

مطالعه نظری مایع‌های یونی ایمیدازولیوم جفت‌شده با آنیون دی‌سیانامید: تاثیر طول زنجیر جانبی و عامل‌دار کردن آن با اتر

فروزان آرش نژاد و مرتضی زارع*

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

(تاریخ دریافت: 1400/1/24 تاریخ پذیرش: 1400/3/22)

ویژگی‌های هندسی و الکترونی چهار مایع یونی بر پایه ایمیدازولیوم با طول زنجیرهای آلکیلی جانبی مختلف که با آنیون دی‌سیانامید جفت شده‌اند، مطالعه و اثر عامل‌دار کردن آن با اتر نیز بررسی شده است. ساختار هندسی و پایداری نسبی جفت‌یون‌ها بحث شده است. در پایدارترین جهت‌گیری‌ها، آنیون در بالای صفحه ایمیدازولیوم قرار گرفته و ارتباط نزدیکی با C2-H کاتیون دارد. در مایع‌های یونی بر پایه ایمیدازولیوم، با افزایش طول زنجیر آلکیلی، انرژی برهمکنش کاتیون-آنیون از روند مشخصی پیروی نمی‌کند، در حالی که در جفت یون‌های عامل‌دار شده روند انرژی برهمکنش کاهشی است. در اثر عامل‌دار کردن با اتر، انرژی برهمکنش افزایش می‌یابد. سطوح پتانسیل الکترواستاتیکی برای یافتن نحوه جهت‌گیری مطلوب کاتیون و آنیون ترسیم شده است. برهمکنش کاتیون-آنیون در پایدارترین صورت-بندی‌ها با انجام آنالیز اوربیتال پیوند طبیعی مورد بررسی قرار گرفته است. بارهای جزئی و انرژی پایداری اختلال مرتبه دوم محاسبه شده است. در آخر آنتالپی استاندارد تشکیل فاز گازی جفت‌یون‌های مورد مطالعه و همچنین تأثیر طول زنجیر جانبی آلکیلی بر آنتالپی تشکیل مایع‌های یونی بررسی گردیده است. با افزایش طول زنجیر جانبی آلکیلی، میزان آنتالپی تشکیل محاسبه شده کاهش می‌یابد و سهم گروه CH_2 نیز محاسبه شده است.

کلید واژه: آنتالپی تشکیل، ایمیدازولیوم، مایع‌های یونی، عامل‌دار شده با اتر، DFT(D3)

مقدمه

[3 و 7].

بررسی‌های محاسباتی اندکی بر روی مایع‌های یونی عامل‌دار شده با اتر انجام شده است. در سال 2007، فی و همکارانش [8] از محاسبات نظریه تابعیت چگالی به همراه طیف‌سنجی زیرقرمز برای بررسی نقش عامل‌دار کردن در ساختارها و ویژگی‌های مایع‌های یونی بر پایه ایمیدازولیوم جفت‌شده با هالیدها (Cl^- ، Br^- و I^-) و همچنین آنیون بیس(تری‌فلوئورومتان‌سولفونیل)ایمید (Tf_2N) استفاده کردند. آن‌ها نشان دادند که حضور اکسیژن در زنجیر جانبی باعث می‌شود که جهت‌گیری زنجیر جانبی نسبت به حلقه، در کاتیون‌های عامل‌دار شده و کاتیون‌های عامل‌دار نشده متفاوت باشد. این تفاوت به دلیل توانایی اکسیژن گروه اتری برای تشکیل پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی با هیدروژن‌های حلقه ایمیدازولیوم است. آن‌ها همچنین نشان دادند که گروه اتری می‌تواند باعث تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی در مایع‌های یونی عامل‌دار شده گردد [8]. در سال 2017، شن و همکارانش [9] با انجام شبیه‌سازی دینامیک مولکولی بر روی مایع‌های یونی بر پایه آمونیوم عامل‌دار شده با اتر، برهمکنش‌های بین کاتیون و آنیون را بررسی کردند. آن‌ها نشان دادند که انعطاف‌پذیری زنجیر آلکوکسی باعث کاهش برهمکنش الکتروستاتیک بین کاتیون آمونیوم با آنیون Tf_2N می‌شود. همچنین، نتایج کار آن‌ها نشان داد که برهمکنش الکتروستاتیک بین کاتیون و آنیون یک عامل تعیین‌کننده در ویژگی‌های انتقالی مثل گرانشی و رسانایی یونی مایع‌های یونی عامل‌دار شده با اتر می‌باشد [9].

در این پژوهش، ویژگی‌های هندسی و الکترونی چهار مایع یونی بر پایه ایمیدازولیوم با طول زنجیرهای آلکیلی جانبی مختلف که با آنیون دی‌سیانامید جفت شده‌اند (جدول 1)، بررسی و اثر عامل‌دار کردن با اتر نیز مطالعه شده است. انرژی برهمکنش کاتیون-آنیون برای پایدارترین صورت-بندی‌ها محاسبه می‌شود. سطوح پتانسیل الکترواستاتیکی (ESP) برای یافتن نحوه جهت‌گیری مطلوب کاتیون و آنیون ترسیم و برهمکنش کاتیون-آنیون در پایدارترین صورت-بندی‌ها با انجام آنالیز اوربیتال پیوند طبیعی (NBO) بررسی می‌شود. همچنین، بارهای جزئی و انرژی

مایع‌های یونی، دسته نسبتاً جدیدی از ترکیب‌های شیمیایی هستند که با ویژگی‌های عالی خود جایگزین مناسبی برای حلال‌های آلی و معدنی می‌باشند. این مواد از یک کاتیون آلی حجیم و یک آنیون آلی و یا معدنی تشکیل شده‌اند. از جمله کاتیون‌هایی که به‌طور متداول در ساختار مایع‌های یونی به کار می‌روند عبارتند از: ایمیدازولیوم، پیریدینیوم، پیرولیدینیوم، فسفونیوم و آمونیوم. هرکدام از این کاتیون‌ها شامل یک یا چند زنجیر آلکیلی هستند. به‌این‌ترتیب، از ترکیب یک کاتیون، یک زنجیر آلکیلی جانبی و یک آنیون می‌توان یک مایع یونی با ویژگی‌های موردنظر را طراحی کرد [1]. مایع‌های یونی دارای ویژگی‌های منحصر به فرد زیادی شامل فشار بخار ناچیز، فراریت پایین، پایداری حرارتی در دماهای بالا، هدایت یونی بالا، پایداری شیمیایی و الکتروشیمیایی زیاد، اشتعال‌ناپذیری، امتزاج‌پذیری با ترکیب‌های آلی، فاز مایع پایدار در گستره وسیع دمایی و سازگاری با محیط‌زیست می‌باشند [2].

عامل‌دار کردن مایع‌های یونی، تهیه مایع‌های یونی ویژه که نیازهای کاربردی مختلفی را برآورده می‌کنند، آسان می‌کند [3]. معروفترین و پرکاربردترین مایع یونی با کاتیون عامل‌دار شده، ایمیدازولیوم است که عامل‌دار کردن آن با گروه‌های هیدروکسیل [4]، آلکن [5]، کریوکسیلیک [6] و اتر [3] با موفقیت انجام شده است. بررسی‌های تجربی زیادی بر روی تاثیر عامل‌دار کردن با اتر بر روی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی مایع‌های یونی صورت گرفته است. به عنوان نمونه، مشخص شده که وارد کردن گروه‌های عاملی اتر یا هیدروکسیل در زنجیر آلکیل، تغییرهای قابل توجهی در حلالیت این ترکیب‌ها ایجاد می‌کند [6]. ترکیب‌های بر پایه آمونیوم دارای یک گروه متوکسی‌اتیل از گرانشی کمتری نسبت به نمک‌های تتر آلکیل آمونیوم برخوردار هستند [3]. علاوه بر این، ورود گروه اتر در کاتیون مایع‌های یونی اغلب دمای ذوب را کاهش می‌دهد

کاتیون-آنیون طبق معادله (1) محاسبه می‌شود [13 و 14].

$$E_{int} = E_{ion-pair} - (E_{cation}^{@ion-pair} + E_{anion}^{@ion-pair}) \quad (1)$$

که در این‌جا، $E_{ion-pair}$ انرژی جفت‌یون، $E_{cation}^{@ion-pair}$ انرژی کاتیون در ساختار بهینه‌شده جفت‌یون و $E_{anion}^{@ion-pair}$ انرژی آنیون در ساختار بهینه جفت‌یون می‌باشد. همچنین انرژی تشکیل جفت‌یون طبق معادله (2) محاسبه می‌شود [13 و 14].

$$E_{from} = E_{ion-pair} - (E_{cation} + E_{anion}) \quad (2)$$

که در این‌جا، E_{cation} انرژی کاتیون که به تنهایی بهینه شده و E_{anion} انرژی آنیون که به تنهایی بهینه شده، می‌باشند. از اختلاف انرژی تشکیل جفت‌یون (E_{form}) و انرژی برهم‌کنش کاتیون-آنیون (E_{int})، انرژی تغییر شکل (E_{def}) حاصل می‌شود.

مقدار آنتالپی استاندارد تشکیل با استفاده از رویکرد انرژی اتمی شدن و به کمک روش ترکیبی G3(MP2) به دست می‌آید [13]. نظریه G3(MP2) از انرژی نقطه صفر مقیاس‌شده حاصل از نظریه هارتری فاک HF/6-31G(d) و هندسه حاصل از نظریه اختلالی مرتبه دوم MP2(full)/6-31G(d) استفاده می‌کند و به دنبال آن، محاسبه انرژی تک نقطه در سطوح QCISD(T)/6-31G(d) و QCISSD(T)/6-31G(d) انجام می‌شود [15].

نتایج و بحث

برای به‌دست آوردن ساختارهای هندسی پایدار هریک از جفت‌یون‌ها، آنیون دی‌سیانامید در موقعیت‌های مختلفی نسبت به کاتیون ایمیدازولیوم قرار داده شد و شش ساختار اولیه متفاوت برای هریک از جفت‌یون‌ها ایجاد گردید. ساختارهای حاصل از بهینه‌سازی در سطح B3LYP/6-311++G(d,p) با و بدون در نظر گرفتن تصحیح پراکندگی در پوشه تکمیلی (شکل‌های 1 تا 16) نشان داده شده است. مقدارهای انرژی، تصحیح BSSE، انرژی با تصحیح متعادل‌کننده و انرژی نسبی این ساختارها در پوشه تکمیلی (جدول‌های 1 تا 16) آمده است. با استفاده از انرژی صورت بندی‌ها با پایدارترین انرژی، به‌عنوان مرجع، انرژی نسبی سایر صورت بندی‌ها محاسبه گردید. در این شکل‌ها و جدول‌ها، ساختارها به ترتیب مقدار انرژی نسبی مرتب شده‌اند.

پایدارترین صورت بندی‌های مربوط به جفت یون‌های مورد بررسی در سطح B3LYP(D3)/6-311++G(d,p) با در نظر گرفتن تصحیح پراکندگی در شکل 1 نشان داده شده است. در پایدارترین صورت بندی‌های جفت‌یون‌های غیرعامل‌دار، آنیون خارج از صفحه حلقه کاتیون و در بالای C2-H قرار دارد. در جفت یون‌های عامل‌دار شده با اتر، آنیون در خارج از صفحه حلقه و در بالای C2-N1 و یا C2-N3 قرار گرفته است. نزدیک‌ترین فاصله‌های بین اتم‌های آنیون و کاتیون برای مایع‌های یونی غیر عامل‌دار و عامل‌دار به ترتیب در جدول‌های 2 و 3 آمده است. همان‌گونه که پیداست، در مورد ترکیب‌های عامل‌دار نشده، یکی از نیتروژن‌های انتهایی آنیون دی‌سیانامید (N3) با هیدروژن حلقه

پایداری اختلال مرتبه دوم محاسبه می‌می‌گردد. در آخر، آنتالپی استاندارد تشکیل فاز گازی جفت‌یون‌های مورد بررسی به کمک رویکرد اتمی شدن و در سطح G3(MP2) محاسبه می‌گردد. تأثیر طول زنجیر جانبی آلکیلی بر آنتالپی تشکیل مایع‌های یونی نیز بررسی می‌شود.

جدول 1. نام شیمیایی و نام اختصاری مایع‌های یونی مورد بررسی

Abbreviation	Chemical name
Conventional ILs	
[EMIM]DCA	1-Ethyl-3-methylimidazolium dicyanamide
[BMIM]DCA	1-Butyl-3-methylimidazolium dicyanamide
[HMIM]DCA	1-Hexyl-3-methylimidazolium dicyanamide
[OMIM]DCA	1-Octyl-3-methylimidazolium dicyanamide
Ether-functionalized ILs	
[MOMIM]DCA	1-Methoxy-3-methylimidazolium dicyanamide
[MOEMIM]DCA	1-Methoxyethyl-3-methylimidazolium dicyanamide
[MOBMIM]DCA	1-Methoxybutyl-3-methylimidazolium dicyanamide
[MOHMIM]DCA	1-Methoxyhexyl-3-methylimidazolium dicyanamide

روش‌های محاسباتی

نام شیمیایی مایع‌های یونی بر پایه ایمیدازولیوم مورد مطالعه، به همراه نام اختصاری آن‌ها در جدول 1 آمده است. ابتدا ساختار کاتیون‌ها و آنیون‌ها به تنهایی در سطح B3LYP/6-311++G(d,p) بهینه‌سازی شد. سپس، آنیون دی‌سیانامید در شش جهت‌گیری مختلف نسبت به کاتیون قرار داده شد. بهینه‌سازی هندسه برای همه جفت‌یون‌ها در همان سطح محاسباتی صورت گرفت. گفتنی است که برای بررسی سهم نیروهای پراکندگی، تمام بهینه‌سازی‌های انجام‌شده با استفاده از رویکرد تصحیح پراکندگی گریم (D3) [10]، با تابع دمپینگ بک و جانسون (BJ) [11]، نیز انجام شد. برای مقایسه، پایدارترین صورت بندی‌ها با روش MP2 و با همان مجموعه پایه نیز بهینه‌سازی شد. از نرم‌افزار گوسین 09 [12] برای بهینه‌سازی ساختارها استفاده شد. آنالیز بسامد برای تأیید کمین‌بودن روی سطح انرژی پتانسیل برای همه ساختارها انجام شد. در محاسبه‌های مربوط به جفت‌یون‌ها، خطای ناشی از برهنه‌ی مجموعه‌های پایه با روش تصحیح متعادل‌کننده تعیین شده است. برای بررسی برهم‌کنش کاتیون-آنیون، آنالیز اوربیتال پیوند طبیعی انجام و همچنین سطوح پتانسیل الکترواستاتیکی مولکولی (MEP) ترسیم شده است. با استفاده از انرژی‌های محاسبه شده از کاتیون، آنیون و جفت‌یون، انرژی برهم‌کنش

جدول 2. فاصله نزدیکترین اتم‌های آنیون و کاتیون از یکدیگر برای مایع‌های یونی بر پایه ایمیدازولیوم بر حسب آنگستروم

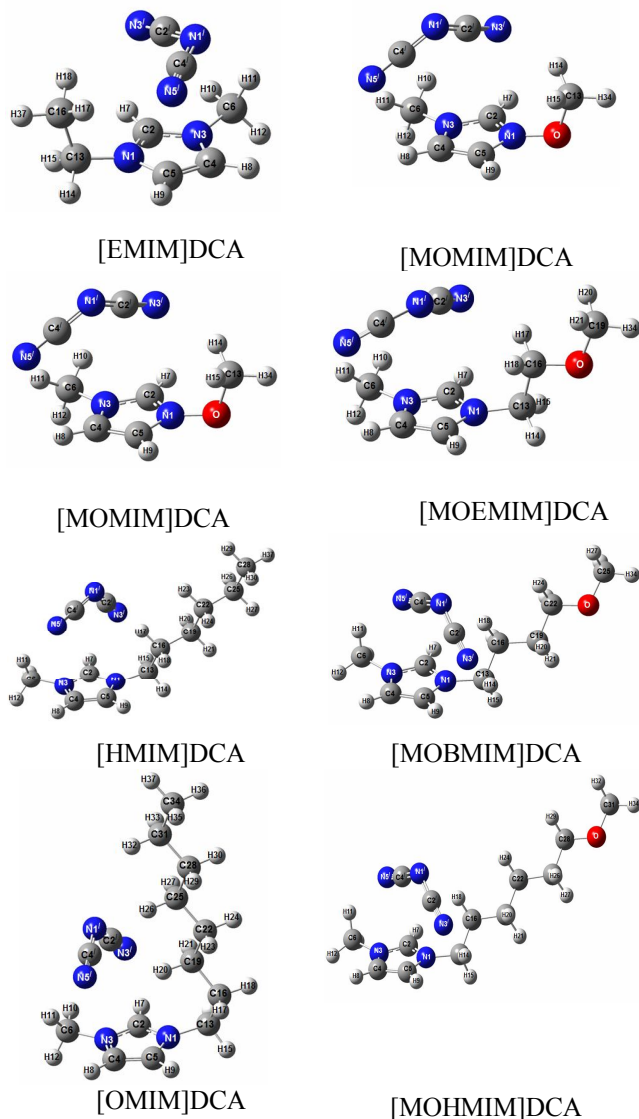
Anion Cation	[EMIM]DCA	[BMIM]DCA	[HMIM]DCA	[OMIM]DCA
N3' ... H7	2.47	2.36	2.36	2.12
N5' ... H11	2.58*	2.39	2.40	2.64

* این فاصله مربوط به N5'... H17 است.

جدول 3. فاصله نزدیکترین اتم‌های آنیون و کاتیون از یکدیگر برای مایع‌های یونی بر پایه ایمیدازولیوم عامل دار شده بر حسب آنگستروم

Anion Cation	[MOMIM]DCA	[MOEMIM]DCA	[MOBMIM]DCA	[MOHMIM]DCA
N3' ... H14	2.36	2.44*	2.39	2.36
N5' ... H11	2.41	2.47	2.37	2.37

* این فاصله مربوط به N3' ... H7 است.



شکل 1. پایدارترین صورت بندی های بپه شده جفت‌یون‌های مورد مطالعه در سطح B3LYP(D3)/6-311++G(d,p).

ایمیدازولیوم (H7) و نیتروژن دیگر آنیون (N5') با یکی از هیدروژن‌های گروه متیل (H11) ارتباط نزدیک دارند. در مورد ترکیب‌های عامل‌دار شده، دو نیتروژن انتهایی آنیون با یکی از هیدروژن‌های گروه متیل (H11) و یکی از هیدروژن‌های زنجیر جانبی (H14) برهم‌کنش دارند (شمارگذاری اتم‌ها در شکل 1 قابل مشاهده است).

مقدارهای انرژی برهم‌کنش کاتیون-آنیون (E_{int})، انرژی تشکیل جفت‌یون (E_{form}) و انرژی تغییر شکل (E_{def}) برای پایدارترین صورت بندی های حاصل از B3LYP(D3) برای مایع‌های یونی بر پایه ایمیدازولیوم در جدول 4 و جفت‌یون عامل‌دار آن‌ها در جدول 5 آمده است. برای مقایسه نتایج، بهینه‌سازی هندسه با استفاده از روش MP2 بر روی پایدارترین صورت‌بندی ها نیز انجام شد. طبق جدول 4، در مایع‌های یونی بر پایه ایمیدازولیوم، مقدارهای انرژی برهم‌کنش و انرژی تشکیل به یکدیگر نزدیک هستند و به همین دلیل، مقدارهای انرژی تغییر شکل اندک هستند. به عنوان نمونه، در سطح B3LYP(D3) انرژی تغییر شکل از 4/09 تا 8/26 کیلوژول برمول تغییر می‌کند که نشان می‌دهد در حضور آنیون، کاتیون تغییر چندانی نمی‌کند. جدول 4 نشان می‌دهد که مایع‌های یونی با طول زنجیرهای مختلف، انرژی برهم‌کنش و همچنین انرژی تشکیل نزدیک به یکدیگر دارند و با افزایش طول زنجیر آلکیلی جانبی روند مشخصی ندارند. جدول 5 برای مایع‌های یونی بر پایه ایمیدازولیوم عامل‌دار شده نیز نشان می‌دهد که مقدارهای انرژی برهم‌کنش و انرژی تشکیل اختلاف چندانی ندارند و انرژی تغییر شکل قابل توجه نیست. برای نمونه، انرژی تغییر شکل در سطح B3LYP(D3) در گستره 6/80 تا 10/81 کیلوژول برمول است. مقدارهای انرژی برهم‌کنش و انرژی تشکیل محاسبه شده به روش B3LYP و B3LYP(D3)، با افزایش طول زنجیر جانبی، روند کاهشی از خود نشان می‌دهند. مقایسه مقدارهای جدول 4 با جدول 5 نشان می‌دهد که بر اساس نتایج هر سه سطح محاسباتی، با عامل‌دار کردن مایع‌های یونی بر پایه ایمیدازولیوم جفت‌شده با آنیون دی‌سیانامید با اتر، انرژی برهم‌کنش کاتیون-آنیون افزایش می‌یابد.

از داده‌های جدول‌های 4 و 5 مشخص است که شامل کردن سهم پراکندگی با استفاده از رویکرد D3 موجب می‌گردد که مقدارهای حاصل از B3LYP به مقدارهای حاصل از روش MP2 نزدیکتر گردد، بدون

جدول 4. انرژی برهم‌کنش کاتیون-آنیون (E_{int})، انرژی تشکیل جفت‌یون (E_{form}) و انرژی تغییر شکل (E_{def}) مایع‌های یونی بر پایه ایمیدازولیوم بر حسب کیلوژول بر مول

Method	Energies	[EMIM]DCA	[BMIM]DCA	[HMIM]DCA	[OMIM]DCA
B3LYP	E_{int}	-334.47	-332.50	-331.16	-330.62
	E_{form}	-328.52	-326.57	-325.37	-326.05
	E_{def}	5.95	5.97	5.79	4.57
B3LYP(D3)	E_{int}	-358.99	-365.18	-364.55	-362.79
	E_{form}	-351.43	-357.33	-356.29	-358.70
	E_{def}	7.56	7.85	8.26	4.09
MP2	E_{int}	-381.20	-383.18	-383.34	-379.28
	E_{form}	-371.84	-376.52	-376.35	-379.20
	E_{def}	9.36	6.54	6.99	0.08

جدول 5. انرژی برهم‌کنش (E_{int}) کاتیون-آنیون، انرژی تشکیل جفت‌یون (E_{form}) و انرژی تغییر شکل (E_{def}) مایع‌های یونی بر پایه ایمیدازولیوم عامل دار شده بر حسب کیلوژول بر مول

Method	Energies	[MOMIM]DCA	[MOEMIM]DCA	[MOBMIM]DCA	[MOHMIM]DCA
B3LYP	E_{int}	-345.56	-334.82	-333.83	-332.46
	E_{form}	-339.18	-327.73	-326.75	-326.26
	E_{def}	6.38	7.08	7.08	6.2
B3LYP(D3)	E_{int}	-376.94	-366.35	-366.23	-364.34
	E_{form}	-370.14	-359.33	-355.42	-354.01
	E_{def}	6.8	7.02	10.81	10.33
MP2	E_{int}	-392.12	-394.05	-385.26	-383.71
	E_{form}	-384.12	-373.43	-376.39	-375.13
	E_{def}	7.92	20.62	8.87	8.59

جدول 6. مقدارهای محاسبه شده برای سهم پراکندگی حاصل از رویکرد D3 بر حسب درصد برای مایع‌های یونی بر پایه ایمیدازولیوم

Ion-pair	[EMIM]DCA	[BMIM]DCA	[HMIM]DCA	[OMIM]DCA
Dispersion correction	6.83	8.94	9.16	8.87

جدول 7. مقدارهای محاسبه شده برای سهم پراکندگی حاصل از رویکرد D3 بر حسب درصد برای مایع‌های یونی بر پایه ایمیدازولیوم عامل‌دار شده

Ion-pair	[MOMIM]DCA	[MOEMIM]DCA	[MOBMIM]DCA	[MOHMIM]DCA
Dispersion correction	8.33	8.61	8.84	8.75

نیز اهمیت زیادی دارد و قابل چشم‌پوشی نیست. همچنین، نتایج نشان می‌دهد که با افزایش طول زنجیر آلکیلی جانبی در مایع‌های یونی بر پایه ایمیدازولیوم، سهم پراکندگی افزایش می‌یابد اما مایع‌های یونی با بلندترین زنجیر، [OMIM]DCA، از این روند پیروی نمی‌کند. در مورد جفت-یون‌های عامل‌دار شده با اتر نیز سهم پراکندگی با افزایش طول زنجیر

آن‌که هزینه‌های محاسباتی افزایش خاصی داشته باشند. سهم پراکندگی را از اختلاف مقدارهای حاصل از B3LYP(D3) و B3LYP محاسبه کرد (جدول‌های 6 و 7). سهم انرژی پراکندگی حاصل از D3 بین 6/83 و 9/16 درصد می‌باشد که نشان می‌دهد، سهم انرژی پراکندگی در محاسبه انرژی برهم‌کنش کاتیون-آنیون برای این دسته از مایع‌های یونی

جدول 8. بارهای جزئی حاصل از آنالیز اوربیتال پیوند طبیعی در سطح B3LYP(D3)/6-311++G(d,p) برای مایع های یونی بر پایه ایمیدازولیوم

	[EMIM]DCA	[BMIM]DCA	[HMIM]DCA	[OMIM]DCA
N1	-0.371	-0.352	-0.351	-0.365
C2	0.306	0.302	0.302	0.296
N3	-0.356	-0.349	-0.349	-0.352
C4	-0.014	0.003	0.002	0.014
C5	0.007	-0.016	-0.016	-0.025
C6	-0.354	-0.359	-0.359	-0.365
H7	0.259	0.266	0.266	0.277
H8	0.235	0.232	0.232	0.238
H9	0.245	0.231	0.231	0.230
H10	0.227	0.213	0.213	0.236
H11	0.237	0.259	0.259	0.243
H12	0.205	0.204	0.204	0.204
C13	-0.158	-0.171	-0.171	-0.158
H14	0.206	0.199	0.199	0.218
H15	0.204	0.250	0.250	0.207
C16	-0.603	-0.396	-0.393	-0.383
H17	0.241	0.227	0.227	0.194
H18	0.226	0.186	0.187	0.210
C19	-	-0.383	-0.378	-0.408
H20	-	0.209	0.210	0.213
H21	-	0.182	0.182	0.205
C22	-	-0.569	-0.374	-0.363
H23	-	0.205	0.198	0.184
H24	-	0.190	0.182	0.183
C25	-	-	-0.377	-0.381
H26	-	-	0.191	0.205
H27	-	-	0.182	0.195
C28	-	-	-0.569	-0.370
H29	-	-	0.196	0.182
H30	-	-	0.190	0.181
C31	-	-	-	-0.378
H32	-	-	-	0.190
H33	-	-	-	0.188
C34	-	-	-	-0.569
H35	-	-	-	0.190
H36	-	-	-	0.189
H37	0.209	0.202	0.199	0.198
N1'	-0.720	-0.704	-0.705	-0.700
C2'	0.452	0.457	0.457	0.471
N3'	-0.582	-0.591	-0.591	-0.600
C4'	0.446	0.455	0.455	0.443
N5'	-0.546	-0.581	-0.581	-0.568

روی جفتیون [EMIM]DCA نشان می‌دهد که در آنیون بار منفی بر روی نیتروژن‌ها و بار مثبت بر روی کربن‌ها توزیع شده است و در کاتیون، نیتروژن‌ها بار منفی دارند. کربن متیل (C6) و کربن‌های اتیل (C16, C13) بار منفی دارند. شماره اتم‌ها در شکل 1 مشخص شده است. کربن‌های C4 و C5 از حلقه ایمیدازولیوم تقریباً خنثی هستند، اما کربن C2 حلقه ایمیدازولیوم بار مثبت دارد. همه هیدروژن‌ها دارای بار مثبت هستند و در بین هیدروژن‌ها، هیدروژن متصل به C2 (H7)، بیشترین

جانبی افزایش می‌یابد، اما جفتیون با بلندترین زنجیر، [MOHMIM]، از این روند پیروی نمی‌کند. نکته قابل ذکر دیگر این است که عامل‌دار کردن جفتیون‌ها با اتر بر روی سهم پراکندگی از روند مشخصی پیروی نمی‌کند.

از آنالیز اوربیتال پیوند طبیعی برای محاسبه بار جزئی اتم‌ها و همچنین انرژی پایداری اختلال مرتبه دوم، $E(2)$ ، استفاده شد. آنالیز بار اوربیتال پیوند طبیعی روی پایدارترین جفتیون‌های بر پایه ایمیدازولیوم انجام و یافته‌ها در جدول 8 آمده است. آنالیز بار اوربیتال پیوند طبیعی بر

جدول 9. بارهای جزئی حاصل از آنالیز اوربیتال پیوند طبیعی در سطح B3LYP(D3)/6-311++G(d,p) برای مایع‌های یونی بر پایه ایمیدازولیوم عامل دار شده

	[MOMIM]DCA	[MOEMIM]DCA	[MOBMIM]DCA	[MOHMIM]DCA
N1	-0.051	-0.367	-0.354	-0.353
C2	0.302	0.313	0.313	0.312
N3	-0.357	-0.358	-0.349	-0.349
C4	0.005	0.004	-0.022	-0.022
C5	-0.047	-0.027	0.003	0.002
C6	-0.366	-0.365	-0.359	-0.359
H7	0.262	0.261	0.237	0.238
H8	0.264	0.256	0.231	0.230
H9	0.242	0.232	0.259	0.258
H10	0.224	0.225	0.206	0.206
H11	0.258	0.255	0.262	0.262
H12	0.205	0.204	0.205	0.205
C13	-0.216	-0.173	-0.170	-0.172
H14	0.227	0.215	0.254	0.255
H15	0.175	0.219	0.200	0.199
C16	-	-0.036	-0.401	-0.398
H17	-	0.202	0.185	0.185
H18	-	0.167	0.229	0.228
C19	-	-0.197	-0.395	-0.372
H20	-	0.168	0.216	0.209
H21	-	0.162	0.197	0.185
C22	-	-	-0.007	-0.375
H23	-	-	0.149	0.184
H24	-	-	0.164	0.198
C25	-	-	-0.197	-0.393
H26	-	-	0.154	0.202
H27	-	-	0.159	0.196
C28	-	-	-	-0.006
H29	-	-	-	0.155
H30	-	-	-	0.150
C31	-	-	-	-0.196
H32	-	-	-	0.156
H33	-	-	-	0.153
H34	0.196	0.186	0.184	0.184
O	-0.380	-0.599	-0.594	-0.595
N1'	-0.692	-0.707	-0.700	-0.700
C2'	0.475	0.456	0.456	0.457
N3'	-0.615	-0.589	-0.576	-0.578
C4'	0.461	0.453	0.473	0.473
N5'	-0.573	-0.561	-0.614	-0.614

آنالیز بار اوربیتال پیوند طبیعی روی پایدارترین جفتیون‌های عامل-دار شده بر پایه ایمیدازولیوم نیز انجام شد که یافته‌ها در جدول 9 آمده است. در جفتیون [MOMIM]DCA، در آنیون، نیتروژن‌ها منفی و کربن‌ها مثبت هستند. در کاتیون مربوطه، اکسیژن و هر دو نیتروژن‌های حلقه ایمیدازولیوم بار منفی دارند، در حالی که N1 به دلیل اتصال به اتم الکترون‌گاتیوتر اکسیژن، بار منفی ناچیزی دارد (به شماره‌گذاری شکل 1 مراجعه کنید). کربن متیل (C6) و کربن متوکسی (C13) بار منفی دارند، در حالی که کربن‌های C4 و C5 حلقه تقریباً خنثی و کربن C2 حلقه بار مثبت دارد. تمام هیدروژن‌ها دارای بار مثبت هستند و در بین آن‌ها H7 و

بار مثبت را دارد. به این ترتیب، بیش‌ترین بار مثبت کاتیون بر روی H7-C2 توزیع شده است. بنابراین، این ناحیه از کاتیون ایمیدازولیوم برای برهم‌کنش با آنیون مطلوب‌تر است. مقدارهای بار جزئی مربوط به جفتیون‌های با طول زنجیر آلکیلی بلندتر نشان می‌دهد که افزایش طول زنجیر آلکیلی تغییر چندانی در نحوه توزیع بار روی اتم‌ها ایجاد نمی‌کند. به طوری که کربن متیل و کربن‌های زنجیر آلکیلی جانبی همگی بار منفی دارند. C4 و C5 از حلقه ایمیدازولیوم خنثی هستند و کربن C2 حلقه، بار مثبت دارد. هیدروژن متصل به C2 نیز در همگی جفتیون‌ها دارای بیش‌ترین بار مثبت در بین همه هیدروژن‌هاست.

جدول 10. مجموع مقدارهای بار روی کاتیون و آنیون و همچنین مقدار انتقال بار از آنیون به کاتیون برای مایع های یونی بر پایه ایمیدازولیوم و جفت یون عامل دار آنها

Ion-pair	Charge on cation	Charge on anion	Charge transfer
Conventional ILs			
[EMIM]DCA	0.951	-0.951	0.049
[BMIM]DCA	0.964	-0.964	0.036
[HMIM]DCA	0.965	-0.965	0.035
[OMIM]DCA	0.954	-0.954	0.046
Ether-functionalized ILs			
[MOMIM]DCA	0.944	-0.944	0.056
[MOEMIM]DCA	0.948	-0.948	0.052
[MOBMIM]DCA	0.961	-0.961	0.039
[MOHMIM]DCA	0.962	-0.962	0.038

جدول 11. عمدتترین برهمکنش های اوربیتال پیوند طبیعی دهنده پذیرنده و مجموع انرژی پایداری مربوطه برحسب کیلوژول برمول

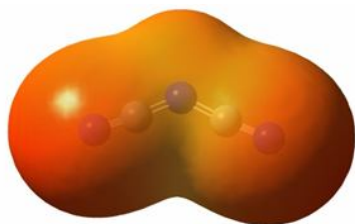
Ion-pair	Donor	Acceptor	Max $E(2)$	Sum $E(2)$
Conventional ILs				
[EMIM]DCA	BD(C2'-N3')	BD*(C2-N3)	9.83	30.92
[BMIM]DCA	BD(C2'-N3')	BD*(C2-H7)	4.60	44.64
[HMIM]DCA	BD(C2'-N3')	BD*(C2-H7)	4.69	44.56
[OMIM]DCA	LP(N3')	BD*(C2-H7)	15.23	51.67
Ether-functionalized ILs				
[MOMIM]DCA	BD(C2'-N3')	BD*(C2-N3)	9.62	49.45
[MOEMIM]DCA	BD(C2'-N3')	BD*(C2-N3)	11.84	41.25
[MOBMIM]DCA	BD(C4'-N5')	BD*(C2-N1)	5.52	39.25
[MOHMIM]DCA	BD(C4'-N5')	BD*(C2-N1)	5.48	38.99

یونی بر پایه ایمیدازولیوم، با افزایش طول زنجیر، مقدار انتقال بار کاهش می یابد اما جفتیون با بلندترین طول زنجیر، [OMIM]DCA از این روند پیروی نمی کند. در مایع های یونی بر پایه ایمیدازولیوم عامل دار نیز، با افزایش طول زنجیر، مقدار انتقال بار کاهش می یابد. گفتنی است که این روند با روند کاهشی انرژی برهمکنش در اثر افزایش طول زنجیر در این دسته از جفتیون ها همخوانی دارد. از سوی دیگر، مقدارهای این جدول نشان می دهد که با عامل دار کردن مایع های یونی ایمیدازولیوم با اتر، انتقال بار افزایش می یابد (به جز در مورد جفتیون با بلندترین زنجیر آلکیلی). همان گونه که قبلا ملاحظه گردید با عامل دار کردن این جفت یون ها انرژی برهمکنش کاتیون-آنیون نیز افزایش می یابد.

مجموع مقدارهای انرژی پایداری اختلال مرتبه دوم کاتیون-آنیون و همچنین بیشترین مقدار انرژی پایداری آنها در جدول 11 آمده است. بررسی مجموع مقدارهای انرژی پایداری $E(2)$ مربوطه برهمکنش آنیون-کاتیون (ستون آخر جدول 11) نشان می دهد که در مورد مایع های یونی بر پایه ایمیدازولیوم جفت شده با آنیون دیسیانامید، با افزایش طول زنجیر آلکیلی جانبی، روند مشخصی دیده نمی شود، اما در مورد مایع های

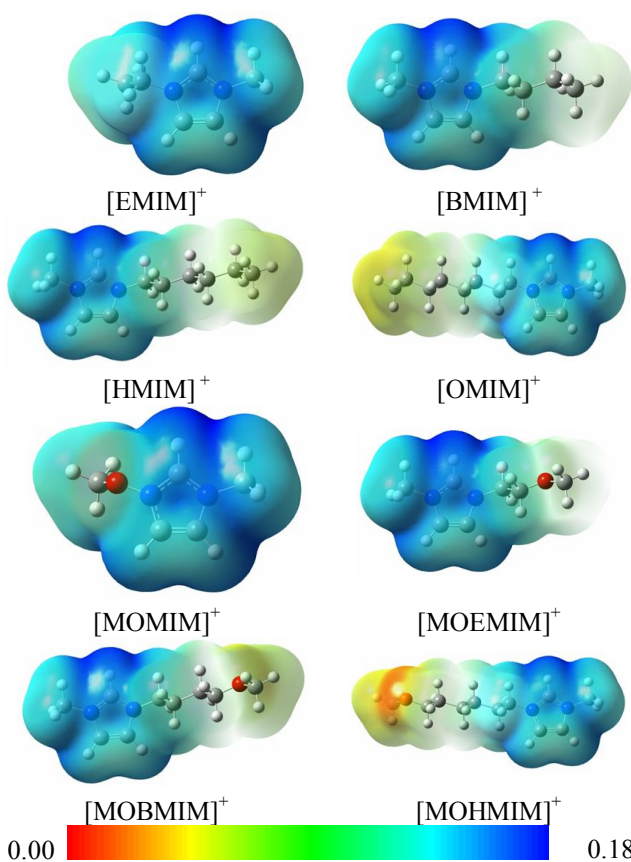
H8 بیشترین بار مثبت را دارند. می توان نتیجه گرفت که در این جفت-یون، در حضور اکسیژن، توزیع بار روی حلقه تغییر کرده است. در جفتیون عامل دار [MOEMIM]DCA، اضافه شدن اکسیژن، توزیع بار بر روی حلقه را تغییر نمی دهد. در این جفتیون نیز C2 بیشترین بار مثبت را در بین کربن های کاتیون حمل می کند و هیدروژن متصل به آن (H7) نیز بیشترین بار مثبت را در بین هیدروژن ها دارد. در جفتیون عامل دار [MOBMIM]DCA، باز هم C2، مثبتترین کربن در کاتیون است، با این تفاوت که هیدروژن متصل به آن (H7) مثبتترین هیدروژن نیست بلکه یکی از هیدروژن های متیل (H11) و هیدروژن متصل به C5 (H9) مثبتترین هیدروژن هستند. توزیع بار اوربیتال پیوند طبیعی در جفتیون عامل دار با بلندترین زنجیر جانبی، یعنی [MOHMIM]DCA بسیار شبیه به [MOBMIM]DCA می باشد.

در جدول 10، مقدارهای مجموع بار کاتیون ها و بار آنیون برای مایع های یونی بر پایه ایمیدازولیوم و جفتیون عامل دار آن و همچنین مقدارهای انتقال بار آمده است. انتقال بار از آنیون به کاتیون صورت گرفته است. مقایسه مقدارهای جدول 10 نشان می دهد که در مایع های



-0.07 0.00

شکل 2. سطح پتانسیل الکترواستاتیکی برای آنیون DCA با مقدار چگالی هم سطح 0.0004 au.



شکل 3. سطوح پتانسیل الکترواستاتیکی برای کاتیون‌های مورد بررسی با مقدار چگالی هم سطح 0.0004 au.

انتظار می‌رود که برای تشکیل جفتیون، کاتیون از قسمتی که بیشترین پتانسیل الکترواستاتیکی مثبت را دارد، با قسمتی از آنیون که بیشترین پتانسیل الکترواستاتیکی منفی را دارد، برهم‌کنش کند. بررسی ساختارهای بهینه شده در شکل 1 نشان می‌دهد که در پایدارترین صورت-بندی-ها آنیون از سمت دو نیتروژن انتهایی، با نواحی از کاتیون که بیشترین پتانسیل الکترواستاتیکی مثبت دارند و در شکل 3 به رنگ آبی پررنگ نشان داده شده‌اند، برهم‌کنش می‌کند.

در این مطالعه، مقدارهای آنتالپی استاندارد تشکیل فاز گازی از رویکرد انرژی اتمی شدن و روش G3(MP2) محاسبه شد. مقدارهای

یونی عامل‌دار شده، با افزایش طول زنجیر جانبی، مجموع مقدار $E(2)$ کاهش می‌یابد (از 49/45 کیلوژول برمول در مورد [MOMIM]DCA به 38/99 کیلوژول برمول در مورد [MOHMIM]DCA). گفتنی است که برای این جفتیون‌های عامل‌دار، روند تغییرهای مجموع $E(2)$ با روند تغییرهای میزان انتقال بار یکسان است. پس، یک همبستگی بین مقدارهای $E(2)$ و مقدارهای انتقال بار وجود دارد. از سوی دیگر، در اثر عامل‌دار کردن جفتیون با اتر، مقدارهای مجموع $E(2)$ از روند مشخصی پیروی نمی‌کند. به عنوان نمونه، در اثر عامل‌دار کردن [EMIM]DCA و تبدیل آن به [MOMIM]DCA مجموع $E(2)$ از 30/92 کیلوژول برمول به 49/45 کیلوژول برمول افزایش می‌یابد، در صورتی که عامل‌دار کردن [BMIM]DCA و تبدیل آن به [MOEMIM]DCA، منجر به کاهش مجموع $E(2)$ از 44/64 کیلوژول برمول به 41/25 کیلوژول برمول می‌شود. در جدول 11، بیشترین مقدارهای $E(2)$ و اوربیتال‌های دهنده و پذیرنده مربوطه آمده است. در مایع‌های یونی بر پایه ایمیدازولیوم، بیشترین $E(2)$ مربوط به برهم‌کنش بین اوربیتال پیوندی BD(C-N) و یا غیرپیوندی LP(N) آنیون، به عنوان دهنده، با اوربیتال ضدپیوندی BD*(C2-N) و یا ضدپیوندی BD*(C2-H) کاتیون، به عنوان گیرنده، است. با توجه به توزیع بارهای اوربیتال پیوند طبیعی که به تازگی بحث شد، انتظار نیز همین است که آنیون از سمت نیتروژن‌های انتهایی خود بیشترین برهم‌کنش را با C2 کاتیون داشته باشد. در مورد جفتیون‌های عامل‌دار شده، بیشترین میزان $E(2)$ مربوط به برهم‌کنش اوربیتال پیوندی BD(C-N) آنیون، به عنوان دهنده، با اوربیتال ضدپیوندی BD*(C2-N3) و یا BD*(C2-N1) کاتیون، به عنوان گیرنده، است. آنالیز بار اوربیتال پیوند طبیعی در مورد این جفتیون‌های عامل‌دار نیز با این نوع برهم‌کنش همخوانی دارد.

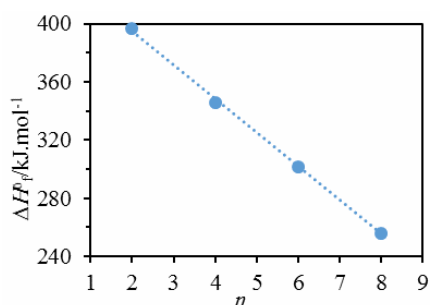
سطوح پتانسیل الکترواستاتیکی آنیون دی‌سیانامید و کاتیون‌های مورد بررسی در این بخش مطالعه شد. پتانسیل الکترواستاتیکی منفی مربوط به توانایی جذب یک پروتون است و مقدارهای مثبت آن مربوط به توانایی جذب الکترون و یا به عبارتی تمایل به دفع پروتون می‌باشد. پتانسیل الکترواستاتیکی معمولاً به صورت یک سطح ترسیم شده، قابل نمایش است. به این ترتیب که یک هم‌سطح از چگالی الکترونی ترسیم می‌شود و بر طبق مقدارهای پتانسیل الکترواستاتیکی در هر نقطه بر روی آن، رنگ‌آمیزی می‌شود. به طور قراردادی ناحیه‌های با منفی‌ترین پتانسیل الکترواستاتیکی با رنگ قرمز و نواحی با مثبت‌ترین پتانسیل با رنگ آبی نمایش داده می‌شوند. سطح پتانسیل الکترواستاتیکی برای آنیون دی‌سیانامید در شکل 2 نشان داده شده است. بیشترین پتانسیل الکترواستاتیکی منفی بر روی نیتروژن‌های DCA به ویژه نیتروژن‌های انتهایی توزیع شده است. سطوح پتانسیل الکترواستاتیکی برای کاتیون‌های بر پایه ایمیدازولیوم مورد بررسی در شکل 3 نمایش داده شده است. همان‌طور که در شکل مشخص است، در تمام کاتیون‌ها بیشترین پتانسیل الکترواستاتیکی مثبت روی هیدروژن‌های حلقه ایمیدازولیوم و به طور خاص هیدروژن متصل به C2 متمرکز شده است. در شکل 3 سطوح پتانسیل الکترواستاتیکی برای کاتیون‌های عامل‌دار نیز نمایش داده شده است. در کاتیون‌های عامل‌دار نیز بیشترین پتانسیل الکترواستاتیکی مثبت در نزدیکی C2 توزیع شده است. در این کاتیون‌ها اطراف اکسیژن پتانسیل الکترواستاتیکی نزدیک به صفر می‌باشد. بنابراین با توجه به پتانسیل الکترواستاتیکی کاتیون و آنیون می‌توان جهت‌گیری مناسب آن‌ها در تشکیل جفتیون را تشخیص داد. در واقع

جدول 12. مقدارهای انرژی G3(MP2) در صفر کلونین (E_0) و آنتالپی G3(MP2) در 298 کلونین (H_{298}) بر حسب a.u. و همچنین انرژی اتمی شدن (D_0)، آنتالپی استاندارد تشکیل فاز گازی در دمای صفر کلونین (ΔH_{f0}°) و 298 کلونین (ΔH_{f298}°) بر حسب کیلوژول بر مول برای مایع های یونی بر پایه ایمیدازولیوم

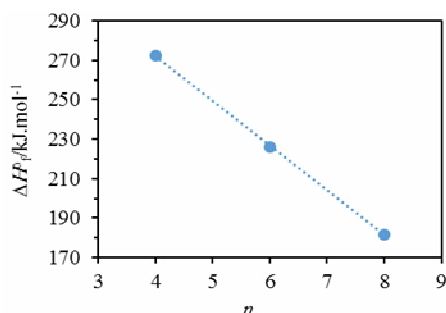
Ion-pair	E_0	H_{298}	D_0	ΔH_{f0}°	ΔH_{f298}°
[EMIM]DCA	-584.264825	-584.249362	9987.20	432.72	396.71
[BMIM]DCA	-662.736957	-662.718553	12313.65	392.74	345.45
[HMIM]DCA	-741.206076	-741.184847	14632.20	360.67	301.80
[OMIM]DCA	-819.675895	-819.652040	16952.58	326.76	255.79

جدول 13. مقدارهای انرژی G3(MP2) در صفر کلونین (E_0) و آنتالپی G3(MP2) در 298 کلونین (H_{298}) بر حسب a.u. و همچنین انرژی اتمی شدن (D_0)، آنتالپی استاندارد تشکیل فاز گازی در دمای صفر کلونین (ΔH_{f0}°) و 298 کلونین (ΔH_{f298}°) بر حسب کیلوژول بر مول مایع های یونی بر پایه ایمیدازولیوم عامل دار شده با اتر

Ion-pair	E_0	H_{298}	D_0	ΔH_{f0}°	ΔH_{f298}°
[MOMIM]DCA	-620.099190	-620.084054	9035.73	487.76	456.04
[MOEMIM]DCA	-698.621889	-698.603699	11494.95	315.02	272.31
[MOBMIM]DCA	-777.091789	-777.070929	13815.55	280.89	226.21
[MOHMIM]DCA	-855.561249	-855.537551	16134.99	247.92	181.69



شکل 4. هم بستگی آنتالپی استاندارد تشکیل مایع های یونی بر پایه ایمیدازولیوم بر حسب تعداد کربن های زنجیر آلکیلی.



شکل 5. هم بستگی آنتالپی استاندارد تشکیل مایع های یونی عامل دار شده بر حسب تعداد کربن های زنجیر آلکیلی.

(n) خطی است (شکل 5): $\Delta H_{f0}^\circ = -22.65n + 362.67$ و با $R^2 = 0.9999$. بنابراین سهم هر گروه CH_2 در زنجیر جانبی در این جا، $-22/65$ کیلوژول بر مول و بسیار نزدیک به مقدار محاسبه شده برای

انرژی G3(MP2) گونه های اتمی شامل هیدروژن، کربن، نیتروژن و اکسیژن و همچنین مقدارهای تجربی گرمای تشکیل این اتم ها در پوشه تکمیلی (جدول 17) آمده است. مقدارهای انرژی G3(MP2) در دمای صفر کلونین (E_0) و آنتالپی G3(MP2) در دمای 298 کلونین (H_{298}) برای مایع های یونی بر پایه ایمیدازولیوم و همچنین، مقدارهای D_0 ، ΔH_{f0}° و ΔH_{f298}° در جدول 12 آمده است. همان گونه که مشخص است، با افزایش طول زنجیر آلکیلی جانبی، D_0 افزایش می یابد، اما مقدارهای ΔH_{f298}° و ΔH_{f0}° با افزایش طول زنجیر کاهش می یابد. میزان این کاهش تقریباً یکسان است و با استفاده از آن می توان سهم هر گروه CH_2 زنجیر آلکیلی را در آنتالپی استاندارد به دست آورد. در شکل 4 مقدارهای ΔH_{f298}° بر حسب تعداد کربن های زنجیر آلکیلی (n) رسم شده است. همان گونه که مشخص است، ΔH_{f298}° به n وابستگی خطی دارد: $\Delta H_{f298}^\circ = -23.32n + 441.54$ با $R^2 = 0.9989$. با استفاده از شیب این معادله، سهم هر گروه CH_2 زنجیر آلکیلی در ΔH_{f298}° برابر $-23/32$ کیلوژول بر مول است که به مقدار به دست آمده برای مایع های یونی بر پایه ایمیدازولیوم ($-23/60$ کیلوژول بر مول) بسیار نزدیک است. مقدارهای انرژی G3(MP2) در دمای صفر کلونین (E_0) و آنتالپی G3(MP2) در دمای 298 کلونین (H_{298}) به همراه مقدارهای D_0 ، ΔH_{f0}° و ΔH_{f298}° برای مایع های یونی عامل دار شده بر پایه ایمیدازولیوم در جدول 13 گزارش شده است. در مایع های یونی بر پایه ایمیدازولیوم عامل دار شده نیز، مقدار D_0 طبق انتظار با افزایش طول زنجیر افزایش می یابد. در صورتی که در مقدارهای ΔH_{f0}° و ΔH_{f298}° روند کاهشی مشاهده می شود. مقایسه مقدارهای جدول 13 نشان می دهد که به جز [MOMIM]DCA، تغییرهای ΔH_{f298}° با طول زنجیر جانبی

سپاسگزاری

بدینوسیله از حمایت مالی معاونت پژوهش و فناوری دانشگاه شهید چمران اهواز در قالب پژوهانه (SCU.SC98.202) در انجام این پژوهش تشکر و قدردانی می‌گردد.

مراجع

- 1) J.P. Hallett, T. Welton, Chem. Rev. 111 (2011) 3508.
- 2) A.E. Somers, P.C. Howlett, D.R. MacFarlane, M. Forsyth, Lubricants 1 (2013) 3.
- 3) Z.B. Zhou, H. Matsumoto, K. Tatsumi, Chem. Eur. J. 10 (2004) 6581.
- 4) C. Ye, J.M. Shreeve, J. Org. Chem. 69 (2004) 8561.
- 5) Z. Fei, D. Zhao, T.J. Geldbach, R. Scopelliti, P.J. Dyson, S. Antonijevic, G. Bodenhausen, Angew. Chem. Int. Ed. 44 (2005) 5720.
- 6) L.C. Branco, J.N. Rosa, R.J.J. Moura, C.A.M. Alfonso, Chem. Eur. J. 8 (2002) 3671.
- 7) Z.B. Zhou, H. Matsumoto, K. Tatsumi, Chem. Eur. J. 12 (2006) 2196.
- 8) Z. Fei, W.H. Ang, D. Zhao, R. Scopelliti, E.E. Zvereva, S.A. Katsyuba, P.J. Dyson, J. Phys. Chem. B 111 (2007) 10095.
- 9) H. Shen, Z. Chen, T. Xiao, Chem. Select 2 (2017) 5545.
- 10) S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, J. Chem. Phys. 132 (2010) 154104.
- 11) S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, J. Comput. Chem. 32 (2011) 1456.
- 12) 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, *et al.*, Gaussian 09 Gaussian. Inc., Wallingford CT, 2009.
- 13) S. Tsuzuki, H. Tokuda, K. Hayamizu, M. Watanabe, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 16474.
- 14) E. Bodo, R. Caminiti, J. Phys. Chem. A 114 (2010) 12506.
- 15) L.A. Curtiss, P.C. Redfern, K. Raghavachari, V. Rassolov, J.A. Pople, J. Chem. Phys. 110 (1999) 4703.

مایع‌های یونی بر پایه ایمیدازولیوم غیر عامل‌دار شده (23/32- کیلوژول برمول) می‌باشد. مقایسه مقدارهای جدول‌های 12 و 13 نشان می‌دهد که با عامل‌دار کردن جفتیون‌ها با اتر، مقدار ΔH_f^{298} کاهش می‌یابد و میزان این کاهش نیز تقریباً یکسان است. البته جفتیون با کوتاهترین زنجیر از این روند پیروی نمی‌کند.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، ویژگی‌های هندسی و الکترونی چهار مایع‌یونی بر پایه ایمیدازولیوم با طول زنجیرهای آلکیلی جانبی مختلف که با آنیون دی‌سیانامید جفت شده‌اند، مورد بررسی قرار گرفت. همچنین، با عامل‌دار کردن زنجیر جانبی، جفتیون‌های عامل‌دار شده با اتر تهیه و مورد شد. پس از بهینه‌سازی کاتیون و آنیون به تنهایی، با قرار دادن آنیون در موقعیت‌های مختلف نسبت به کاتیون، جفتیون‌های مختلف ایجاد و پس از بهینه‌سازی، انرژی نسبی آن‌ها به دست آمد. بررسی‌ها نشان داد که آنیون ترجیح می‌دهد در خارج از صفحه حلقه ایمیدازولیوم و در نزدیکی هیدروژن متصل به C2 حلقه قرار گیرد. انرژی برهمکنش کاتیون-آنیون محاسبه و مشخص شد که در مایع‌های یونی بر پایه ایمیدازولیوم با افزایش طول زنجیر آلکیلی جانبی، انرژی برهمکنش از روند مشخصی پیروی نمی‌کند، اما در جفتیون‌های عامل‌دار شده، با بلندتر شدن زنجیر جانبی، انرژی برهمکنش روند کاهشی دارد. همچنین مشخص گردید که با عامل‌دار کردن این دسته از جفتیون‌ها با اتر، انرژی برهمکنش افزایش می‌یابد. تاثیر انرژی پراکندگی در برهمکنش کاتیون-آنیون تعیین و مشخص شد که سهم آن در انرژی برهمکنش تا حدود نه درصد می‌باشد، که قابل چشم‌پوشی نیست. از آنالیز اوربیتال پیوند طبیعی نیز در برهمکنش کاتیون-آنیون استفاده گردید. توزیع بار بر روی جفتیون‌ها و تاثیر عامل‌دار کردن بر نحوه توزیع بار روی آن‌ها، بررسی شد که نشان داد که انتقال بار از آنیون به کاتیون صورت گرفته است. در جفتیون‌های عامل‌دار، انتقال بار با افزایش طول زنجیر کاهش می‌یابد. همچنین مشخص شد که با عامل‌دار کردن با اتر، انتقال بار افزایش می‌یابد. این روند با روند تغییر انرژی برهمکنش همخوانی دارد. بررسی مقدارهای انرژی پایداری $E(2)$ نشان می‌دهد که در مورد مایع‌های یونی عامل‌دار شده، با افزایش طول زنجیر جانبی مقدار $E(2)$ کاهش می‌یابد. یک هم بستگی بین مقدارهای انتقال بار و $E(2)$ وجود دارد. همچنین با توجه به مقدارهای $E(2)$ ، عمده برهمکنش‌های بین آنیون و کاتیون مشخص شد. سطوح پتانسیل الکترواستاتیکی برای کاتیون‌ها و آنیون دی‌سیانامید ترسیم و جایگاه‌هایی از کاتیون که برای جهت‌گیری در تشکیل جفتیون مطلوب‌تر هستند، مشخص شد.

در پایان، آنتالپی استاندارد تشکیل فاز گازی این جفتیون‌ها به کمک رویکرد اتمی شدن و در سطح G3(MP2) محاسبه شد. ارتباط بین این کمیت با ساختار جفتیون‌ها و مشخص گردید با افزایش طول زنجیر جانبی، آنتالپی استاندارد تشکیل به طور خطی کاهش می‌یابد و در ضمن سهم هر گروه CH_2 در تعیین این کمیت محاسبه گردیده است.