



INFLUÊNCIA DO PAR CÁTION-ÂNION NOS PARÂMETROS ENERGÉTICOS E TOPOLÓGICOS DE CLUSTERS SUPRAMOLECULARES EM LÍQUIDOS IÔNICOS

Fellipe F. S. Farias^{1,2}; Suzan K. Kunz¹; Gustavo H. Weimer¹; Marcos A. P. Martins¹.

¹Núcleo de Química de Heterociclos (NUQUIMHE), Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), Santa Maria, RS, Brasil.

²Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul (IFRS), Campus Feliz, Feliz, RS, Brasil.

e-mail: fellipefreire@hotmail.com

Palavras-Chave: Química Supramolecular, Cristalização, Interações Intermoleculares.

Introdução

Os líquidos iônicos (LIs) têm despertado um interesse crescente e contínuo no campo da química e da ciência dos materiais, consolidando-se como uma classe fascinante de compostos devido às suas propriedades físico-químicas singulares e à sua notável versatilidade estrutural.¹⁻³ Diferentemente dos sais inorgânicos tradicionais, os LIs são compostos majoritariamente por íons orgânicos volumosos e assimétricos, o que lhes confere a capacidade de se manterem no estado líquido a baixas temperaturas.^{2,4} No entanto, é no estado sólido, através de estudos cristalográficos, que a complexidade de sua organização estrutural se revela. No estado cristalino, os líquidos iônicos não se comportam como aglomerados de íons, mas sim como redes tridimensionais organizadas, mantidas por um intrincado balanço de interações intermoleculares, que incluem ligações de hidrogênio, interações de dispersão de London, forças dipolo-dipolo e interações eletrostáticas.¹

No âmbito da química supramolecular, a compreensão dessa arquitetura estrutural exige ferramentas metodológicas que vão além da simples observação da célula unitária. Para investigar de forma sistemática a organização de uma rede cristalina, utiliza-se frequentemente a ferramenta e conceito do cluster supramolecular.^{1,5} O cluster supramolecular é definido como a menor unidade do cristal capaz de englobar e representar todas as interações intermoleculares presentes na estrutura global. A construção desse cluster supramolecular parte sempre de uma molécula central de referência, denominada unidade M1, ao redor da qual as demais moléculas (M2, M3, ..., MN) se distribuem por apresentarem área de contato com a esta.⁶

Em sistemas moleculares sem carga, a escolha da unidade M1 é geralmente trivial. Contudo, em sistemas iônicos, como os LIs baseados no anel *N*-metilimidazólio, essa definição torna-se um desafio metodológico significativo.⁷ Nesses sais, não existe uma molécula isolada, mas sim pares iônicos. A assimetria do cátion imidazólio e a presença de múltiplos sítios de interação ao longo de sua estrutura (tanto no plano do anel quanto nas



cadeias alquílicas laterais) permitem que múltiplos ânions ocupem diferentes posições espaciais ao seu redor.⁷ Dessa forma, dentro de um mesmo cristal, existem diversas possibilidades de combinação para formar o par cátion-ânion (CA) que assumirá o papel da unidade central M1 do cluster supramolecular.

Diante dessa complexidade topológica, emerge a questão central desta pesquisa: a escolha de qual ânion irá compor o par CA central (M1) influencia os parâmetros energéticos globais do cluster supramolecular resultante? Tradicionalmente, poderia se supor que a seleção empírica do par de íons termodinamicamente mais estável (com a maior energia de interação isolada) seria a escolha lógica e definitiva para M1. No entanto, o presente trabalho levanta a hipótese de que a estabilidade isolada de um dímero (CA) não é suficiente para ditar o comportamento e a cooperatividade de toda a rede cristalina.

Neste contexto, o objetivo deste trabalho é investigar detalhadamente como a variação na escolha do ânion participante do par CA central impacta a distribuição das energias de estabilização e, fundamentalmente, o surgimento de energias desestabilizadoras no cluster supramolecular. O estudo justifica-se pela necessidade de aprimorar a compreensão do processo de cristalização aplicado a sistemas iônicos. Compreender se a escolha de M1 altera parâmetros cruciais, como a energia total do cluster supramolecular (G_{cluster}) e a Eficiência Energética do Cluster (CEE), é essencial não apenas para uma descrição cristalográfica e topológica mais precisa, mas também para o planejamento racional de novos líquidos iônicos e materiais funcionais, onde o controle da organização supramolecular dita as aplicações macroscópicas do material.

Material e Métodos

A condução deste estudo fundamentou-se em uma abordagem integrada de análise topológica e energética (cálculos de mecânica-quântica), utilizando dados cristalográficos oriundos de difração de raios X de monocristal. Inicialmente, procedeu-se à minuciosa seleção de 14 estruturas cristalinas de líquidos iônicos derivadas do núcleo *N*-metilimidazólio (Figura 1). Para garantir a representatividade estrutural e avaliar a influência do tamanho da cadeia e da natureza do ânion, as estruturas escolhidas apresentaram diferentes substituintes ligados ao átomo de nitrogênio do anel imidazólio, abrangendo os grupos etil, propil, butil, decil, dodecil e alil, além de variados ânions associados a esses núcleos catiônicos. Todos os arquivos de coordenadas cristalográficas (.cif) foram obtidos diretamente do *Cambridge Structural Database* (CSD).

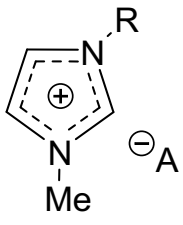
	Comp.	R	A [⊖]	Comp.	R	A [⊖]
	1	Etil	Br [⊖]	8	Butil	Br [⊖]
	2	Etil	BF ₄ [⊖]	9	Butil	PF ₆ [⊖]
	3	Etil	PF ₆ [⊖]	10	Butil	HS [⊖]
	4	Etil	HS [⊖]	11	Decil	PF ₆ [⊖]
	5	Etil	HOCO ₂ [⊖]	12	Dodecil	PF ₆ [⊖]
	6	Propil	Br [⊖]	13	CH ₂ CH=CH	Br [⊖]
	7	Propil	PF ₆ [⊖]	14	CH ₂ CH=CH	I [⊖]

Figura 1- Líquidos Iônicos (1-14) usados neste estudo.

Com as geometrias do estado sólido cristalino em mãos, a etapa de caracterização da rede supramolecular foi executada empregando-se o método de poliedros de Voronoi-Dirichlet (VDP). A construção geométrica dos VDPs foi processada por meio do *software* ToposPro, o qual permitiu a identificação exata das moléculas vizinhas e a quantificação das áreas das faces que representam os contatos intermoleculares diretos. Como os líquidos iônicos são sistemas constituídos por pares de íons, mapeou-se a região espacial ao redor do cátion para localizar todos os ânions adjacentes, identificando-se múltiplos candidatos a par cátion-ânion (por exemplo, CA1, CA2, CA3,...,CN) dentro de uma mesma estrutura cristalina. Para testar a hipótese do estudo, até quatro desses pares iônicos foi utilizado sucessivamente como a unidade central (M1) em diferentes simulações (os mais estáveis energeticamente), construindo-se clusters supramoleculares distintos para um mesmo composto.

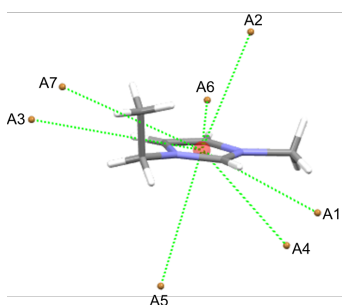
Para a quantificação termodinâmica das forças presentes na rede cristalina, as energias de estabilização intermolecular de todos os dímeros formados entre a unidade central e seus vizinhos imediatos (M1...MN) foram estimadas através de cálculos quânticos utilizando a Teoria do Funcional de Densidade (DFT). Os cálculos computacionais foram realizados no *software* Gaussian 09, adotando-se estritamente cálculos de energia em *single-point*. Essa escolha metodológica (sem otimização ou relaxamento geométrico prévio) foi indispensável para preservar a fidelidade espacial, os comprimentos e os ângulos das interações exatamente como ocorrem no estado cristalino reportado experimentalmente.

O nível de teoria selecionado consistiu no funcional de longo alcance ωB97X-D, combinado ao conjunto de funções de base cc-pVDZ. A aplicação deste funcional justifica-se pela inclusão de correções de dispersão empírica, tornando-o altamente adequado para a descrição de forças de van der Waals. A partir da extração das energias de interação de cada dímero, em todos os cenários de M1 selecionados, realizou-se o somatório para determinar a energia total do cluster (G_{cluster}), contabilizaram-se as interações atrativas e repulsivas (energias estabilizadoras e desestabilizadoras) e determinou-se a CEE. Esses parâmetros em conjunto permitiram avaliar termodinamicamente o impacto direto da escolha espacial do ânion na organização energética da rede.

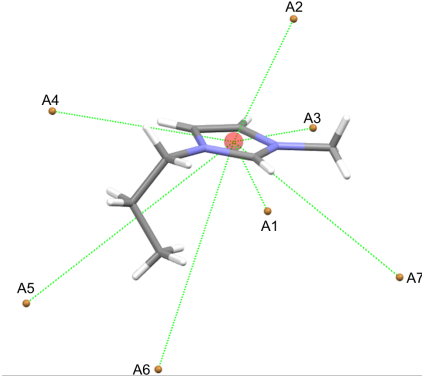
Resultados e Discussão

A avaliação sistemática dos 14 líquidos iônicos derivados do anel *N*-metilimidazólio demonstrou que a escolha da unidade central M1 exerce um papel determinante e não trivial na caracterização topológica e energética de toda a rede supramolecular. Devido à natureza assimétrica do cátion imidazólio e à distribuição espacial tridimensional dos ânions ao seu redor, foram identificadas múltiplas configurações possíveis para o par cátion-ânion (denominados CA1, CA2, CA3, ..., CN, dispostos em ordem decrescente de energia de estabilização) que tinham algum contato com o anel imidazólio (Tabela 1). A aplicação do método dos poliedros de Voronoi-Dirichlet permitiu demarcar com precisão a área de contato intermolecular e a conectividade de cada um desses pares iônicos, revelando que a substituição do ânion utilizado para definir a unidade M1 altera drasticamente o número de coordenação molecular (N) e a composição dos dímeros vizinhos que compõem o cluster supramolecular.

Tabela 1. Código de simetria, área de contato, energia de estabilização relativa e distância intermolecular do par CA para os compostos **1** e **6**.



1



6

Comp.	Par CA	Código de simetria do ânion ^a	C _{CA} ^b	G _{CA} – G _{CA1} ^b	C _{cent} ...A ^c
1	CA1	2-x,-1/2+y,1/2-z	8.60	0.00	4.658
	CA2	x,1/2-y,1/2+z	8.36	2.76	3.770
	CA3	1+x,y,z	8.18	7.90	4.867
	CA4	x,y,z	6.92	13.82	4.883
	CA5	2-x,1/2+y,1/2-z	3.91	14.23	5.151
	CA6	2-x,1-y,-z	4.87	15.03	4.947
	CA7	1+x,1/2-y,1/2+z	2.10	31.96	7.570



	CA1	$-x, 1-y, 1/2+z$	7.70	0.00	4.667
	CA2	$x, 1+y, z$	8.03	5.82	3.633
	CA3	$1/2+x, 1-y, z$	7.20	7.78	4.764
6	CA4	x, y, z	6.46	9.40	4.858
	CA5	$-x, -y, 1/2+z$	5.08	31.80	7.373
	CA6	$1/2-x, y, 1/2+z$	1.74	33.62	6.450
	CA7	$1/2-x, 1+y, 1/2+z$	4.06	33.62	5.586

^aCódigo de simetria cátion C: x, y, z. ^bÁrea de contato entre C e A (n = 1–7), em Å². ^cDiferença de energia entre o par mais estável e cada par CA ($G_{CA_n} - G_{CA1}$), em kcal mol⁻¹. ^dDistância entre a centróide do anel imidazólio (C_{cent}) e cada A, em Å.

Tradicionalmente, assumia-se na literatura que a unidade M1 deveria ser construída a partir do par cátion-ânion energeticamente mais estável (CA1).⁷ Contudo, a análise comparativa detalhada dos parâmetros energéticos revelou que a simples avaliação da energia de interação isolada do par é insuficiente para garantir uma escolha inequívoca sem ambiguidades. Nos compostos analisados, a utilização de pares menos estáveis isoladamente (como CA2 e CA3) produziu, em alguns casos, energias totais de estabilização do cluster ($G_{cluster}$) aparentemente mais negativas, criando um falso indicador de maior estabilidade global. Essa aparente contradição ocorre porque o reposicionamento do ânion na unidade central altera a geometria de empacotamento e a rede de interações secundárias com as moléculas da vizinhança (Tabela 2).

Tabela 2. Dados geométricos energéticos do cluster supramolecular dos compostos **1–14**.

Comp.	D ^a	N ^b	G _{cluster} ^c	G > 0 ^d	G < 0 ^e	Comp.	D ^a	N ^b	G _{cluster} ^c	G > 0 ^d	G < 0 ^e
1 _{CA1}	4.658	14	-119.14	5.59	-124.73	6 _{CA3}	4.764	16	-95.05	19.43	-114.48
1 _{CA2}	3.770	14	-106.81	6.91	-113.72	6 _{CA4}	4.858	15	-120.57	20.74	-141.31
1 _{CA3}	4.867	14	-159.44	29.18	-188.61	7 _{CA1}	4.593	14	-121.94	13.59	-135.53
1 _{CA4}	4.883	14	-170.44	16.81	-187.25	7 _{CA2}	4.879	14	-128.86	15.29	-144.15
2 _{CA1}	4.374	14	-132.43	0.03	-132.45	8 _{CA1}	4.643	16	-124.19	15.25	-139.44
2 _{CA2}	4.892	15	-151.07	15.83	-166.90	8 _{CA2}	4.847	14	-87.70	11.18	-98.88
3 _{CA1}	4.321	16	-111.70	24.29	-135.99	9 _{CA1}	4.123	16	-106.83	31.59	-138.42
3 _{CA2}	5.043	14	-88.08	27.24	-115.33	9 _{CA2}	5.341	14	-133.95	18.45	-152.40
4 _{CA1}	4.598	14	-113.90	4.00	-117.90	10 _{CA1}	4.615	16	-113.29	11.52	-124.82
4 _{CA2}	3.853	16	-125.94	12.19	-138.12	11 _{CA1}	4.592	18	-134.66	5.66	-140.32
5 _{CA1}	4.445	17	-110.06	1.11	-111.16	12 _{CA1}	4.514	16	-138.19	4.53	-142.72

65º CBAQ
CONGRESSO
BRASILEIRO
DE QUÍMICA

DE 10 A 13 DE NOVEMBRO DE 2026
NOVA PETRÓPOLIS - RS

"Química Inteligente e IA:
A Nova Fórmula do Futuro
no Nosso Presente"

5_{CA2}	4.763	15	-184.08	16.64	-200.72	13_{CA1}	4.606	14	-82.67	12.07	-94.74
6_{CA1}	4.667	15	-74.88	8.96	-83.84	14_{CA1}	4.291	14	-108.42	0.00	-108.42
6_{CA2}	3.633	14	-111.93	0.00	-111.93						

^aD, distância (Å) entre a centróide do anel imidazólio e o átomo central do ânion. ^bN, número de coordenação molecular do cluster. ^cEnergia total (kcal mol⁻¹) do cluster supramolecular cluster. ^dG > 0, energias desestabilizadoras do cluster. ^eG < 0, energias estabilizadoras do cluster.

Ao aprofundar a investigação sobre a natureza dessas interações, identificou-se que a utilização de pares CA menos estáveis leva consistentemente ao surgimento de elevadas energias desestabilizadoras (interações repulsivas) no cluster supramolecular. Por exemplo, no composto **1**, quando o cluster supramolecular é construído a partir do par mais estável (CA1) apresentou uma energia desestabilizadora de apenas 5,59 kcal/mol e uma alta Eficiência Energética do Cluster (CEE), a substituição pelo par CA3 elevou a energia repulsiva para 29,18 kcal/mol. De forma análoga, no composto **6**, o cluster supramolecular baseado em 6CA1 registrou 8,96 kcal/mol de interações desestabilizadoras, enquanto o par 6CA2 gerou um arranjo totalmente isento de energias desestabilizadoras, resultando em uma CEE significativamente superior e em um G_{cluster} de -111,93 kcal/mol. Esse padrão reafirma que pares iônicos menos favoráveis introduzem repulsões eletrostáticas e estericamente desfavoráveis na rede cristalina, comportando-se de maneira análoga a redes salinas instáveis.

Para resolver a ambiguidade na seleção da unidade M1 e estabelecer um critério rigoroso e reproduzível, foram propostos dois novos parâmetros quantitativos: o Índice de Estabilização Cátion-Ânion e a Soma dos Índices. O Índice de Estabilização Cátion-Ânion (I^{CAS}) quantifica a contribuição energética relativa de um determinado par CA em comparação com o par termodinamicamente mais estável (CA1) daquela estrutura. Por sua vez, a Soma dos Índices (I^{SI}) integra sinergicamente a contribuição do Índice de Estabilização Cátion-Ânion com os valores de Eficiência Energética do Cluster (CEE). Ambos os índices foram normalizados para apresentar um valor máximo ideal igual a 1,0 (Figura 2). A aplicação sistemática desses parâmetros às 14 estruturas demonstrou de forma inequívoca que o par CA1 é o único que maximiza simultaneamente a estabilidade do par isolado e a eficiência energética da rede, confirmando que a unidade M1 deve ser rigorosamente construída a partir do par cátion-ânion de maior estabilidade energética.

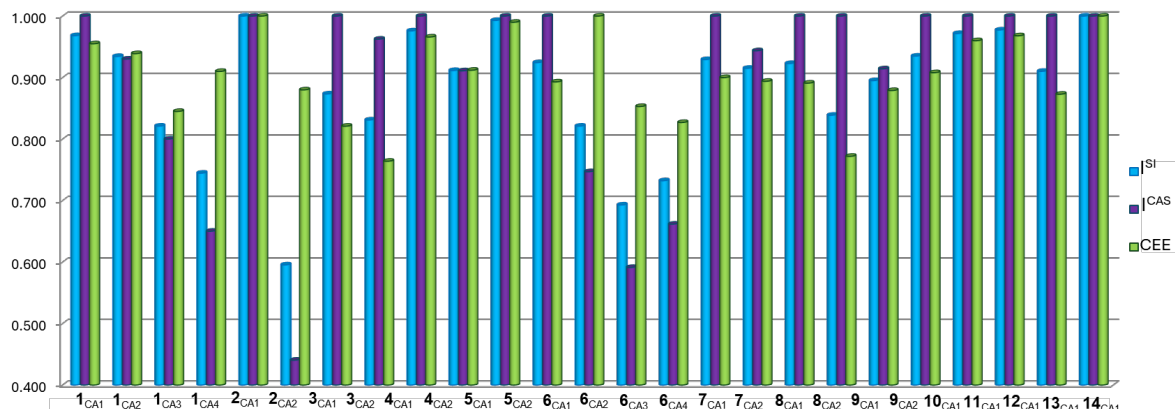


Figura 2. I^{SI} , CEE, e I^{CAS} índices para os compostos 1–14.

A partir do mapeamento topológico e energético integrado (áreas de contato e energias de estabilização dos dímeros), foi possível propor e classificar os mecanismos de cristalização dos líquidos iônicos estudados em cinco tipos fundamentais:

CR_{MD3} (abrangendo as estruturas 1_{CA1}, 2_{CA1}, 11_{CA1} e 12_{CA1}), onde o processo de cristalização é impulsionado pela formação inicial de dímeros, seguida da formação tridimensional de dímeros fortemente ligados; CR_{MD23} (representado por 4_{CA1}), caracterizado por uma transição bidimensional para tridimensional com contribuição da formação de dímeros; CR_{M13} (envolvendo 3_{CA1}, 5_{CA1}, 7_{CA1} e 14_{CA1}), baseado na associação primária em cadeias unidimensionais que evoluem para arranjos tridimensionais; CR_{M23} (observado em 9_{CA1}), focado na montagem em camadas bidimensionais seguidas do empacotamento tridimensional; e CR_{M3} (compreendendo 6_{CA1}, 8_{CA1}, 10_{CA1} e 13_{CA1}), no qual a organização cristalina ocorre diretamente via nucleação de clusters supramoleculares tridimensionais cooperativos.

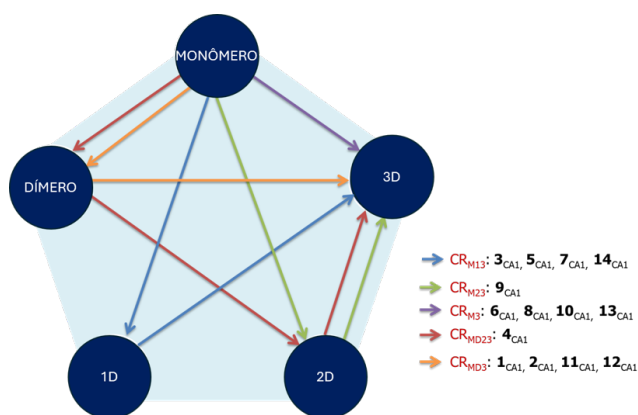


Figura 3. Resumo das propostas dos mecanismos de cristalização.

Essa classificação demonstra que a natureza do ânion e os substituintes no anel imidazólio modulam diretamente a rota de nucleação e o empacotamento no estado sólido.



Conclusões

O presente estudo demonstrou inequivocamente que a escolha do ânion na definição do par central (M1) exerce um impacto profundo e direto nos parâmetros energéticos e na topologia do cluster supramolecular da primeira esfera de coordenação em líquidos iônicos baseados no anel imidazólio. Contrariando a premissa de que a estabilidade estrutural de um sistema iônico pode ser presumida apenas através de observações espaciais isoladas, comprovou-se que a utilização de pares cátion-ânion menos favoráveis termodinamicamente resulta na introdução de elevadas energias desestabilizadoras (repulsivas) na rede cristalina, reduzindo drasticamente a Eficiência Energética do Cluster (CEE).

Para solucionar a ambiguidade inerente à escolha da unidade M1, a introdução e aplicação de dois novos parâmetros quantitativos, o Índice de Estabilização Cátion-Ânion (I^{CAS}) e a Soma dos Índices (I^{SI}), provaram ser estratégias metodológicas altamente eficazes e rigorosas. A validação destes índices confirmou que o cluster supramolecular deve ser invariavelmente construído a partir do par de íons mais estável (CA1), garantindo a maximização simultânea da estabilidade primária e da cooperatividade global de toda a rede cristalina.

Por fim, a integração da análise espacial dos poliedros de Voronoi-Dirichlet com o rigor termodinâmico dos cálculos DFT permitiu classificar as estruturas avaliadas em cinco mecanismos de cristalização distintos (CR_{MD3} , CRM_{D23} , CR_{M13} , CR_{M23} e CR_{M3}). Esta descoberta atesta que a natureza do ânion associado e o tamanho da cadeia alquílica no núcleo catiônico atuam como norteadores estruturais durante a nucleação no estado sólido. Tais estudos fornecem uma base teórica robusta para o aprimoramento da modelagem cristalográfica de sistemas iônicos assimétricos e estabelecem diretrizes promissoras para o planejamento racional e o design de novos líquidos iônicos voltados ao desenvolvimento de materiais funcionais avançados.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPERGS, ao CNPq e à CAPES pelo apoio financeiro e concessão de bolsas, e ao NUQUIMHE/UFSM pelo suporte infraestrutural concedido para a realização deste trabalho.

Referências

(1) KUNZ, S. K.; WEIMER, G. H.; FARIAS, F. F. S.; LIMA, P. S. V.; KESSLER, V. A.; BONACORSO, H. G.; ZANATTA, N.; BENDER, C. R.; MARTINS, M. A. P. Supramolecular Clusters of Imidazolium-Based Ionic Liquids: The Effect of the Cation-Anion Structure on Crystallization. *CrystEngComm*, 28(27), 4077–4090, 2026.



- (2) MARTINS, M. A. P.; FRIZZO, C. P.; MOREIRA, D. N.; ZANATTA, N.; BONACORSO, H. G. Ionic Liquids in Heterocyclic Synthesis. *Chem. Rev.* 108(6), 2015–2050, 2008.
- (3) ARMAND, M.; ENDRES, F.; MACFARLANE, D. R.; OHNO, H.; SCROSATI, B. Ionic-Liquid Materials for the Electrochemical Challenges of the Future. *Nat. Mater.* 8(8), 621–629, 2009.
- (4) DUPONT, J.; DE SOUZA, R. F.; SUAREZ, P. A. Z. Ionic Liquid (Molten Salt) Phase Organometallic Catalysis. *Chem. Rev.* 102(10), 3667–3692, 2002.
- (5) FARIAS, F. F. S.; WEIMER, G. H.; KUNZ, S. K.; PRATES, R. R.; ORLANDO, T.; MARTINS, M. A. P. [2]Rotaxane Solvates: Insights into the Presence of Solvents in the Crystal Lattice. *Cryst. Growth Des.* 24(10), 4030–4044, 2024.
- (6) MARTINS, M. A. P.; FRIZZO, C. P.; MARTINS, A. C. L. L.; TIER, A. Z.; GINDRI, I. M.; MEYER, A. R.; BONACORSO, H. G.; ZANATTA, N. Energetic and Topological Approach for Characterization of Supramolecular Clusters in Organic Crystals. *RSC Adv.* 4(84), 44337–44349, 2014.
- (7) MARTINS, M. A. P.; LIMA, P. S. V.; SILVA, E. F.; KUNZ, S. K.; ORLANDO, T.; ZANATTA, N.; BONACORSO, H. G.; SALBEGO, P. R. S. Crystallization Mechanism of Organic Compounds: The Supramolecular Cluster – a Demarcation Tool. *CrystEngComm*, 28(10), 1565–1577, 2026.