

مطالعه محاسبه‌های ویژگی‌های ساختاری و الکترونی مایع‌های یونی بر پایه DBU با نظریه تابعی چگالی

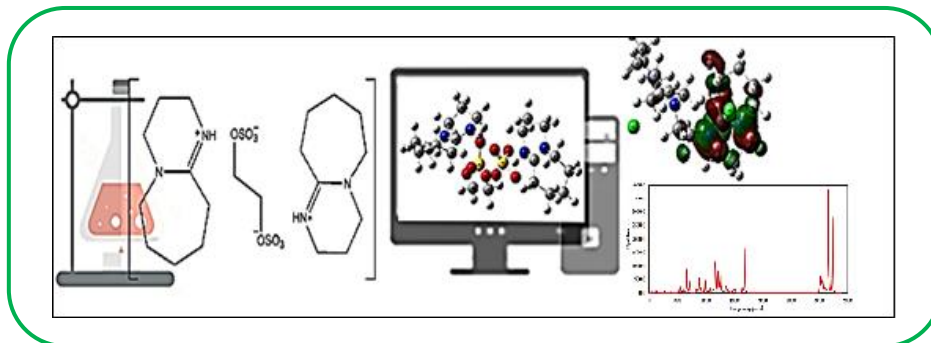
وحید سخنوران^{۱*}، بهروز ملکی^۲، فریبا عظیمی^۲، محمد چهکندی^۳ و مهدی بقایری^۳

^۱ گروه فیزیک و شیمی، دانشکده علوم پایه و مهندسی، دانشگاه نیشابور، نیشابور، ایران
^۲ گروه شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه مازندران، بابلسر، ایران
^۳ گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار، ایران

تاریخ دریافت: ۱۲ مرداد ۱۴۰۳ تاریخ پذیرش: ۳۱ تیر ۱۴۰۴

چکیده: در این مقاله با توجه به اهمیت و کاربرد مایع‌های یونی، خواص ساختاری و الکترونی مایع‌های یونی بر پایه DBU (۸،۱-دی‌آزوبایسیکلو [۵، ۴، ۰] آنیک-۷-آن) با استفاده از نظریه تابعی چگالی (DFT) بررسی شد. این بررسی در دو بخش انجام شد: (۱) مطالعه نظری مایع یونی دوکاتیونی بیس (۲، ۳، ۴، ۶، ۷، ۸، ۹، ۱۰-اکتاهیدرو پیریمیدو [۲، ۱-a] آزینیوم) متیل دی‌سولفات و (۲) بررسی تاثیر طول زنجیر کربنی بر ویژگی‌های مایع‌های یونی دوکاتیونی. در کلیه محاسبه‌ها، ساختار مایع‌های یونی با استفاده از روش نظریه تابعی چگالی بهینه‌سازی شد. تابعیت B3LYP در محاسبه‌ها به‌کار رفت و از مجموعه پایه 6-311G(d,p) استفاده شد. نتایج نشان داد که طیف زیرقرمز این مایع یونی همخوانی خوبی با طیف تجربی دارد. داده‌های محاسبه‌شده نشان داد که با افزایش طول زنجیر کربنی از ۲ به ۴ کربن، طول پیوند و تکانه دوقطبی افزایش می‌یابد و مقدارهای انرژی شکاف اوربیتال‌های هومو و لومو با افزایش طول زنجیر کربنی تا ۸ کربن کاهش می‌یابد.

کلید واژه: نظریه تابعی چگالی، ویژگی‌های ساختاری و الکترونی، زنجیر کربنی، مایع یونی



۱- مقدمه

آلی با نقطه ذوب نزدیک به دمای اتاق (طبق قرارداد کمتر از ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد) [۵] هستند که شامل کاتیون‌های آلی بزرگ، نامتقارن و آنیون‌های معدنی هستند. انواعی از آنیون‌ها و کاتیون‌ها برای سنتز مایع‌های یونی وجود دارد. بیشتر کاتیون‌های مورد استفاده در سنتز مایع‌های یونی آمونیوم، ایمیدازولیوم، پیریدینیوم، پیرولیدینیوم و فسفونیوم هستند [۶] و آنیون‌های آنها عبارتند از آنیون‌های فلئوردار نظیر PF_6^- ، BF_4^- ، $(CF_3SO_3)_2N^-$ ، $CF_3SO_3^-$ و آنیون‌های غیر فلئوردار مانند: $AlCl_4^-$ [۷]. بیشتر مایع‌های یونی در دمای اتاق مایع هستند و به طور کلی بر اساس ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی و کاربردها به گروه‌های مختلفی طبقه‌بندی می‌شوند [۸]. همچنین

ورود بیشتر حلال‌های شیمیایی به محیط، باعث ایجاد مشکل‌های زیست‌محیطی می‌شود [۱]. از این رو، پژوهش‌های مهمی برای جایگزینی حلال‌های قدیمی با حلال‌های سبز انجام شده است [۲]. یک دسته از این حلال‌های سبز مایع‌های یونی هستند که با گسترش شیمی سبز، در زمینه‌های مختلفی استفاده شده‌اند [۳]. تاریخچه مایع‌های یونی به سال ۱۹۱۴ برمی‌گردد، زمانی که والدن، سنتز اتیل‌آمونیم نیترات را با نقطه ذوب ۱۲ درجه سانتی‌گراد گزارش کرد. با این حال، پس از سنتز مایع‌های یونی پایدار توسط ویلکس و همکاران، پژوهش‌ها در مورد مایع‌های یونی رونق بیشتری یافت [۴]. مایع‌های یونی نمک‌های

مرکز با بار مثبت در ساختار خود [۳۶] همراه با دو آنیون یا یک آنیون دارای دو مرکز منفی تشکیل می‌شوند که نقطه ذوب بالاتر، محدوده مایعی وسیع‌تر و مقاومت حرارتی بهتری دارند [۳۷]. با توجه به ویژگی‌های قابل تنظیم، مایع‌های یونی دوکاتیونی برای کاربردهای گسترده‌ای از جمله سنتزهای آلی در دمای بالا، کروماتوگرافی، سلول‌های خورشیدی، فرآیند جداسازی با دمای بالا و ابر خازن‌ها مناسب هستند [۳۸]. در مقایسه با ویژگی‌های مایع‌های یونی، عامل‌های مؤثر بر ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی مایع‌های یونی دو کاتیونی بیشتر به برهم‌کنش بین آنیون‌ها و کاتیون‌ها، طول زنجیر آلکیل، موقعیت کاتیون و آنیون آن‌ها وابسته است [۳۹].

محاسبه‌های نظری، به ویژه محاسبه نظریه تابعی چگالی، یک ابزار قدرتمند و کم هزینه برای جمع‌آوری اطلاعات اصلی مواد، سطح انرژی، ساختار هندسی، ویژگی‌های الکترونی و نوری [۴۰] و یک روش رایج و دقیق در مطالعه سازوکار و سینتیک واکنش‌ها می‌باشد و از دیدگاه تفسیر نتیجه، می‌تواند اطلاعات ارزشمندی از سطوح اتم‌ها و مولکول‌ها ارائه دهد [۴۱].

تاکنون پژوهش‌های زیادی در مورد ویژگی‌های ساختاری مایع‌های یونی تک کاتیونی با استفاده از روش‌های نظری و تجربی انجام شده است [۴۲-۴۵]. اما مطالعه محاسبه‌ای در مورد مایع‌های یونی دوکاتیونی کمتر انجام شده است. در سال ۲۰۱۷، لیو و همکاران [۴۶] مایع‌های یونی بر پایه DBU با آنیون‌های مختلف را سنتز کردند. نتایج آنها نشان داد که مایع یونی دوکاتیونی با آنیون کلر به‌عنوان کاتالیست در واکنش استری شدن بازده مناسب‌تری دارد. بر این اساس، در این مقاله ویژگی‌های ساختاری و الکترونی مایع‌های یونی بر پایه ۸،۱-دی‌آزوبایسیکلو [۵، ۴، ۰] آنیک-۷-آن، با استفاده از روش نظریه تابعی چگالی مطالعه شد. ابتدا مطالعه نظری مایع یونی دوکاتیونی بیس [۲، ۳، ۴، ۶، ۷، ۸، ۹، ۱۰-اکتاهیدرو پیریمیدو [a-، ۱-] [از پینوم] اتان-۲، ۱-دی-ایل بیس سولفات، [EDS]₂[DBU] انجام و سپس اثر طول زنجیر کربنی بر روی ویژگی‌های ساختاری و الکترونی مایع یونی دوکاتیونی [CI]₂[DBU] بررسی شد.

۲- جزئیات محاسبه‌ها

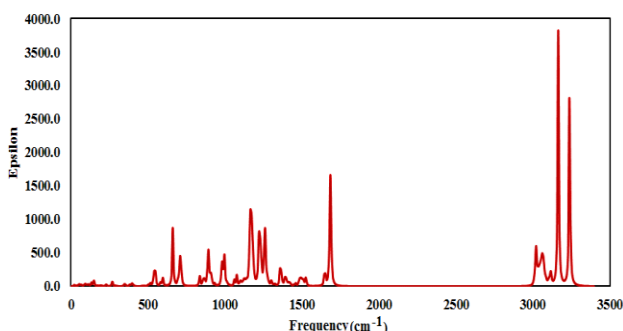
کلیه محاسبه‌ها کوانتومی با استفاده از بسته نرم افزاری گوسین ۲۰۰۹ انجام شد [۴۷]. محاسبه‌ها بر روی مایع‌های یونی با استفاده از روش نظریه تابعی چگالی بر پایه تابعیت B3LYP و مجموعه پایه 6-311G(d,p) انجام شد. با توجه به این‌که شرط پایداری ساختار بهینه‌شده، عدم وجود بسامدهای موهومی در آن است، محاسبه‌های بسامد با استفاده از همین سطوح نظری انجام شد. جهت تایید روش کوانتومی طیف زیرقرمز محاسبه‌ای با طیف زیرقرمز

مایع‌های یونی را می‌توان با هدف ویژه برای بهینه‌سازی یک واکنش با حفظ ویژگی‌های تعریف‌شده طراحی کرد [۹]. از این رو از مایع‌های یونی به عنوان "حلال‌های طراح" نیز یاد می‌شود. به‌طور نظری تاکنون بیش از ۱۰^{۱۸} مایع یونی طراحی شده است [۱۰]. هرچند تعداد مایع‌های یونی تجاری موجود ممکن است تاکنون بیش از ۲۵۰ نباشد [۱۱]. در واقع، در نتیجه دامنه وسیعی از آنیون‌ها و کاتیون‌های ممکن، تعداد زیادی مایع‌های یونی مختلف با ویژگی‌های متفاوت را می‌توان در آزمایشگاه سنتز نمود [۱۲]. با توجه به این‌که مایع‌های یونی می‌توانند با مواد فلزی که در تماس با آنها هستند، برهم‌کنش داشته باشند و باعث خوردگی آنها شوند، پس هنگام استفاده و طراحی مایع‌های یونی لازم است اثر آنها بر روی مواد فلزی در نظر گرفته شده و اقدام‌های مناسبی برای کاهش درجه خوردگی انجام شود [۱۳]. مایع‌های یونی دارای ویژگی‌های منحصر به فردی مانند فشار بخار بسیار کم [۱۴]، اشتعال ناپذیری [۱۵ و ۱۶]، رسانایی یونی بالا [۱۷]، پایداری شیمیایی و گرمایی، ظرفیت گرمایی بالا [۱۸]، رسانایی گرمایی (۱۰ mS/cm)، پنجره الکتروشیمیایی (۴ V) [۱۹]، رسانایی یونی [۲۰]، گرانشی [۲۱]، آبگریزی، قطبیت، امتزاج‌پذیری [۱۶]، قابل بازیابی بودن [۲۲]، و سمیت نسبتاً کم [۲۳] هستند. ویژگی‌های منحصر به فرد مایع‌های یونی به عدم تقارن در اندازه، شکل، جابجایی بار و ماهیت شیمیایی یون‌های تشکیل‌دهنده آن [۲۴]، برهم‌کنش‌های کاتیون و آنیون (نیروهای کولومبی و واندروالس، برهم‌کنش‌های دوقطبی-دوقطبی و...) و اسیدی یا بازی بودن آنها ارتباط مستقیم دارد [۲۵].

در طی سالیان گذشته، در مورد استفاده از مایع‌های یونی به عنوان داروهای ضد سرطان مقالاتی منتشر شده است [۲۶]. همچنین در صنعت داروسازی، با تبدیل مواد دارویی فعال به مایع یونی می‌توان برخی از مشکل‌ها در فرموله کردن دارو را با موفقیت حل کرد [۲۷]. از میان کاربردهای بی‌شمار مایع‌های یونی در توسعه مواد، فرآیندها و سازوکارهای جدید، می‌توان به امکان استفاده از مایع‌های یونی در زمینه الکترولیت‌ها [۲۸]، سنتز مواد آلی و معدنی، استخراج و جداسازی نفت خام، حلال مورد استفاده در الکتروشیمی، کاتالیزگرهای زیستی [۲۹]، تهیه چندین نوع فلز، اکسیدهای فلزی و نانوساختارهای نیمه رسانا اشاره کرد [۳۰]. کاربردهای دیگر آن‌ها شامل کاربرد در فرآیندهای کاتالیستی، جداسازی و جذب گاز [۳۱]، واکنش آنزیمی [۳۲]، صنایع مرتبط با انرژی [۳۳]، باتری‌های لیتیومی و سلول خورشیدی، علم مواد و مهندسی [۳۴] و علم نانو [۳۵] است.

مایع‌های یونی دو کاتیونی (DILs) زیر مجموعه‌ای از مایع‌های یونی هستند که معمولاً از یک کاتیون دارای دو

کربنی دیده می‌شود. در بسامد ۱۶۶۰ بر سانتی‌متر، نوار مربوط به گروه‌های ایمین در حلقه شش کربنی کاتیون است. نوار مربوط به پیوند S=O، در بسامد ۱۲۲۸ بر سانتی‌متر و نوار مربوط به پیوند S-O، در محدوده بسامدی ۸۹۰-۹۶۰ بر سانتی‌متر مشاهده می‌شود. در محدوده بسامدی ۶۲۰-۶۰۰ بر سانتی‌متر، نوارهای ضعیفی مشاهده می‌شود که مربوط به دو گروه متیلن آنیون می‌باشد. نتایج محاسبه‌ای و تجربی [۴۸] طیف زیرقرمز در جدول (۱) آورده شده است.



شکل ۲. طیف زیرقرمز محاسبه‌ای مایع یونی دو کاتیونی [DBU]₂[EDS].

جدول ۱. مقایسه نوارهای طیف زیرقرمز محاسبه‌ای و تجربی

نوع طیف		نوع پیوند
نظری (بر سانتی‌متر)	تجربی (بر سانتی‌متر)	
۳۸۱۰	۳۳۱۰	N-H
۲۸۰۷	۲۹۸۰	CH ₂ Aliphatic
۱۶۶۰	۱۶۲۰	C=N
۱۲۲۸	۱۳۰۰	S=O
۱۱۴۱	۱۱۷۰	C-N
۱۰۷۵	۱۰۵۰	C-O
۹۴۳	۱۰۰۰	C-H
۸۷۱	۸۹۰	S-O
۶۰۰	۵۹۰	C-H

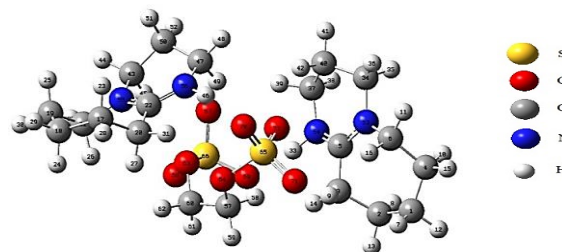
با توجه به داده‌های جدول ۱، مشاهده می‌شود که بین مقدارهای مربوط به طیف تجربی و محاسبه‌ای اختلافاتی وجود دارد. در بعضی موارد مقدارهای تجربی از محاسبه‌ای بزرگتر است و برعکس. بیشترین مربوط به بسامد کششی پیوند N-H است (۱۵/۱۰ درصد خطا) و کمترین اختلاف مربوط به پیوند C-H است (۱/۶۹ درصد خطا). در کل نتایج به‌دست آمده از طیف‌های تجربی و نظری همخوانی خوبی با یکدیگر دارند که این موضوع تأیید کننده این است که روش مورد استفاده در محاسبه‌ها مناسب است و در ادامه برای بررسی‌های بیشتر می‌توان از این روش استفاده نمود.

تجربی [۴۸] مقایسه گردید.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مطالعه نظری مایع یونی دو کاتیونی بیس (۲،۳،۴،۶،۷،۸،۹،۱۰-اکتاهیدرو پیریمیدو [a-2,1] آرپنیوم) اتان-۲،۱-دی-ایل بیس سولفات

با توجه به نیازهای روز افزون به کاتالیست‌ها و حلال‌های دوستدار محیط زیست، مایع یونی بیس (۲،۳،۴،۶،۷،۸،۹،۱۰-اکتاهیدرو پیریمیدو [a-2,1] آرپنیوم) اتان-۲،۱-دی-ایل بیس سولفات به عنوان یک مایع یونی جدید، با استفاده از ترکیب بیس (۲،۳،۴،۶،۷،۸،۹،۱۰-اکتاهیدرو پیریمیدو [a-2,1] آرپین) و اتان-۲،۱-دی-ایل بیس (هیدروژن سولفات) به عنوان منبع آنیون توسط ملکی و همکاران در سال ۲۰۱۵ سنتز شد (مایع یونی [DBU]₂[EDS]) [۴۸]. برای اطمینان از صحت روش محاسبه‌ای مورد استفاده با توجه به داده‌های طیف زیرقرمز تجربی این ماده، در ابتدا ساختار مایع یونی با استفاده از روش ساختار بهینه‌شده DFT/B3LYP/6311G(d,p) بهینه شده (۱) آورده شده است. با توجه به شکل (۱) مشاهده می‌شود که دو حلقه شش کربنی کاتیون تمایل دارند که بیشترین فاصله از یکدیگر داشته باشند و نسبت به هم موقعیت سیس-سیس دارند و آنیون دی-سولفات در فاصله‌ی بین دو کاتیون جای می‌گیرد.



شکل ۱. ساختار بهینه‌شده مایع یونی دو کاتیونی [DBU]₂[EDS] با استفاده از روش محاسبه‌ای DFT/B3LYP/6311G(d,p).

۳-۱-۱-۳- طیف زیرقرمز

با توجه به اینکه طیف‌سنجی زیرقرمز روش مهمی برای تعیین ساختار مولکول‌های آلی است، استفاده از آن شیمی‌دانان آلی را قادر می‌سازد تا به تعیین ساختار کامل یک ترکیب مجهول بپردازند. پس، در ابتدا طیف زیرقرمز مایع یونی [DBU]₂[EDS] با روش نظریه تابعی چگالی به‌دست آمد (شکل ۲). با توجه به شکل (۲) مشاهده می‌شود، در بسامدهای ۳۱۰۰ و ۳۲۰۰ بر سانتی‌متر، دو نوار قوی مشاهده می‌شود که مربوط به ارتعاش کششی پیوند N-H است. در بسامدهای ۲۹۰۰ تا ۳۰۰۰ بر سانتی‌متر، نوارهای مربوط به گروه‌های متیلن کششی حلقه ۶ و ۷

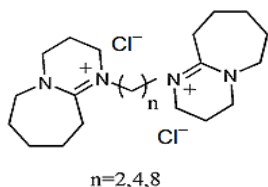
شاخص الکترون دوستی مربوط به این مایع یونی از معادله‌های آورده شده در جدول (۲)، استفاده می‌شود.

جدول ۲. مقدار و معادله سنج‌های الکترونی مربوط به مایع یونی دوکاتیونی [DBU]₂[EDS] بر حسب الکترون ولت

مقدار	خاصیت
۶/۴۲۳	انرژی یونش (I = -E _{HOMO})
۰/۶۱۰	الکترون‌خواهی (A = -E _{LUMO})
۲/۹۰۷	[η = $\frac{1}{2}(E_{LUMO} - E_{HOMO})$] سختی شیمیایی
-۳/۵۱۷	[μ = $\frac{1}{2}(E_{HOMO} + E_{LUMO})$] پتانسیل شیمیایی
۲/۱۲۷	شاخص الکترون دوستی (ω = $\frac{\mu^2}{2\eta}$)

۲-۳- اثر طول زنجیر کربنی بر ویژگی‌های مایع‌های یونی دوکاتیونی

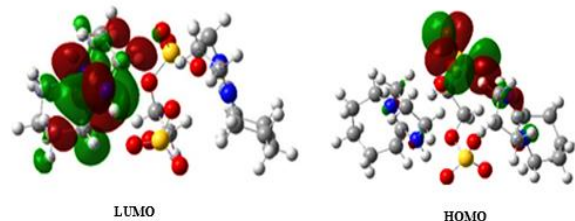
ویژگی‌های مایع‌های یونی از ترکیب ویژه هر دو نوع یون آن‌ها ناشی می‌شود. به عنوان نمونه، مایع یونی که شامل کاتیون ۱-بوتیل-۳-متیل‌ایمیدازولیوم و آنیون تترافلوربورات می‌باشد، آب‌گریز است. درحالی‌که همان کاتیون با آنیون هگزافلوروفسفات یک مایع یونی به شدت آب‌گریز تولید می‌کند. درحالت کلی آب‌گریزی کاتیون‌ها با افزایش طول زنجیر آلکیلی افزایش می‌یابد و می‌توان این‌گونه استنباط کرد که برخی ویژگی‌های مایع‌های یونی مانند نقطه ذوب، ثابت دی‌الکتریک، گراندرویی، رسانایی، چگالی، پایداری حرارتی و شیمیایی کاملاً به ساختار یون‌های آن وابسته است. در نتیجه می‌توان ویژگی‌های مایع‌های یونی را برای کاربردهای ویژه تنظیم کرد. بسیاری از ویژگی‌های مایع‌های یونی با نیروهای واندروالس و پیوندهای هیدروژنی، یون‌ها، زنجیر آلکیلی کاتیون و غیره کنترل می‌شود. به عنوان نمونه طول زنجیر آلکیل، به دلیل نیروهای ضعیف واندروالس، می‌تواند قطبی و ناقطبی بودن مولکول را کنترل کند [۳۷]. در این بخش، اثر طول زنجیر کربنی مورد بررسی قرار می‌گیرد. آنیون کلر به علت رایج بودن در بین مایع‌های یونی انتخاب شد. طول زنجیر کربنی کاتیون DBU، با دو، چهار و هشت کربن انتخاب شد. ساختار مولکول‌های مورد مطالعه در شکل (۴) نشان داده شده است.



شکل ۴. ساختار مایع یونی دو کاتیونی با زنجیرهای مختلف کربنی.

۳-۱-۲- ویژگی‌های الکترونی

اوربیتال‌های مولکولی مرزی شامل بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال‌شده (HOMO) و پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال‌نشده (LUMO) هستند که در واکنش‌ها شرکت می‌کنند. فاصله بین اوربیتال‌های هومو و لومو، انرژی شکاف نوار (E_{gap}) نامیده می‌شود. انرژی شکاف نوار یک مشخصه مناسب برای تعیین ویژگی‌های ناشی از انتقال‌های الکترونی در ساختارها است (E_{gap} = E_{LUMO} - E_{HOMO}). مقدارهای انرژی اوربیتال‌های هومو و لومو و انرژی شکاف نوار برای مایع یونی دوکاتیونی [DBU]₂[EDS] با روش نظریه تابعی چگالی بر پایه تابعیت B3LYP و مجموعه پایه 6-311G(d,p) محاسبه شد که مقدار هرکدام به ترتیب برابر با ۶/۴۲۳- و ۰/۶۱۰- و ۵/۸۲۱ الکترون‌ولت است. شکل (۳) توزیع فضایی اوربیتال‌های هومو و لومو را نشان می‌دهد.



شکل ۳. اوربیتال‌های هومو و لومو مایع یونی [DBU]₂[EDS].

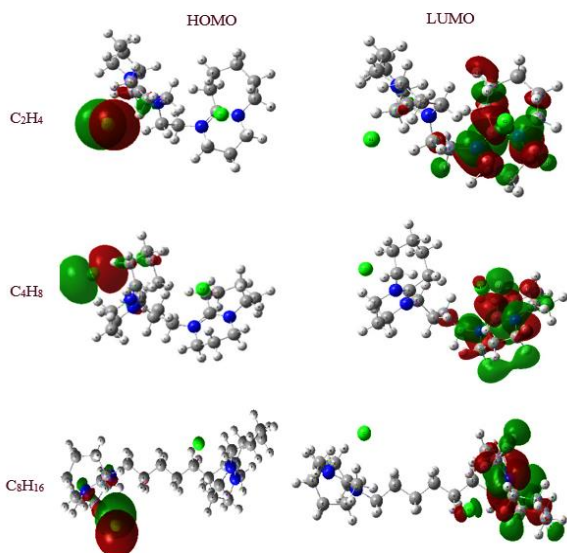
با توجه به شکل (۳)، می‌توان دریافت که اوربیتال‌های هومو در اکسیژن‌های دارای بار منفی آنیون حضور دارند و به عنوان دهنده‌های الکترون هستند. اوربیتال‌های لومو نیز در قسمت حلقه شش ضلعی کاتیون قرار دارند و در مکانی حضور دارند که کمبود الکترون بیشتر است و دارای بار مثبت می‌باشد. هر چه اختلاف الکترونگاتیوی بین اتم‌ها بزرگتر باشد، پیوند کووالانسی قطبی‌تر می‌شود و تعامل بیشتری با محیط خود خواهد داشت. بزرگی پیوند دوقطبی با تکانه دوقطبی بیان می‌شود. تکانه دوقطبی میزانی از جدایی بارهای الکتریکی مثبت و منفی در سامانه است که در واقع میزان و اندازه‌ای از قطبیت کلی سامانه باردار می‌باشد که واحد آن، بار در فاصله است. می‌دانیم که تکانه دو قطبی الکتریکی یک مولکول، سنج مهمی است که پاسخ آن به محیط قطبی را توصیف می‌کند. بنابراین، مطالعه تکانه دو قطبی الکتریکی مایع‌های یونی دوکاتیونی بسیار با اهمیت است. مقدار تکانه دوقطبی برای مایع یونی دوکاتیونی [DBU]₂[EDS] ۵/۵۲ دبی به‌دست آمد. بنابراین، این مایع یونی در مقایسه با آب که تکانه دوقطبی حدود ۱/۸۵ دبی دارد، بسیار قطبی‌تر است. در ادامه برای بررسی دیگر سنج‌های الکترونی نظیر انرژی یونش، الکترون‌خواهی، سختی شیمیایی، پتانسیل شیمیایی و

الکترون خواهی، سختی شیمیایی، پتانسیل شیمیایی و شاخص الکترون دوستی برای مایع های یونی دو کاتیونی $[DBU]_2[Cl]_2$ با طول زنجیر کربن ۲، ۴ و ۸ کرین با استفاده از روش DFT/B3LYP/6-311G(d,p) بر حسب الکترون ولت در جدول (۴) بیان شده است.

جدول ۴. مقدار انرژی اوربیتال های هومو، لومو، شکاف نوار مایع های یونی دو کاتیونی $[DBU]_2[Cl]_2$ بر حسب الکترون ولت

نوع سنج	C_2H_4	C_4H_8	C_8H_{16}
HOMO	-۵/۳۲	-۴/۷۱	-۴/۵۶
LUMO	-۱/۲۶	-۰/۷۸	-۱/۲۱
E_{gap}	۴/۰۶	۳/۹۳	۳/۳۵
I	۵/۳۲	۴/۷۱	۴/۵۶
A	۱/۲۶	۰/۷۸	۱/۲۱
η	۲/۰۳	۱/۹۶	۱/۶۸
μ	-۳/۲۹	-۲/۷۴	-۲/۸۹
ω	۲/۶۷	۱/۹۲	۲/۴۹

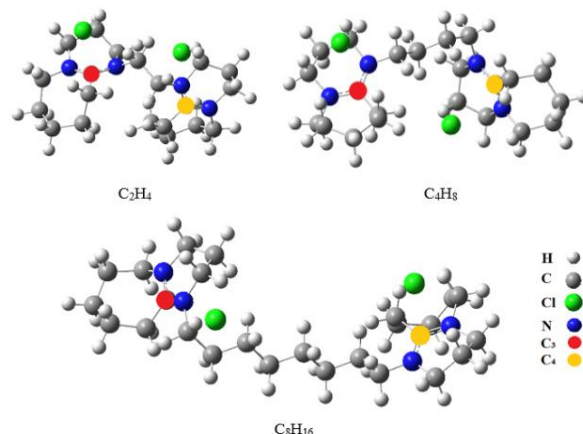
با توجه به داده های جدول (۴) مشاهده می شود که هرچه تعداد کربن زنجیر کربنی افزایش می یابد، مقدار شکاف انرژی به تدریج کمتر شده و یک روند نزولی مشاهده می شود. همچنین با افزایش طول زنجیر مقدار سختی شیمیایی نیز کاسته می شود. توزیع فضایی اوربیتال های هومو و لومو برای مایع های یونی دو کاتیونی $[DBU]_2[Cl]_2$ با طول زنجیر کربن ۲، ۴ و ۸ در شکل (۶) آورده شده است.



شکل ۶. اوربیتال های هومو و لومو برای مایع های یونی دو کاتیونی $[DBU]_2[Cl]_2$.

با توجه به شکل بالا می توان دریافت اوربیتال های هومو در محل حضور آنیون کلر هستند و به عنوان دهنده الکترون عمل می کنند. اوربیتال های لومو در قسمت حلقه

ساختارهای بهینه شده مایع های یونی دو کاتیونی $[DBU]_2[Cl]_2$ با طول زنجیر کربنی ۲، ۴ و ۸ کرین با روش نظریه تابعی چگالی با استفاده از تابعیت B3LYP و مجموعه پایه 6-311G(d,p) در شکل (۵) نمایش داده شده است.



شکل ۵. ساختارهای بهینه شده مایع های یونی دو کاتیونی $[DBU]_2[Cl]_2$ با زنجیر کربنی مختلف.

با توجه به شکل (۵)، مشاهده می شود که با افزایش اندازه زنجیر کربنی، فاصله حلقه ها از هم بیشتر شده و نسبت به هم در موقعیت سیس-ترانس قرار می گیرند. اما در زنجیرهای کربنی کمتر، دو حلقه نسبت به هم پیچ خورده اند. در همه حالت ها، دو آنیون کلر تمایل دارند که بیشینه فاصله را از هم داشته باشند و موقعیت های جلو و پشت صفحه را انتخاب کرده اند. با توجه به ساختارهای بهینه شده در شکل (۵)، فاصله بین آنیون و کربن متصل به دو نیتروژن در دو حلقه (C_4 و C_3) در مایع های یونی دو کاتیونی در جدول (۳)، بر حسب آنگستروم نشان داده شده است.

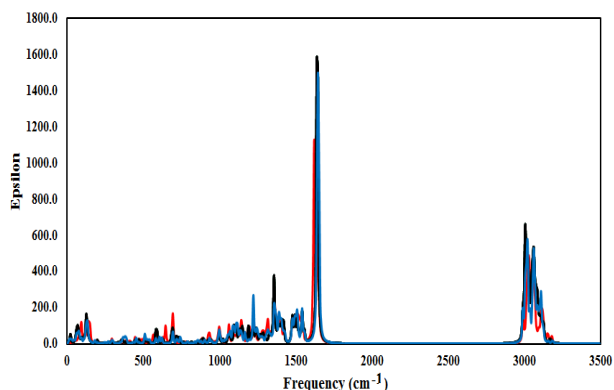
جدول ۳. فاصله بین آنیون و کربن های شماره ۳ و ۴ در مایع های یونی دو کاتیونی $[DBU]_2[Cl]_2$ بر حسب آنگستروم

نام مایع یونی	زنجیره کربنی	طول پیوند C_3-Cl	طول پیوند C_4-Cl
$[DBU]_2[Cl]_2$	C_2H_4	۳/۴۷	۲/۸۶
$[DBU]_2[Cl]_2$	C_4H_8	۳/۴۲	۳/۰۹
$[DBU]_2[Cl]_2$	C_8H_{16}	۳/۰۸	۳/۰۴

با توجه به داده های جدول مشاهده می شود که هرچه طول زنجیر کربنی بیشتر می شود، فاصله آنیون ها از یک حلقه شش کربنی بیشتر و به حلقه دیگر خود نزدیک تر می شوند.

۳-۲-۱- ویژگی های الکترونی

مقدار انرژی اوربیتال های هومو، لومو، شکاف نوار و سایر سنجه های الکترونی مانند انرژی یونش،



شکل ۷. طیف زیرقرمز مایع یونی دوکاتیونی $[DBU]_2[Cl]_2$ با زنجیر کربنی C_2H_4 (به رنگ قرمز)، C_4H_8 (به رنگ آبی)، C_8H_{16} (به رنگ مشکی).

جدول ۶. بسامد مایع‌های یونی دوکاتیونی $[DBU]_2[Cl]_2$

بسامد زنجیر کربنی (بر سانتی‌متر)			نوع پیوند
C_8H_{16}	C_4H_8	C_2H_4	
۵۸۸	۵۰۸	۶۹۲	CH ₂
۱۲۲۱	۱۲۲۰	۱۲۲۰	C-N
۱۳۵۶	۱۳۵۵	۱۳۵۶	C=N
۱۶۳۶	۱۶۴۴	۱۶۴۴	C=C
۳۰۰۴	۳۰۲۰	۳۰۲۸	=C-H
۳۰۰۴	۳۰۲۰	۳۰۲۸	=C-H

۴- نتیجه‌گیری

با توجه به محاسبه‌ها و بررسی‌های انجام شده با روش نظریه تابعی چگالی مشخص شد که مایع یونی دو کاتیونی بیس-۲، ۳، ۴، ۶، ۷، ۸، ۹، ۱۰ اکتا هیدرو پیریدیمو [a-۲، ۱] از پیننیوم متیل دی سولفات دارای ساختار بهینه شده‌ای است که در آن هر دو کاتیون حداکثر فاصله را از هم دارند و دو حلقه شش کربنی موقعیت سیس-سیس را نسبت بهم دارند و آنیون در فاصله بین دو کاتیون جای می‌گیرد. موقعیت‌های اوربیتال‌های HOMO، LUMO نشان می‌دهد که در یک طرف آنیون اوربیتال‌های HOMO قرار دارند و محل تجمع بار منفی است و اوربیتال‌های LUMO در حلقه شش کربنی یکی از کاتیون‌ها ظاهر می‌شود که کمبود الکترون در آنجا حس می‌شود. همچنین طیف IR محاسبه شده تطابق بسیار خوبی با طیف تجربی دارد که این تایید کننده روش مورد استفاده در این مقاله است. داده‌های حاصل از مطالعه تاثیر زنجیر کربنی بر خواص مایع‌های یونی نشان می‌دهد که هر چه طول زنجیر کربنی بیشتر از ۴ کربن افزایش یابد، تکانه دو قطبی به دلیل فاصله گرفتن آنیون از حلقه‌ها کمتر می‌شود و برای مایع یونی با کمترین طول زنجیر کربنی، بیشترین مقدار شکاف انرژی مشاهده شد.

شش کربنی کاتیون DBU حضور دارند که کمبود الکترون در آنجا محسوس‌تر است. مقدارهای تکانه دو قطبی برای مایع‌های یونی دوکاتیونی $[DBU]_2[Cl]_2$ بر اساس زنجیر کربنی در جدول (۵) فهرست شده است.

جدول ۵. مقدارهای تکانه دو قطبی برای مایع‌های یونی

دوکاتیونی $[DBU]_2[Cl]_2$ بر حسب دبای					
مایع یونی	زنجیره کربنی	X	Y	Z	Total
$[DBU]_2[Cl]_2$	C_2H_4	۵/۱	۱۰/۲	-۶/۳	۱۳/۱
$[DBU]_2[Cl]_2$	C_4H_8	-۱۴/۹	-۵/۶	-۸/۴	۱۸/۰۱
$[DBU]_2[Cl]_2$	C_8H_{16}	-۴/۵	-۲/۱	-۲/۶	۶/۱۳

با توجه به داده‌های جدول بالا مشاهده می‌شود که مایع یونی دوکاتیونی $[DBU]_2[Cl]_2$ با زنجیر کربنی C_4H_8 ، بیشترین تکانه دو قطبی را دارد. با دوبرابر کردن تعداد کربن به زنجیر کربنی مایع یونی، مقدار تکانه دو قطبی ۱/۳۷ برابر شده ولی با افزایش چهار برابری تعداد کربن ها، تکانه دو قطبی ۰/۴۶ برابر می‌شود که این به دلیل افزایش فاصله آنیون‌ها از حلقه‌های مایع یونی است. بنابراین، پیش‌بینی می‌شود که با افزایش بیشتر تعداد کربن ها، روند کاهش تکانه دو قطبی نیز افزایش یابد.

۳-۲-۲- طیف‌های زیرقرمز

طیف زیرقرمز برای هر سه مایع یونی $[DBU]_2[Cl]_2$ با طول زنجیر کربنی ۲، ۴ و ۸ در شکل (۷) آورده شده است. با توجه به شکل (۷)، در ناحیه بسامدی ۶۰۰-۵۰۰ بر سانتی‌متر، نوارهای ضعیف مربوط به زنجیر کربنی CH₂ مشاهده می‌شود. در محدوده ۱۱۰۰ تا ۱۵۰۰ بر سانتی‌متر، نوارهای مربوط به ارتعاش پیوند C-N وجود دارند. شاخص‌ترین نوار مربوط به پیوندهای C=N ایمین می‌باشد و همچنین در کنار این نوار، پیوندهای C=C حلقه آروماتیک در محدوده ۱۵۰۰ تا ۱۶۰۰ بر سانتی‌متر دیده می‌شوند. در پایان این که، در محدوده ۳۰۰۰ بر سانتی‌متر، نوارهای کششی مربوط به پیوندهای =C-H حلقه‌های آلیفاتیک و آروماتیک مشاهده می‌شود. برای بررسی دقیق‌تر طیف زیرقرمز مایع‌های یونی دوکاتیونی $[DBU]_2[Cl]_2$ با زنجیر کربنی متفاوت، مقدارهای مربوط به بسامد مایع یونی دوکاتیونی با زنجیر کربنی C_2H_4 ، C_4H_8 و C_8H_{16} در جدول ۶، آورده شده است. با توجه به داده‌های جدول ۶ مشاهده می‌شود که به جز مقدارهای مربوط به پیوند CH₂، در بقیه موارد اختلاف زیادی بین مقدارهای بسامد مربوط به پیوندها وجود ندارد.

- [24] K. Padászyński, K. Kłębowski, M. Królikowska, J. Mol. Liq. **344**, 117631 (2021).
- [25] M. Pająk, K. Hubkowska, D. Monikowska, G. Lota, A. Czerwiński, Energy Conv. Manag. :X, **20**, 100500 (2023).
- [26] I. Ali, M. Hozafa, S. Ali, A. Malik, M. Locatelli, J. Mol. Liq. **388**, 122823 (2023).
- [27] S. Bilgili, F. Bardak, A. Atac, J. Mol. Liq. **392**, 123530 (2023).
- [28] B. G. Nicolau, A. Sturlaugson, K. Fruchey, M. C. Ribeiro, M. D. Fayer, J. Phys. Chem. B **114**, 8350-8356 (2010).
- [29] G. F. Ferreira, D. Santos, S. Mattedi, L. C. L. Santos, A. K. C. Lobato, J. Mol. Liq. **390**, 123068 (2023).
- [30] X. Duan, J. Ma, J. Lian, W. Zheng, Cryst. Eng. Comm. **16**, 2550-2559 (2014).
- [31] J. Zhou, H. Sui, Z. Jia, Z. Yang, L. He, X. Li, RSC Adv. **8**, 32832-32864 (2018).
- [32] D. K. Bwambok, H. M. Marwani, V. E. Fernand, S. O. Fakayode, M. Lowry, I. Negulescu, R. M. Strongin, I. M. Warner, Chirality, **20**, 151-158 (2008).
- [33] D. R. MacFarlane, N. Tachikawa, M. Forsyth, J. M. Pringle, P. C. Howlett, G. D. Elliott, J. H. Davis, M. Watanabe, P. Simon, C. A. Angell, Energy Environ. Sci. **7**, 232-250 (2014).
- [35] I. Krossing, J. M. Slattey, C. Daguene, P. J. Dyson, A. Oleinikova, H. Weingärtner, J. Am. Chem. Soc. **128**, 13427-13434 (2006).
- [36] D. K. Kaczmarek, D. Gwiazdowska, K. Marchwińska, T. Klejdysz, M. Wojcieszak, K. Materna, J. Pernak, J. Mol. Liq. **360**, 119357 (2022).
- [37] A. N. Masri, A. M. Mi, J. M. Leveque, Ind. Eng. Manag. **5**, 197-204 (2016).
- [38] A. B. Silva, A. R. Jesus, D. A. Agostinho, J. M. Esperança, A. Paiva, A. R. Duarte, P. M. Reis, J. Mol. Liq. **3**, 100052 (2023).
- [39] N. R. Dhumal, K. Seol, D. Isaev, M. Helminen, B. Williams, S. Latortue, ACS omega, **6**, 23293-23299 (2021).
- [40] B. Zhu, B. Cheng, L. Zhang, J. Yu, Carbon Energy, **1**, 32-56 (2019).
- [41] Y. Chen, X. Zhang, Y. Zheng, J. Jiang, F. Long, W. Liu, J. Xu, X. Nie, J. Mol. Liq. **385**, 122226 (2023).
- [42] R. Lü, S. Wang, Y. Lu, Chem. Phys. Lett. **505**, 87-91 (2011).
- [43] S. Armaković, S. J. Armaković, M. Vraneš, A. Tot, S. Gadžurić, Mol. Model. **21**, 1-10 (2015).
- [44] J. Kausteklis, V. Aleksa, M. A. Iramain, S. A. Brandán, J. Mol. Struct. **1175**, 663-676 (2019).
- [45] G. Parveen, S. Bashir, A. Thakur, S. K. Saha, P. Banerjee, A. Kumar, Mater. Res. Express, **7**, 016510 (2020).
- [46] Y. Liu, G. Mao, H. Zhao, J. Song, H. Han, Z. Li, W. Chu, Z. Sun, Catal. Lett. **147**, 2764-2771 (2017).
- [47] M. J. E. A. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman,.... & D. J. Fox, Gaussian 09, Inc., Wallingford, CT, (2009).
- [48] B. Maleki, E. Akbarzadeh, S. Babae, Dyes Pigm. **123**, 222-3 (2015).

سپاسگزاری

نویسندگان این مقاله از حمایت‌های دانشگاه نیشابور، دانشگاه مازندران و دانشگاه حکیم سبزواری کمال تشکر و قدردانی را دارند.

*عده دار مکاتبات

نشانی: ایران، نیشابور، دانشگاه نیشابور، دانشکده علوم پایه و مهندسی، گروه فیزیک و شیمی. پیام نگار: sokhanvaran@neyshabur.ac.ir

مراجع

- [1] Y. Chen, Z. Yu, Green Chem. Eng. (2023).
- [2] T. Welton, Green Chem. **13**, 225-22 (2011).
- [3] X. Liang, Z. Huang, J. Zhang, Y. Guo, Bioresour. Technol. **384**, 129332 (2023).
- [4] Z. Xue, L. Qin, J. Jiang, T. Mu, G. Gao, Phys. Chem. Chem. Phys. **20**, 8382-8402 (2018).
- [5] H. Weingärtner, Angew. Chem. Int. Ed. **47**, 654-670 (2008).
- [6] S. Chandel, A. R. Pathania, Mater. Today Proc. (2023).
- [7] S. Keskin, D. KayrakTalay, U. Akman, Ö. Hortaçsu, J. Supercrit. Fluids, **43**, 150-180 (2007).
- [8] S. M. S. Hussain, A. A. Adewunmi, O. S. Alade, M. Murtaza, A. Mahboob, H. J. Khan, M. Mahmoud, M. S. Kamal, J. Taiwan Inst. Chem. Eng. **153**, 105195 (2023).
- [9] O. V. Kazarina, V. N. Agieienko, R. N. Nagrimanov, M. E. Atlaskina, A. N. Petukhov, A. A. Moskvichev, A. V. Nyuchev, A. V. Barykin, I. V. Vorotyntsev, J. Mol. Liq. **344**, 117925 (2021).
- [10] I. Krossing, J. M. Slattey, C. Daguene, P. J. Dyson, A. Oleinikova, J. Am. Chem. Soc. **128**, 13427-13434 (2006).
- [11] Q. Zhang, S. Zhang, Y. Deng, Green Chem. **13**, 2619-2637 (2011).
- [12] G. Annat, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, J. Phys. Chem. B **116**, 8251-8258 (2012).
- [13] E. Li, S. Liu, F. Luo, P. Yao, J. Electroanal. Chem. **944**, 117650 (2023).
- [14] T. Taki, H. Ghanadzadeh Gilani, A. Haghtalab, Iran. J. Chem. Chem. Eng. **42**, 2604-2613 (2023).
- [15] H. Taherifard, S. Raeissi, J. Chem. Eng. Data. **61**, 4031-4038 (2016).
- [16] H. Zhao, Chem. Eng. Commun. **193**, 1660-1677 (2006).
- [17] T. C. Nirmale, N. D. Khupse, R. S. Kalubarme, M. V. Kulkarni, A. J. Varma, B. B. Kale, ACS Sustain. Chem. Eng. **10**, 8297-8304 (2022).
- [18] S. Das, N. Kashyap, S. Kalita, D. B. Bora, R. Borah, J. Mol. Liq. **390**, 123041 (2023).
- [19] H. L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens, A. B. McEwen, Thermochim. Acta, **357**, 97-102 (2000).
- [20] K. R. Hossain, P. Jiang, X. Yao, X. Yang, D. Hu, X. Wang, J. Mol. Liq. **3**, 100066 (2023).
- [21] A. D. Boualem, K. Argoub, A. M. Benkouider, A. Yahiaoui, K. Toubal, J. Mol. Liq. **368**, 120610 (2022).
- [22] K. Ghandi, Green Sustain. Chem. **4**, 44-53 (2014).
- [23] F. J. Hernández-Fernández, A. P. de Los Ríos, P. Licence, G. Stephens, J. Biotech. **360**, 192-197 (2022).