

مایعات یونی تنظیم‌پذیر بر پایه‌ی کاتیون ۲،۶-دی متیل پیریدینیوم‌های استخلاف‌دار: پیش‌بینی برخی خواص فیزیکی و شیمیایی با استفاده از نظریه‌ی تابعی چگالی

بهزاد خلیلی⁺، خاطره غیوری

گروه شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه گیلان، رشت، گیلان

شهناز ایزدی

گروه شیمی، دانشگاه پیام نور اردبیل، اردبیل

چکیده: خواص مایعات یونی با ترکیب کردن کاتیون‌ها و آنیون‌های مختلف برای اهداف خاص قابل کنترل است. در این کار از نظریه‌ی تابعی چگالی در سطح نظری $M06-2X/6-311++G(2d,2p)$ استفاده شده است تا تاثیر استخلاف‌های مختلف بر خواص الکتروشیمیایی و شیمی فیزیکی مایعات یونی بر پایه‌ی پیریدینیوم شامل کاتیون‌های ۴-X-دی متیل پیریدینیوم-4⁺ $[XDMPy]^+ (X: NH_2, OMe, Me, H, Cl, CHO, CF_3, CN, NO_2)$ و آنیون تترافلوربورات $([BF_4]^-)$ بررسی شود. پتانسیل حد کاتد و حد آند، محدوده الکتروشیمیایی، مقادیر انتقال بار، پارامترهای ساختاری و خواص مکان‌شناسی مایعات یونی محاسبه شده است. نتایج نشان می‌دهند که قدرت برهمکنش بین کاتیون و آنیون با افزایش قدرت الکترون‌کشندگی استخلاف‌ها در روی موقعیت ۴ حلقه پیریدینیوم کاتیون‌ها افزایش می‌یابد. با توجه به مقادیر انرژی برهمکنش محاسبه شده (از ۱۰۴/۷۱- تا ۹۰/۵۹- کیلوکالری بر مول)، ترتیب پایداری مایعات یونی مورد مطالعه به صورت $[NO_2-DMPy][BF_4] > [CN-DMPy][BF_4] > [CF_3-DMPy][BF_4] > [CHO-DMPy][BF_4] > [Cl-DMPy][BF_4] > [Me-DMPy][BF_4] > [OMe-DMPy][BF_4] > [NH_2-DMPy][BF_4] > [H-DMPy][BF_4]$ است. مقایسه بار اتم‌ها از تحلیل اوربیتال پیوند طبیعی، نشان می‌دهند که تشکیل پیوند هیدروژنی همراه با مقداری انتقال بار از آنیون‌ها به کاتیون‌ها در مایعات یونی می‌باشد و انتقال بار برای استخلاف‌های الکترون‌کشنده (CHO) بیشتر از استخلاف‌های دیگر در مایعات یونی $[4-XDMPy][BF_4]$ است. با توجه به مقادیر محدوده الکتروشیمیایی مایعات یونی مورد مطالعه (از ۲/۷۳ تا ۴/۳۲ ولت)، پیش‌بینی می‌شود که مایعات یونی حاوی استخلاف‌های الکترون‌دهنده، الکترولیت مناسب‌تری نسبت به مایعات یونی دیگر جهت استفاده در واکنش‌های الکتروشیمیایی باشند.

واژگان کلیدی: مایعات یونی، کاتیون پیریدینیوم، نظریه‌ی تابعی چگالی، محدوده الکتروشیمیایی

KEYWORDS: Ionic liquids, Pyridinium cation, Density functional theory, Electrochemical window

مقدمه

کوچکتر از کاتیون‌ها با نقطه ذوب پایین‌تر از نمک‌های مذاب (کمتر از ۱۰۰ °C) هستند و این تفاوت اندازه بین اجزای سازنده

مایعات یونی تک کاتیونی (MILs) عمدتاً نوعی جفت یون متشکل از کاتیون‌های آلی حجیم و آنیون‌های آلی یا معدنی با اندازه

+E-mail: b.khalili@guilan.ac.ir

* عهده‌دار مکاتبات

شیمی محاسباتی جذاب‌تر و کم هزینه‌تر می‌باشند به کمک این روش‌ها می‌توان بدون انجام فعالیت‌های آزمایشگاهی و تنها با اجرای برنامه‌های محاسباتی به مطالعه و بررسی ترکیبات مورد نظر پرداخت [۱۵]. از مزیت‌های این روش ارائه ساختار الکترونی، انرژی برهمکنش کاتیون - آنیون، خواص اوربیتالی، مکانیسم واکنش و غیره می‌باشد. از طرفی استفاده از شیمی محاسباتی، رویکردی جدید برای طراحی و مدل سازی مایعات یونی و پیش‌بینی برخی از خواص فیزیکی و شیمیایی آن‌ها برای کاربردهای خاص در زمینه‌های مختلف علمی می‌باشد. استفاده از نظریه تابعی چگالی (DFT) که یکی از روش‌های محاسباتی شیمی کوانتومی است در دهه گذشته توسعه قابل توجهی برای معرفی مایعات یونی جدید داشته است [۱۶-۲۰].

ما نیز اخیراً، تأثیر استخلاف‌های مختلف بر روی آنیون‌ها و کاتیون‌های مختلف (بر پایه‌ی ایمیدازولیوم، تری آزولیوم، تترازولیوم و پیریدینیوم) و تأثیر آن‌ها بر برخی از خواص الکترونیکی، ساختاری و الکتروشیمیایی مایعات یونی حاصل بررسی و گزارش کرده‌ایم [۲۶-۲۱]. در این کار تأثیر ۹ استخلاف مختلف الکترون کشنده و الکترون دهنده (NO_2 و CN ، CF_3 ، CHO ، Cl ، H ، Me ، NH_2 ، OMe) در موقعیت چهار حلقه کاتیون پیریدینیوم به همراه آنیون تترا فلئوئورو بورات $[\text{BF}_4]^-$ به عنوان مایعات یونی کار ویژه و تأثیر این استخلاف‌ها بر روی بعضی از خواص آن‌ها به صورت نظری با نظریه‌ی تابعی چگالی مورد بررسی قرار گرفته است. بعضی از ویژگی‌های ساختاری، الکترونی و مکان شناسی و تأثیر آن‌ها بر انرژی برهمکنش بین کاتیون‌ها و آنیون‌ها در این مایعات یونی و تأثیر آن‌ها بر بعضی از خواص فیزیکی و شیمیایی نظیر گشتاور دوقطبی، نقطه ذوب، انتالپی تبخیر، چسبندگی، هدایت الکتریکی، حد کاتدی، حد آندی و محدوده پایداری الکتروشیمیایی این مایعات یونی برای کاربردهای خاص مورد مطالعه قرار گرفته است.

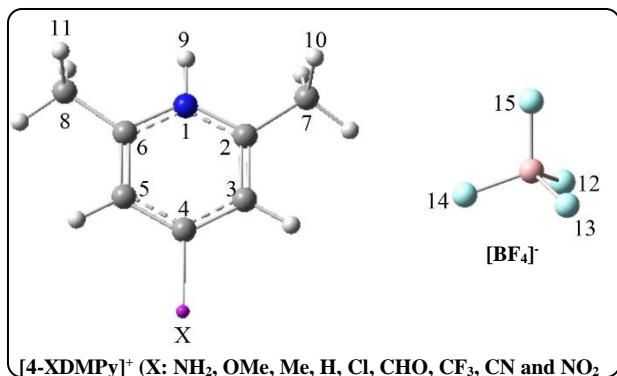
جزئیات محاسباتی

در این کار از روش شیمی محاسباتی نظریه‌ی تابعی چگالیدر سطح نظری $\text{M06-2X/6-311++g(2d,2p)}$ [۲۷ و ۲۸] برای بررسی خصوصیات ساختاری، الکترونی، مکان‌شناسی و همچنین خصوصیات الکتروشیمیایی مایعات یونی $[\text{BF}_4][\text{XDMPy}]$ ، $(\text{X}: \text{NH}_2, \text{OMe}, \text{Me}, \text{H}, \text{Cl}, \text{CHO}, \text{CF}_3, \text{CN}, \text{NO}_2)$ استفاده شده است. محاسباتی چون بهینه سازی ساختارها، محاسبات فرکانسی برای تأیید محاسبات بهینه‌سازی و تعیین انرژی ارتعاشی نقطه صفر $^3(\text{ZPVE})$ و فرکانس های ارتعاشی متقارن پیوندهای درگیر در ناحیه برهمکنش بین کاتیون و آنیون با نرم افزار گوسین 09 [۲۹]

مایعات یونی می‌تواند دلیلی بر برهمکنش ضعیف بین آنیون و کاتیون تشکیل دهنده آن‌ها و نقطه ذوب پایین آن‌ها باشد [۱]. مایعات یونی تک کاتیونی دارای ویژگی های منحصر بفرد، نظیر محدوده وسیع مایع بودن، چسبندگی بالا، فشار بخار پایین در دماهای بالا، پایداری گرمایی و هدایت الکتریکی زیاد هستند [۲]. مایعات یونی تک کاتیونی معمولی بر پایه‌ی کاتیون‌های حلقوی به دسته‌های ایمیدازولیوم، پیرازولیوم، تری‌آزولیوم، پیریدینیوم، بنزوتری‌آزولیوم، تقسیم‌بندی می‌شوند. در میان این دسته از مایعات یونی، مایعات یونی بر پایه‌ی پیریدینیوم کاربرد قابل توجهی در فرایندهای جداسازی [۳]، استخراج ترکیبات گوگردی از سوخت‌ها [۴]، جذب آمونیاک [۵]، و به عنوان حلال و کاتالیزور در سنتزهای آلی [۶] دارند. عامل دار کردن ساختارهای حلقوی کاتیون‌ها با گروه‌های استخلافی مختلف در موقعیت‌های مختلف حلقه آن‌ها یکی از مزیت‌های مایعات یونی بر پایه‌ی کاتیون‌های حلقوی است که منجر به ایجاد نسل جدیدی از مایعات یونی به نام مایعات یونی کار ویژه^۱ (TSILs) شده است. در TSILs یک گروه عاملی به صورت کووالانسی به بخش‌های حلقوی از کاتیون‌ها یا آنیون‌ها (یا هر دو) پیوند داده می‌شود. بسیاری از خواص فیزیکی و شیمیایی مایعات یونی کار ویژه را می‌توان با جفت شدن آنیون‌ها و کاتیون‌های مختلف عامل دار شده بر اساس خاصیت مزومری آن‌ها تنظیم کرد [۷ و ۸]. TSILs به دلیل داشتن ساختار منحصر به فرد خود (رزونانسی-القائی) می‌توانند کاربردهای فوق‌العاده‌ای در طیف گسترده‌ای از زمینه‌های شیمی، مانند حلال‌ها، الکترولیت‌ها، سلول‌های خورشیدی، کاتالیزورها، ابرمولکول‌ها، شیمی دارویی، تجهیزات نوری، پلیمریزاسیون و به عنوان حامل داشته باشند [۹-۱۳]. اولین بار *استراسنر*^۲ و همکاران در سال‌های ۲۰۰۹ و ۲۰۱۰ تأثیر استخلاف‌های مختلف (الکترون کشنده و الکترون دهنده) بر موقعیت پارا حلقه فنیل متصل به حلقه ایمیدازولیوم و تری‌آزولیوم مایعات یونی تنظیم پذیر آریل آلکیل را مطرح کردند. آن‌ها پس از سنتز گروهی از این مایعات یونی، تأثیر استخلاف‌های مختلف را بر روی نقطه ذوب مایعات یونی سنتزی را بررسی کردند [۱۴]. آن‌ها گزارش کردند وجود استخلاف‌های الکترون کشنده در موقعیت پارا حلقه فنیل مایعات یونی تنظیم پذیر آریل آلکیل، به طور محسوس نقطه ذوب را در این دسته از مایعات یونی افزایش می‌دهد. همچنین تغییر نوع آنیون در این دسته از مایعات یونی موجب تغییرات قابل چشمگیری در نقطه ذوب در مقایسه با مایعات یونی معمولی می‌شود. روش‌های تجربی و نظری زیادی برای بررسی خواص فیزیکی شیمیایی ترکیبات مختلف توسعه یافته است که در میان این روش‌ها

(۱) Task-specific ionic liquids
(۳) Zero-point vibrational energy

(۲) Strassner



شکل ۱- ساختار آنیون و کاتیون های مورد مطالعه در این کار

نتایج نشان می‌دهد که طول پیوند N1-H9 در کاتیون‌های [4-XDMPy]⁺ (X: NH₂, OMe, Me, H, Cl, CHO, CF₃, CN) برابر با ۱/۰۱۱۵، ۱/۰۱۲۷، ۱/۰۱۴۰، ۱/۰۱۴۹، ۱/۰۱۴۲، ۱/۰۱۵۶، ۱/۰۱۵۵، ۱/۰۱۵۷ و ۱/۰۱۶۰، آنگستروم است و در اثر برهمکنش و تشکیل پیوند هیدروژنی با اتم‌های فلوئور آنیون [BF₄]⁻ این طول پیوند به مقدار ۰/۰۲۵۸، ۰/۰۲۷۴، ۰/۰۳۰۲، ۰/۰۲۶۹، ۰/۰۲۹۵، ۰/۰۳۶۴، ۰/۰۳۳۱ و ۰/۰۳۳۲ آنگستروم در مایعات یونی [4-XDMPy][BF₄] (X: NH₂, OMe, Me, H, Cl, CHO, CF₃, CN) افزایش می‌یابد.

تغییرات جزئی در طول پیوندهای درگیر در برهمکنش از مایعات یونی نسبت به همان طول پیوند در کاتیون‌های مجزای متناظرشان، وجود برهمکنش بین کاتیون و آنیون را در این دسته از مایعات یونی تأیید می‌کند. کوتاهترین فاصله پیوند هیدروژنی (بیشترین مقدار زاویه پیوند هیدروژنی) مربوط به برهمکنش هیدروژنی N1-H9...F12 با مقادیر ۱/۶۲۱۷ (۱/۶۶/۶)، ۱/۶۰۷۶ (۱/۶۵/۹)، ۱/۵۸۰۴ (۱/۷۰/۴)، ۱/۵۹۶۵ (۱/۶۸/۰)، ۱/۵۸۱۲ (۱/۶۹/۰)، ۱/۵۴۲۵ (۱/۶۷/۷) و ۱/۵۴۸۱ (۱/۶۷/۹) آنگستروم (درجه) در مایعات یونی [4-XDMPy][BF₄] (X: NH₂, OMe, Me, H, Cl, CHO, CF₃, CN) است. همانطور که مشاهده می‌شود طول (زاویه) پیوند هیدروژنی N1-H9...F12 برای مایعات یونی حاوی استخلاف‌های الکترون‌کشنده کمتر (بیشتر) از استخلاف‌های الکترون‌دهنده می‌باشد که می‌تواند ناشی از افزایش چگالی بار مثبت بر روی اتم N1 و پیوند N1-H9 با استخلاف‌های الکترون‌کشنده و در نتیجه افزایش برهمکنش اتم‌های فلوئور آنیون با پیوند N1-H9 از کاتیون باشد.

انجام شده است. انرژی برهمکنش از اختلاف انرژی کمپلکس‌های پیوند هیدروژنی مایعات یونی با مجموع انرژی یون‌های مجزا به‌دست آمده است. همچنین از روش نیروی مقاوم^۱ (CP) برای تخمین خطای انطباق مجموعه پایه^۲ (BSSE) در محاسبه انرژی‌های برهمکنش مایعات یونی در سطح نظری M06-2X/6-311++G(2d,2p) استفاده شده است. از نرم افزارهایی نظیر AIM2000، GaussView 6.0 و Multiwfm و VMD برای مشاهده، استخراج و پردازش داده‌ها استفاده شده است [۳۰-۳۳].

بحث و نتایج

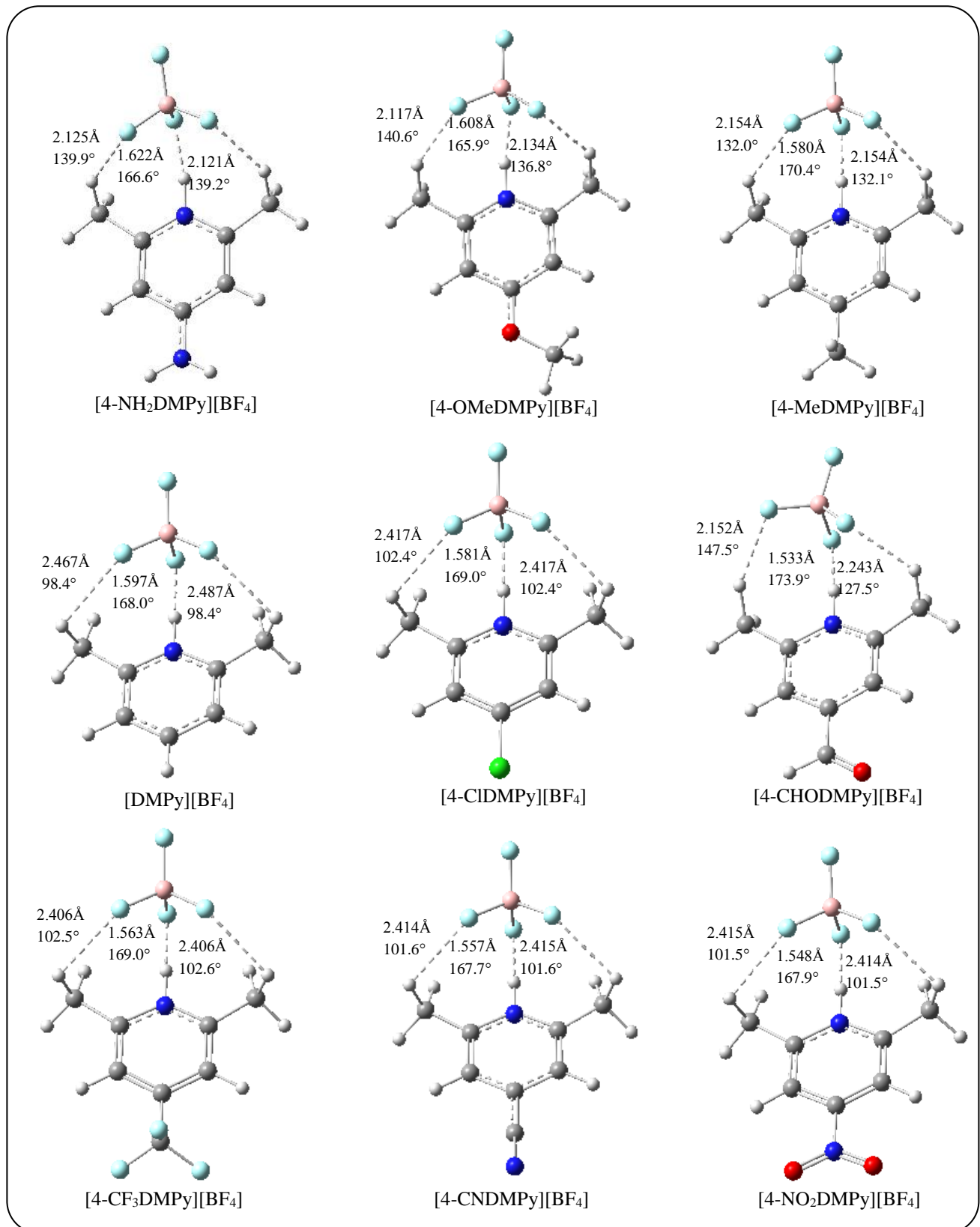
بهینه‌سازی ساختار مایعات یونی و برخی از پارامترهای ساختاری

ابتدا تمامی ساختارهای ۹ کاتیون [4-XDMPy]⁺ (X: NH₂, OMe, Me, H, Cl, CHO, CF₃, CN) و آنیون [BF₄]⁻ در سطح نظری M06-2X/6-311++G(2d,2p) در فاز گازی بهینه شدند (شکل ۱). همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود اتم‌های F12، F13 و F14 از آنیون [BF₄]⁻ می‌توانند به پیوند N1-H9 از حلقه پیریدینیوم و پیوندهای C7-H10 و C8-H11 از دو گروه متیل کاتیون‌های [4-XDMPy]⁺ (X: NH₂, OMe, Me, H, Cl, CHO, CF₃, CN) نزدیک شوند به صورت یک جفت یون و منجر به تشکیل مایعات یونی [4-XDMPy][BF₄] (X: NH₂, OMe, Me, H, Cl, CHO, CF₃) با برهمکنش‌های الکترواستاتیکی و پیوند هیدروژنی شوند.

در مرحله بعد مایعات یونی [4-XDMPy][BF₄] (X: NH₂, OMe, Me, H, Cl, CHO, CF₃, CN) حاصل از برهمکنش آنیون و کاتیون‌های فوق، مدل‌سازی و ساختار آن‌ها در سطح نظری ذکر شده و فاز گازی بهینه شده است (شکل ۲). برای اطمینان از درست بودن ساختارهای به‌دست آمده، محاسبات مربوط به فرکانس بر روی ساختارهای بهینه شده مایعات یونی فوق انجام شده است. شکل ۲ نشان می‌دهد که در طی بهینه شدن ساختار مایعات یونی، آنیون کروی مانند [BF₄]⁻ در بالای حلقه پیریدینیوم قرار می‌گیرد و اتم‌های F12، F13 و F14 از آن با اتم‌های H9، H10 و H11 از پیوندهای N1-H9، C7-H10 و C8-H11 کاتیون‌های فوق سه پیوند هیدروژنی به صورت N1-H9...F12، N1-H9...F13، C7-H10...F13 و C8-H11...F14 تشکیل می‌دهد. پارامترهای ساختاری مهم نظیر طول و زوایای پیوند هیدروژنی، در ناحیه برهمکنش بین آنیون و کاتیون مایعات یونی فوق در جدول ۱ ذکر شده است.

(۱) Counterpoise corrections

(۲) Basis-Set Superposition Error



شکل ۲- ساختار بهینه شده مایعات یونی [4-XDMPy][BF₄] (X: NH₂, OMe, Me, H, Cl, CHO, CF₃, CN و NO₂)

جدول ۱ - برخی از پارامترهای ساختاری نظیر طول پیوندها برحسب آنگستروم (Å) و زوایای پیوندی برحسب درجه (°) در مایعات یونی [4-XDMPy][BF₄] (X: NH₂, OMe, Me, H, Cl, CHO, CF₃, CN, NO₂)، آنیون و کاتیون‌ها مجزای متناظر با مایعات یونی.

[4XDMPy][BF ₄]	X: NH ₂	OMe	Me	H	Cl	CHO	CF ₃	CN	NO ₂
C8-H11	۱/۰۹۰۱	۱/۰۸۹۹	۱/۰۹۰۰	۱/۰۸۹۵	۱/۰۸۹۴	۱/۰۹۱۹	۱/۰۸۹۷	۱/۰۸۹۷	۱/۰۸۹۷
N1-H9	۱/۰۳۷۳	۱/۰۴۰۰	۱/۰۴۴۱	۱/۰۴۱۸	۱/۰۴۳۷	۱/۰۵۱۹	۱/۰۴۷۶	۱/۰۴۸۸	۱/۰۵۰۷
C7-H10	۱/۰۸۹۹	۱/۰۹۰۳	۱/۰۹۰۰	۱/۰۸۹۵	۱/۰۸۹۴	۱/۰۹۰۶	۱/۰۸۹۷	۱/۰۸۹۶	۱/۰۸۹۷
B-F14	۱/۳۹۷۵	۱/۳۹۶۸	۱/۳۹۶۸	۱/۳۹۷۰	۱/۳۹۶۷	۱/۳۸۶۵	۱/۳۹۶۳	۱/۳۹۶۲	۱/۳۹۶۰
B-F12	۱/۴۴۹۶	۱/۴۵۲۱	۱/۴۵۵۳	۱/۴۵۷۴	۱/۴۵۸۹	۱/۴۶۳۰	۱/۴۶۲۰	۱/۴۶۳۱	۱/۴۶۴۶
B-F13	۱/۳۹۸۱	۱/۳۹۸۱	۱/۳۹۶۷	۱/۳۹۷۱	۱/۳۹۶۷	۱/۴۰۳۳	۱/۳۹۶۳	۱/۳۹۶۴	۱/۳۹۶۰
B-F15	۴/۳۶۱۴	۱/۳۶۰۱	۱/۳۵۹۱	۱/۳۵۷۸	۱/۳۵۶۸	۱/۳۵۷۳	۱/۳۵۵۲	۱/۳۵۴۶	۱/۳۵۴۰
C8-H11...F14	۲/۱۲۴۵	۲/۱۱۶۶	۲/۱۵۴۱	۲/۴۸۶۷	۲/۴۱۷۲	۲/۱۵۵۲	۲/۴۰۶۴	۲/۴۱۳۹	۲/۴۱۴۹
N1-H9...F12	۱/۶۲۱۷	۱/۶۰۷۶	۱/۵۸۰۴	۱/۵۹۶۵	۱/۵۸۱۲	۱/۵۳۳۴	۱/۵۶۲۵	۱/۵۵۷۳	۱/۴۵۸۱
C7-H10...F13	۲/۱۲۱۳	۲/۱۳۳۵	۲/۱۵۳۹	۲/۴۸۶۸	۲/۴۱۷۲	۲/۲۴۳۴	۲/۴۰۵۶	۲/۴۱۵۲	۲/۴۱۴۴
□C8-H11...F14	۱۳۹/۹	۱۴۰/۶	۱۳۲/۰	۹۸/۴	۱۰۲/۴	۱۴۷/۵	۱۰۲/۵	۱۰۱/۶	۱۰۱/۵
□N1-H9...F12	۱۶۶/۶	۱۶۵/۹	۱۷۰/۴	۱۶۸/۰	۱۶۹/۰	۱۷۳/۹	۱۶۹/۰	۱۶۷/۷	۱۶۷/۹
□C7-H10...F13	۱۳۹/۲	۱۳۶/۸	۱۳۲/۱	۹۸/۴	۱۰۲/۴	۱۲۷/۵	۱۰۲/۶	۱۰۱/۶	۱۰۱/۵
[4XDMPy] ⁺	X: NH ₂	OMe	Me	H	Cl	CHO	CF ₃	CN	NO ₂
C8-H11	۱/۰۹۰۵	۱/۰۹۰۶	۱/۰۹۱۰	۱/۰۹۱۲	۱/۰۹۱۱	۱/۰۹۱۰	۱/۰۹۱۴	۱/۰۹۰۷	۱/۰۹۰۸
N1-H9	۱/۰۱۱۵	۱/۰۱۲۷	۱/۱۴۰	۱/۰۱۴۹	۱/۰۱۴۲	۱/۰۱۵۶	۱/۰۱۵۵	۱/۰۱۵۷	۱/۰۱۶۰
C7-H10	۱/۰۹۰۵	۱/۰۹۰۵	۱/۰۹۱۰	۱/۰۹۱۲	۱/۰۹۱۱	۱/۰۹۰۹	۱/۰۹۱۳	۱/۰۹۰۸	۱/۰۹۰۸
[BF ₄] ⁻									
B-F14	۱/۴۰۲۵								
B-F12	۱/۴۰۱۸								
B-F13	۱/۴۰۲۴								
B-F15	۱/۴۰۲۱								

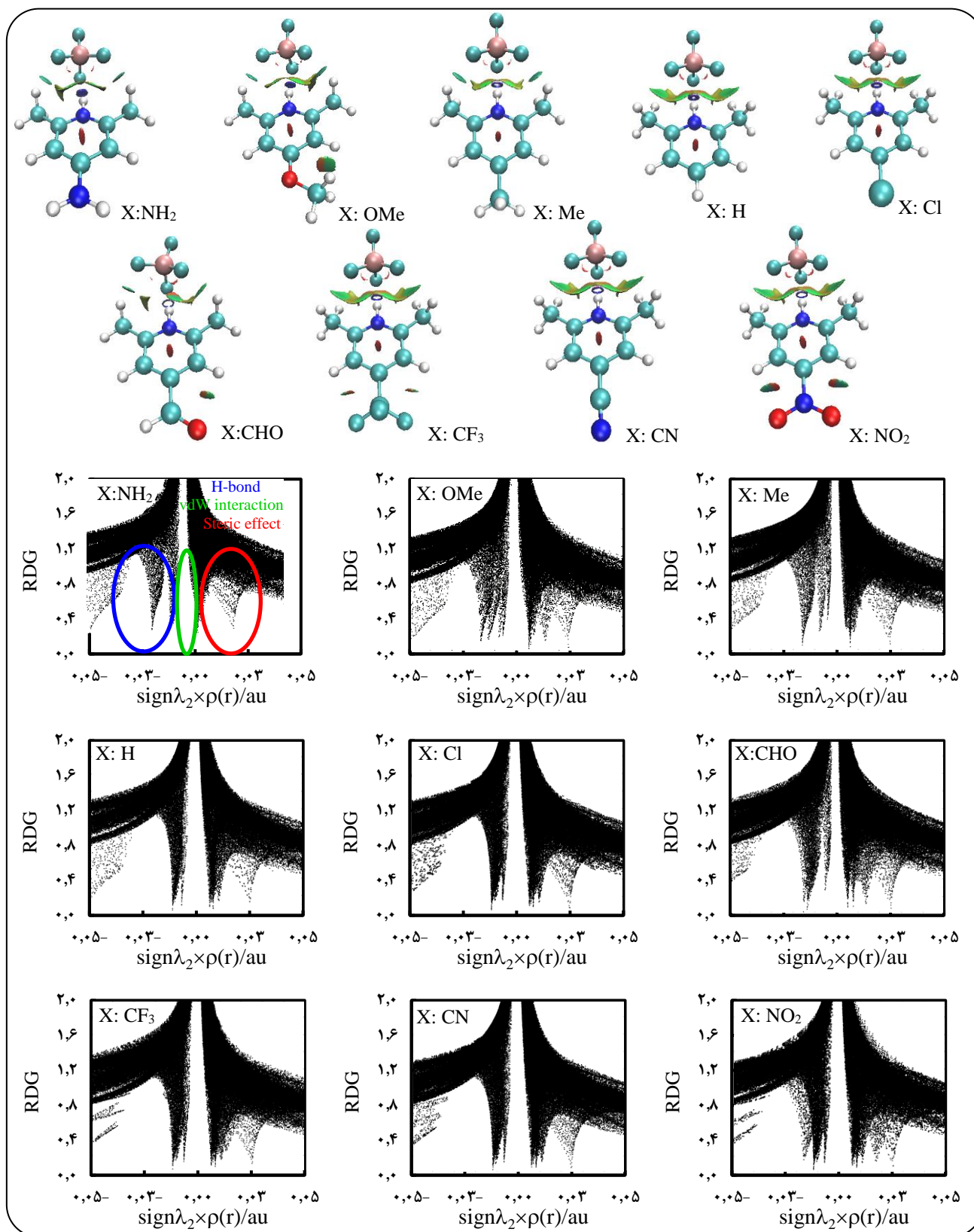
تجزیه و تحلیل برهمکنش‌های غیر کووالانسی^(۱) (NCI)

از شاخص NCI که بر اساس چگالی الکترونی و مشتقات آن است، می‌توان برای تشخیص برهمکنش‌های غیر کووالانسی نظیر برهمکنش‌های پیوند هیدروژنی، واندروالسی و دافعه فضایی استفاده کرد. در این شاخص از ویژه مقدار مشتق دوم چگالی الکترونی در ماتریس هسین $\nabla^2 \rho(r) = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3^2$ و چگالی الکترونی $\rho(r)$ استفاده می‌شود. بر اساس نوع برهمکنش، λ_2 می‌تواند منفی، مثبت یا صفر باشد و از علامت آن برای تمایز برهمکنش‌های ضعیف استفاده می‌کنند. در پیوند هیدروژنی، $\lambda_2 < 0$ و در دافعه فضایی $\lambda_2 > 0$ می‌باشد. از طرفی دافعه فضایی و پیوندهای هیدروژنی قوی، دارای $\rho(r) > 0$ و برهمکنش‌های واندروالسی $\rho(r) \approx 0$ دارند. بنابراین می‌توان از مقادیر $\lambda_2 \times \rho(r)$ برای تشخیص انواع برهمکنش‌ها استفاده کرد. مقادیر منفی و مثبت $\lambda_2 \times \rho(r)$ به ترتیب نشان دهنده نیروهای جاذبه‌ای (نیروهای دوقطبی-دوقطبی و پیوند هیدروژنی) و نیروهای دافعه‌ای (ممانعت فضایی) هستند. مقادیر نزدیک صفر $\lambda_2 \times \rho(r)$

برهمکنش‌های واندروالسی بسیار ضعیف را مشخص می‌کنند [۳۴]. از طرفی می‌توان از سطوح هم سطح که با توجه به علامت مقادیر مربوط به $(\lambda_2) \times \rho(r)$ رنگی می‌شوند برای نشان دادن برهمکنش‌های غیر کووالانسی به طور کیفی استفاده کرد، نواحی آبی رنگ برای مشخص کردن برهمکنش‌های پیوند هیدروژنی، نواحی قرمز رنگ برای مشخص کردن برهمکنش‌های دافعه‌ای و نواحی سبز رنگ برای مشخص کردن برهمکنش‌های واندروالسی به کار می‌رود. نمودار گرادیان کاهش یافته^(۲) (RDG) کمیته بدون بعد است که برای توصیف توزیع الکترونی همگن در برهمکنش‌های غیر کووالانسی می‌باشد و از ترسیم نمودار RDG در مقابل علامت $\lambda_2 \times \rho(r)$ می‌توان برای طبقه‌بندی ماهیت و قدرت برهمکنش‌های غیر کووالانسی استفاده کرد. بر این اساس، شکل ۳ سطوح هم سطح $(\lambda_2) \times \rho(r)$ و نمودار RDG در مقابل علامت $(\lambda_2) \times \rho(r)$ را برای مایعات یونی [4-XDMPy][BF₄] (X: NH₂, OMe, Me, H, Cl, CHO, CF₃, CN, NO₂) نشان می‌دهد.

(۱) Non-covalent interactions

(۲) Reduced density gradient



شکل ۳- سطوح همسطح ($s=0.5$ au) و نمودار RDG بر روی علامت $(\lambda_2) \times \rho(r)$ برای مایعات یونی [4-XDMPy][BF₄] (X: NH₂, OMe, Me, H, Cl, CHO, CF₃, CN, NO₂).

جدول ۲- انرژی برهمکنش الکترونی مایعات یونی [4-XDMPy][BF₄] (X: NH₂, OMe, Me, H, Cl, CHO, CF₃, CN و NO₂) (برحسب کیلوکالری برمول) در چهار سطح نظری M062X/6-311++(d,p), M062X/6-311++(2d,2p), B3LYP/6-311++(d,p) و B3LYP/6-311++(2d,2p)

$\Delta E_{elec}/kcal/mol$	B3LYP		M06-2X	
	6-311++g(d,p)	6-311++g(2d,2p)	6-311++g(d,p)	6-311++g(2d,2p)
[4-XDMPy][BF ₄]				
X: NH ₂	-۸۵/۱۴	-۸۵/۶۳	-۸۹/۸۱	-۹۲/۷۴
OMe	-۸۷/۶۵	-۸۸/۲۵	-۹۲/۶۲	-۹۵/۵۵
Me	-۸۹/۳۱	-۸۹/۰۳	-۹۴/۳۴	-۹۶/۹۹
H	-۹۱/۶۳	-۹۲/۲۰	-۹۶/۴۴	-۹۹/۷۳
Cl	-۹۳/۲۱	-۹۳/۸۶	-۹۹/۱۶	-۱۰۱/۳۹
CHO	-۹۴/۷۹	-۹۵/۶۵	-۴۰۰/۳۴	-۱۰۲/۳۷
CF ₃	-۹۶/۲۶	-۹۶/۹۸	-۱۰۲/۶۷	-۱۰۴/۳۳
CN	-۹۸/۷۹	-۹۹/۸۱	-۱۰۳/۱۴	-۱۰۶/۱۳
NO ₂	-۹۸/۹۰	-۱۰۰/۳۱	-۱۰۵/۳۵	-۱۰۷/۳۰

$$^*(\Delta E_{elec} = E_{elec}(IL) - (E_{elec}(\text{cation}) + E_{elec}(\text{anion})))$$

بر انرژی برهمکنش مایعات یونی دارد. مقادیر انرژی برهمکنش الکترونی (ΔE_{elec}) مایعات یونی برحسب کیلوکالری بر مول از اختلاف انرژی الکترونی مایعات یونی با مجموع انرژی الکترونی کاتیون و آنیون مجزای سازنده آن‌ها به دست می‌آید. انرژی برهمکنش مایعات یونی [4-XDMPy][BF₄] (X: NH₂, OMe, Me, H, Cl, CHO, CF₃, CN و NO₂) در چهار سطح نظری M062X/6-311++(d,p) و B3LYP/6-311++(d,p) و M062X/6-311++(2d,2p) محاسبه و نتایج آن در جدول ۲ گزارش شده است. نتایج جدول ۲ نشان می‌دهد که با افزایش ثابت استخلاف (σ_p) از استخلاف الکترون دهنده NH₂ به استخلاف الکترون کشنده NO₂ انرژی برهمکنش مایعات یونی مورد مطالعه در هر چهار سطح نظری محاسبه شده افزایش می‌یابد. بیشترین انرژی برهمکنش متعلق به مایعات یونی [4-NO₂DMPy][BF₄] و کمترین آن متعلق به مایعات یونی [4-NH₂DMPy][BF₄] است که ترتیب مشاهده شده با نتایج گزارش شده توسط دیگران مطابقت دارد [۱۴ و ۱۸]. مقایسه نتایج انرژی برهمکنش مایعات یونی در جدول ۲ نشان می‌دهد که سطح نظری M062X/6-311++(2d,2p)، روش و مجموعه پایه مناسب‌تری برای محاسبه انرژی برهمکنش این دسته از مایعات یونی می‌باشد. تابع M062X با در نظر گرفتن سهم انرژی‌های پراکندگی در محاسبات، مقادیر دقیق‌تر را برای انرژی مایعات یونی در مقایسه با تابع B3LYP نشان می‌دهد. هم‌چنین مجموعه پایه 6-311++(2d,2p) با اختصاص دادن اوربیتال‌های بیشتر در محاسبات، می‌تواند انرژی برهمکنش دقیق‌تری را برای گونه‌های باردار محاسبه کند. هرچند که افزایش در اندازه مجموعه پایه نمی‌تواند تا حد زیادی انرژی‌های برهمکنش را بهبود ببخشد چون برهمکنش اصلی در مایعات یونی، جاذبه بار-بار است.

سطوح همسطح آبی رنگ بین پیوند N1-H9 از کاتیون‌های [4-XDMPy]⁺ (X: NH₂, OMe, Me, H, Cl, CHO, CF₃, CN) و NO₂ از آنیون [F12] و آنیون [BF₄]⁻ وجود پیوند هیدروژنی را تأیید می‌کند. ممانعت فضایی با سطوح هم سطح قرمز رنگ در وسط حلقه پیریدینیوم مایعات یونی مورد مطالعه به خوبی مشاهده می‌شود. سطوح هم سطح سبز رنگ در ناحیه بین دو گروه متیل از کاتیون‌ها و آنیون [BF₄]⁻ می‌تواند دلیلی بر وجود برهمکنش‌های واندروالسی در مایعات یونی باشد. همانطور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، پیک‌های مختلف در نقاط متفاوت از نمودار RDG وجود دارد. استخلاف‌های مختلف الکترون کشنده و الکترون دهنده بر روی حلقه پیریدینیوم مایعات یونی [4-XDMPy][BF₄] (X: NH₂, OMe, Me, H, Cl, CHO, CF₃, CN و NO₂)، موقعیت پیک‌ها را در نمودار RDG تحت تاثیر قرار می‌دهد و این نمودار نشان می‌دهد که ماهیت برهمکنش‌ها بین کاتیون‌ها و آنیون [BF₄]⁻ تقریباً برای همه مایعات یونی مورد مطالعه یکسان است. پیک‌های مشاهده شده در محدوده -۰/۰۲۵ تا -۰/۰۱۰ واحد اتمی (au) نمودار RDG وجود برهمکنش هیدروژنی را در مایعات یونی [4-XDMPy][BF₄] (X: NH₂, OMe, Me, H, Cl, CHO, CF₃, CN و NO₂) تأیید می‌کند.

محاسبات انرژی برهمکنش مایعات یونی و ارتباط آن با برخی از خواص فیزیکی

برهمکنش‌های بین مولکولی نقش به‌سزایی در خواص فیزیکی و شیمیایی مواد مختلف دارند. اگرچه مایعات یونی ترکیباتی یونی هستند، اما جفت یون‌های حاصل از کاتیون و آنیون به عنوان واحدهای سازنده در مایعات یونی و برهمکنش بین آن‌ها نقش خیلی مهم در تعیین خواص فیزیکی و شیمیایی مایعات یونی دارد. ساختار آنیون‌ها و کاتیون‌ها و نحوه قرار گرفتن آنیون در مجاورت کاتیون تاثیر زیادی

جدول ۳- انرژی‌های برهمکنش الکترونی (ΔE)، آنتالپی برهمکنش (ΔH) و انرژی آزاد گیبس برهمکنش (ΔG) تصحیح شده مایعات یونی [4-XDMPy][BF₄]، (X: NH₂, OMe, Me, H, Cl, CHO, CF₃, CN, NO₂) با مقادیر انرژی ارتعاشی نقطه صفر (ZPVE) و خطای انطباق مجموعه پایه (BSSE) در سطح نظری M062X/6-311++(2d,2p) (برحسب کیلوکالری بر مول).

[4-XDMPy][BF ₄]	$\Delta ZPVE$	BSSE	ΔE_{elec}	ΔE_c	ΔH_c	ΔG_c
X: NH ₂	۰/۳۳	۱/۸۱	-۹۲/۷۴	-۹۰/۵۹	-۸۷/۲۸	-۷۸/۷۹
OMe	۰/۹۲	۱/۸۸	-۹۵/۵۵	-۹۲/۷۵	-۸۹/۲۵	-۷۸/۵۴
Me	۱/۱۱	۱/۸۴	-۹۶/۹۹	-۹۴/۰۴	-۸۹/۹۳	-۸۰/۹۸
H	۰/۹۷	۱/۹۹	-۹۹/۷۳	-۹۶/۷۷	-۹۳/۲۹	-۸۱/۷۳
Cl	۱/۲۷	۱/۹۶	-۱۰۱/۳۹	-۹۸/۱۶	-۹۴/۴۵	-۸۲/۲۲
CHO	۰/۶۹	۱/۷۳	-۱۰۲/۳۷	-۹۹/۹۵	-۹۶/۶۰	-۸۵/۶۶
CF ₃	۰/۷۶	۱/۹۹	-۱۰۴/۳۳	-۱۰۱/۵۸	-۹۸/۱۷	-۸۷/۶۶
CN	۰/۶۴	۲/۰۲	-۱۰۶/۱۳	-۱۰۳/۴۷	-۱۰۰/۲۳	-۸۹/۱۰
NO ₂	۰/۵۵	۲/۰۴	-۱۰۷/۳۰	-۱۰۴/۷۱	-۱۰۱/۵۲	-۹۰/۴۸

$$\Delta X_{elec} = X_{elec(IL)^-} - (X_{elec(cation)} + X_{elec(anion)}), \quad X: E, H \text{ and } G$$

$$\Delta ZPVE = ZPVE_{(IL)^-} - (ZPVE_{(cation)} + ZPVE_{(anion)})$$

$$\Delta X_c = \Delta X_{elec} + BSSE + \Delta ZPVE, \quad X: E, H \text{ and } G$$

اسیدی‌تر شدن H9 و هیدروژن‌های گروه‌های جانبی متیل شده و در نتیجه جاذبه الکتروستاتیکی بین آن‌ها با بار منفی آنیون بیشتر می‌شود و پیوند هیدروژنی قویتری بین H9، H10 و H11 با آن‌ها با فلوتور از آنیون ایجاد می‌شود. از طرفی مقایسه نتایج جدول ۳ با داده‌های ساختاری در جدول ۱ نشان می‌دهد که مایعات یونی حاوی استخلاف‌های الکترون کشنده قوی با بیشترین انرژی برهمکنش، کمترین و بیشترین فاصله و زاویه پیوند هیدروژنی N1-H9...F12 را دارند یعنی با کاهش فاصله پیوند هیدروژنی و خطی‌تر شدن آن از نظر زاویه، انرژی برهمکنش بین کاتیون و آنیون در مایعات یونی بیشتر می‌شود. گشتاور دوقطبی (μ) به عنوان یک ویژگی فیزیکی، جدایی بار را در یک سیستم مولکولی نشان می‌دهد که به ساختار اتمی و پیوندهای شیمیایی در مولکول‌ها وابسته است. گشتاور دوقطبی مایعات یونی [4-XDMPy][BF₄]، (X: NH₂, OMe, Me, H, Cl, CHO, CF₃, CN, NO₂) در سطح نظری M062X/6-311++(2d,2p) محاسبه شده است. مایعات یونی مورد مطالعه دارای ساختارهای کاملاً قطبی در فاز گازی با مقادیر گشتاور دوقطبی به ترتیب برابر با ۱۴/۲، ۱۳/۳، ۱۲/۷، ۱۱/۶، ۱۰/۵، ۱۰/۲، ۹/۳، ۸/۱ و ۷/۹ دبا (Debye) می‌باشند. با افزایش قدرت الکترون کشندگی استخلاف‌ها بر روی موقعیت پارای حلقه پیریدینیوم مایعات یونی فوق، انرژی برهمکنش بین کاتیون و آنیون افزایش می‌یابد در حالی که گشتاور دوقطبی آن‌ها کاهش چشمگیری را نشان می‌دهد. این ارتباط خطی در شکل ۴ (b) نمایش داده شده است.

با توجه به نتایج جدول فوق سطح نظری انتخابی برای انجام محاسبات بعدی، سطح نظری M062X/6-311++(2d,2p) می‌باشد. انرژی‌های برهمکنش الکترونی (ΔE)، آنتالپی برهمکنش (ΔH) و انرژی آزاد گیبس برهمکنش (ΔG) محاسبه شده برای مایعات یونی در سطح نظری M062X/6-311++(2d,2p) با مقادیر انرژی ارتعاشی نقطه صفر (ZPVE) از محاسبات فرکانس ارتعاشی و خطای انطباق مجموعه پایه (BSSE)^۱ در سطح نظری M062X/6-311++(2d,2p) برای تعیین مقادیر انرژی‌های برهمکنش با صحت بیشتر و تصحیح شده با نمادهای ΔE_c ، ΔH_c و ΔG_c در جدول ۳ گزارش شده است. بیشترین خطای انطباق مجموعه پایه مربوط به مایعات یونی [4-NO₂DMPy][BF₄] و [4-CNDMPy][BF₄] و هم‌چنین بیشترین مقدار انرژی ارتعاشی نقطه صفر مربوط به [4-CIDMPy][BF₄] و [4-MeDMPy][BF₄] است. ارتباط خطی خوب بین ثابت استخلاف و انرژی برهمکنش تصحیح شده (ΔE_c) مایعات یونی [4-XDMPy][BF₄]، (X: NH₂, OMe, Me, H, Cl, CHO, CF₃, CN, NO₂) در سطح نظری M062X/6-311++(2d,2p) وجود دارد که در شکل ۴ (a) نمایش داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش ثابت استخلاف و افزایش قدرت الکترون کشندگی استخلاف‌ها بر روی موقعیت پارا حلقه پیریدینیوم مایعات یونی، انرژی برهمکنش نیز افزایش می‌یابد. چون استخلاف‌های الکترون کشنده بارهای الکتریکی نامستقر بر روی حلقه پیریدینیوم را به سمت خود می‌کشند و موجب افزایش بار مثبت روی حلقه پیریدینیوم و

(1) Basis set superposition error

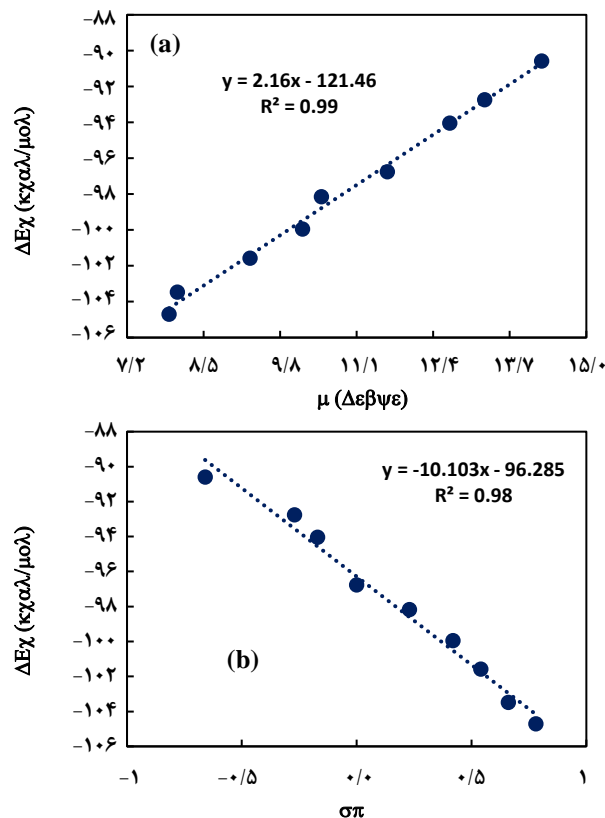
محاسبه شده مایعات یونی با استخلاف‌های مختلف می‌باشد. بنابراین، نقطه ذوب مایعات یونی را می‌توان بر اساس ΔE_c آن‌ها پیش بینی کرد. همین طور ارتباط مستقیم بین دمای نقطه بحرانی و انرژی‌های برهمکنش مایعات یونی مختلف توسط قاطع و همکاران [۳۶] گزارش شده است. پس پیش بینی می‌شود، نقطه ذوب، دمای نقطه بحرانی و آنتالپی تبخیر مایعات یونی مورد مطالعه به ترتیب

$$[4\text{-NO}_2\text{DMPy}][\text{BF}_4] > [4\text{-CNDMPy}][\text{BF}_4] > [4\text{-CF}_3\text{DMPy}][\text{BF}_4] > [4\text{-CHODMPy}][\text{BF}_4] > [4\text{-CIDMPy}][\text{BF}_4] > [\text{DMPy}][\text{BF}_4] > [4\text{-MeDMPy}][\text{BF}_4] > [4\text{-OMeDMPy}][\text{BF}_4] > [4\text{-NH}_2\text{DMPy}][\text{BF}_4]$$

به عبارت دیگر مایعات یونی با استخلاف الکترون دهنده NH_2 کمترین نقطه ذوب، دمای بحرانی و آنتالپی تبخیر را در این دسته از مایعات یونی دارند. تجمع یونی منجر به کاهش تعداد یون‌های و کاهش هدایت الکتریکی در محلول می‌شود. بنابراین، می‌توان پیش بینی کرد که هدایت الکتریکی مایعات یونی با افزایش انرژی برهمکنش آن‌ها کاهش می‌یابد. علاوه بر این، بازی بودن نسبی آنیون‌ها و توانایی آن‌ها برای تشکیل پیوند هیدروژنی می‌تواند بر هدایت الکتریکی مایعات یونی تأثیر بگذارد. نتایج تجربی نشان می‌دهد که مایعات یونی متشکل از آنیون‌های میله‌ای شکل نظیر یون استات، هدایت کمتری نسبت به مایعات یونی تشکیل شده از آنیون‌های کروی شکل مانند تترا فلئوئورو بورات دارند. از طرفی اگر قدرت برهمکنش بین کاتیون و آنیون در مایعات یونی ضعیف باشد، هدایت الکتریکی آن‌ها افزایش می‌یابد. بنابراین، می‌توان تخمین زد که رسانایی الکتریکی مایعات یونی حاوی استخلاف‌های الکترون کشنده کمتر از مایعات یونی با استخلاف‌های الکترون دهنده است. پس مایعات یونی $[4\text{-NH}_2\text{DMPy}][\text{BF}_4]$ بیشترین هدایت الکتریکی را در این دسته از مایعات یونی نشان می‌دهند.

تحلیل فرکانس‌های ارتعاشی

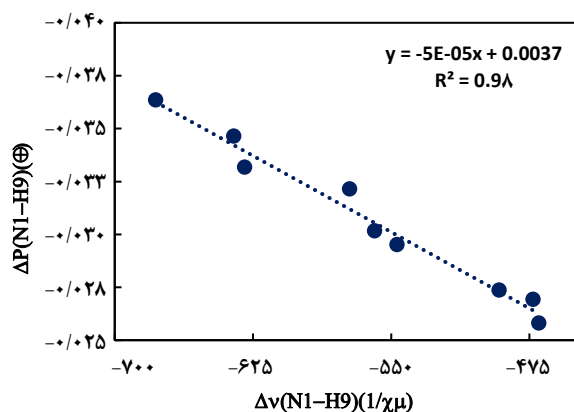
تکنیک IR برای بررسی قدرت برهمکنش‌ها بین کاتیون و آنیون در مایعات یونی به کار می‌رود. اغلب تغییرات ساختاری ناشی از تشکیل مایعات یونی با جابجایی‌هایی در فرکانس‌های ارتعاشی پیوندهای درگیر در برهمکنش‌های هیدروژنی نسبت به کاتیون و آنیون مجزا همراه می‌باشد. نتایج نشان می‌دهد که برهمکنش پیوند هیدروژنی در مایعات یونی $[4\text{-XDMPy}][\text{BF}_4]$ ، $(\text{X}: \text{NH}_2, \text{OMe}, \text{Me}, \text{H}, \text{Cl}, \text{CHO}, \text{CF}_3, \text{NO}_2)$ منجر به افزایش طول پیوند N1-H9 (به عنوان دهنده پروتون) می‌شود. فرکانس ارتعاش کششی متقارن N1-H9 (برحسب $1/\text{cm}$) در کاتیون‌های $[4\text{-XDMPy}]^+$ ، $(\text{X}: \text{NH}_2, \text{OMe}, \text{Me}, \text{H}, \text{Cl}, \text{CHO}, \text{CF}_3, \text{CN})$



شکل ۴- (a) ارتباط بین ثابت استخلاف و انرژی برهمکنش تصحیح شده (ΔE_c) ، (b) ارتباط بین گشتاور دو قطبی و انرژی برهمکنش تصحیح شده (ΔE_c) مایعات یونی $[4\text{-XDMPy}][\text{BF}_4]$ ، $(\text{X}: \text{NH}_2, \text{OMe}, \text{Me}, \text{H}, \text{Cl}, \text{CHO}, \text{CF}_3, \text{NO}_2)$ در سطح نظری M062X/6-311++(2d,2p).

نقطه ذوب، دمای نقطه بحرانی و آنتالپی تبخیر در مایعات یونی به عوامل مختلفی مانند ساختار آنیون و کاتیون، جهتگیری آن‌ها نسبت به همدیگر (پیکربندی مایعات یونی) و قدرت نیروهای بین مولکولی بین اجزای تشکیل دهنده مایعات یونی (آنیون‌ها و کاتیون‌ها) بستگی دارد. اگرچه پیوند هیدروژنی در مایعات یونی می‌تواند به عنوان یک نقص در شبکه یونی مایعات یونی عمل کند و منجر به کاهش نقطه ذوب و هم‌چنین سیالیت آن‌ها شود، اما دانگ^۱ و همکاران [۳۵] نشان دادند که نقطه ذوب مایعات یونی بر پایه‌ی ایمیدازولیوم با آنیون $[\text{BF}_4]^-$ با افزایش انرژی برهمکنش افزایش می‌یابد. هم‌چنین استراسر و همکاران [۱۴] تأثیر نوع آنیون‌ها و استخلاف‌های مختلف را در موقعیت پارا حلقه آریل بخش کاتیونی بر روی نقطه ذوب مایعات یونی آریل آلکیل تنظیم‌پذیر بررسی کرده‌اند. آن‌ها گزارش کردند که استخلاف‌های الکترون کشنده در بخش کاتیونی مایعات یونی نقطه ذوب را افزایش و استخلاف‌های الکترون دهنده نقطه ذوب را کاهش می‌دهند که مشابه روند مقادیر انرژی برهمکنش

(۱) Dong



شکل ۵- ارتباط بین تغییرات طول پیوند N1-H9 و جابجایی در فرکانس ارتعاشی کششی متقارن پیوند N1-H9 را برای مایعات یونی $[4\text{-XDMPy}][\text{BF}_4]$ ، CF_3 ، CHO ، Cl ، H ، Me ، OMe ، NH_2 :X در مقایسه با کاتیون های متناظرشان.

تعداد نقاط بحرانی پیوندهای هیدروژنی در نواحی بین کاتیون ها و آنیون ها به تعداد پیوندهای هیدروژنی وابسته است. وجود نقاط بحرانی حلقه در گراف های مولکولی مایعات یونی و چگالی الکترونی در این نقاط ساختارهای حلقوی را تایید می کند. ساختارهای الکترونی متفاوت کاتیون های $[4\text{-XDMPy}]^+$ ، CHO ، Cl ، H ، Me ، OMe ، NH_2 :X، CF_3 ، CN و NO_2 و آنیون های $[\text{BF}_4]^-$ می تواند تغییراتی در برهمکنش بین کاتیون و آنیون در این گروه از مایعات یونی ایجاد کند. در گراف های مولکولی تمام مایعات یونی $[4\text{-XDMPy}][\text{BF}_4]$ ، CHO ، Cl ، H ، Me ، OMe ، NH_2 :X، CF_3 ، CN و NO_2 سه BCPs پیوند هیدروژنی و دو RCPs در ناحیه برهمکنش بین کاتیون و آنیون وجود دارد. البته در گراف مولکولی مایعات یونی $[4\text{-OMeDMPy}][\text{BF}_4]$ سه RCPs در ناحیه برهمکنش بین کاتیون و آنیون وجود دارد.

با افزایش قدرت الکترون کشندگی استخلافها در موقعیت پارا حلقه پیریدینیوم مایعات یونی مورد مطالعه، چگالی الکترونی در نقطه بحرانی پیوند هیدروژنی $\text{N1-H9}\cdots\text{F12}$ ، $\rho(r)_{\text{N1-H9}\cdots\text{F12}}$ افزایش می یابد. شکل γ ارتباط بین چگالی الکترونی نقطه بحرانی پیوند هیدروژنی $\text{N1-H9}\cdots\text{F12}$ در نواحی بین یونی و (a) فاصله پیوند هیدروژنی $\text{N1-H9}\cdots\text{F12}$ ، (b) انرژی برهمکنش تصحیح شده (ΔE_c) و (c) فرکانس ارتعاشی کششی متقارن پیوند N-H مایعات یونی $[4\text{-XDMPy}][\text{BF}_4]$ ، CF_3 ، CHO ، Cl ، H ، Me ، OMe ، NH_2 :X، CN و NO_2 را نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود در شکلی γ هر چه فاصله پیوند هیدروژنی $\text{N1-H9}\cdots\text{F12}$

و NO_2 به ترتیب برابر با $3584/3$ ، $3580/9$ ، $3548/0$ ، $3535/6$ ، $3545/1$ ، $3553/0$ ، $3527/9$ و $3520/6$ می باشد. در اثر برهمکنش این کاتیون ها با آنیون $[\text{BF}_4]^-$ و تشکیل مایعات یونی $[4\text{-XDMPy}][\text{BF}_4]$ ، CF_3 ، CHO ، Cl ، H ، Me ، OMe ، NH_2 :X، CN و NO_2 مقادیر آن به ترتیب $3114/4$ ، $3089/5$ ، $2989/0$ ، $3062/6$ ، $2998/2$ ، $2875/2$ ، $2955/3$ ، $2895/4$ و $2885/2$ (برحسب $1/\text{cm}$) کاهش می یابد و یک جابجایی قرمز نسبتا بزرگ در فرکانس های ارتعاشی کششی N1-H9 مایعات یونی مورد مطالعه دیده می شود. جابجایی در فرکانس ارتعاشی کششی متقارن پیوند N1-H9 برای مایعات یونی با استخلاف های الکترون کشنده CHO ، NO_2 و CN بیشتر از مایعات یونی با استخلاف های دیگر است. شکل ۵ یک ارتباط خطی خوب بین تغییرات طول پیوند N1-H9 و جابجایی در فرکانس ارتعاشی کششی متقارن پیوند N1-H9 را برای مایعات یونی $[4\text{-XDMPy}][\text{BF}_4]$ ، NH_2 :X، OMe ، Me ، H ، Cl ، CHO ، CF_3 و NO_2 در مقایسه با کاتیون های متناظرشان نشان می دهد. این شکل نشان می دهد هر چه افزایش طول پیوند N1-H9 در مایعات یونی حاوی استخلاف الکترون کشنده در اثر افزایش انرژی برهمکنش بین کاتیون و آنیون سازنده شان بیشتر باشد، به همان نسبت مقدار جابجایی قرمز بیشتر در فرکانس ارتعاش کششی متقارن همان پیوند مشاهده می شود.

تحلیل نظریه ی کوانتومی اتمها در مولکول (QTAIM)

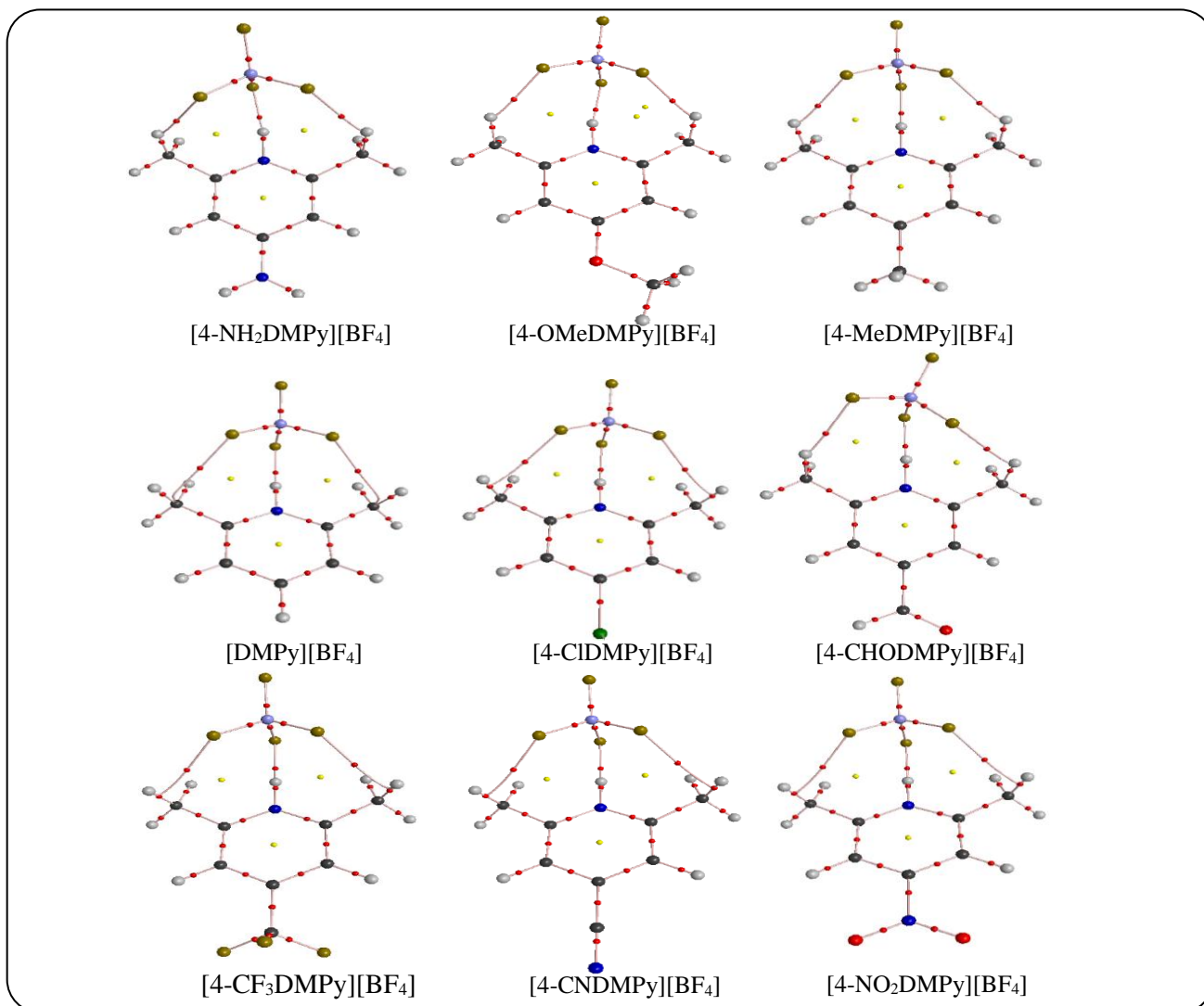
نظریه ی کوانتومی اتمها در مولکولها، یک روش مناسب برای بررسی ماهیت پیوندهای هیدروژنی می باشد. برای مایعات یونی تنظیم پذیر مورد مطالعه، مقادیر چگالی الکترون $\rho(r)$ ، لاپلاسی چگالی الکترونی $\nabla^2\rho(r)$ و انرژی چگالی الکترونی $H(r)$ حاصل از مجموع انرژی جنبشی $G(r)$ و انرژی پتانسیل $V(r)$ چگالی الکترونی در نقاط بحرانی پیوند (BCPs)، در سطح نظری $M06\text{-}2\text{X}/6\text{-}311\text{++G}(2\text{d},2\text{p})$ محاسبه شده است. شکل ۶ گراف های مولکولی مایعات یونی $[4\text{-XDMPy}][\text{BF}_4]$ ، NH_2 :X، OMe ، Me ، H ، Cl ، CHO ، CF_3 ، CN و NO_2 که شامل نقاط بحرانی پیوند (BCPs) (گوی های قرمز)، نقاط بحرانی حلقه (RCPs) (گوی های زرد) و مسیرهای پیوندی هستند را نشان می دهد.

جدول ۴ خواص مکان شناسی چگالی الکترونی محاسبه شده برای پیوندهای هیدروژنی مایعات یونی $[4\text{-XDMPy}][\text{BF}_4]$ ، NH_2 :X، OMe ، Me ، H ، Cl ، CHO ، CF_3 ، CN و NO_2 را در سطح نظری

(۱) Quantum theory of atoms in molecules

جدول ۴- مقادیر چگالی الکترونی $\rho(r)$ ، لاپلاسی چگالی الکترونی $\nabla^2\rho(r)$ و انرژی چگالی الکترونی $H(r)$ برحسب واحد اتمی (au) در نقاط بحرانی پیوند هیدروژنی مایعات یونی $[4\text{-XDMPy}][\text{BF}_4]$ ($\text{X: NH}_2, \text{CF}_3, \text{CHO}, \text{Cl}, \text{H}, \text{Me}, \text{OMe}, \text{NH}_2:\text{X}$) و CN, NO_2 در سطح نظری $\text{M06-2X/6-311++G(2d,2p)}$

$[4\text{-XDMPy}][\text{BF}_4]$	X: NH ₂	OMe	Me	H	Cl	CHO	CF ₃	CN	NO ₂
$\rho(r)$									
C8-H11...F14	۰/۰۱۷	۰/۰۱۷	۰/۰۱۶	۰/۰۱۱	۰/۰۱۲	۰/۰۱۵	۰/۰۱۲	۰/۰۱۲	۰/۰۱۲
N1-H9...F12	۰/۰۴۷	۰/۰۴۹	۰/۰۵۳	۰/۰۵۱	۰/۰۵۳	۰/۰۶۰	۰/۰۱۲	۰/۰۵۷	۰/۰۵۸
C7-H10...F13	۰/۰۱۶	۰/۰۱۶	۰/۰۱۶	۰/۰۱۱	۰/۰۱۲	۰/۰۱۴	۰/۰۱۲	۰/۰۱۲	۰/۰۱۲
$\nabla^2\rho(r)$									
C8-H11...F14	۰/۰۶۵	۰/۰۶۶	۰/۰۶۳	۰/۰۴۹	۰/۰۴۹	۰/۰۵۸	۰/۰۵۰	۰/۰۵۱	۰/۰۵۱
N1-H9...F12	۰/۱۶۴	۰/۱۶۸	۰/۱۷۴	۰/۱۷۰	۰/۱۷۴	۰/۱۸۵	۰/۰۵۰	۰/۱۷۹	۰/۱۸۱
C7-H10...F13	۰/۰۶۵	۰/۰۶۵	۰/۰۶۳	۰/۰۴۹	۰/۰۴۹	۰/۰۵۳	۰/۰۵۰	۰/۰۵۱	۰/۰۵۱
$H(r)$									
C8-H11...F14	۰/۰۰۱	۰/۰۰۲	۰/۰۰۲	۰/۰۰۲	۰/۰۰۲	۰/۰۰۱	۰/۰۰۲	۰/۰۰۲	۰/۰۰۲
N1-H9...F12	-۰/۰۰۴	-۰/۰۰۴	-۰/۰۰۶	-۰/۰۰۵	-۰/۰۰۶	-۰/۰۰۸	-۰/۰۴۷	-۰/۰۰۷	-۰/۰۰۸
C7-H10...F13	۰/۰۰۲	۰/۰۰۲	۰/۰۰۲	۰/۰۰۲	۰/۰۰۲	۰/۰۰۱	۰/۰۰۲	۰/۰۰۲	۰/۰۰۲

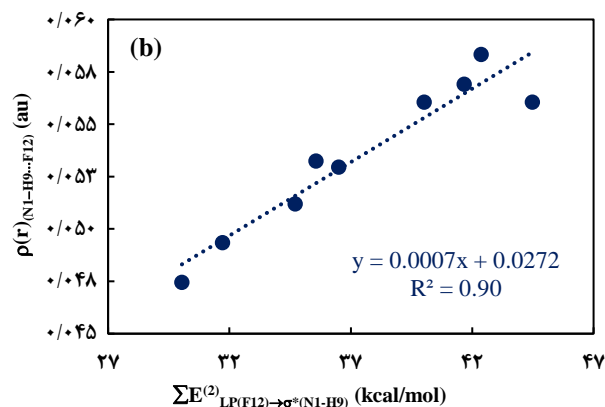
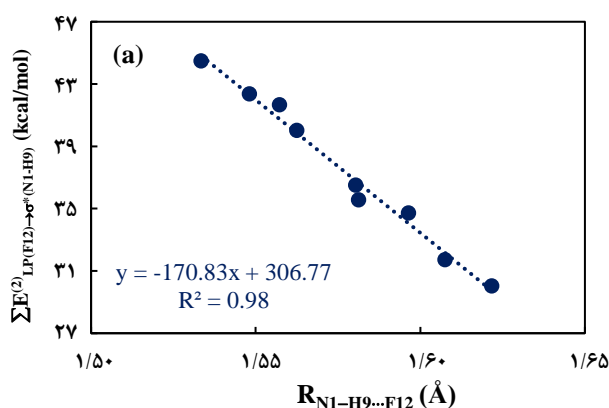


شکل ۶- گراف‌های مولکولی مایعات یونی $[4\text{-XDMPy}][\text{BF}_4]$ ($\text{X: NH}_2, \text{CF}_3, \text{CHO}, \text{Cl}, \text{H}, \text{Me}, \text{OMe}, \text{NH}_2:\text{X}$)، هسته‌ها و نقاط بحرانی به ترتیب با گوی‌های بزرگ و کوچک نشان داده شده‌است، همچنین نقاط بحرانی پیوند باگویی‌های قرمز و نقاط بحرانی حلقه با گوی‌های زرد مشخص شده‌است.

جدول ۵ مجموع انرژی انتقال بار محاسبه شده ($\sum E^{(2)}$ (kcal/mol))، بارهای طبیعی اتم‌های درگیر در برهمکنش هیدروژنی و انتقال بار (CT) برحسب واحد اتمی (au) در مایعات یونی $[4\text{-XDMPy}][\text{BF}_4]$ ، $(\text{NH}_2, \text{X}; \text{Me}, \text{OMe}, \text{H}, \text{Cl}, \text{CHO}, \text{CF}_3, \text{CN}, \text{NO}_2)$.

$[4\text{-XDMPy}][\text{BF}_4]$	q_{H9}	q_{H10}	q_{H11}	q_{F12}	q_{F13}	q_{F14}	CT	$^*\sum E^{(2)}_{\text{LP(Y)} \rightarrow \sigma^*(\text{D-H})}$
X: NH_2	۰/۴۷۶۹	۰/۲۸۴۹	۰/۲۸۶۱	-۰/۵۸۶۱	-۰/۵۸۰۰	-۰/۵۷۸۲	۰/۰۷۱۴	۳۰/۰۴ (۲/۷۰) ۳/۰۶
OMe	۰/۴۷۸۸	۰/۲۸۷۸	۰/۲۸۵۱	-۰/۵۸۵۶	-۰/۵۷۸۹	-۰/۵۷۸۳	۰/۰۷۴۶	۳۱/۷۲ (۲/۸۲) ۲/۸۲
Me	۰/۴۷۸۸	۰/۲۸۴۳	۰/۲۸۴۳	-۰/۵۸۳۴	-۰/۵۷۸۷	-۰/۵۷۸۸	۰/۰۷۸۵	۳۶/۵۰ (۲/۰۲) ۲/۰۰
H	۰/۴۸۰۷	۰/۲۶۰۸	۰/۲۶۰۹	-۰/۵۸۵۶	-۰/۵۷۹۳	-۰/۵۷۹۳	۰/۰۷۴۸	۳۴/۷۱ (۰/۰۹) ۰/۰۹
Cl	۰/۴۸۳۱	۰/۲۶۷۰	۰/۲۶۷۰	-۰/۵۸۴۲	-۰/۵۷۹۴	-۰/۵۷۹۴	۰/۰۷۸۰	۳۵/۵۷ (۰/۰۶) ۰/۰۶
CHO	۰/۴۸۲۹	۰/۲۸۸۹	۰/۲۸۱۴	-۰/۵۸۰۹	-۰/۵۸۴۲	-۰/۵۶۶۹	۰/۰۸۹۹	۴۴/۴۸ (۱/۵۴) ۳/۱۷
CF_3	۰/۴۸۳۳	۰/۲۶۸۷	۰/۲۶۸۷	-۰/۵۸۲۸	-۰/۵۷۸۷	-۰/۵۷۸۷	۰/۰۸۲۸	۴۰/۰۳ (۰/۰۶) ۰/۰۶
CN	۰/۴۸۳۷	۰/۲۶۸۸	۰/۲۶۸۸	-۰/۵۸۲۴	-۰/۵۷۸۷	-۰/۵۷۸۶	۰/۰۸۴۶	۴۱/۶۷ (۰/۰۵) ۰/۰۵
NO_2	۰/۴۸۴۸	۰/۲۶۹۵	۰/۲۶۹۵	-۰/۵۸۱۸	-۰/۵۷۸۴	-۰/۵۷۸۴	۰/۰۸۶۸	۴۲/۳۷ (۰/۰۵) ۰/۰۵

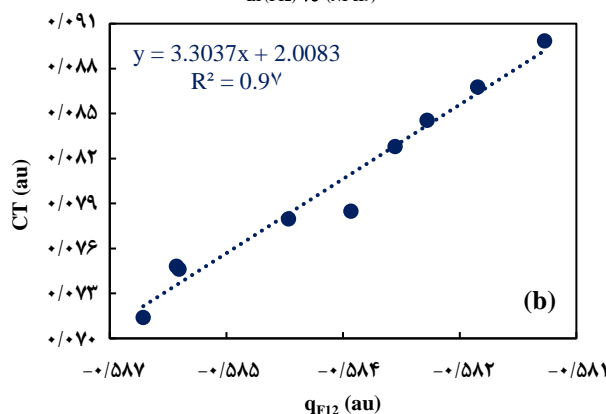
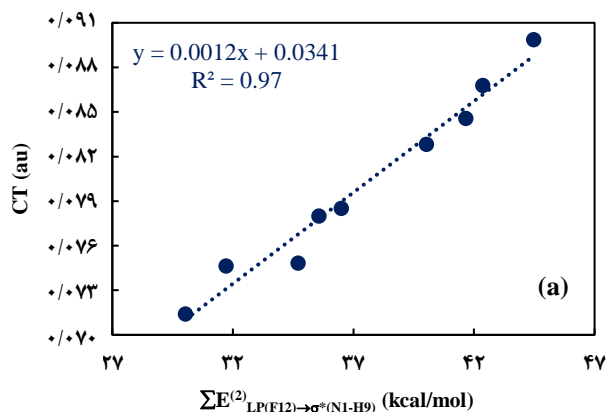
$$^*\sum E^{(2)}_{\text{LP(Y)} \rightarrow \sigma^*(\text{D-H})}; \sum E^{(2)}_{\text{LP(F12)} \rightarrow \sigma^*(\text{N1-H9})}; (\sum E^{(2)}_{\text{LP(F13)} \rightarrow \sigma^*(\text{C7-H10})}) \sum E^{(2)}_{\text{LP(F14)} \rightarrow \sigma^*(\text{C8-H11})}$$



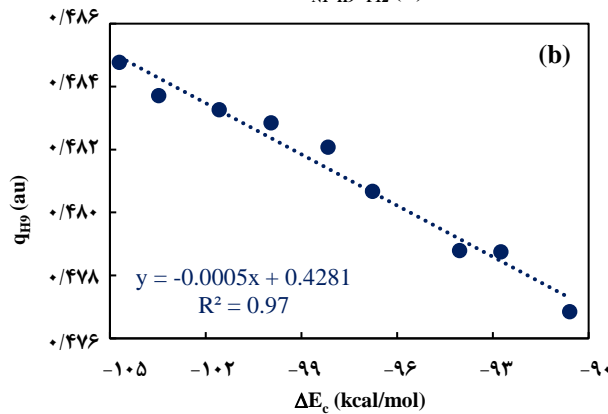
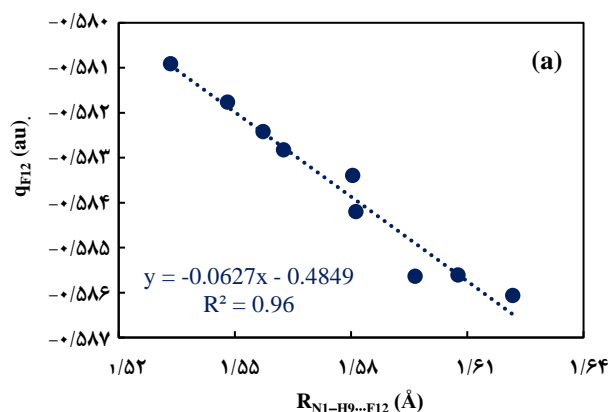
شکل ۸- ارتباط بین مجموع انرژی انتقال بار برهمکنش‌های $\text{N1-H9}\cdots\text{F12}$ و $\text{LP(F12)} \rightarrow \sigma^*(\text{N1-H9})$ (a) فاصله پیوند هیدروژنی $\text{N1-H9}\cdots\text{F12}$ در مایعات یونی (b) چگالی الکترونی پیوند هیدروژنی $\text{N1-H9}\cdots\text{F12}$ در مایعات یونی مورد مطالعه.

در پیوندهای هیدروژنی استاندارد، بار مثبت بر روی اتم‌های هیدروژن درگیر در پیوندهای هیدروژنی افزایش می‌یابد. به‌طور مشابه با تشکیل مایعات یونی بار مثبت اتم‌های هیدروژن درگیر در برهمکنش هیدروژنی نیز افزایش می‌یابد. استخلاف‌های مختلف

مجموع انرژی‌های انتقال بار $E^{(2)}$ مربوط به برهمکنش $\text{LP(F12)} \rightarrow \sigma^*(\text{N1-H9})$ در مایعات یونی $[4\text{-XDMPy}][\text{BF}_4]$ به ترتیب برابر با $۳۰/۰۴$ ، $۳۱/۷۲$ ، $۳۶/۵۰$ ، $۳۴/۷۱$ ، $۳۵/۵۷$ ، $۴۴/۴۸$ ، $۴۰/۰۳$ ، $۴۱/۶۷$ و $۴۲/۳۷$ کیلوکالری بر مول است. همانطور که مشاهده می‌شود پیوند هیدروژنی $\text{N1-H9}\cdots\text{F12}$ در مایعات یونی حاوی استخلاف‌های الکترون کشنده، قوی‌تر از مایعات یونی با استخلاف الکترون دهنده می‌باشد و نشان دهنده آن است که توانایی تشکیل پیوند هیدروژنی، در مایعات یونی حاوی استخلاف الکترون کشنده هستند خیلی بیشتر از دیگر مایعات یونی می‌باشد. اگر چه انرژی برهمکنش برای مایعات یونی $[4\text{NO}_2\text{-DMPy}][\text{BF}_4]$ نسبت به استخلاف‌های دیگر در این سری از مایعات یونی بیشتر است، اما مجموع انرژی‌های انتقال بار $\text{LP(F12)} \rightarrow \sigma^*(\text{N1-H9})$ برای مایعات یونی $[4\text{CHO-DMPy}][\text{BF}_4]$ بیشتر از دیگر مایعات یونی است. پس می‌تواند نتیجه گرفت که انرژی برهمکنش در این سری از مایعات یونی تحت تاثیر عوامل دیگر نیز است. شکل ۸ ارتباط بین مجموع انرژی انتقال بار برهمکنش‌های $\text{LP(F12)} \rightarrow \sigma^*(\text{N1-H9})$ و (a) فاصله پیوند هیدروژنی $\text{N1-H9}\cdots\text{F12}$ ، (b) چگالی الکترونی پیوند هیدروژنی $\text{N1-H9}\cdots\text{F12}$ را در مایعات یونی $[4\text{-XDMPy}][\text{BF}_4]$ ، $(\text{NH}_2, \text{X}; \text{Me}, \text{OMe}, \text{H}, \text{Cl}, \text{CHO}, \text{CF}_3, \text{CN}, \text{NO}_2)$ نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش ثابت استخلاف و کاهش فاصله پیوند هیدروژنی $\text{N1-H9}\cdots\text{F12}$ مجموع انرژی انتقال بار در پیوند هیدروژنی $\text{N1-H9}\cdots\text{F12}$ مایعات یونی مورد مطالعه افزایش می‌یابد. شکل ۸ (b) نشان می‌دهد که با افزایش ثابت استخلاف از گروه‌های عاملی الکترون دهنده به سمت گروه‌های عاملی الکترون کشنده، مجموع انرژی انتقال بار برهمکنش‌های $\text{LP(F12)} \rightarrow \sigma^*(\text{N1-H9})$ همراه با چگالی الکترونی پیوند هیدروژنی $\text{N1-H9}\cdots\text{F12}$ افزایش می‌یابد.



شکل ۱۰- ارتباط بین مقدار CT و (a) مجموع انرژی انتقال بار برهمکنش‌های LP(F12)→σ*(N1-H9) (b) مقادیر بار ذاتی اتم F12 آنیون [BF₄]⁻ در مایعات یونی [4-XDMPy][BF₄], [Me, OMe, NH₂:X], [H, Me, OMe, NH₂:X], [CF₃, CHO, Cl, NO₂].



شکل ۹- ارتباط بین بار مثبت اتم H9 و (a) فاصله پیوند هیدروژنی N1-H9...F12 آنیون [BF₄]⁻ در مایعات یونی [4-XDMPy][BF₄], [Me, OMe, NH₂:X], [H, Me, OMe, NH₂:X], [CF₃, CHO, Cl, NO₂]. (b) انرژی برهمکنش تصحیح شده (ΔE_c) مایعات یونی [4-XDMPy][BF₄], [Me, OMe, NH₂:X], [H, Me, OMe, NH₂:X], [CF₃, CHO, Cl, NO₂].

برهمکنش تصحیح شده مایعات یونی [4-XDMPy][BF₄], [Me, OMe, NH₂:X], [H, Me, OMe, NH₂:X], [CF₃, CHO, Cl, NO₂] را نشان می‌دهد که با افزایش بار مثبت اتم H9 و کم شدن فاصله پیوند هیدروژنی، قدرت برهمکنش هیدروژنی در آن‌ها افزایش یافته است. مقایسه بارهای اتمی نشان می‌دهد که تشکیل پیوند هیدروژنی همراه با انتقال بار بین اجزای برهمکنش کننده است. از طرفی مقدار CT از اختلاف بین مجموع بارهای اتمی آنیون مایعات یونی و آنیون [BF₄]⁻ به کاتیون‌های [4-XDMPy]⁺, [Me, OMe, NH₂:X], [H, Me, OMe, NH₂:X], [CF₃, CHO, Cl, NO₂] در مایعات یونی مورد مطالعه رخ می‌دهد. مقادیر CT در مایعات یونی [4-XDMPy][BF₄], [Me, OMe, NH₂:X], [H, Me, OMe, NH₂:X], [CF₃, CHO, Cl, NO₂] نشان می‌دهد مقادیر آن برای مایعات یونی با استخلاف‌های الکترون کشنده بیشتر از مایعات یونی دیگر می‌باشد که با انرژی انتقال بار E⁽²⁾ بزرگ‌تر در مایعات یونی حاوی استخلاف‌های الکترون کشنده نسبت به استخلاف‌های دیگر مطابقت دارد. شکل ۱۰ (a) به خوبی این ارتباط را نشان می‌دهد.

در موقعیت پارا حلقه پیریدینیوم کاتیون و هم‌چنین برهمکنش پیوندهای هیدروژنی پیوندهای N1-H9 و C7-H10 و C8-H11 با اتم‌های فلورئور آنیون‌های [BF₄]⁻، چگالی الکترونی اتم‌های هیدروژن و فلورئور درگیر در برهمکنش پیوند هیدروژنی را تحت تاثیر قرار می‌دهد. جدول ۵ بارهای طبیعی اتم‌های درگیر در برهمکنش هیدروژنی را که در سطح نظری M06-2X/6-311++G(2d,2p) محاسبه شده‌اند، نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، بار مثبت اتم H9 درگیر در برهمکنش هیدروژنی N1-H9...F12 با افزایش ثابت استخلاف و قدرت الکترون کشندگی استخلاف‌ها در مایعات یونی [4-XDMPy][BF₄], [Me, OMe, NH₂:X], [H, Me, OMe, NH₂:X], [CF₃, CHO, Cl, NO₂] افزایش در حالی که بار منفی اتم F12 در آن‌ها کاهش می‌یابد. شکل ۹ (a) ارتباط بین بار مثبت اتم H9 و فاصله پیوند هیدروژنی N1-H9...F12 مایعات یونی [4-XDMPy][BF₄], [Me, OMe, NH₂:X], [H, Me, OMe, NH₂:X], [CF₃, CHO, Cl, NO₂] را نشان می‌دهد که با افزایش بار مثبت اتم H9 فاصله پیوند هیدروژنی N1-H9...F12 کاهش می‌یابد. شکل ۹ (b) ارتباط بین بار مثبت اتم H9 و انرژی

جدول ۶- سطح انرژی HOMO و LUMO کاتیون‌ها و آنیون مجزا، پتانسیل حد کاتدی و حد آندی و ECW مایعات یونی [4-XDMPy][BF₄] (X: NH₂, OMe, Me, H, Cl, Me, OMe, NH₂; NO₂ و CN, CF₃, CHO, Cl, H, Me, OMe, NH₂; X) در سطح نظری BVP86/TZVP در فاز گازی.

	X: NH ₂	OMe	Me	H	Cl	CHO	CF ₃	CN	NO ₂
[4-XDMPy] ⁺									
E _{LUMO} /eV	-۲/۱۵	-۲/۵۵	-۲/۸۶	-۳/۰۳	-۳/۱۸	-۴/۰۰	-۳/۴۷	-۳/۹۲	-۴/۳۹
E _{HOMO} /eV	-۶/۱۷	-۶/۸۷	-۷/۰۹	-۷/۱۷	-۷/۳۶	-۶/۷۳	-۷/۴۳	-۷/۵۴	-۷/۵۷
[BF ₄] ⁻									
E _{LUMO} /eV	۱/۳۴								
E _{HOMO} /eV	-۸/۰۰								
[4-XDMPy][BF ₄]									
V _{CL} /V	۲/۱۵	۲/۵۵	۲/۸۶	۳/۰۳	۳/۱۸	۴/۰۰	۳/۴۷	۳/۹۲	۴/۳۹
V _{AL} /V	۶/۱۷	۶/۸۷	۷/۰۹	۷/۱۷	۷/۳۶	۶/۷۳	۷/۴۳	۷/۵۴	۷/۵۷
ECW/V	۴/۰۲	۴/۳۲	۴/۲۴	۴/۱۴	۴/۱۸	۲/۷۳	۳/۹۶	۳/۶۲	۳/۱۷

برای محاسبه ECW مایعات یونی مورد مطالعه از روش COSMO-RS در سطح نظری BVP86/TZVP و حلال آب استفاده شده است که نتایج آن در جدول ۶ گزارش شده است. برای تعیین حد کاتدی مایعات یونی از حداکثر حد کاتدی دو یون سازنده و برای تعیین حد آندی آن از حداقل حد آندی دو یون سازنده مایعات یونی استفاده می‌کنند، به کمک معادلات زیر:

$$V_{CL} = -E_{LUMO} \times (1/e) = V_{CL}^{CPCM} = \max(V_{CL,C}^{CPCM} \text{ and } V_{CL,A}^{CPCM}) \quad (1)$$

$$V_{AL} = -E_{HOMO} \times (1/e) = V_{AL}^{CPCM} = \min(V_{AL,C}^{CPCM} \text{ and } V_{AL,A}^{CPCM}) \quad (2)$$

ECW مایعات یونی از اختلاف حد کاتدی و حد آندی محاسبه شده به کمک معادله ۳ به دست می‌آید:

$$ECW = V_{AL} - V_{CL} \quad (3)$$

با توجه به داده‌های جدول ۶ می‌توان نتیجه گرفت که هر دو حد کاتدی و حد آندی مایعات یونی [4-XDMPy][BF₄]، بخش کاتیونی آن‌ها کنترل می‌شود که با نتایج به دست آمده توسط آنگ و همکاران [۳۷] مطابقت خوبی دارد. چون LUMO مایعات یونی تنظیم‌پذیر فوق بر روی کاتیون‌ها متمرکز می‌باشد و پایداری کاتیون در مقابل کاهش عمدتاً پایداری مایعات یونی را در مقابل کاهش تعیین می‌کند. بر این اساس، پایداری کاتدی مایعات یونی مورد مطالعه در مقابل کاهش به ترتیب زیر کاهش می‌یابد: [DMPy]⁺ < [Me-DMPy]⁺ < [OMe-DMPy]⁺ < [NH₂-DMPy]⁺ < [CN-DMPy]⁺ < [CF₃-DMPy]⁺ < [CHO-DMPy]⁺ < [Cl-DMPy]⁺ < [4X-DMPy]⁺ < [NO₂-DMPy]⁺ از مقایسه انرژی HOMO کاتیون‌های

همانطور که مشاهده می‌شود، بیشترین مقدار CT برای مایعات یونی با استخلاف الکترون کشنده CHO محاسبه شده است که با بیشترین مقدار انرژی E⁽²⁾ به دست آمده برای آن مطابقت خوبی دارد. شکل ۱۰ (b) نشان می‌دهد که کاهش بار منفی اتم F12 آنیون [BF₄]⁻ مایعات یونی حاوی استخلاف‌های الکترون کشنده با مقادیر بیشتر انتقال بار در مایعات یونی [4-XDMPy][BF₄] (X: NH₂, OMe, Me, H, Cl, CHO, CF₃, CN و NO₂) همراه است.

محدوده الکتروشیمیایی^۱ (ECW)

مایعات یونی مشابه همه نمک‌ها، ترکیباتی یونی هستند که در حالت مایع، هدایت یونی دارند. یکی از مهمترین کاربردهای مایعات یونی استفاده از آن‌ها به عنوان حلال یا الکترولیت در تجهیزات الکتروشیمیایی است. بنابراین پایداری الکتروشیمیایی مایعات یونی نقش اساسی در چنین کاربردهایی دارد. پایداری الکتروشیمیایی مایعات یونی را با ECW نشان می‌دهند که محدوده ولتاژی است که مایعات یونی در آن محدوده نه اکسید و نه احیا می‌شوند. ECW مایعات یونی بستگی به مقاومت کاتیون در مقابل کاهش و مقاومت آنیون در مقابل اکسایش دارد و مقدار آن برای مایعات یونی با پایداری الکتروشیمیایی خوب، در محدوده ۴-۶ ولت تعیین شده است. به کمک محاسبات شیمی کوانتومی نیز می‌توان پایداری الکتروشیمیایی مایعات یونی را پیش‌بینی کرد. پتانسیل حد کاتدی (V_{CL}) و حد آندی (V_{AL}) مایعات یونی برای انتقال یک الکترون، به ترتیب با محاسبه انرژی‌های HOMO و LUMO تعیین می‌شود که در واقع به الکترونخواهی (EA = -E_{LUMO}) کاتیون و انرژی یونیزاسیون (IE = -E_{HOMO}) آنیون سازنده مایعات یونی مرتبط است. مایعات یونی با محدوده الکتروشیمیایی وسیع، می‌توانند الکترولیتی مناسب برای کاربردهای الکتروشیمیایی باشند [۳۷].

(1) Electrochemical window

الکترونی و تخمین خواصی نظیر گشتاور دوقطبی، نقطه ذوب، آنتالپی تبخیر، هدایت الکتریکی و محدوده الکتروشیمیایی بکار گرفته شده است. نتایج نشان می دهد که پایداری مایعات یونی $[4\text{-XDMPy}][\text{BF}_4]$ ، $(\text{NO}_2$ و CN) از نظر ترمودینامیکی در محدوده ذکر شده برای مایعات یونی تک کاتیونی است. وجود برهمکنش پیوند هیدروژنی در این دسته از مایعات یونی با شاخص های NCI و AIM تأیید شده است. پیش بینی می شود که در میان مایعات یونی فوق، مایعات یونی حاوی استخلاف های الکترون کشنده NO_2 ، CN و CF_3 باید دارای پایداری گرمایی بیشتر و نقطه ذوب بالاتری نسبت به دیگر استخلاف ها باشند از طرفی مایعات یونی حاوی استخلاف های الکترون دهنده NH_2 ، OMe و Me هدایت الکتریکی و پایداری الکتروشیمیایی بالاتری را نسبت به استخلاف های دیگر نشان می دهند.

تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از حمایت های دانشگاه گیلان در خصوص انجام این پروژه صمیمانه قدردانی می نمایند.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۵/۲۹؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۸/۰۱

HOMO آنیون $[\text{BF}_4]^-$ می توان تخمین زد که پایداری آندی مایعات یونی فوق به طور موثر توسط کاتیون ها کنترل می شود. پس پایداری الکتروشیمیایی مایعات یونی $[4\text{-XDMPy}][\text{BF}_4]$ ، $(\text{NO}_2$ ، CN ، CF_3 ، CHO ، Cl ، H ، Me ، OMe ، NH_2 :X) به طور موثر توسط کاتیون ها تنظیم می شود. ECW مایعات یونی فوق برابر با ۴/۰۲، ۴/۳۲، ۴/۲۴، ۴/۱۴، ۴/۱۸، ۲/۷۳، ۳/۹۶، ۳/۶۲ و ۳/۱۲ ولت محاسبه شده است. همانطور که مشاهده می شود مایعات یونی حاوی استخلاف های الکترون دهنده پایداری الکتروشیمیایی بیشتری نسبت به مایعات یونی با استخلاف های الکترون کشنده نشان می دهند و ECW آن ها در محدوده گزارش شده برای مایعات یونی می باشد. پیش بینی می شود که مایعات یونی $[4\text{OMe-DMPy}][\text{BF}_4]$ و $[4\text{Me-DMPy}][\text{BF}_4]$ بیشترین پایداری الکتروشیمیایی را در این دسته از مایعات یونی داشته باشند و به عنوان الکترولیت در کاربردهای الکتروشیمیایی مناسب تر باشند.

نتیجه گیری

در این مقاله دسته جدیدی از مایعات یونی تنظیم پذیر بر پایه ی کاتیون پیریدینیوم $[4\text{-XDMPy}]^+$ ، $(\text{NO}_2$ ، CN ، CF_3 ، CHO ، Cl ، H ، Me ، OMe ، NH_2 :X) معرفی و به طور نظری برخی از خواص شیمی فیزیکی آن ها بررسی شده است. محاسبات نظریه ی تابعی چگالی (DFT) در سطح نظری $\text{M062X/6-311G(2d,2p)}$ برای بهینه سازی ساختارها و تعیین داده های ساختاری، ترمودینامیکی،

مراجع

- [1] Seddon K.R., "In Molten Salt Chemistry" Mamantov G., Marassi R., Eds. Reidel Publishing Co: Dordrecht, The Netherlands (1987).
- [2] Welton T., Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis. *J Chem. Soc. Rev.* **99(8)**: 2071-2084 (1999).
- [3] Wasserscheid P., Welton T., "Ionic Liquids in Synthesis" second ed., Wiley-VCH, Weinheim (2008).
- [4] Kazmi S., Awan Z., Hashmi S., Simulation Study of Ionic Liquid Utilization for Desulfurization of Model Gasoline, *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* **38(4)**: 209-221 (2019).
- [5] Akman U., Keskin S., Kayrak-Talay D., Hortacsu O., A Review of Ionic Liquids Towards Supercritical Fluid Applications, *J. Supercrit. Fluids.* **43**: 150-180 (2007).
- [6] Andreev I.A., Ratmanova N.K., Augustin A.U., Ivanova O.A., Levina I.I., Khrustalev V.N., Werz D.B., Trushkov I.V., Protic Ionic Liquid as Reagent, Catalyst, and Solvent: 1-Methylimidazolium Thiocyanate. *Angew. Chem. Int. Ed.* **60**: 7927-7934 (2021).

- [7] Davis J.H., [Task-Specific Ionic Liquids](#). *Chem. Lett.* **33**: 1072-1077(2004).
- [8] Visser A.E., Swatloski R.P., Reichert W.M., Mayton R., Sheff S., Wierzbicki A., Davis J.H., Rogers R.D., [Task-Specific Ionic Liquids for the Extraction of Metal Ions from Aqueous Solutions](#). *Chem. Commun.* 135-136 (2001).
- [9] Kubisa P., [Ionic liquids in the Synthesis and Modification of Polymers](#). *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **43(20)**: 4675-4683(2005).
- [10] Xu P., Liang S., Zong M.H., Lou W.Y., [Ionic Liquids for Regulating Biocatalytic Process: Achievements and Perspectives](#). *Biotechnol. Adv.* **51**: 107702 (2021).
- [11] Yue C., Fang D., Liu L., Yi T.F., [Synthesis and Application of Task-Specific Ionic Liquids Used as Catalysts and/or Solvents in Organic Unit Reactions](#). *J. Mol. Liq.* **163**: 99-121 (2011).
- [12] Alinezhad H., Tajbakhsh M., Norouzi M., Bagheri S., Akbari M., [Protic Pyridinium Ionic Liquid: As an Efficient, Green and Environmentally Friendly Catalyst for the One-Pot Synthesis of Amidoalkyl Naphthol Derivatives](#). *Rendus Chem.* **17**: 7-11(2014).
- [13] Verdia P., Gonzalez E.J., Rodriguez-Caboc B., Tojo E., [Synthesis and Characterization of New Polysubstituted Pyridinium-Based Ionic Liquids: Application as Solvents on Desulfurization of Fuel Oils](#). *Green Chem.* **13**: 2768- 2776 (2011).
- [14] Strassner T., Ahrens S., [Tunable Aryl Alkyl Ionic Liquids \(TAAILs\): The Next Generation of Ionic Liquids](#). *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**: 7908-7910 (2009).
- [15] Saeidian H., Sahandi M., [Comprehensive DFT study on Molecular Structures of Lewisites in Support of the Chemical Weapons Convention](#). *J. Mol. Struct.* **1100**: 486-95 (2015).
- [16] Zhu X., Cui P., Zhang D., Liu C., [Theoretical Study for Pyridinium-Based Ionic Liquid 1-Ethylpyridinium trifluoroacetate: Synthesis Mechanism, Electronic Structure, and Catalytic Reactivity](#). *J. Phys. Chem. A.* **115(19)**: 8255-8263(2011).
- [17] Wang L., Chu D., [Study on Structure Properties of Pyridine Ionic Liquids of Different Acid-Based Chain Lengths](#). *Adv. Mater. Res.* **298**: 51-55 (2011).
- [18] Roohi H., Ghauri K., [Exploring Physicochemical Properties of the Nanostructured Tunable Aryl Alkyl Ionic Liquids \(TAAILs\)](#). *J. Mol. Liq.* **209**: 14-24 (2015).
- [19] Tankov I., Yankova R., Genieva S., Mitkova M., Stratiev D., [Density Functional Theory Study on the Ionic Liquid Pyridinium Hydrogen Sulfate](#). *J. Mol. Struct.* **1139**: 400-406 (2017).
- [20] Tiwari A., Sahoo M., Soreng P., Mishra B.K., [Synthesis, Characterization, Solution Behavior, and Density Functional Theory Analysis of Some Pyridinium-Based Ionic Liquids](#). *J. Surfactants Deterg.* **21(3)**: 367-373 (2018).
- [21] Khalili B., Rimaz M., [An Investigation on the Physicochemical Properties of the Nanostructured \[\(4-X\)PMAT\] \[N\(CN\)₂\] Ion Pairs as Energetic and Tunable Aryl Alkyl Amino Tetrazolium Based Ionic Liquids](#). *J. Mol. Struct.* **1137**: 530-542 (2017).
- [22] Khalili B., Rasoulilian M., Ghauri K., [First Time Investigation of the Substitution Effect at Anion Part of the ILs on their Physicochemical Properties Using \[DMT\]\[4-XPhSO₃\] \(X=NH₂, OH, H,](#)

- F, Br, CHO, CF₃, CN and NO₂) as a Model ILs: A Systematic DFT Study. *J. Mol. Struct.* **1201**: 127171-127190 (2020).
- [23] Khalili B., Moradpour M., Fluorination Effects on the Physicochemical Properties of the Nanostructured Tunable Ionic Liquids: [5F-PhMeTAZ]⁺ or [5H-PhMeTAZ]⁺ Which One is the Better Choice? *J. Fluor. Chem.* **257**: 109970 (2022).
- [24] Khalili B., Pour Amani M., Ghauri K., Exploring of Spacer Fluorination Effect on the Characteristics and Physicochemical Properties of the Newly Designed Task Specific Dicationic Imidazolium-Based Ionic Liquids: A Quantum Chemical Approach. *J. Fluor. Chem.* **261**: 110026 (2022).
- [25] Khalili B., Heydari S., Ghauri K., Dicationic Ionic Liquids (DILs) Based on the Phenyl and Perfluoro-Phenyl π -Spacer-Linked Triazolium Cations: a Quantum Chemical Comparative Study. *Theor. Chem. Acc.* **141(67)**: 67-86 (2022).
- [26] Khalili B., Moosavi M., Ghauri K., New Task-Specific Ionic Liquids Based on Phenyl Diazenyl Methyl Pyridinium Cation: Energetic, Electronic and Optical Properties Exploration Based on DFT Calculations. *J. Mol. Graph.* **118**: 108352-108371(2023).
- [27] Zhao Y., Truhlar D.G., Zhao Y., Truhlar DG., Density Functionals with Broad Applicability in Chemistry. *Accounts of Chemical Research. Acc. Chem. Res.* **41(2)**: 157-167 (2008).
- [28] Petersson G.A., Al-Laham M.A., A Complete Basis Set Model Chemistry. II. Open-Shell Systems and the Total Energies of the First-Row Atoms. *J. Chem. Phys.* **94**: 6081(1991).
- [29] Gaussian 09, Revision D.01, Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J. A., Peralta J. J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., 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, Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth, G.A. Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J., Gaussian, Inc., Wallingford, CT, (2010).
- [30] GaussView, Version 6.1.1, R. Dennington, T. Keith, J. Millam, Semicem Inc., Shawnee Mission, KS (2019).
- [31] Biegler Konig F.W., Schonbohm J., Bayles D.J., "AIM2000" *Comput. Chem.* **22(5)**: 545-559 (2001).
- [32] Lu T., Chen F., "Multiwfn: A Multifunctional Wavefunction Analyzer" *J. Comput. Chem.* **33(5)**: 580-592 (2012).

- [33] Humphrey W., Dalke A., Schulten K., "VMD: Visual Molecular Dynamics" *J. Mol. Graph.* **14**: 33-38 (1996).
- [34] Johnson E.R., Keinan S., Mori-Sánchez P., Contreras-García J., Cohen A.J., Yang W., [Revealing Noncovalent Interactions](#). *Journal of the American Chemical Society* **132**: 6498-6506 (2010).
- [35] Dong K., Zhang S., Wang D., Yao X., [Hydrogen Bonds in Imidazolium Ionic Liquids](#). *J. Phys. Chem. A* **110(31)**: 9775-9782 (2006).
- [36] Ghatee M.H., Moosavi F., Zolghadr A.R., Jahromi R., Ghatee M.H, Moosavi F., Zolghadr A.R., Jahromi R., [Critical-Point Temperature of Ionic Liquids from Surface Tension at Liquid-Vapor Equilibrium and the Correlation with the Interaction Energy](#). *Industrial & Engineering Chemistry Research. Ind. Eng. Chem. Res.* **49**: 12696-12701 (2010).
- [37] Ong S.P., Andreussi O., Wu Y., Marzari N., Ceder G., [Electrochemical Windows of Room-Temperature Ionic Liquids from Molecular Dynamics and Density Functional Theory Calculations](#). *Chem. Mater.* **23**: 2979-2986 (2011).