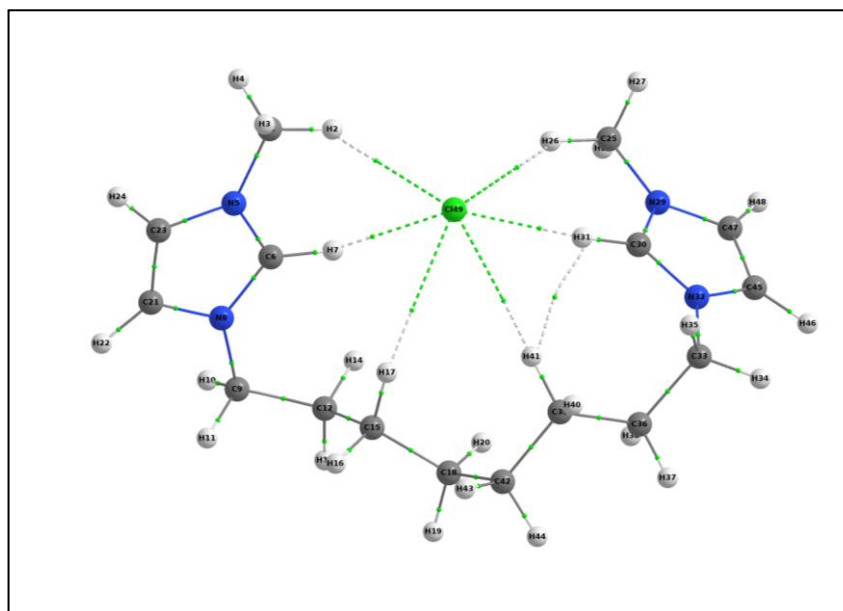
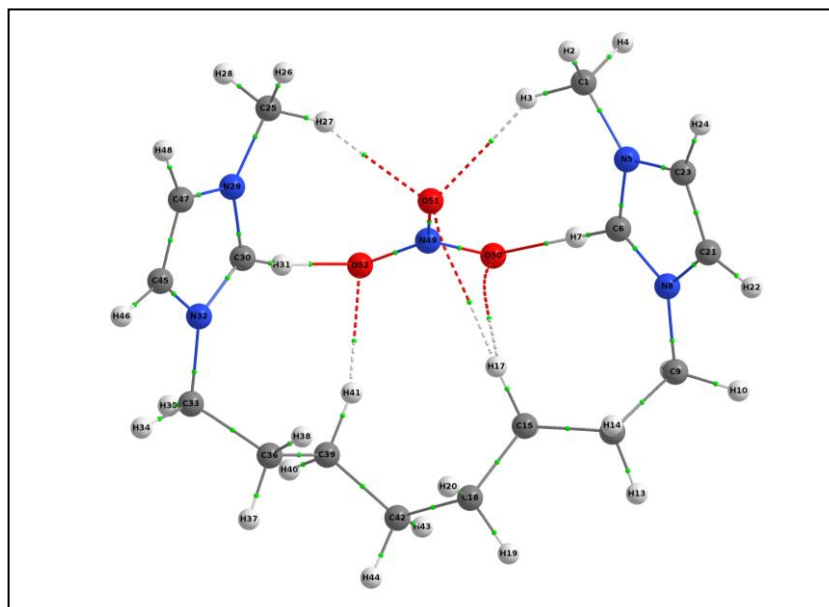
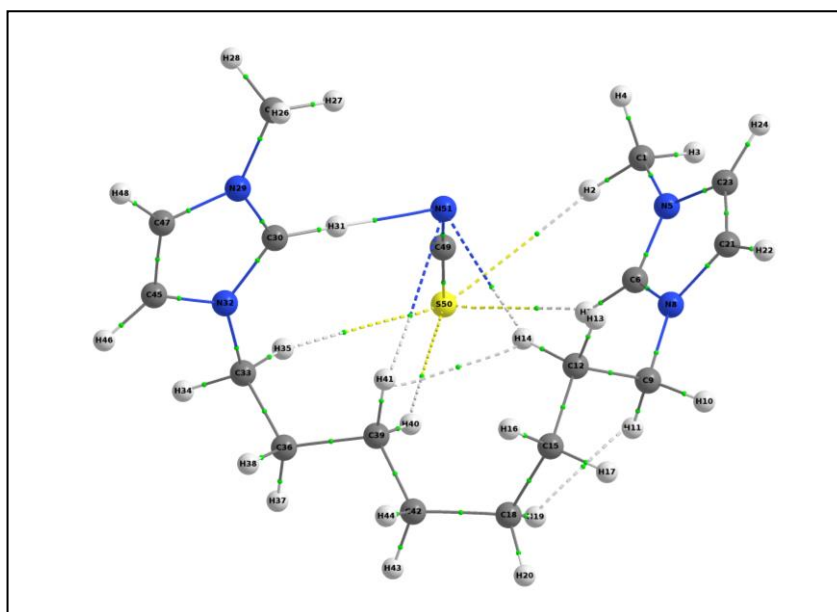
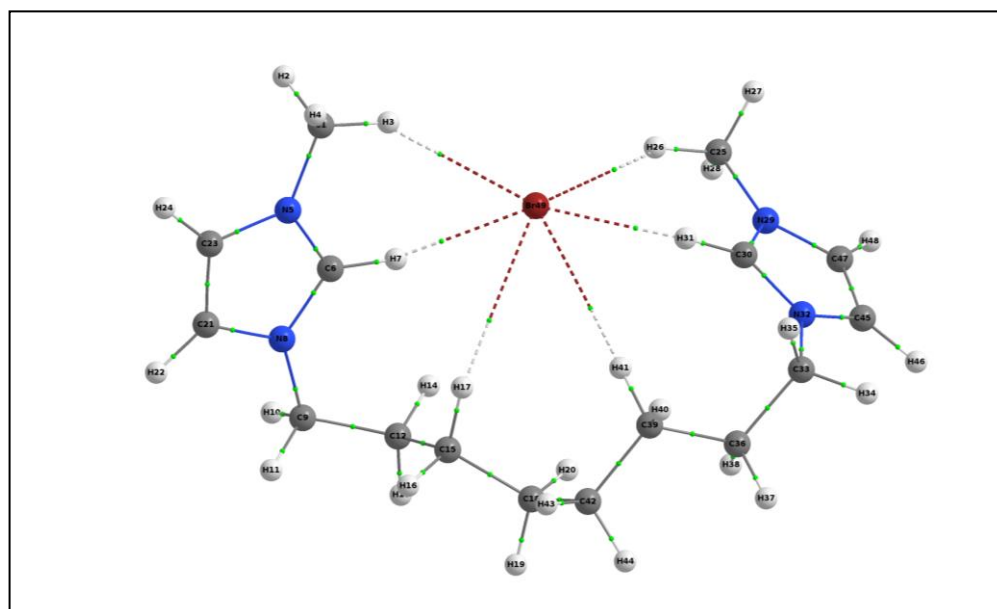
ANEXO XII - GEOMETRIA OTIMIZADA E BCPs DA ESPÉCIE [Bis-C₈(MIM)₂][A].Figura A80 – Geometria otimizada da espécie [Bis-C₈(MIM)₂][Cl]⁺.Figura A81 – Geometria otimizada da espécie [Bis-C₈(MIM)₂][NO₃]⁺.

Figura A82 – Geometria otimizada da espécie $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][\text{SCN}]^+$.Figura A82 – Geometria otimizada da espécie $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][\text{Br}]^+$.

ANEXO XIII - VALORES DE ρ_b , $\nabla^2 \rho_b$, G_b , V_b , H_b PARA AS ESPÉCIES CATIÔNICAS [Bis-C₈(MIM)₂][A]⁺.

Figura A83 – Valores de ρ_b , $\nabla^2 \rho_b$, G_b , V_b , H_b para a espécie catiônica [Bis-C₈(MIM)₂][Cl]⁺.

[Bis-C ₈ (MIM) ₂][Cl] ⁺						
Átomos	Interação	ρ_b	$\nabla^2 \rho_b$	G_b	V_b	H_b
H17 - Cl49	CH...Cl	0,005784	+0,016682	+0,00354 3	-0,002914	0,00063
H41 - Cl49	CH...Cl	0,006614	+0,016893	+0,00375 3	-0,003283	0,00047
H2 - Cl49	CH...Cl	0,011074	+0,027955	+0,00653 4	-0,006079	0,00046
H26 - Cl49	CH...Cl	0,013396	+0,033398	+0,00793 0	-0,007510	0,00042
H31 - Cl49	CH...Cl	0,026513	+0,067522	+0,01635 3	-0,015825	0,00053
H7 - Cl49	CH...Cl	0,028958	+0,072546	+0,01781 9	-0,017502	0,00032

Figura A84 – Valores de ρ_b , $\nabla^2 \rho_b$, G_b , V_b , H_b para a espécie catiônica [Bis-C₈(MIM)₂][NO₃]⁺.

[Bis-C ₈ (MIM) ₂][NO ₃] ⁺						
Átomos	Interação	ρ_b	$\nabla^2 \rho_b$	G_b	V_b	H_b
H17 - O50	CH...O	0,003715	+0,016617	+0,00324 2	-0,002330	0,00091
H17 - O51	CH...O	0,003758	+0,015448	+0,00309 0	-0,002318	0,00077
H41 - O52	CH...O	0,010987	+0,031164	+0,00777 7	-0,007764	0,00001
H3 - O51	CH...O	0,014423	+0,040297	+0,01017 9	-0,010285	-0,0001
H27 - O51	CH...O	0,017995	+0,048990	+0,01254 2	-0,012837	-0,0003
H31 - O52	CH...O	0,032671	+0,100154	+0,02394 3	-0,022847	0,00110
H7 - O50	CH...O	0,034732	+0,106752	+0,02563 0	-0,024573	0,00106

Figura A85 – Valores de ρ_b , $\nabla^2\rho_b$, G_b , V_b , H_b para a espécie catiônica **[Bis-C₈(MIM)₂][SCN]⁺**.

[Bis-C ₈ (MIM) ₂][SCN] ⁺						
Átomos	Interação	ρ_b	$\nabla^2\rho_b$	G_b	V_b	H_b
H41 - N51	CH...N	0,002562	+0,009215	+0,00172 2	-0,001141	0,00058
H40 - S50	CH...S	0,004944	+0,012837	+0,00271 4	-0,002218	0,00049
H35 - S50	CH...S	0,005309	+0,013379	+0,00287 3	-0,002401	0,00047
H14 - N51	CH...N	0,005504	+0,015400	+0,00337 9	-0,002908	0,00047
H2 - S50	CH...S	0,007052	+0,017571	+0,00386 9	-0,003346	0,00052
H7 - S50	CH...S	0,017398	+0,039498	+0,00947 6	-0,009079	0,00039
H31 - N51	CH...O	0,032122	+0,091723	+0,02143 6	-0,019942	0,00149

Figura A86 – Valores de ρ_b , $\nabla^2\rho_b$, G_b , V_b , H_b para a espécie catiônica **[Bis-C₈(MIM)₂][Br]⁺**.

[Bis-C ₈ (MIM) ₂][Br] ⁺						
Átomos	Interação	ρ_b	$\nabla^2\rho_b$	G_b	V_b	H_b
H17 - Br49	CH...Br	0,005474	+0,014627	+0,00310 6	-0,002555	0,00055
H41 - Br49	CH...Br	0,006527	+0,015391	+0,00344 2	-0,003036	0,00041
H3 - Br49	CH...Br	0,010499	+0,024197	+0,00571 8	-0,005387	0,00033
H26 - Br49	CH...Br	0,012477	+0,028155	+0,00678 7	-0,006536	0,00025
H31 - Br49	CH...Br	0,021878	+0,048813	+0,01210 7	-0,012010	0,00010
H7 - Br49	CH...Br	0,024072	+0,052275	+0,01315 1	-0,013234	- 0,00008