

بررسی ساختارها، انرژی‌های بستگی و خواص ترمودینامیکی مایع یونی متیل‌ایمیدازولیوم تتراسیانوبورات

بتول مکی آبادی^{1*}، محمد زکریانزاد² و خدیجه اقبالی³

¹گروه مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سیرجان، سیرجان، ایران

²گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

³دانشگاه آزاد اسلامی سیرجان، سیرجان، ایران

(تاریخ دریافت: 1397/4/19 تاریخ پذیرش: 1398/3/24)

در این تحقیق، تمام برهمکنش‌های مولکولی بین کاتیون و آنیون در مایع یونی متیل‌ایمیدازولیوم تتراسیانوبورات در سطح نظری $B3LYP/6-311++G(2d,2p)$ مورد مطالعه قرار گرفته است. چهار جفت یون روی سطح انرژی پتانسیل مشخص شد. ساختارها، انرژی‌های برهمکنش، پیوندهای هیدروژنی، خواص فیزیکی و خواص ترمودینامیکی جفت یونها بررسی شدند. همچنین، اثر حلالهای مختلف روی پایداری کمپلکس‌ها و مونومر‌ها بررسی شد. نتایج نشان می‌دهد پایداری کمپلکسها در حضور حلالهای مختلف نسبت به مونومرها کاهش می‌یابد و با افزایش قطبیت حلال، تجمع یونها برای تشکیل جفت یون‌ها کاهش یافته است. محاسبات $COSMO-RS$ برای بست آوردن بعضی از خواص ترمودینامیکی در مایع یونی متیل‌ایمیدازولیوم تتراسیانوبورات انجام شد. روش جابجایی شیمیایی مستقل از هسته ($NICS$) برای شناسایی آروماتیسیته حلقه کاتیونی روی کمپلکس‌ها استفاده شد. نتایج نشان می‌دهد که مقدار مطلق $NICS$ در کمپلکس‌ها افزایش می‌یابد، در نتیجه، آروماتیسیته حلقه کاتیون در اثر تشکیل جفت یون‌ها افزایش می‌یابد که باعث افزایش عدم استقرار الکترون‌های π می‌شود. بر اساس آنالیز اوربیتال پیوند طبیعی (NBO) در همه جفت یون‌ها، انتقال بار از آنیون به کاتیون صورت می‌گیرد. آنالیز اتم‌ها در مولکول (AIM) نشان می‌دهد که همه برهمکنش‌ها ماهیت الکترواستاتیکی دارند و برهمکنش $N...H-N$ قویتر از $N...H-C$ است.

کلید واژه: اثر حلال، انرژی برهمکنش، پیوند هیدروژنی، خواص ترمودینامیکی، مایع یونی

مقدمه

مایع‌های یونی جدید با طراحی کاتیون‌ها و آنیون‌های جدید ممکن است. اگر چه مطالعات گسترده‌ای روی ساختار و خواص فیزیکی مایع‌های یونی انجام شده، اما بسیاری از مسائل مهم هنوز باقی مانده است. با این حال، رابطه بین ویژگی‌های مایع‌های یونی و ساختار یون‌ها، همچنین، رابطه بین برهمکنش یون‌ها و خواص مایع‌های یونی هنوز به طور کامل شناخته نشده است. از سوی دیگر، نقش پیوند هیدروژنی در جاذبه بین یون‌ها مشخص نیست. به نظر می‌رسد که پیوند هیدروژنی نقش مهمی در خواص فیزیکی مایع‌های یونی ایفا می‌کند. بنابراین، مطالعات نظری روی ساختار و خواص مایع‌های یونی ممکن است زمینه مهمی برای طراحی مایع‌های یونی جدید با خواص مورد نظر را فراهم کند. در کار حاضر، برهمکنش بین یون‌های متیل‌ایمیدازولیوم و تتراسیانوبورات در فاز گازی و محلول توسط روش‌های محاسباتی بررسی شده است. اکثر مایع‌های یونی شامل کاتیون ایمیدازولیوم هستند [20]. از طرفی، کاربردهای تعداد محدودی از مایع‌های یونی حاوی آنیون تتراسیانوبورات مورد بررسی قرار گرفته است. مایع‌های یونی حاوی آنیون تتراسیانوبورات رسانایی الکتریکی، پایداری حرارتی و نقطه ذوب پایینی دارند. با این حال، برهمکنش بین یون‌های متیل‌ایمیدازولیوم و تتراسیانوبورات و نقش پیوند هیدروژنی بر روی خواص مختلف این مایع یونی هنوز بررسی نشده است. هدف اصلی از این کار، پیدا کردن کمپلکس‌های تشکیل شده از برهمکنش بین یون‌ها و نقش پیوند هیدروژنی بر خواص مختلف این مایع یونی است. در این کار، ساختارها، پیوند هیدروژنی، خواص ترمودینامیکی و خواص فیزیکی این جفت یون‌ها بررسی شده است.

روش‌های محاسباتی

استفاده از حلال‌های سمی و آتش‌گیر از مهم‌ترین مسائل مخاطره‌آمیز در صنایع شیمیایی است. ورود این حلال‌ها به محیط زیست باعث ایجاد آلاینده‌های مضر می‌شود که کنترل آن‌ها نیاز به صرف هزینه‌های هنگفتی دارد. مشکلات ناشی از جداسازی حلال‌ها از محصولات، بازیابی کامل این حلال‌ها و مخاطرات زیست محیطی از جمله عواملی هستند که توجه محققان را به سمت استفاده از حلال‌های سبز معطوف داشته است. مایع‌های یونی (ILs) به عنوان مهم‌ترین خانواده جدید از حلال‌های سبز در نظر گرفته می‌شوند که می‌توانند به جای حلال‌های آلی سنتی مورد استفاده قرار گیرند. آنها حلال‌هایی هستند که به طور کامل از یون‌ها تشکیل شده‌اند و معمولاً نمک‌های آلی هستند که زیر 100 درجه سانتی‌گراد ذوب می‌شوند [1 و 2]. مایع‌های یونی به طور کلی از کاتیون آلی و آنیون آلی یا معدنی تشکیل می‌شوند. در دو دهه گذشته، مایع‌های یونی به علت خواص منحصر به فرد خود مثل اشتعال پذیری کم، فشار بخار بسیار کم، پایداری حرارتی بالا، ثبات شیمیایی و غیره توجه گسترده‌ای را به خود جلب کرده‌اند [3-7]. مایع‌های یونی در مقایسه با حلال‌های آلی معمولی بدلیل کاربردهای آنها در زمینه‌های مختلف، از جمله سنتز [8]، مهندسی شیمی [9]، الکتروشیمی [10]، شیمی دارویی [11] و غیره مورد توجه بیشتری قرار گرفته‌اند. خواص مایع‌های یونی در دهه گذشته به طور گسترده توسط هر دو روش نظری [12-16] و تجربی [17-19] مورد مطالعه قرار گرفته است. مطالعات نشان می‌دهد که، خواص فیزیکی مایع‌های یونی توسط برهمکنش‌های مولکولی بین کاتیون و آنیون کنترل می‌شود. انتخاب کاتیون و آنیون، بطور قابل توجهی منجر به تغییر خواص مایع‌های یونی می‌شود. بنابراین، گسترش

فقط یک نوع پیوند هیدروژنی N...H-C بین آنیون و کاتیون مشاهده شده است. مقدار میانگین مجموع فواصل پیوند هیدروژنی N...H-N و N...H-C در ساختار A (696/1) آنگستروم) کوچکتر از B (1/993) آنگستروم) است. علاوه بر طول پیوند، فرکانس‌های ارتعاشی مربوط به شیوه‌های ارتعاشی پیوند هیدروژنی اطلاعات مفیدی را در مورد قدرت و ماهیت برهمکنش‌ها ارائه می‌کنند. فرکانس‌های ارتعاشی محاسبه شده در سطح نظری B3LYP/6-311++G(2d,2p)، در شکل 1 گزارش شده است (مقادیر داخل پرانتز). در تمام کمپلکس‌ها فرکانس‌های ارتعاشی مربوط به پیوندهای H-C و H-N درگیر در برهمکنش، جابجایی قرمز را نسبت به مونومر نشان می‌دهند. این نتایج در توافق با افزایش طول این پیوندها هستند. مقدار جابجایی قرمز و افزایش طول پیوند N-H درگیر در برهمکنش، در کمپلکس B بیشتر از A است. در حالی که مقدار جابجایی قرمز و افزایش طول پیوند C-H درگیر در برهمکنش، در کمپلکس A بیشتر از B است. بنابراین، انتظار می‌رود که برهمکنش N...H-C در کمپلکس A قوی‌تر از B و برهمکنش N-N...H در کمپلکس B قوی‌تر از A باشد.

انرژی‌های برهمکنش محاسبه شده (ΔE) برای همه کمپلکس‌ها به صورت تفاوت بین انرژی کمپلکس و مجموع انرژی مونومرها در جدول 1 گزارش شده است. مقادیر ΔE نشان می‌دهد که مایع یونی $[Mim]^+[B(CN)_4]^-$ در فاز گاز به صورت جفت یون وجود دارد.

بر اساس داده‌های جدول، پایداری کمپلکس‌ها به صورت زیر $A > B > C > D$ می‌باشد. به نظر می‌رسد که به ترتیب دو عامل از جمله نوع پیوند هیدروژنی و تعداد پیوندهای هیدروژنی می‌تواند نقش مهمی در پایداری کمپلکس‌ها بازی کند. بنابراین، ساختارهای پایدارتر شامل پیوند هیدروژنی N...H-N هستند.

مهمترین خصوصیت یک مایع یونی نقطه ذوب آن است که مشخص کننده یونی بودن آن در دمای اتاق است. عوامل اصلی که نقطه ذوب را تحت تاثیر قرار می‌دهند عبارتند از: توزیع بار بر روی یونها، پیوند هیدروژنی، تقارن یونها و برهمکنش‌های واندروالس. بر اساس نتایج گزارش شده در مقالات قبلی، نقطه ذوب مایع‌های یونی بر اثر افزایش انرژی برهمکنش یونها افزایش می‌یابد. از آنجا که اثر مجموعه پایه روی انرژی برهمکنش محاسبه شده ناچیز است، می‌توان انرژی برهمکنش و نقطه ذوب مایع‌های یونی مانند $[AlkylMim]^+[B(CN)_4]^-$ و $[AlkylMim]^+[PF_6]^-$ را با مایع یونی $[Mim]^+[B(CN)_4]^-$ مقایسه کرد. مقدار مطلق انرژی برهمکنش برای پایدارترین شکل $[Mim]^+[B(CN)_4]^-$ (311/01- کیلوژول بر مول) کوچکتر از آن چیزی است که برای مایع‌های یونی $[AlkylMim]^+[BF_4]^-$ (347/88- کیلوژول بر مول)، $[Mim]^+[B(CN)_4]^-$ (358/91- کیلوژول بر مول) و $[Mim]^+[C(CN)_3]^-$ (335/46- کیلوژول بر مول) گزارش شده است. بنابراین، انتظار می‌رود که قدرت برهمکنش پیوند هیدروژنی و نقطه ذوب مایع یونی $[Mim]^+[B(CN)_4]^-$ نسبت به ترکیبات $[AlkylMim]^+[BF_4]^-$ ، $[AlkylMim]^+[PF_6]^-$ و $[Mim]^+[C(CN)_3]^-$ کوچکتر باشد. همچنین پیش بینی می‌شود که در مایع یونی $[Mim]^+[B(CN)_4]^-$ ، از میان چهار کمپلکس بدست آمده قویترین برهمکنش هیدروژنی و بیشترین نقطه ذوب مربوط به کمپلکس A باشد.

B3LYP و مجموعه پایه 6-311++G(2d,2p) بهینه شده است. محاسبات فرکانسی برای تشخیص حالت‌های پایه و گذار و همچنین ارزیابی انرژی‌های نقطه صفر در سطح فوق انجام شده است. روش نیروی مقاوم به منظور تصحیح خطای انطباق مجموعه پایه (BSSE) در محاسبات انرژی استفاده شده است [21]. تمام محاسبات با استفاده از برنامه گوسین 03 انجام شده است [22]. تحلیل اوربیتال پیوند طبیعی (NBO) با استفاده از مدل 3/1 موجود در برنامه گوسین در سطح نظری فوق به منظور بدست آوردن اطلاعاتی درباره ساختار الکترونی کمپلکس‌ها صورت گرفته است [23]. علاوه بر این خواص مکان شناسی و آنالیز اتمها در مولکول (AIM) با استفاده از نرم افزار AIM 2000 انجام شده است [24]. در این تحقیق اثر حلال روی پایداری کمپلکس‌ها با استفاده از روش PCM بررسی شده است [25]. مقادیر مربوط به انرژی آزاد گیبس انحلال $\Delta G_{sol}^{\circ} = \Delta G_{ele}^{\circ} + \Delta G_{noele}^{\circ}$ برای گونه‌های حل شونده در یک حلال، انرژی آزاد گیبس یون‌ها در محلول $\Delta G_{sol}^{\circ} = \Delta G_{sol}^{\circ} + \Delta G_{ele}^{\circ}$ و تغییر انرژی آزاد گیبس انحلال به منظور دستیابی به درک عمیقی از الکترون غیر مستقر در جفت یونها، آنالیز جابجایی شیمیایی مستقل از هسته با استفاده از روش GIAO انجام شده است [26]. محاسبات COSMO-RS به منظور دستیابی به خواص حجم سنجی از قبیل حجم مولکولی (V_m)، چگالی (ρ)، ویسکوزیته (η)، ظرفیت گرمایی در فشار ثابت (CP) و هدایت الکتریکی (σ) در مایع یونی متیل-ایمیدازولیوم نتراسیانوبورات انجام شد [27].

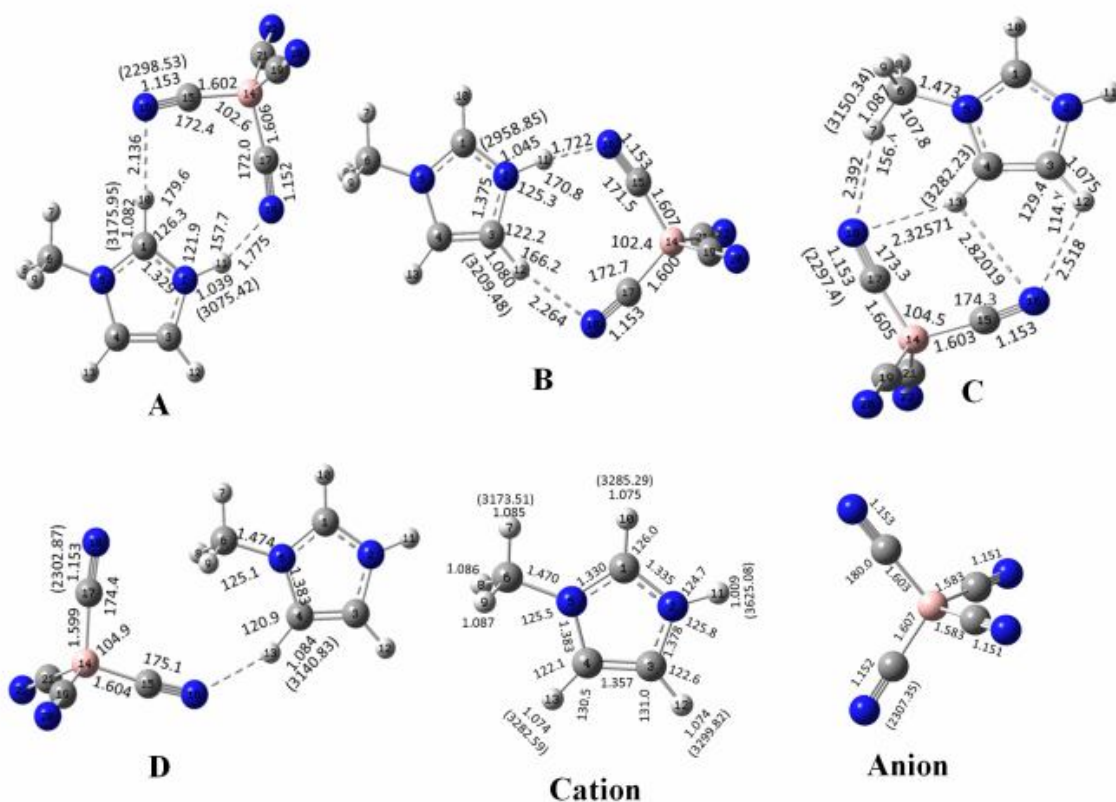
بحث و بررسی نتایج

پارامترهای ساختاری و انرژی‌های برهمکنش

در این مطالعه، مایع یونی متیل ایمیدازولیوم نتراسیانوبورات $[Mim]^+[B(CN)_4]^-$ مورد بررسی قرار گرفته است. این مایع یونی از بخش کاتیونی $[Mim]^+$ و بخش آنیونی $[B(CN)_4]^-$ تشکیل شده است. محاسبات شیمی کوانتومی برای بررسی برهمکنش بین کاتیون و آنیون در این مایع یونی استفاده شده است. در مجموع، چهار کمپلکس روی سطح انرژی پتانسیل پیدا شد. ساختار مولکولی مونومرها و کمپلکس‌ها در شکل 1 نشان داده شده است.

در کمپلکس‌های A و B، دو اتم N از $[B(CN)_4]^-$ به عنوان پذیرنده پروتون و پیوندهای N-H و C-H از $[Mim]^+$ به عنوان دهنده پروتون عمل می‌کنند. در کمپلکس‌های C و D پیوندهای C-H در $[Mim]^+$ به عنوان دهنده پروتون عمل می‌کنند. همانطور که مشاهده می‌شود برهمکنش بین کاتیون و آنیون در کمپلکس‌های C و D از طریق پیوندهای C-H با قدرت اسیدی کمتر صورت گرفته، بنابراین انتظار می‌رود که کمپلکس‌های A و B نسبت به کمپلکس‌های C و D پایدارتر باشند.

در کمپلکس‌های A و B، ساختارها با دو پیوند هیدروژنی پایدار شده‌اند، در حالی که در کمپلکس‌های C و D ساختارها به ترتیب با چهار و یک پیوند هیدروژنی پایدار شده‌اند. در کمپلکس‌های A و B دو نوع پیوند هیدروژنی N...H-N و N...H-C و در کمپلکس‌های C و D



شکل 1. پارامترهای ساختاری محاسبه شده برای مونومرها و جفت یون‌ها.

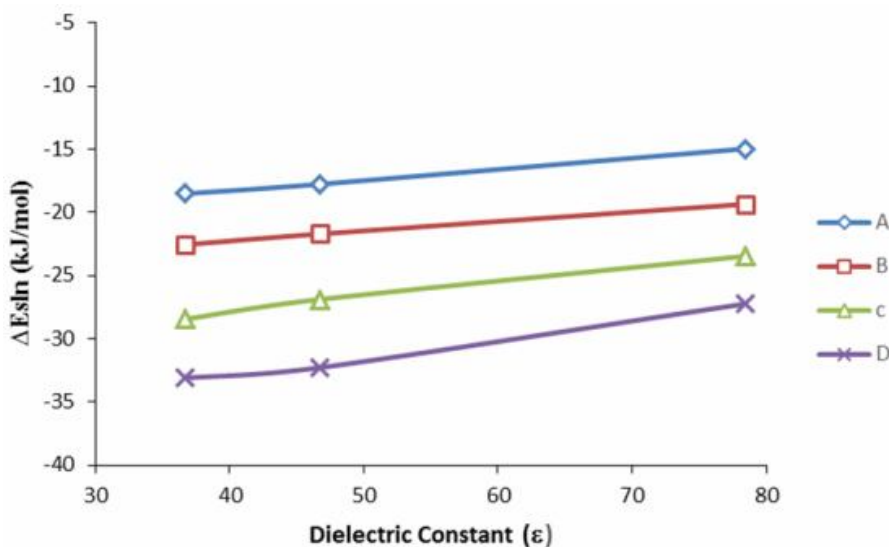
جدول 1. انرژی‌های برهمکنش شامل تصحیح نیروی مقاوم (BSSE) و تصحیح انرژی نقطه صفر (ZPE) در فاز گازی

Complex	ΔE_{elec}	ΔE_0
A	-311.01	-308.71
B	-295.78	-294.21
C	-261.77	-259.58
D	-254.57	-252.63

اثر حلال

در این تحقیق، اثر حلال‌های مختلف روی خواص فیزیکی و شیمیایی مایع یونی $[Mim]^+[B(CN)_4]^-$ بررسی شده است. انرژی‌های برهمکنش برای همه ترکیب‌ها در سطح نظری B3LYP/6-311++G(2d,2p) در سه حلال مختلف محاسبه شده است. نتایج در جدول 2 گزارش شده‌اند. نتایج نشان می‌دهد مقادیر ΔE در فاز گازی عموماً منفی‌تر از فاز محلول هستند. همچنین در حلال‌های مختلف با افزایش ثابت دی‌الکتریک حلال، مقادیر بدست آمده برای انرژی برهمکنش محاسبه شده، کاهش یافته است. بنابراین، با افزایش

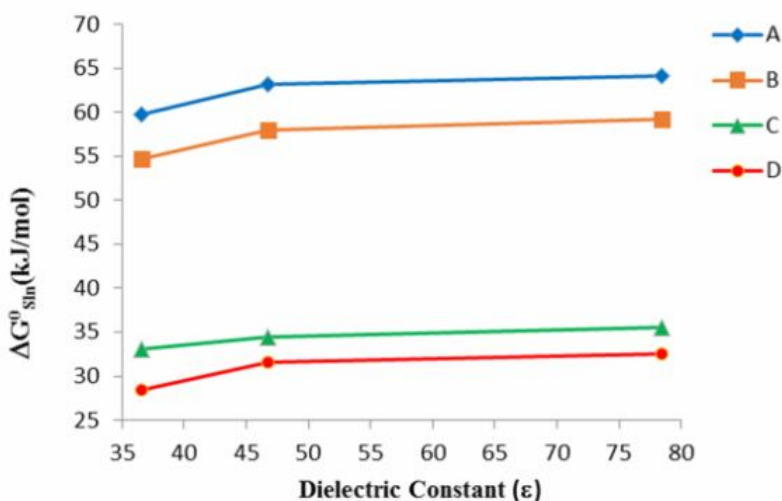
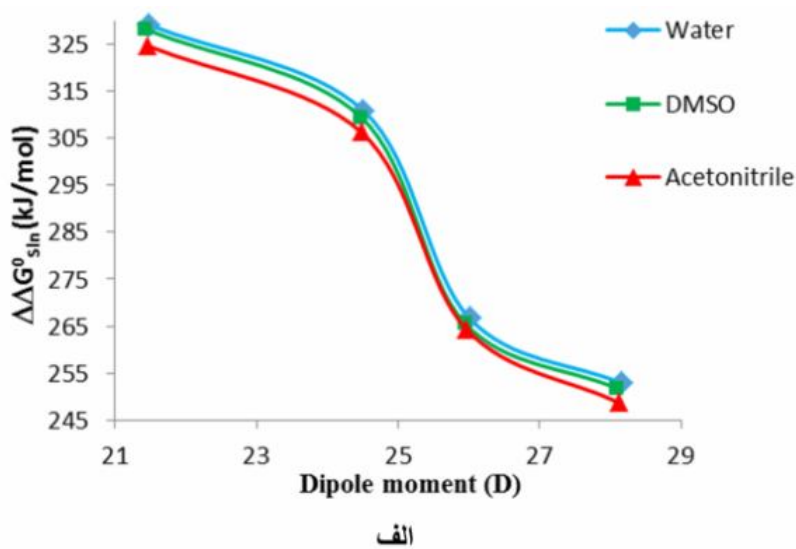
قطبیت حلال، تجمع یونها برای تشکیل ترکیب‌ها کاهش یافته است. مقادیر مطلق ΔE_{Sln} در همه حلال‌ها به ترتیب $D > C > B > A$ کاهش یافته است. کاهش انرژی برای ترکیب‌های A و B را می‌توان به وجود پیوند هیدروژنی $N...H-N$ نسبت داد ارتباط بین انرژی‌های برهمکنش ترکیب‌ها و ثابت دی‌الکتریک محلول‌ها در شکل 2 نشان داده شده‌اند. در این کار، انرژی آزاد گیبس محلول و تغییر انرژی آزاد گیبس انحلال برای جفت یون‌ها در حضور سه حلال بررسی شده است. نتایج در جدول 2 آورده شده است. انرژی آزاد گیبس محلول مقدار حلالیت یک حل شونده در حلال را



شکل 2. ارتباط بین انرژی‌های برهمکنش جفت یون‌ها در محلول و ثابت دی‌الکتریک حلال‌های مختلف.

جدول 2. انرژی‌های برهمکنش برای جفت یون‌ها در سه حلال مختلف

	ΔG_{nele}^0	ΔG_{ele}^0	ΔG_{Solv}^0	$\Delta \Delta G_{\text{solv}}^0$	ΔG_{g}^0	ΔG_{Sln}^0	ΔE_{Sln}	μ (aq)	μ (g)
Water									
Mim ⁺	23.3	-276.9	-253.6					2.4	1.4
B(CN) ₄ ⁻	41.6	-236.4	-194.8					0.9	0.0
A	65.8	-185.0	-119.2	329.3	-265.1	64.2	-15.0	21.5	18.7
B	66.4	-203.9	-137.4	311.0	-251.7	59.3	-19.3	24.5	21.6
C	62.0	-243.8	-181.8	266.7	-231.2	35.5	-23.5	26.0	22.2
D	58.8	-254.5	-195.6	252.8	-220.3	32.5	-27.2	28.2	24.3
DMSO									
Mim ⁺	17.1	-267.7	-250.6					2.4	1.4
B(CN) ₄ ⁻	36.3	-228.5	-192.2					0.9	0.0
A	55.6	-170.1	-114.5	328.3	-265.1	63.2	-17.7	21.4	18.7
B	56.1	-189.2	-133.1	309.7	-251.7	58.0	-21.7	24.5	21.6
C	52.0	-229.2	-177.1	265.7	-231.2	34.5	-26.9	26.0	22.2
D	49.0	-240.0	-191.0	251.8	-220.3	31.5	-32.3	28.1	24.3
Acetonitrile									
Mim ⁺	24.2	-273.2	-248.9					2.4	1.4
B(CN) ₄ ⁻	41.0	-232.1	-191.1					0.9	0.0
A	64.6	-179.8	-115.2	324.8	-265.1	59.7	-18.5	21.4	18.7
B	65.2	-198.9	-133.7	306.4	-251.7	54.7	-22.6	24.5	21.6
C	61.4	-237.2	-175.8	264.3	-231.2	33.1	-28.5	25.9	22.2
D	21.9	-213.2	-191.4	248.7	-220.3	28.4	-33.1	28.1	24.3



شکل 3. الف) ارتباط بین انرژی آزاد گیبس ساختارها در محلول (ΔG°_{solv}) و ثابت دی‌الکتریک حلالهای مختلف ب) ارتباط بین تغییر انرژی آزاد گیبس انحلال ($\Delta\Delta G^{\circ}_{solv}$) و گشتاور دوقطبی.

جدول 3. مقادیر خواص حجم سنجی حجم مولکولی (V_m)، چگالی (ρ)، ویسکوزیته (η)، ظرفیت گرمایی در فشار ثابت (C_p) و هدایت الکتریکی (σ) در سطح نظری BVP86/TZVP

Complex	V_m	C_p	η	σ	ρ
A	0.25	336.37	17.76	22.03	1328.39
B	0.25	337.18	17.96	21.79	1324.70
C	0.25	337.41	18.01	21.72	1323.63
D	0.25	338.71	18.33	21.35	1317.74

ارتباط V_m با C_p ، σ و η بر اساس روابط $C_p = iV_m + z$ ، $\sigma = (i = 1169 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ و $z = 47 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$ ، توسط $\eta = 0.3579 \exp(15.774 V_m)$ و $1011.7 \exp(-15461 V_m)$ کرسینگ و همکارانش به دست آمد [29]. این مقادیر در جدول 3 گزارش شده است. بر اساس نتایج جدول مقادیر C_p ترکیب‌ها، کوچکتر از مقادیری هستند که توسط کرسینگ و همکارانش تخمین زده شده بود. نمک $[EMim]^+[C(CN)_3]^-$ در دمای اتاق ویسکوزیته کم (18 cP) و هدایت یونی (20 ms cm^{-1}) را نشان می‌دهد که این مقادیر در دمای اتاق تقریباً مشابه با مقادیر محاسبه شده برای مایع یونی $[Mim]^+[B(CN)_4]^-$ با ویسکوزیته (18 cP) و هدایت یونی (22 ms cm^{-1}) هستند.

در تمام ساختارها، انتقال بار الکترونی از آنیون به کاتیون صورت می‌گیرد. در این مطالعه، انتقال بار به صورت مجموع بارهای اتمی مربوط به آنیون کمپلکس گزارش شده است. میزان انتقال بار در پایدارترین ساختارها (A و B) بیشتر از بقیه است. در کمپلکس‌های A و B، انرژی انتقال بار برهمکنش $LP(N) \rightarrow \sigma^*(N-H)$ بیشتر از $LP(N) \rightarrow \sigma^*(C-H)$ است. بنابراین پیش بینی می‌شود که برهمکنش N...H-N قوی‌تر از N...H-C باشد. در کمپلکس‌های A و B مجموع انرژی انتقال بار مربوط به این برهمکنش‌ها با انرژی برهمکنش همبستگی دارد. نتایج نشان می‌دهند که کمپلکس شدن سبب افزایش عدد اشغال اوربیتال‌های ضد پیوندی N-H و C-H درگیر در برهمکنش می‌شود. افزایش چگالی الکترون در این اوربیتال‌ها منجر به تضعیف پیوندهای N-H و C-H شده است.

نظریه کوانتومی اتم‌ها در مولکول (AIM)، ابزار مفیدی برای تشخیص پیوند هیدروژنی است. گرافهای مولکولی شامل نقاط بحرانی و مسیرهای پیوندی برای همه کمپلکس‌ها در شکل 4 نشان داده شده است. علاوه بر همی نقاط بحرانی مورد انتظار، در هر کمپلکس چگالی الکترون در ناحیه بین دو یون نقاط بحرانی اضافی نشان می‌دهد. مقادیر چگالی الکترون $\rho(r)$ ، لاپلاسیان چگالی الکترون $\nabla^2\rho(r)$ و چگالی انرژی الکترونی کل $H(r)$ محاسبه شده و در جدول 5 گزارش شده‌اند.

در کمپلکس‌های A و B، چگالی الکترون $\rho(r)$ در نقطه بحرانی پیوند هیدروژنی N...H-N بیشتر از پیوند N...H-C است. این امر با فاصله کوتاه‌تر پیوند هیدروژنی N...H-N در مقایسه با N...H-C در توافق است. بنابراین، برهمکنش N...H-N قویتر از N...H-C است. از طرف دیگر، مجموع مقادیر $\rho(r)$ در نقاط بحرانی پیوندهای هیدروژنی در ترکیب A بیشتر از ترکیب B است. بنابراین پیش بینی می‌شود که برهمکنش‌ها در ساختار A قویتر از B باشند. این امر با مقدار میانگین فواصل پیوند هیدروژنی محاسبه شده در توافق است. نتایج نشان می‌دهند که $\rho(r)$ در N...H-N بیشتر از محدوده پیشنهاد شده برای پیوندهای هیدروژنی (0.002-0.04) است.

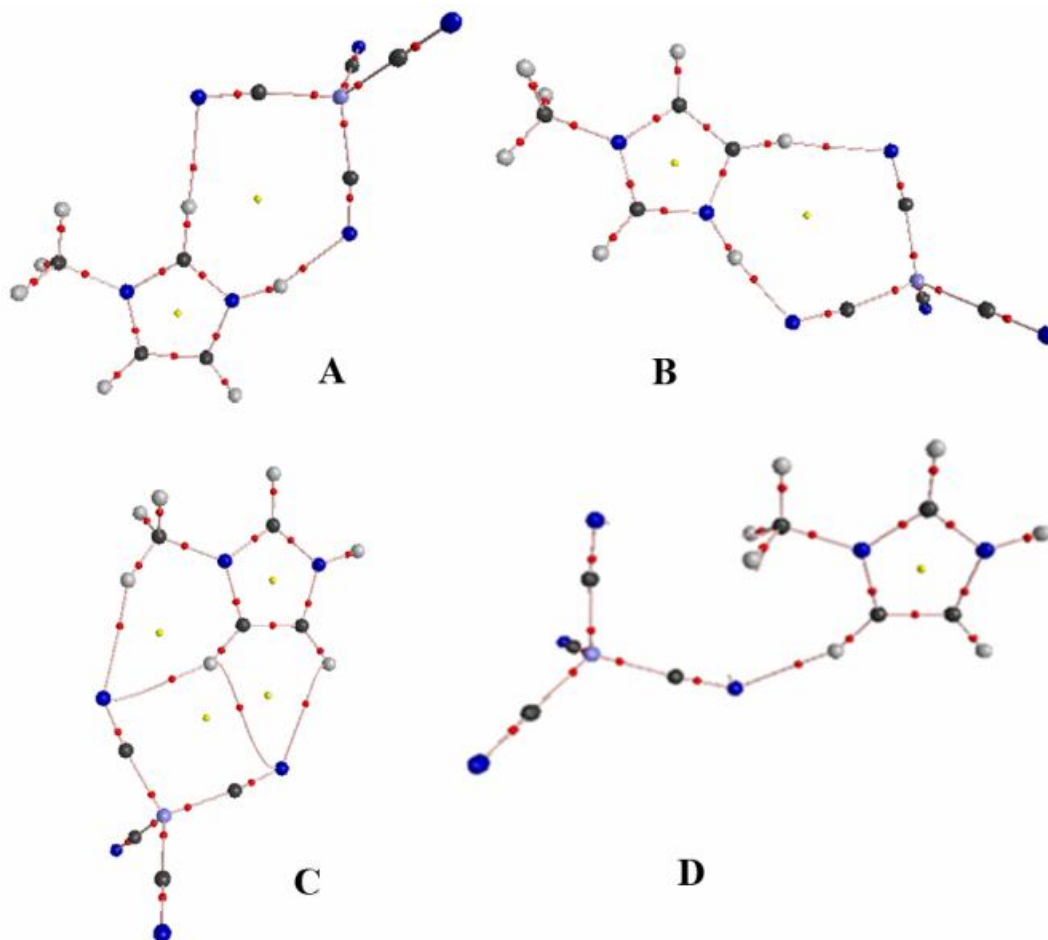
بنابراین انتظار می‌رود پیوند هیدروژنی N...H-N یک پیوند هیدروژنی قوی باشد. در کمپلکس‌های A و B مقادیر $\rho(r)$ و $\nabla^2\rho(r)$ در پیوند هیدروژنی N...H-N به ترتیب مثبت و منفی و در پیوند هیدروژنی N...H-C مثبت هستند. بنابراین مقادیر $\rho(r)$ و $\nabla^2\rho(r)$ نشان می‌دهند که پیوند هیدروژنی N...H-N به طور جزئی ماهیت کووالانسی و پیوند N...H-C ماهیت الکترواستاتیکی دارد. در

نشان می‌دهد. از دیدگاه ترمودینامیکی، مقادیر منفی انرژی انحلال ($\Delta G^\circ_{\text{solv}}$) نشان می‌دهند که فرایند انحلال خودبخودی است. مقادیر $\Delta G^\circ_{\text{solv}}$ در همه حلال‌ها به ترتیب $D > C > B > A$ کاهش یافته است. مقدار $\Delta G^\circ_{\text{solv}}$ در کمپلکس‌های با گشتاور دو قطبی کمتر، نسبت به کمپلکس‌های با گشتاور دو قطبی بیشتر، کوچکتر است. در فازهای گازی و محلول، گشتاور دو قطبی محاسبه شده به ترتیب به صورت $D > C > B > A$ کاهش می‌یابد. انتظار می‌رود $\Delta G^\circ_{\text{solv}}$ برای حل شونده قطبی‌تر، بزرگ‌تر باشد. ارتباط بین انرژی آزاد گیبس کمپلکس‌ها در محلول ($\Delta G^\circ_{\text{sln}}$) و ثابت دی‌الکتریک حلال و همچنین ارتباط بین تغییر انرژی آزاد گیبس انحلال ($\Delta\Delta G^\circ_{\text{solv}}$) و گشتاور دو قطبی کمپلکس‌ها در محلول در شکل 3 نشان داده شده است.

نتایج نشان می‌دهد در هر سه حلال با افزایش گشتاور دو قطبی، مقادیر $\Delta\Delta G^\circ_{\text{solv}}$ جفت یونها کاهش می‌یابد. مقادیر $\Delta\Delta G^\circ_{\text{solv}}$ مانند $\Delta G^\circ_{\text{solv}}$ در هر سه حلال با ثابتهای دی‌الکتریک بزرگتر کاهش می‌یابد. طبق جدول 2، همه مقادیر $\Delta G^\circ_{\text{sln}}$ مثبت هستند. بنابراین تشکیل کمپلکس‌ها در فاز محلول یک فرایند خودبخودی نیست. همچنین مقدار $\Delta G^\circ_{\text{sln}}$ ترکیب‌ها از حلال آب تا حلال استونیتریل کاهش یافته است. بنابراین پیش بینی می‌شود همان‌گونه که قطبیت محلول کاهش می‌یابد، تجمع یونی نیز کاهش یابد.

خواص ترمودینامیکی

در این تحقیق، محاسبات COSMO-RS به منظور دست‌یابی خواص حجمی از قبیل حجم مولکولی (V_m)، چگالی (ρ)، ویسکوزیته (η)، ظرفیت گرمایی در فشار ثابت (C_p) و هدایت الکتریکی (σ) در مایع یونی $[Mim]^+[B(CN)_4]^-$ انجام شده است. این محاسبات در سطح در این تحقیق، محاسبات COSMO-RS به منظور دستیابی خواص حجمی از قبیل حجم مولکولی (V_m)، چگالی (ρ)، ویسکوزیته (η)، ظرفیت گرمایی در فشار ثابت (C_p) و هدایت الکتریکی (σ) در مایع یونی $[Mim]^+[B(CN)_4]^-$ انجام شده است. این محاسبات در سطح نظری BVP86/TZVP با استفاده از ساختارهای بهینه شده در فاز گازی انجام شده است. حجم مولکولی یک مایع یونی مهم‌ترین خاصیت فیزیکی برای توصیف دیگر خواص فیزیکی آن مانند ویسکوزیته و هدایت الکتریکی است. ارتباط قوی بین حجم مولکولی مایع‌های یونی و خواص فیزیکی وجود دارد که می‌تواند ابزار مفیدی برای پیش‌بینی خواص فیزیکی مایع‌های یونی ناشناخته باشد. چگالیها، حجم‌های مولکولی، ویسکوزیته، ظرفیت گرمایی و هدایت الکتریکی مجموعه‌ای از مایع‌های یونی با روش‌های نظری محاسبه شده و نتایج آن با مقادیر تجربی مقایسه شده است. نتایج نشان می‌دهند که ارتباط خطی بین مقادیر تجربی و مقادیر محاسبه شده وجود دارد. خواص حجمی محاسبه شده در جدول 3 گزارش شده است. پالومر و همکارانش دریافتند که انتخاب آنیون نقش عمده‌ای در چگالی مایع یونی با یک کاتیون ثابت دارد [28]. بنابراین، چگالی مایع‌های یونی با وزن مولکولی آنیون افزایش می‌یابد. چگالی‌های محاسبه شده برای کمپلکس‌های A-D با چگالی‌های محاسبه شده توسط پالومر و همکارانش برای مایع‌های یونی با کاتیون 1-آکیل-3-متیل ایمیدازولیوم قابل مقایسه هستند. حجم مولکولی محاسبه شده برای ترکیب‌های A-D، $0/25 \text{ nm}^3 \text{ molecule}^{-1}$ است.



شکل 4. گراف های مولکولی شامل نقاط بحرانی و مسیرهای پیوندی برای جفت یون های گوناگون.

جدول 4. نتایج مربوط به آنالیز NBO (مقادیر مربوط به مونومر در پرانتز آورده شده است)

	A	B	C	D
CT	-0.9191	-0.9139	-0.9744	-0.9694
Occupancy				
$\sigma^*(\text{N-H})$	0.0347 (0.0062)	0.0067		
$\sigma^*(\text{C-H})$	0.0145 (0.0051)	0.0052	0.0045(H7) 0.0052(H12) 0.0085(H13)	0.0152
$E^{(2)}$ (کیلوژول بر مول)				
$\text{LPN} \rightarrow \sigma^*(\text{N}_2\text{-H}_{11})$	39.12	43.68		
$\text{LPN} \rightarrow \sigma^*(\text{C-H})$	6.69	4.81	4.81	17.2

جدول 5. مقادیر چگالی الکترونی $\rho(r)$ ، لاپلاسین چگالی الکترونی $\nabla^2\rho(r)$ و چگالی انرژی الکترونی کل $H(r)$ در نقاط بحرانی برای ساختارهای گوناگون

Bond	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$H(r)$
A			
H10...N16	0.018	0.058	0.002
H11...N18	0.040	0.096	-0.004
H11-N2	0.316	-1.878	-0.514
H10-C1	0.298	-1.197	-0.326
B			
N16...H11	0.045	0.096	-0.007
N18...H12	0.014	0.045	0.002
C3-H12	0.297	-1.179	-0.323
N2-H11	0.310	-1.827	-0.502
C			
H12...N16	0.010	0.034	0.002
H13...N16	0.007	0.024	0.001
H13...N18	0.014	0.045	0.002
H7...N18	0.012	0.036	0.002
C3-H12	0.298	-1.185	-0.326
C4-H13	0.301	-1.213	-0.333
C6-H7	0.293	-1.120	-0.313
D			
N16...H13	0.022	0.071	0.002
C4-H13	0.295	-1.175	-0.321
Mim ⁺			
C1-H10	0.300	-1.193	-0.328
N2-H11	0.347	-1.985	-0.542
N2-C3	0.302	-0.832	-0.422
C3-H12	0.298	-1.176	-0.325
C4-H13	0.298	-1.168	-0.324
C6-H7	0.292	-1.097	-0.311
B14-C15	0.153	-0.061	-0.151
C15-N16	0.492	-0.456	-0.924
B14-C17	0.152	-0.061	-0.149
C17-N18	0.493	-0.449	-0.927
B14-C19	0.159	-0.060	-0.159
C19-N20	0.494	-0.451	-0.929
B14-C21	0.159	-0.060	-0.159
C21-N22	0.494	-0.451	-0.929

جدول 6. مقادیر جابجایی شیمیایی مستقل از هسته (NICS) برای جفت یون‌ها

ساختار	NICS(0)	Δ NICS(0)
A	-11.40	0.12
B	-12.26	0.98
C	-10.18	-1.1
D	-12.04	0.76
Mim ⁺	-11.28	0

خودبخودی است. نتایج نشان می‌دهد پایداری کمپلکس‌ها در حضور حلالهای مختلف نسبت به مونومرها کاهش می‌یابد. همچنین با افزایش قطبیت حلال تجمع یونها برای تشکیل جفت یون کاهش یافته است. بر اساس خواص ترمودینامیکی بدست آمده، مایع یونی $[Mim]^+[B(CN)_4]^-$ دارای چگالی و هدایت یونی نسبتاً مشابه با نمک‌هایی است که توسط کرسینک و همکارانش مورد مطالعه قرار گرفته است. بر اساس آنالیز NBO، در تمام جفت یون‌ها انتقال بار از آنیون به کاتیون صورت می‌گیرد. همچنین برهم کنش‌های دهنده‌پذیرنده $LP(N) \rightarrow \sigma^*(N-H)$ و $LP(N) \rightarrow \sigma^*(C-H)$ مهم‌ترین برهمکنشها در این جفت یون‌ها هستند. نتایج AIM نشان می‌دهد که برهمکنش $N \dots H-N$ قویتر از $N \dots H-C$ است. آنالیز جابجایی شیمیایی مستقل از هسته نشان داد که مقدار مطلق NICS در کمپلکسها افزایش می‌یابد (به استثناء ساختار C)، بنابراین، پیش بینی می‌شود که آروماتیسیته حلقه کاتیون در اثر تشکیل کمپلکس افزایش یافته و باعث افزایش عدم استقرار الکترونها π شده است.

منابع و مراجع

- 1) W. Liu, L. Cheng, Y. Zhang, H. Wang, M. Yu, J. Mol. Liq. 140 (2008) 68.
- 2) A. Triolo, O. Russina, B. Fazio, G.B. Appetecchi, M. Carewska, S. Passerini, J. Chem. Phys. 130 (2009) 164521.
- 3) S.H. Shamsi, N.D. Danielson, J. Sep. Sci. 30 (2007) 1729.
- 4) M.A.P. Martins, C.P. Frizzo, D.N. Moreira, N. Zantta, H.G. Bonaccorso, Chem. Rev. 713 (2008) 2015.
- 5) F. Van Rantwijk, R.A. Sheldon, Chem. Rev. 107 (2007) 2757.
- 6) R. Hagiwara, Y.J. Ito, Fluorine Chem. 105 (2000) 221.
- 7) J.G. Huddleston, A.E. Visser, W.M. Reichert, H. D. Willauer, G.A. Broker, R.D. Rogers, Green

کمپلکس‌های C و D مقادیر $\nabla^2\rho(r)$ و $H(r)$ در پیوندهای هیدروژنی $N \dots H-C$ مثبت هستند و نشان می‌دهند که ماهیت این برهمکنش‌ها الکترواستاتیکی است. در یک پیوند هیدروژنی خاص، ایجاد برهمکنش $Y \dots H-X$ با تضعیف پیوند کووالانسی $H-X$ همراه است. همراه با این تضعیف، فرکانس کششی پیوند $H-X$ و همچنین چگالی الکترون پیوند $H-X$ کاهش می‌یابد. نتایج AIM در جدول 5 نشان می‌دهد که $\rho(r)$ در نقاط بحرانی پیوندهای $N-H$ و $C-H$ با تشکیل پیوندهای هیدروژنی $N \dots H-C$ و $N \dots H-N$ کاهش می‌یابد و این امر در توافق با کاهش ماهیت کووالانسی و افزایش فواصل پیوندی مربوطه است.

آنالیز NICS

جابجایی شیمیایی مستقل از هسته برای به دست آوردن درک عمیق از عدم استقرار الکترون‌های π در جفت یون‌ها، آنالیز جابجایی شیمیایی مستقل از هسته (NICS) با استفاده از روش GIAO انجام شده است. نتایج نشان می‌دهد که مقدار مطلق NICS در کمپلکس‌ها افزایش یافته است (جدول 6). در نتیجه، آروماتیسیته حلقه کاتیون با تشکیل کمپلکس افزایش می‌یابد (به استثناء ساختار C) که باعث افزایش عدم استقرار الکترون π شده است.

نتیجه‌گیری

محاسبات نظریه تابع چگالی (DFT) به منظور بررسی ساختارها، انرژی‌های برهمکنش، پیوندهای هیدروژنی و خواص ترمودینامیکی و مکان‌شناسی کمپلکس‌ها در مایع یونی $[Mim]^+[B(CN)_4]^-$ انجام شد. چهار کمپلکس حلقوی با پیوندهای هیدروژنی بین‌مولکولی روی سطح انرژی پتانسیل بدست آمد. پایدارترین ساختارها (A و B) دارای پیوند هیدروژنی از نوع $N \dots H-N$ هستند. پایداری کمپلکسها به صورت $A > B > C > D$ می‌باشد. به نظر می‌رسد دو عامل از جمله نوع پیوند هیدروژنی و تعداد پیوندهای هیدروژنی نقش مهمی در پایداری کمپلکس‌ها ایفا می‌کنند. مقادیر انرژی برهمکنش جفت یون‌ها در فاز گازی عموماً منفی‌تر از فاز محلول هستند. در حلال‌های مختلف با افزایش ثابت دی‌الکتریک حلال، مقادیر بدست آمده برای انرژی برهمکنش محاسبه شده کاهش یافته است. همه مقادیر مربوط به ΔG_{sln}° مثبت هستند، بنابراین تشکیل کمپلکس در فاز محلول یک فرآیند غیر

- J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- 23) E.D. Glendening, A.E. Reed, J.E. Carpenter, F. Weinhold, NBO, Version 3.1. Gaussian Inc, Pittsburgh, PA, 1992.
- 24) F. Biegler-Knig, J. Schnbohm, D. Bayles, J. Comput. Chem. 22 (2001) 545.
- 25) S. Miertus, E. Scrocco, J. Tomasi, Chem. Phys. 55 (1981) 117.
- 26) K. Wolinski, J.F. Hilton, P. Pulay, J. Am. Chem. Soc. 112 (1990) 8251.
- 27) A. Klamt, J. Phys. Chem. 99 (1995) 2224.
- 28) J. Palomar, V.R. Ferro, J.S. Torrecilla, F. Rodriguez, Ind. Engin. Chem. Res. 46 (2007) 6041.
- 29) U.P.R.M. Preiss, J.M. Slattery, I. Krossing, Ind. Eng. Chem. Res. 48 (2009) 2290.
- Chem. 3 (2001) 154.
- 8) T. Welton, Chem. Rev. 99 (1999) 2071.
- 9) S. Werner, M. Haumann, P. Wasserscheid, Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng. 1 (2010) 203.
- 10) H. Ohno, Electrochemical Aspects of Ionic Liquids, Wiley: Hoboken NJ., 2011.
- 11) W.L. Hough, R.D. Rogers, Bull. Chem. Soc. Jpn. 80 (2007) 2262.
- 12) H. Roohi, S. Khyrkah, J. Mol. Liq. 177 (2013) 119.
- 13) J.J. Allen, S.R. Bowser, K. Krishnan Damodaran, Phys. Chem. Chem. Phys. 16 (2014) 8078.
- 14) H. Roohi, R. Salehi. J. Mol. Liq. 161 (2011) 63.
- 15) A. Gieldoń, M. Bobrowski, A. Bielicka-Gieldoń, C. Czaplewski. J. Mol. Liq. 225 (2016) 467.
- 16) Q. Zhang, Y. Lan, H. Liu, X. Zhang, X. Zhang, Y. Wei, J. Chem. Eng. Data 61 (2016) 2002.
- 17) V. Znamenskiy, M.N. Kobrak, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 1072.
- 18) M. Kermanioryani, M.I.A. Mutalib, Y. Dong, K.C. Lethesh, O.B.O. Ben Ghanem, K.A. Kurnia, J.M. Leveque, J. Chem. Eng. Data 61 (2016) 2020.
- 19) E.I. Izgorodina, Z.L. Seeger, D.L.A. Scarborough, S.Y.S. Tan, Chem. Rev. 117 (2017) 6696.
- 20) P. Wang, S.M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Gratzel, Chem. Mater. 16 (2004) 2694.
- 21) S.F. Boys, F. Bernardi, Mol. Phys. 19 (1970) 553.
- 22) M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng,