

ESTRUTURA E INTERACÇÕES EM LÍQUIDOS IÓNICOS: MODELAÇÃO E SIMULAÇÃO DE DINÂMICA MOLECULAR

José Nuno Canongia Lopes

Centro de Química Estrutural, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa
Instituto de Tecnologia Química e Biológica, Universidade Nova de Lisboa
jnlopes@ist.utl.pt

Structure and Interaction in Ionic Liquids: Molecular Dynamics Modelling and Simulation

– In this article, we discuss how the relation between interactions and structure in complex fluids such as ionic liquids can be probed at a molecular level using molecular dynamics simulations combined with different analysis tools. The first part of the discussion focuses on the modelling of ionic liquids using a systematic and simple force field. This is followed by analyses of simulation results that emphasize the unique and complex properties of ionic liquids as pure substances, including the existence of an extended and flexible polar network permeated by nano-segregated nonpolar domains. The discussion is then extended to mixtures and solutions where the ionic liquid components can act as charge templates for the electronic make-up of diverse molecular species.

Neste artigo são discutidas as relações entre as interações e a estrutura de diversos líquidos iónicos. Essas relações podem ser estudadas ao nível molecular através de técnicas de simulação baseadas em dinâmica molecular. A primeira parte da discussão foca a modelação de líquidos iónicos através da utilização de um campo de forças sistemático. De seguida são apresentados diversos tipos de análise que demonstram a natureza complexa dos líquidos iónicos puros, incluindo a existência de uma extensa e flexível rede polar permeada por domínios não-polares dela segregados. Finalmente são discutidas misturas e soluções em que o líquido iónico mimetiza a distribuição electrónica das espécies moleculares com que tem de interagir.

1. INTRODUÇÃO

Os líquidos iónicos (LIs) são uma classe de compostos relativamente recente que pode ser descrita como “sais com pontos de fusão atipicamente baixos”. Qualquer sal constituído exclusivamente por iões com um ponto de fusão inferior a 100°C é geralmente considerado como um LI.

Os LIs são compostos por pelo menos um ião molecular com uma ou mais das seguintes características: deslocalização de carga entre vários dos seus átomos, forma assimétrica, flexibilidade conformacional e/ou a existência de resíduos não-polares (geralmente cadeias laterais alquílicas). A família de catiões 1-alkil-3-metilimidazólio, $[C_nC_1im]^+$, é a mais utilizada na formulação de LIs. Outras famílias comuns incluem catiões tetra-alkilamónio, tetra-alkilfosfónio, ou *N*-alkilpiridínio. As escolhas de aniões são mais variadas e vão desde iões atómicos (cloreto, brometo, iodeto) até iões moleculares mais complexos tais como tetrafluoroborato, hexafluoroborato, dicianamida, tiocianato, carboxilatos, alquilsulfatos ou alquilsulfonatos. Um dos aniões mais populares é a bis(trifluorometilsulfonyl)imida, $[Ntf_2]^-$, pois os LIs baseados neste anião são termicamente muito estáveis e relativamente pouco viscosos [1].

Ao contrário da maior parte dos solventes moleculares, os LIs são fluidos nano-estruturados que apresentam heterogeneidades a escalas moleculares/mesoscópicas. Tal facto não deve constituir nenhuma surpresa já que uma substância composta exclusivamente por catiões e aniões

tem de possuir necessariamente algum tipo de organização de curto/médio alcance que permita por um lado cumprir condições de electroneutralidade locais e por outro maximizar interações electrostáticas favoráveis entre iões de sinal contrário. O que é surpreendente no caso dos LIs é que essa ordem local não conduza à formação de estruturas cristalinas a temperaturas próximas da ambiente como acontece com a maior parte dos sais inorgânicos e outros compostos de carácter puramente iónico. Tal facto está relacionado com a natureza dos pares de iões que compõem os LIs (cf. parágrafo anterior).

Quando existem cadeias alquílicas longas associadas a um dos iões do LI, o próximo passo lógico no processo de nano-estruturação será a segregação entre domínios polares e não-polares: já que o LI deve necessariamente ordenar os seus resíduos moleculares polares em regiões que obedecem a critérios de electroneutralidade e maximização de forças electrostáticas, as cadeias alquílicas, com baixa densidade de carga, devem ser segregadas em conjunto noutra tipo de domínio.

A interdependência entre estes dois tipos de região leva à formação das estruturas mesoscópicas acima mencionadas e ao reconhecimento dos LIs como fluidos complexos formados por uma rede polar permeada por domínios de baixa densidade de carga (domínios não-polares). Este tipo de organização espacial pode ser estudada utilizando métodos de simulação computacional baseados em Dinâmica Molecular, DM (Figura 1).

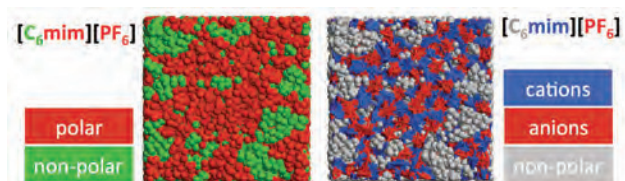


Figura 1 – Configuração de uma simulação de DM do LI $[C_4C_1im][PF_6]$. As duas imagens representam esquemas alternativos para a descrição da nano-segregação entre a rede polar e dos domínios não-polares do LI

2. EXPERIMENTAL

2.1. SIMULAÇÕES DE DM

As simulações de DM foram realizadas usando o algoritmo de cálculo DLPOLY [2] em conjunção com um campo de forças atômico (CL&P, [1]) desenvolvido a partir de um campo de forças genérico já existente (OPLS-AA, [3]) para modelar de forma sistemática famílias inteiras de LIs. Parametrizações OPLS-AA foram usadas para as espécies moleculares (EM) usadas nas misturas e soluções com LIs.

Durante a simulação de fluidos nano-estruturados é necessário ter particular atenção ao tamanho do sistema já que as condições periódicas podem induzir efeitos espúrios na mesma escala das nano-estruturas que se pretendem observar. Por outro lado, a duração da simulação também é importante já que a dinâmica lenta dos sistemas constituídos por LIs pode impedir a obtenção de condições de equilíbrio. Para evitar problemas de ergodicidade, foram implementadas várias técnicas: (i) utilização de configurações iniciais aleatórias e/ou de baixa densidade; (ii) uso de múltiplas equilibrações em assembleias $N-p-T$ com pelo menos 1 ns de duração; (iii) aplicação de processos de reequilíbrio com ciclos de aquecimento/arrefecimento e desativação/ativação das interações electrostáticas no sistema; (iv) produção de trajectórias finais de DM suficientemente longas para evitar problemas estatísticos. Todas as interações do modelo foram calculadas explicitamente abaixo de raios de corte compreendidos entre 1,6 e 3,2 nm (dependendo do sistema e das propriedades a obter da simulação). Correções dispersivas de longa distância foram aplicadas considerando uma densidade uniforme para lá da distância do raio de corte. As interações electrostáticas a longa distância foram tratadas usando o método de somas de Ewald com seis vectores em espaço recíproco [1].

2.2. ANÁLISE ESTRUTURAL E ESTUDOS DE AGREGAÇÃO

Funções de distribuições radial de par, FDRs, e factores de estrutura, $S(q)$, foram obtidos a partir das trajectórias das simulações de DM usando as metodologias e algoritmos usuais [4].

Os estudos de agregação tiveram por base a compilação de listas de vizinhos (iões ou moléculas) que para pertencerem a um mesmo agregado (p.e. iões na rede polar, cadeias alquílicas num domínio não-polar) tem de cumprir um determinado critério de proximidade [5]. A partir dessas listas é possível estabelecer a conectividade dentro dos

agregados e gerar funções de análise estatística que permitam descrever diverso tipo de informação estrutural. Por exemplo, $P(n_a)$ é uma função de distribuição que mede a probabilidade de encontrar um agregado de tamanho n_a . Outras funções podem medir o número médio de vizinhos directos de um ião ou molécula ou o comprimento e o volume de um agregado [5].

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O equilíbrio de fases e a solvatação em misturas líquidas e soluções são em grande parte determinados pelas interações intermoleculares entre as diversas espécies iónicas e moleculares envolvidas. Essas interações determinam não só as propriedades macroscópicas do sistema mas também definem a sua estrutura a nível molecular. Os LIs puros podem ser modelados como misturas pseudo-binárias, com composição fixa de duas espécies iónicas. Antes de discutir o que acontece em termos estruturais em misturas ou soluções com LIs e EMs, vamos primeiro considerar o caso dessas misturas pseudo-binárias

3.1. AS DIFERENTES MORFOLOGIAS DA ESTRUTURA MESOSCÓPICA DE LÍQUIDOS IÓNICOS PUROS

A existência de uma rede polar – estrutura flexível formada pelas partes de alta densidade de carga dos iões – é uma característica particular de LIs ou sais fundidos.

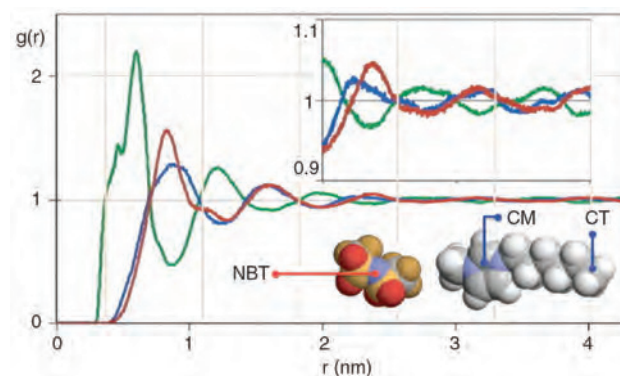


Figura 2 – Funções de distribuição radial, FDR, entre centros de interação representativos das partes de alta densidade de carga dos iões de $[C_4C_1im][Ntf_2]$. Linha verde: FDR CM-NBT; linha vermelha: FDR NBT-NBT; linha azul: FDR CM-CM. Os comprimentos de onda associados às oscilações das FDR (ca. 0,7 nm) é representado pelas linhas verticais

Quando os LIs são constituídos por iões sem substituintes apolares importantes, a sua estrutura é uma fase contínua formada por um conjunto de iões em aparente difusão desordenada. No entanto esses iões têm de preservar condições de electroneutralidade local pelo que cada ião tende a ser rodeado por uma camada de iões de sinal contrário. Essas mesmas condições, aplicadas ao conjunto de todos os iões, implicam a formação de estruturas mesoscópicas formadas por camadas sucessivas de iões de sinal alternado. A rede polar assim criada é um conceito aplicável à maior parte dos LIs. Este fenómeno periódico em espaço directo com um comprimento de onda característico (cf. linhas verticais da Figura 2) pode ser enfatizado em espaço

recíproco através do cálculo dos factores de estrutura totais do fluido, $S(q)$. Estas últimas funções são apresentadas na Figura 3, onde os picos em torno de um valor de $q = 9 \text{ nm}^{-1}$ correspondem ao comprimento de onda anteriormente apresentado de 0,7 nm. Estes picos são denominados picos de ordenação de carga (POC).

3.2. ESPÉCIES MOLECULARES DISSOLVIDAS NA ESTRUTURA MESOSCÓPICA DE LÍQUIDOS IÔNICOS

A noção que os LIs são fluidos estruturados a um nível mesoscópico tem repercussões importantes em relação ao modo como podemos interpretar as suas propriedades

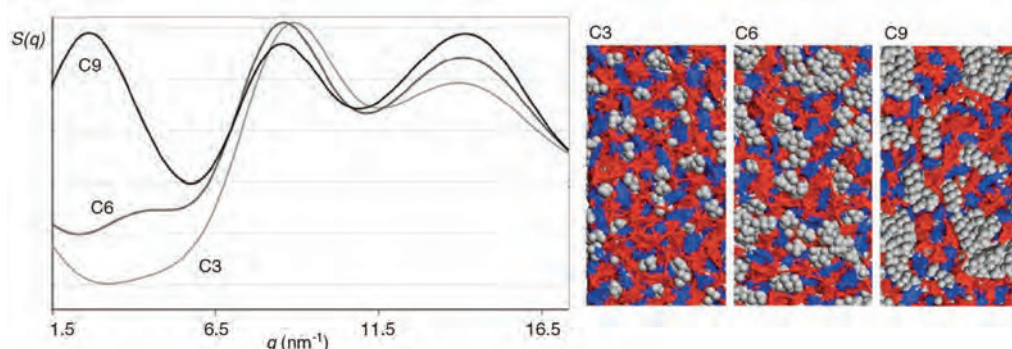


Figura 3 – Factores de estrutura totais, $S(q)$, acompanhados de três imagens de caixas de simulação de três LIs de uma mesma série homóloga: C3=[C₃C₁im][Ntf₂]; C6=[C₆C₁im][Ntf₂]; C9=[C₉C₁im][Ntf₂]. Código de cores da Figura 1 (direita). Os picos mais à direita são picos de contacto iónico, os picos centrais são os picos de ordenação de carga (POC) e os picos mais à esquerda são os pré-picos (PP) correspondentes à segregação completa de domínios não-polares

LIs com cadeias alquílicas extensas (geralmente contendo seis ou mais átomos de carbono) podem exibir picos nas suas funções $S(q)$ a valores de q mais baixos, geralmente denominados pré-picos (PP). No caso dos LIs representados na Figura 3, o PP está ausente na função $S(q)$ do sistema [C₃C₁im][Ntf₂], começa a aparecer para o [C₆C₁im][Ntf₂], e é muito intenso para o [C₉C₁im][Ntf₂], de acordo com resultados experimentais de difracção de raios-X [6]. Os PPs correspondem a uma estruturação adicional do LI, i.e., à segregação das cadeias alquílicas em domínios não-polares progressivamente maiores e à eventual formação de uma segunda sub-fase não-polar contínua (em coexistência com a rede polar contínua já existente). No caso da série homóloga [C_nC₁im][Ntf₂], a percolação dos domínios não-polares começa a ocorrer para cadeias alquílicas com cinco átomos de carbono, tal como pode ser observado na Figura 4 que analisa a agregação dos domínios polares ao longo da série através da contabilização do tamanho dos agregados, histogramas $P(n_a)$.

como solventes. EMs com diferentes características, tais como a sua polaridade ou capacidade para formar pontes de hidrogénio, irão interagir de forma selectiva com diferentes partes dos iões e poderão ser solvatados em distintas zonas do LI. Neste contexto, os LIs podem ser considerados como solventes “dois-em-um”, em que cada nano-domínio pode actuar como um solvente específico para uma determinada classe de solutos: moléculas como os *n*-alcanos tenderão a ser dissolvidas nos domínios não-polares, enquanto solutos dipolares ou associativos tenderão a interagir na proximidade da rede polar, Figura 5 [1].

3.3. O COMPORTAMENTO INESPERADO DE COMPOSTOS AROMÁTICOS EM LÍQUIDOS IÔNICOS: MOLDES DE CARGA

Os compostos aromáticos são geralmente muito mais solúveis em LIs do que os seus congéneres alifáticos. Além disso seria de esperar que um hidrocarboneto tal como

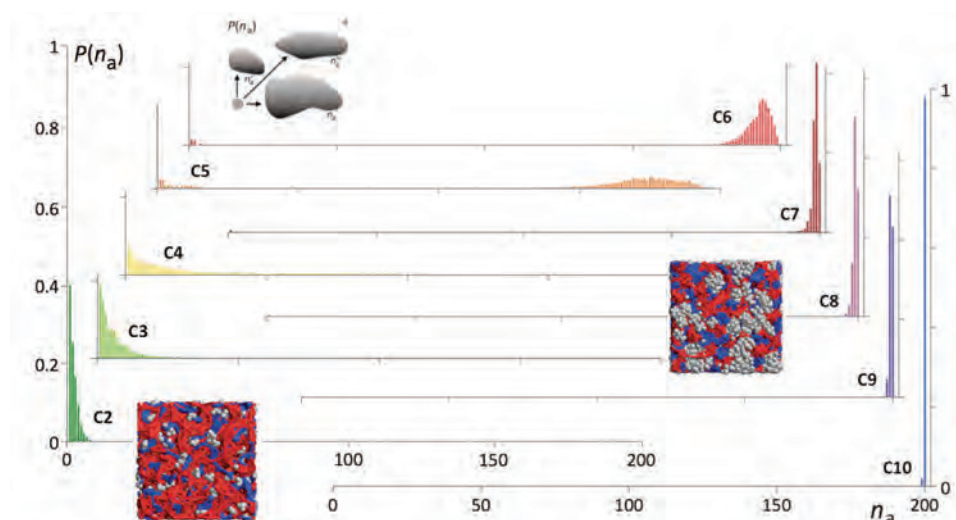


Figura 4 – Funções de distribuição de probabilidade do tamanho de agregados não-polares, $P(n_a)$, em função do número de cadeias alquílicas no agregado, n_a , para a série [C_nC₁im][Ntf₂] (C_n = C2 to C10). Duas imagens de simulação mostram os sistemas C2 (esquerda) e C8 (direita)

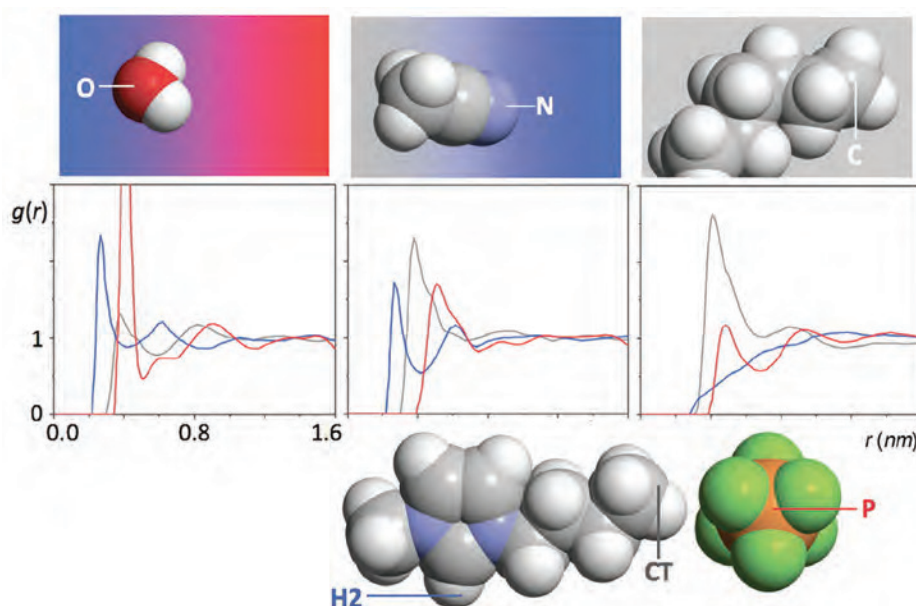


Figura 5 – Diferentes interações LI-EM ilustradas por diferentes FDRs entre átomos da EM (imagens na linha superior) e do LI (linha inferior). Da esquerda para a direita: a água (molécula associativa) interage sobretudo com os aniões da rede polar; o acetonitrilo (molécula dipolar) interage na interface entre os domínios polares e não-polares; o *n*-hexano (molécula não-polar) interage nos domínios não-polares. As linhas das várias FRDs representam pares O-H2, N-H2, ou C-H2 (a azul); pares O-P, N-P, ou C-P (vermelho); e pares O-CT, N-CT, ou C-CT (cinzento)

o benzeno se dissolvesse sobretudo nos domínios não-polares do LI. No entanto a 298 K é possível dissolver quase quatro moléculas de benzeno por cada par iónico de $[C_2C_1im][Ntf_2]$ (onde os domínios não-polares são extremamente reduzidos) antes de ocorrer separação de duas fases líquidas.

Este comportamento inesperado pode ser racionalizado tendo em conta a solubilidade em $[C_2C_1im][Ntf_2]$ de todos os derivados fluorados do benzeno (doze compostos) [7]. Os derivados com momentos dipolares elevados (di-, tri- ou tetra-fluorobenzenos com substituições vicinais) são completamente miscíveis; os derivados com momentos dipolares nulos (substituições simétricas) apresentam miscibilidades relativamente elevadas mas parciais.

Cálculos *ab-initio* nos solutos isolados e simulações de DM em misturas dos treze solutos aromáticos em $[C_2C_1im][Ntf_2]$ permitiram estabelecer uma correlação empírica entre os momentos dipolares e quadrupolares dos solutos aromáticos e a sua disposição em torno da rede polar do LI (Figura 6) [8]. Este tipo de racionalização assistida por modelação molecular revela a natureza complexa das interações entre solutos aromáticos e os iões dos LIs, em que as funções de distribuição de carga das EMs funcionam como uma espécie de molde de carga que promove o rearranjo dos iões em seu redor e define a solubilidade das correspondentes misturas binárias.

O conceito de molde de carga é exemplificado de forma muito clara na Figura 6: as funções de potencial electrostático (FPEs) em redor das moléculas de benzeno, hexafluorobenzeno e 1,2,3-trifluorobenzeno (linha superior) são mimetizadas “em negativo” pelas distribuições de catiões e aniões do LI em torno dos mesmos três solutos (linha inferior).

3.4. LÍQUIDOS IÓNICOS FUNCIONALIZADOS

As interações LI-LI e LI-EM podem ser modificadas pela introdução de grupos funcionais nos iões moleculares que compõem os LIs.

Um exemplo de tal funcionalização é a substituição das cadeias laterais alquílicas dos LIs por uma cadeia lateral semelhante a um segmento de poli-etilenoglicol (PEG) [6]. Esta substituição conduz a interações mais fortes entre a rede polar e as cadeias laterais, a uma segregação menos efectiva entre a rede polar e os domínios não-polares, e à supressão dos PP dos respectivos factores de estrutura.

Outro tipo de funcionalização é a introdução de grupos que podem funcionar como promotores de ligações de hidro-

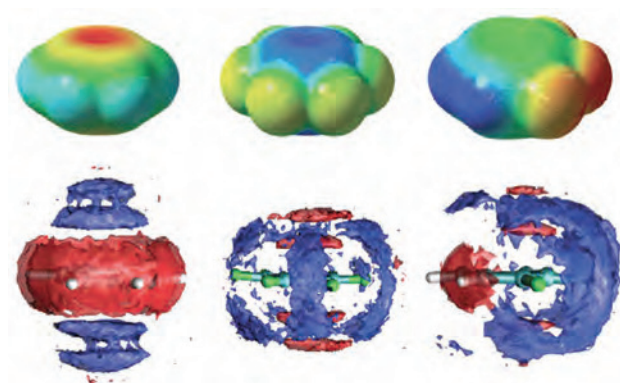


Figura 6 – Linha superior: funções de potencial electrostático (FPEs) mapeadas pelas isosuperfícies de densidade electrónica em redor das moléculas de benzeno, hexafluorobenzeno e 1,2,3-trifluorobenzeno. Regiões positivas e negativas são indicadas por um gradiente de cores desde o azul escuro ao vermelho, respectivamente. Linha inferior: Funções de distribuição espacial (FDEs) de centros de interacção dos catiões (azul) ou aniões (vermelho) do $[C_2C_1im][Ntf_2]$ em redor das mesmas três moléculas

génio, tanto como aceitadores como doadores de protão. O catião colínio e seus derivados (catiões tetra-alquilamónio em que uma das cadeias (C2) termina num grupo hidroxilo) são um dos exemplos mais comuns de tal funcionalização.

O equilíbrio de fases de misturas de LIs baseados no catião colínio (*N*-alquil-*N,N*-dimetil-hidroxi-etilamónio bis(trifluorometil)sulfonilimide, $[N_{1,1n,2OH}][Ntf_2]$ ($n = 1$ a 5) com água ou 1-octanol exibem diagramas de fase dominados pela existência de Temperaturas de Solução Crítica Superiores, TSCSs [9]. A solubilidade de $[N_{1,1n,2OH}][Ntf_2]$ em água é inferior para catiões com cadeias alquílicas mais longas, enquanto o efeito é inverso nas misturas com *n*-octanol. Além disso, o sistema ternário ($[N_{1,1n,2OH}][Ntf_2]$ + água + *n*-octanol) exhibe tripla imiscibilidade líquido-líquido a temperatura e pressão ambientes. Todas estas tendências podem ser novamente racionalizadas através do cálculo de FDRs seleccionadas, capazes de monitorizar a associação entre os iões do LI e as EMs. A variável adicional neste caso é a possibilidade de estabelecer pontes de hidrogénio entre os diversos constituintes do sistema.

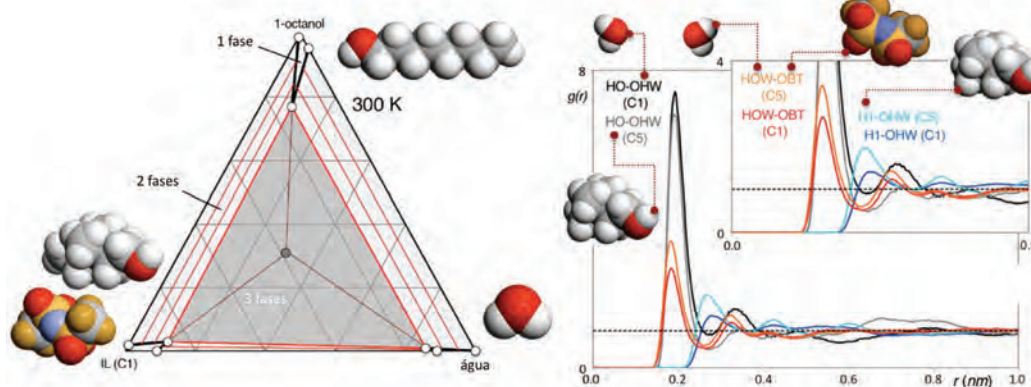


Figura 7 – Em cima: Diagrama de fases triangular para o sistema ternário ($[N_{1,1,2OH}][Ntf_2]$ + água + 1-octanol) a 300 K e 0,1 MPa. Em baixo: FDRs para interações entre $[N_{1,1,2OH}][Ntf_2]$ (C1) ou $[N_{1,1,5,2OH}][Ntf_2]$ (C5) e moléculas de água a 350 K. A presença de fortes interações entre o grupo OH do catião e a água é indicada pelas FDRs a preto/cinza

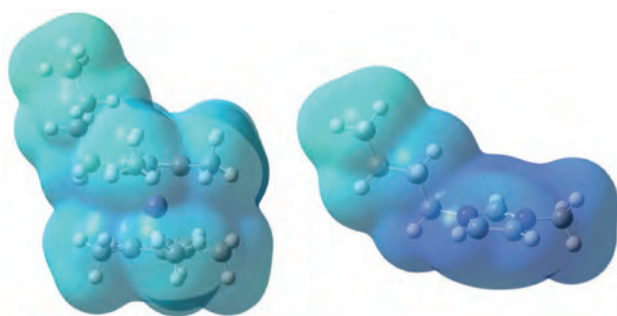


Figura 8 – Funções de potencial electrostático (FPEs) mapeadas pelas isosuperfícies de densidade electrónica em redor dos LIs $[C_4Fc]^+$ (esquerda) e $[C_4C_1im]^+$ (direita). O código de cores representa gradações desde zonas de carga neutras ou levemente positivas (branco, anil) até zonas positivas (azul escuro)

Um último exemplo de funcionalização é a utilização de catiões alquil-octametilferrocínio, $[C_nFc]^+$, na formulação de LIs [10]. O grau de deslocalização de carga nos dois anéis ciclopentadienilo do ião metalocínio é extremamente elevado (Figura 8) o que permite que existam interações directas entre as cadeias alquílicas e a parte carregada dos

catiões, uma situação extremamente rara na maioria dos líquidos iónicos não funcionalizados. A presença de átomos de ferro no centro de cargas do catião adiciona a estes LIs uma outra dimensão em termos de possíveis utilizações, desde aplicações em catálise homogénea ao seu uso como fluidos ferromagnéticos.

3.5. UMA MULTIDÃO DE LÍQUIDOS IÓNICOS, UMA MULTIPLICIDADE DE MISTURAS

Uma das características mais publicitadas dos LIs é o carácter intermutável dos seus iões que por substituição em reacções de metátese podem originar um elevadíssimo número de possíveis pares iónicos. A diversidade das estruturas nano-segregadas inerentes a cada LI assim formado pode ser encarada como uma camada adicional de complexidade. A Figura 9 mostra várias imagens de simulação de diversos tipos de LI onde as relações entre a rede polar (vermelho/azul), domínios polares (cinzento) e possíveis grupos funcionais (verde claro) produz distintos tipos de morfologia dos fluidos.

Esta diversidade pode ser estudada através de técnicas de DM e as “impressões digitais” fornecidas pelos picos de baixo valor de q dos respectivos factores de estrutura são um bom ponto de partida. O poder interpretativo das simulações pode ainda ser aumentado através do uso selectivo de análises de agregação relevantes [11].

Dois dos mais recentes desenvolvimentos nesta área dizem respeito ao estudo das relações entre a rede polar, os domínios não-polares e possíveis redes de pontes de hidrogénio em soluções aquosas de LI hidrofílicos e ao estudo de efeitos hidrotropicos.

A Figura 10 é um sumário dos resultados da análise de trajectórias de DM no sistema $[C_4C_1im][NO_3]$ e água [12]. A figura mostra que a rede polar do LI é extremamente resistente à sua progressiva diluição/solvatação na água e ainda é contínua para fracções molares de água na gama 0,8-0,9. A figura também mostra que para essas concentrações também existe uma rede contínua de moléculas de água interligadas por pontes de hidrogénio que interactuam fortemente com os iões nitrato da rede polar.

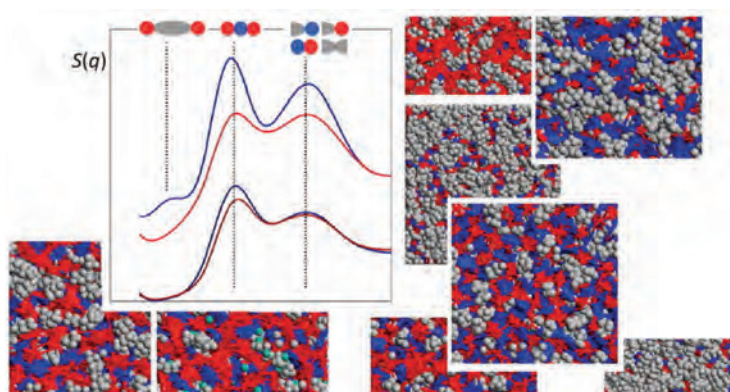


Figura 9 – Imagens de simulação e factores de estrutura, $S(q)$, ilustrando a diversidade estrutural de diferentes LIs. Código de cores como na Figura 1

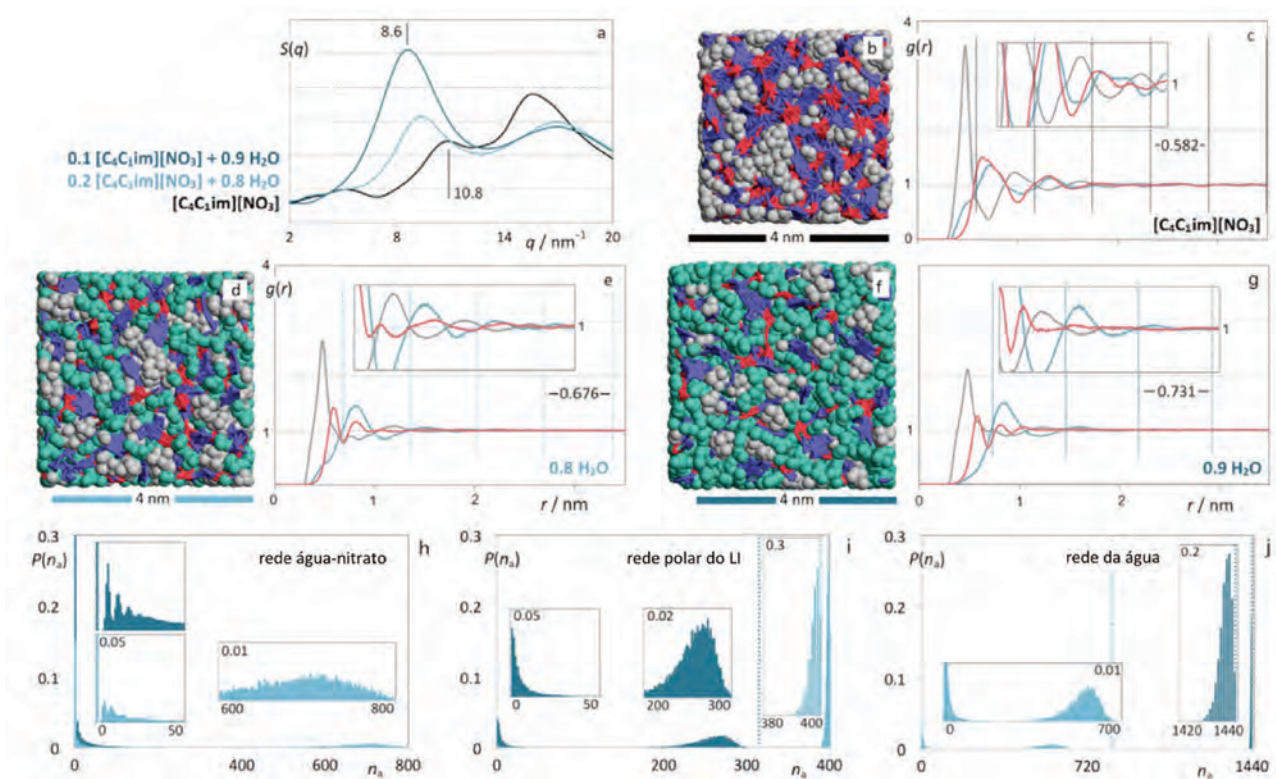


Figura 10 – Sumário dos dados de DM (estruturais e de agregação) para os sistemas $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{NO}_3] + \text{água}$. (a) Factores de estrutura totais. (b), (d), (f) Imagens de simulação usando um código de cores que realça as relações entre as partes carregadas dos catiões (malha azul), os aniões (malha vermelha), as cadeias alquílicas dos catiões (contas cinzentas) e as moléculas de água (contas verdes). (c), (e), (g) FDRs entre os centros de massa dos aniões e catiões. FDRs catião-anião em cinzento, anião-anião em vermelho e catião-catião em azul. (h), (i), (j) Histogramas de distribuição de probabilidade, mostrando a distribuição de tamanho dos diversos tipos de agregado

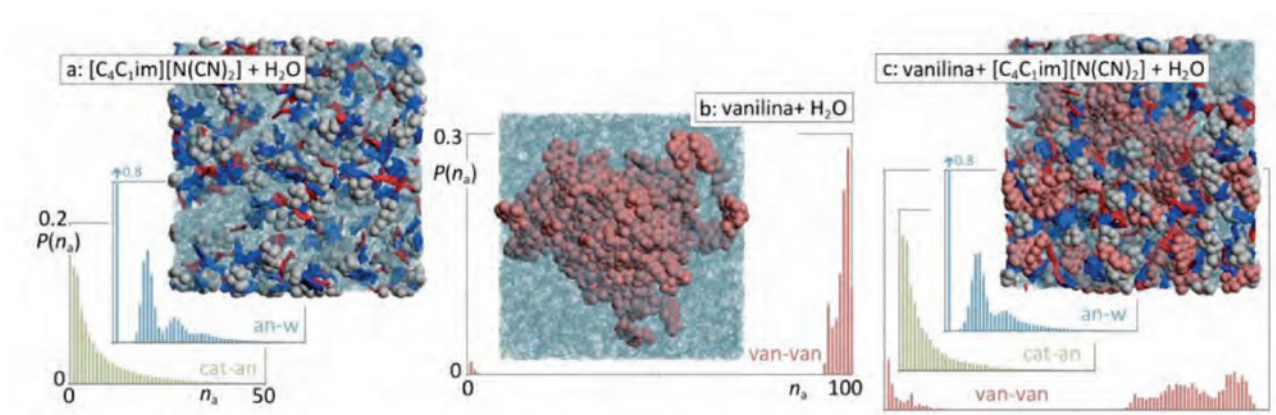


Figura 11 – Imagens de simulação e histogramas de distribuição de probabilidade de tamanho de agregados, $P(n_a)$, para diferentes tipos de sistema e tipo de agregado. (a-b) Solução aquosa de LI; (c) Mistura vanilina-água; (d-e) Vanilina em soluções aquosas de LI. (barras verdes): agregados iónicos de LI; (barras azuis): agregados anião-água; (barras vermelhas) agregados de vanilina

A existência de interacções específicas água-anião é também a força motriz por detrás de efeitos hidrotropicos recentemente descobertos em soluções aquosas de LIs hidrofílicos (Figura 11a): um composto orgânico de baixa solubilidade em água, e.g. vanilina (Figura 11b), exibe solubilidades em soluções aquosas desses LIs aumentadas em mais de uma ordem de grandeza (Figura 11c) [13].

4. CONCLUSÃO

A natureza única, complexa e versátil dos LIs pode ser modelada e eficazmente discutida a um nível molecular através de dados de simulação de DM.

Do ponto de vista das interacções, os LIs exibem um equilíbrio notável entre forças electrostáticas, de dispersão e (nalguns casos) por pontes de hidrogénio. É deste equilíbrio de forças com diferentes alcances espaciais que resulta a nano-segregação dos LIs e a formação de diferentes sub-fases à escala mesoscópica. O comprimento e funcionalização das cadeias laterais alquílicas de muitos LIs desempenham um papel particularmente importante na definição dos diversos tipos de morfologia resultantes.

Quando são consideradas misturas (IL+EM), a riqueza estrutural dos LIs e a versatilidade dos seus iões em termos de possíveis interacções causa uma enorme variedade de situações de equilíbrio de fases: os LIs actuam como moléculas de carga para diversos tipos de EM, permitindo a sua solvatação em diversos tipos de domínio, o alinhamento dos iões do IL com os dipolos ou quadrupolos moleculares da EM, ou o estabelecimento de novas pontes de hidrogénio no seio da mistura líquida.

Todos estes aspectos demonstram o enorme potencial dos líquidos iónicos como uma nova classe de compostos químicos, pronta para os desafios do século XXI tanto ao nível do desenvolvimento de conhecimentos fundamentais (interacções e estrutura moleculares) como ao nível de múltiplas aplicações.

AGRADECIMENTOS

O autor agradece o suporte financeiro da Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT) através dos projectos FCT-ANR/CTM-NAN/0135/2012, PTDC/QUI-QUI/117340/2010 e UID/QUI/00100/2013.

BIBLIOGRAFIA

- [1] K. Shimizu, M.F. Costa Gomes, A.A.H. Pádua, L.P.N. Rebelo, J.N. Canongia Lopes, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **946** (2010) 70-76
- [2] W. Smith, T.R. Forester. The DL_POLY Package of Molecular Simulation Routines (v.2.2), The Council for The Central Laboratory of Research Councils, Warrington, Daresbury Laboratory (2006)
- [3] W.L. Jorgensen, D.S. Maxwell, J. Tirado-Rives, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 11225-11236.
- [4] A.A.H. Pádua, J.N. Canongia Lopes, *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 3330-3335
- [5] C.E.S. Bernardes, M.E. Minas da Piedade, J.N. Canongia Lopes, *J. Phys. Chem. B* **115** (2011) 2067-2074
- [6] K. Shimizu, C.E.S. Bernardes, A. Triolo, J.N. Canongia Lopes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, (2013) 16256-16262
- [7] M.B. Shiflett, A. Yokozeki, *J. Chem. Eng. Data* **53** (2008) 2683-2691
- [8] K. Shimizu, M.F.C. Gomes, A.A.H. Pádua, L.P.N. Rebelo, J.N. Canongia Lopes, *J. Phys. Chem. B* **113** (2009) 9894-9990
- [9] A.J.L. Costa, M.R.C. Soromenho, K. Shimizu, I.M. Marrucho, J.M.S.S. Esperança, J.N. Canongia Lopes, L.P.N. Rebelo, *J. Phys. Chem. B* **116** (2012) 9186-9195
- [10] C.E.S. Bernardes, T. Mochida, J.N. Canongia Lopes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** (2015) 10200-10208
- [11] A.A. Freitas, K. Shimizu, J.N. Canongia Lopes, *J. Chem. Eng. Data* **59** (2014) 3120-3129
- [12] C.E.S. Bernardes, K. Shimizu, J.N. Canongia Lopes, *J. Phys.: Condens. Matter* **27** (2015) 194116
- [13] A.F. Cláudio, M. Neves, K. Shimizu, J.N. Canongia Lopes, M. G. Freire, J.A.P. Coutinho, *Green Chem.* **17** (2015) 3948-3963



Submit to

 **EurJOC**
European Journal of
Organic Chemistry

www.eurjoc.org



Cover Picture
Peter Bäuerle et al.
A Dinuclear (bpy)Pt^{II}-Decorated Crownophane

Microreview
Chang-Hee Lee et al.
Calix[4]pyrrole-Based Anion Receptor Chemistry

A sister journal of Asian Journal of Organic Chemistry

A Journal of

ChemPubSoc
Europe
Supported by

WILEY-VCH

www.eurjoc.org

