



## بررسی پیوند هیدروژنی بین آنیون و کاتیون در مایع یونی اتیل متیل ایمیدازولیوم بیس (تری فلورو متیل سولفونیل) آمید با استفاده از نظریه تابعی چگال (DFT)

حسین عزیزی توپکانلو

گروه فیزیک و شیمی، دانشگاه نیشابور، نیشابور، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۵/۱۲/۲۴، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۶/۲/۰۸، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۶/۳/۰۶

### چکیده

درک ساختار مایعات یونی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. در کار حاضر، ساختارهای کاتیون، آنیون و جفت یون‌های کاتیون-آنیون مایع یونی بر پایه‌ی ایمیدازولیوم  $[C_2mim][NTF_2]$  به طور سیستماتیک در سطح  $B3LYP/6-311G^{**}$  با بکارگیری نظریه تابعی چگال (DFT) بهینه شدند. با استفاده از نتایج محاسبات فرکانس در سطح  $B3LYP$  با مجموعه پایه‌ی ذکر شده و بدون هر گونه مقیاس‌بندی، خطای برهم‌نهم مجموعه‌ی پایه و تصحیحات انرژی نقطه‌ی صفر به دست آورده شد. بر اساس توزیع بارهای مولیکن محاسبه شده روی آنیون و کاتیون، انتظار می‌رود که برهم‌کنش بین  $[C_2mim]^+$  و  $[NTF_2]^-$  در نواحی دارای بار مثبت یا منفی بیشتر اتفاق بیفتد. کنفورمرهای مختلفی برای جفت یون  $[C_2mim][NTF_2]$  بهینه شدند. پایدارترین ساختار جفت یون  $[C_2mim][NTF_2]$  نشان می‌دهد که برهم‌کنش‌های پیوند هیدروژنی بین اتم‌های اکسیژن آنیون  $[NTF_2]^-$  و هیدروژن متصل به کربن بین دو اتم نیتروژن حلقه‌ی ایمیدازولیوم نقش مهمی در تشکیل جفت یون دارد. مشخص شد که در پایدارترین کنفورمر  $[C_2mim][NTF_2]$  چهار پیوند هیدروژنی وجود دارد. در مقایسه با  $[C_2mim]^+$  آزاد، قدرت پیوندهای C-H در حلقه‌ی ایمیدازولیوم، به خاطر تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی تضعیف می‌شود.

واژه‌های کلیدی: مایع یونی، برهم‌کنش آنیون-کاتیون، نظریه‌ی تابعی چگال، پیوند هیدروژنی.

### ۱. مقدمه

در طول دهه‌های اخیر، مایعات یونی (ILs)، که دسته‌ای مهم از مایعات کولنی هستند، به عنوان حلال‌های سازگار با محیط زیست و به دلیل داشتن خواص مفید و غیر معمول، توجه بسیاری از جوامع علمی و صنعتی را به خود اختصاص داده‌اند [۱]. این مایعات از

\*عهده دار مکاتبات: حسین عزیزی توپکانلو

نشانی: گروه فیزیک و شیمی، دانشگاه نیشابور، نیشابور، ایران

پست الکترونیک: E-mail: h.azizi@neishabur.ac.ir

تلفن: ۰۵۱۳۸۷۹۳۵۸۱

کاتیون‌ها و آنیون‌هایی تشکیل شده‌اند که در شرایط محیط مایع هستند و بنابراین به عنوان حلالی مطلوب برای واکنش‌ها و فرایندها به کار می‌روند [۲]. هنگامی که نقطه‌ی ذوب نمک‌های یونی مساوی یا کمتر از ۱۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد باشد معمولاً از اصطلاح مایعات یونی استفاده می‌شود در حالی که اگر دمای ذوب کمتر یا مساوی با دمای اتاق باشد، به آن‌ها مایعات یونی در دمای اتاق<sup>۱</sup> گفته می‌شود. مایعات یونی به عنوان حلال‌های سبز، جایگزینی بسیار قوی برای حلال‌های آلی فرار در زمینه‌ی سنتز مواد آلی به شمار می‌روند [۳]. مایعات یونی مانند حلال‌های متداول از مولکول‌ها تشکیل نشده‌اند. در واقع ساختاری شبیه به کلرید سدیم که از یونهای کلر و سدیم تشکیل شده است، دارند با این تفاوت که این نمک‌ها در دمای اتاق به شکل مایع هستند ولی نمک‌های معدنی زیر ۸۰۰ درجه سانتیگراد ذوب نمی‌شوند. مایعات یونی در دماهایی تا حد ۲۰۰ درجه سانتیگراد هم مایع هستند و این گستردگی زیاد در حالت مایع بودن بسیار جالب است.

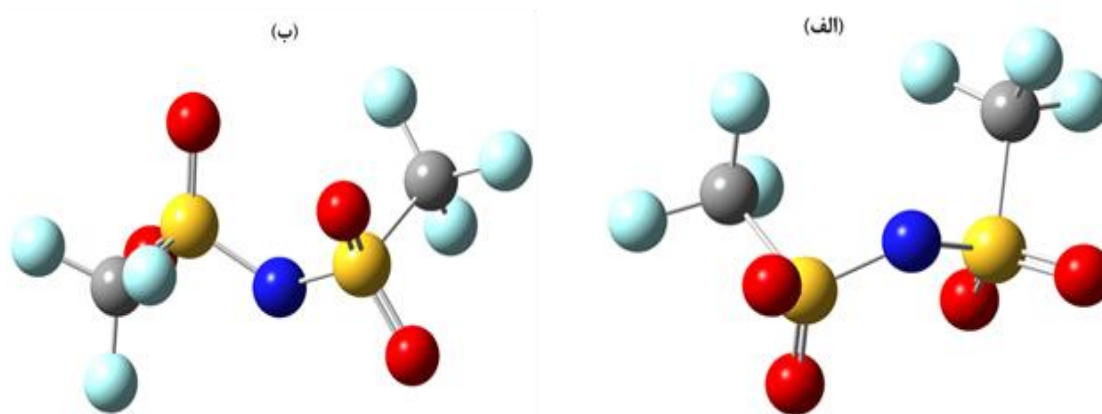
مایعات یونی متشکل از کاتیون‌های آلی نامتقارن حجیم دارای نیتروژن یا فسفر نظیر آلکیل-ایمیدازولیوم، پیریدینیوم، آمونیوم یا فسفونیوم و آنیون‌های آلی متنوعی مانند تریفلات، دی‌سیانامید، استات، تری‌فلورواستات و تری‌فلورو متیل سولفات و یا آنیون‌های غیر آلی نظیر: برومید، کلرید، نترات، پرکلرات، کلروآلومینات، تترافلوروبرات و هگزا فلوروفسفات هستند. به دلیل نامتقارن بودن، تفاوت اندازه بین آنیون‌ها و کاتیون‌ها و همچنین عدم تمرکز بار در ساختارشان، برهمکنش بین آنها در مقایسه با نمک معدنی مانند کلرید سدیم ضعیف‌تر است و در نتیجه دمای ذوب آنها پایین می‌آید. کلرید سدیم به علت پیوند قوی بین کاتیون و آنیون آن (شباهت بالای آنیون و کاتیون از نظر اندازه، بار و ماهیت) ساختار بلورین مستحکمی دارد و در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد به صورت مذاب در می‌آید. نوع کاتیون روی خواص و کاربرد مایعات یونی تأثیر می‌گذارد. به عنوان مثال، چیاپی و پیراجینی<sup>۲</sup> [۴] با آزمایش بر روی یک سری از کاتیون‌های مایعات یونی بر پایه‌ی ایمیدازولیوم، به این نتیجه رسیدند که با افزایش اندازه و کاهش تقارن کاتیون، نقطه‌ی ذوب کاهش می‌یابد و افزایش شاخه‌های زنجیره‌ی آلکیل منجر به افزایش نقطه‌ی ذوب می‌شود.

ارتباط بین خواص فیزیکی و ساختار مولکولی مایعات یونی، به طور کامل مورد بررسی قرار نگرفته است اما مشخص شده است که آنیون‌ها به طور ویژه نقش مهمی در تعیین این خواص فیزیکی دارند. بیس (تری‌فلوروئورومتان سولفونیل) ایمید، [NTF<sub>2</sub>]<sup>-</sup>، یکی از متداول‌ترین آنیون‌ها است که علاوه بر کاهش مؤثر نقطه‌ی ذوب [۵]، باعث افزایش رسانش یونی [۶]، و کاهش چگالی و برهم‌کنش‌های یونی می‌شود [۷]. این اثرات به طور تجربی به ویژگی‌هایی نظیر تقارن کم و ماهیت حجیم [NTF<sub>2</sub>]<sup>-</sup> و همچنین انعطاف پذیری و عدم استقرار گسترده‌ی بار نسبت داده می‌شوند [۵]. عدم تمرکز بار در هسته‌ی O<sub>2</sub>S-N-SO<sub>2</sub> در آنیون [NTF<sub>2</sub>]<sup>-</sup> باعث کاهش برهم‌کنش‌های یون‌ها با یکدیگر شده و در نتیجه از ترکیب این آنیون با طیف گسترده‌ای از کاتیون‌ها، مایعات یونی با نقطه‌ی ذوب پایین ایجاد می‌شوند [۸]. انعطاف‌پذیری زیاد آنیون [NTF<sub>2</sub>]<sup>-</sup> به دلیل تبدیل ساده‌ی بین دو کنفورمر آن است. این کنفورمرها به دو صورت ترانس و سیس می‌باشند. در حالت ترانس تقارن C<sub>2</sub> است که در آن گروه‌های CF<sub>3</sub> در صفحه‌ی S-N-S در مقابل هم هستند

<sup>1</sup> Room temperature ionic liquids (RTILs)

<sup>2</sup> Chiappe and Pieraccini

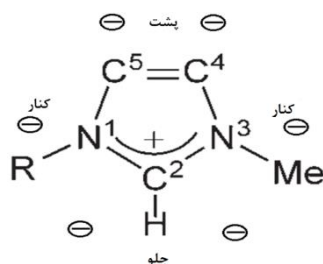
و در حالت سیس تقارن  $C_1$  است که در آن گروه‌های  $CF_3$  در یک طرف صفحه‌ی  $S-N-S$  قرار می‌گیرند (شکل (۱) الف و ب). اختلاف انرژی بین این کنفورمرها تنها چند کیلوژول بر مول است و در فاز مایع به طور همزمان حضور دارند [۹]. معمولاً در فاز بلوری کنفورمرهایی با انرژی کمتر یافت می‌شوند و تغییرات کنفورمری در این فاز کمتر اتفاق می‌افتد [۱۰]. بنابراین، کنفورمر آنیون  $[NTF_2]^-$  و همچنین کاتیون (به طور مثال مسطح یا غیر مسطح) نقش حیاتی در ماهیت برهم‌کنش‌های یون-یون دارد [۱۰]. برای مثال در مایعات یونی با کاتیون ایمیدازولیوم، جهت گروه‌های  $SO_2$  مربوط به  $[NTF_2]^-$  ممکن است بر قدرت برهم‌کنش‌های یون-یون تأثیر گذار باشد [۱۱].



شکل ۱. کنفورمرهای  $[NTF_2]^-$ ، الف) حالت سیس یا  $C_1$  و ب) حالت ترانس یا  $C_2$ .

درک ساختار مولکولی و الکترونی مایعات یونی برای تعیین خواص آن‌ها حائز اهمیت است. اگر برهم‌کنش‌های مولکولی در این ترکیبات بخوبی درک شوند، می‌توان مایعات یونی را به گونه‌ای طراحی نمود که برهم‌کنش‌های خاص به منظور سازگاری با کاربرد آن تقویت یا تضعیف شوند. سه نوع برهم‌کنش کولنی [۱۲] و اندروالسی [۱۳] و پیوند هیدروژنی [۱۴] می‌توانند نقشی حیاتی در مایعات یونی ایفا کنند. به همین دلیل، در مقایسه با حلال‌های معمولی خصوصیات منحصر به فردی را به نمایش می‌گذارند. برهم‌کنش‌های کولنی قوی و دور برد هستند در حالی که نیروهای واندروالسی و پیوندهای هیدروژنی کوتاه‌برد و ضعیف‌ترند.

پیوند هیدروژنی بین اتم هیدروژن با کمبود الکترون و ناحیه‌ای با چگالی الکترونی بالا تشکیل می‌شود. یک پیوند هیدروژنی اغلب از نوع  $X-H...Y$  است که در آن  $X$  و  $Y$  عناصر الکترون‌گاتیو و  $Y$  دارای یک یا چند جفت الکترون تنها است. در تمام انواع پیوند هیدروژنی دو ویژگی مشترک وجود دارد. اول آن که میان پروتون گیرنده ( $Y$ ) و پروتون دهنده ( $X-H$ ) انتقال بار قابل توجهی صورت می‌گیرد. ثانیاً، تشکیل پیوند هیدروژنی  $X-H...Y$  منجر به تضعیف پیوند (افزایش طول) بین  $X-H$  می‌شود. در میان انواع مختلف مایعات یونی، مایعات یونی دارای کاتیون ۱-آلکیل-۳-متیل ایمیدازولیوم خواص منحصر به فردی را نشان می‌دهند که از ساختار الکترونی کاتیون‌های آروماتیک ایجاد می‌شوند. ساختار الکترونی کاتیون ایمیدازولیوم آروماتیک به خوبی تعریف نشده است و اغلب همانند شکل ۲ نشان داده می‌شود.



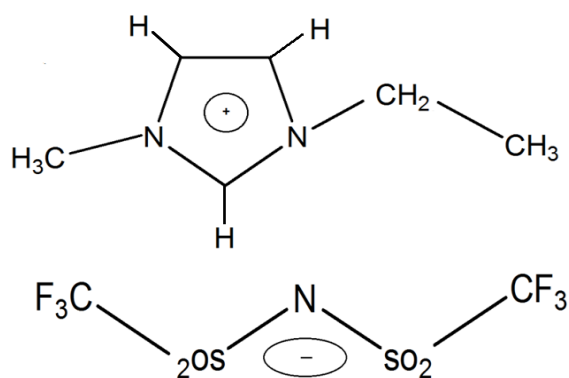
شکل ۲. نقاط مستعد ساختار مایعات یونی بر پایه‌ی ایمیدازولیوم (C(2)-H) ILs (C(4)-H و C(5)-H)C(5)-H) برای تشکیل پیوندهای هیدروژنی.

این ساختار الکترونی به صورت یک پیکربندی نامتمرکز ۳-مرکز ۴-الکترون در سراسر نیمه‌ی N1-C2-N3، یک پیوند دوگانه میان C4 و C5 در سمت دیگر حلقه و یک عدم تمرکز ضعیف در ناحیه‌ی مرکزی توصیف می‌شود [۱۵]. فرض بر این است که حلقه‌ی ایمیدازولیوم آروماتیک و دارای بار مثبت کاملاً روی حلقه نامتمرکز شده است. برای کاتیون‌های بر پایه‌ی ایمیدازولیوم مختلفی وجود دارند که مستعد برهم کنش با آنیون‌ها هستند. این کاتیون‌ها شامل ۹ محل برهم کنش که در شکل نشان داده شده است و دو محل در بالا و پایین پیوند C2-H هستند. احتمال پیوندهای هیدروژنی خطی در پشت حلقه کم است [۱۶]. نواحی بالا و جلو یا دو ناحیه‌ی جلو نمی‌توانند همزمان اشغال شوند (به دلیل دافعه کولنی)، در نتیجه در هر لحظه، کاتیون تنها دارای ۵ ناحیه اشغال شده است. اتم‌های هیدروژن C(2)-H، C(4)-H و C(5)-H تقریباً به یک میزان دارای بار هستند اما کربن C2 به خاطر کمبود الکترون در پیوند C=N، دارای بار مثبت بیشتری است. کربن‌های C4 و C5 عملاً خنثی هستند. گروه اسیدی C(2)-H در حلقه‌ی ایمیدازولیوم به کربن واقع در بین اتم‌های نیتروژن الکترون‌گاتیو متصل است و برخلاف مایعات یونی بر پایه‌ی آمونیوم، فسفونیوم و سولفونیوم، می‌تواند دارای پیوند هیدروژنی باشد [۹]. ساختار شیمیایی مایعات یونی، ماهیت برهم کنش‌های درون‌مولکولی و برون‌مولکولی و در نتیجه خواص قابل مشاهده‌ی ماکروسکوپی را مشخص می‌کند [۱۷]. به منظور طراحی مایعات یونی به منظور یک کاربرد خاص، بایستی برهم کنش‌های بین آنیون و کاتیون به طور کامل درک شود [۱۵]. برهم کنش‌های مایعات یونی نسبت به سایر حلال‌ها پیچیده‌تر هستند و درک آن‌ها در سطح مولکولی دشوارتر است. هدف این تحقیق، تمرکز بر برهم کنش‌های مولکولی، تجزیه و تحلیل کنفورماسیونی مایعات یونی شامل ۱-اتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم بیس (تری فلوئورومتان سولفونیل) ایمید ([C2mim][NTF2]) است. با توجه به برهم کنش‌های مولکولی متفاوت بین کاتیون و آنیون، هر کدام آن‌ها از کنفورمرهای مختلفی تشکیل می‌شوند. این کنفورمرها و برهم کنش‌های آن‌ها ممکن است اطلاعات ارزشمندی در ارتباط با خواص مایعات یونی ارائه دهند.

## ۲. روش‌های محاسباتی

تمام محاسبات با برنامه‌ی Gaussian 09 [۱۸] انجام شدند. به خوبی مشخص شده است که روش DFT [۱۹] می‌تواند تعادل خوبی بین هزینه و صحت نتایج محاسباتی برقرار کند. به طور کلی ثابت شده است که تابعی‌های هیبریدی به اندازه‌ی کافی دقیق هستند تا کمپلکس‌های درگیر در پیوندهای هیدروژنی یونی قوی را توصیف کنند [۲۰]. با در نظر گرفتن وجود گسترده‌ی پیوندهای هیدروژنی یونی در مایعات یونی، محاسبات با استفاده از تابعی بک-سه پارامتری لی-یانگ-پار (B3LYP) با مجموعه پایه‌های 6-311G\*\* برای

تمامی اتم‌ها انجام شد. ترکیب B3LYP، به خاطر ثابت کردن توانایی خود در بازتولید خواص مولکولی گوناگون و انرژی‌های برهم‌کنش پرکاربردترین روش است [۲۱-۲۲]. هر ساختار بهینه سازی شده‌ی نهایی باید کنترل شود تا در طول محاسبات فرکانس در سطوح مربوطه، مینیمم حقیقی باشد. همچنین، همان‌طور که از قبل مشخص است انرژی‌های برهم‌کنش به شدت تحت تأثیر خطای برهم‌نهم مجموعه‌ی پایه (BSSE<sup>۱</sup>) قرار دارد، مخصوصاً برای سیستم‌هایی مانند مایعات یونی که پیوندهای ضعیفی دارند [۲۳]. برای انرژی برهم‌کنش، با به کار بردن تصحیح متعادل کننده، BSSE محاسبه می‌شود و انرژی نسبی یک ساختار معین، به مفهوم اختلاف موجود نسبت به پایدارترین ساختار است. BSSE در تمام محاسبات ساختار الکترونی مولکولی، که در آن اوربیتال‌ها بر حسب توابع پایه‌ی تحلیلی متمرکز بر نقاط متفاوت (معمولاً هسته‌ها) وابسته به شکل هندسی سیستم مورد مطالعه بسط می‌یابند، وجود دارند. با استفاده از نتایج محاسبات فرکانس در سطح B3LYP با مجموعه پایه‌های ذکر شده و بدون هر گونه مقیاس بندی، تصحیحات انرژی نقطه‌ی صفر (ZPE) محاسبه می‌شود. ساختار مایع یونی مورد مطالعه در شکل ۳ آورده شده است.



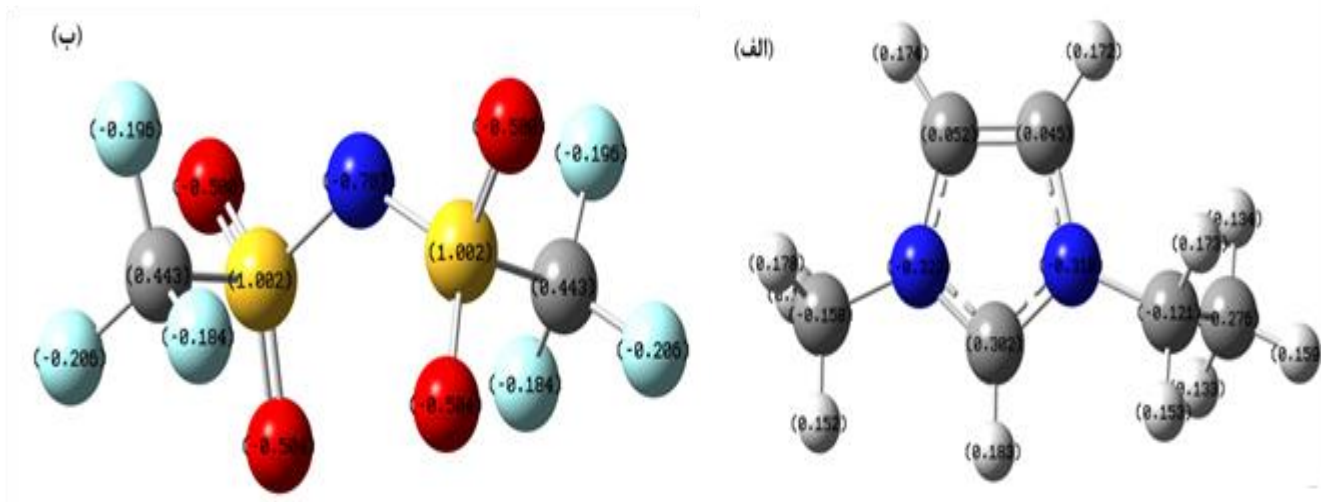
شکل ۳. ساختار کاتیون و آنیون مطالعه شده در این پژوهش.

### ۳. نتایج و بحث

#### ۳-۱. بهینه سازی اشکال هندسی و بررسی قدرت پیوند هیدروژنی

به منظور ارائه‌ی درک قابل تصور از برهم‌کنش‌های کاتیون-آنیون، قبل از طراحی اشکال هندسی اولیه برای زوج یون، باید توزیع بار مربوط به بیشتر اشکال هندسی پایدار کاتیون  $[C_2mim]^+$  و آنیون  $[NTF_2]^-$  آزاد در نظر گرفته شود. توزیع بار مولیکن محاسبه شده در سطح B3LYP/6-311G\*\* برای آنیون و کاتیون بهینه شده در شکل ۴ (الف) و (ب) نشان داده شده است. همان‌طور که این شکل نشان می‌دهد، مکان‌های مطلوب (بار منفی بیشتر) برای حمله‌ی پروتون به یون  $[NTF_2]^-$ ، در اطراف اتم‌های O و N متراکم شده‌اند. از طرف دیگر، ساختار آنیون حاضر،  $[NTF_2]^-$ ، بیانگر این است که بار اتم مرکزی نیتروژن بیشتر روی اتم‌های سولفور مجاور مستقر می‌شوند تا چهار اتم سولفونیل اکسیژن.

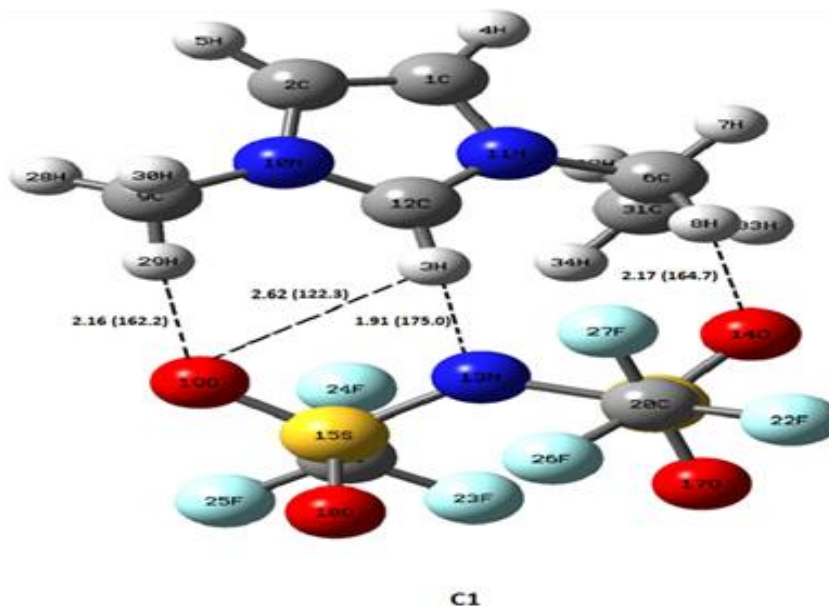
<sup>۱</sup> Basic Set Supper Position Error (BSSE)



شکل ۴. ساختارهای هندسی پایدار الف) کاتیون آزاد  $[C_2mim]^+$  و ب) آنیون آزاد  $[NTF_2]^-$  با بارهای مولکول که بر روی اتم‌ها توزیع شده‌اند.

بنابراین، این بار غیرمستقر، به مولکول محدود می‌شود و با اکسیژن و گروه‌های  $CF_3$  انتهایی در برابر برهم کنش‌های کولنی با کاتیون‌های مجاور محافظت می‌شوند. در  $[C_2mim]^+$ ، بیشترین بارهای مثبت را می‌توان در کربن‌های ۱، ۲ و ۱۲ مشاهده کرد (شماره اتم‌ها مطابق با شکل ۵ مشخص شده‌اند). بارهای موجود بر روی اتم‌های هیدروژن متصل به این کربن‌ها تقریباً یکسان هستند. کربن ۱۲ به دلیل کمبود الکترون در پیوند  $C=N$  بار مثبت دارد، در حالی که کربن‌های ۱ و ۲ خنثی هستند. بار مثبت در سراسر حلقه‌ی ایمیدازولیوم توزیع می‌شود و در اتم‌های H متمرکز می‌شوند. بیشترین بار مثبت،  $0.183$  و روی اتم H3 و بیشترین بار منفی روی اتم N13 قرار دارد و حدود  $-0.707$  است. بنابراین، انتظار می‌رود که برهم کنش بین  $[C_2mim]^+$  و  $[NTF_2]^-$  در نواحی دارای بار مثبت یا منفی بیشتر اتفاق بیفتد.

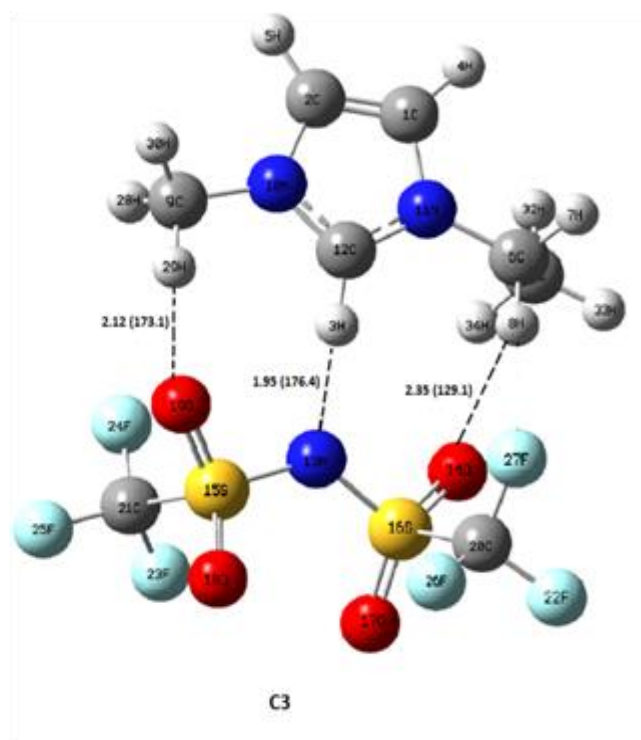
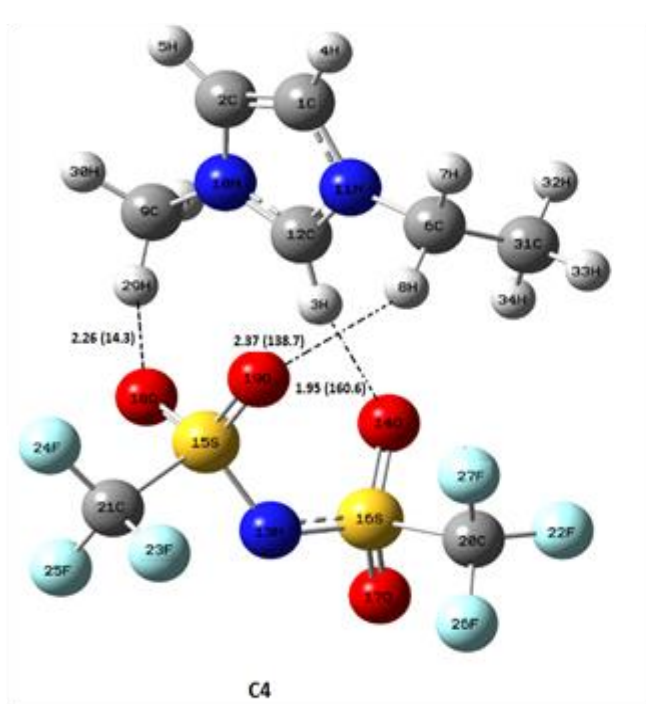
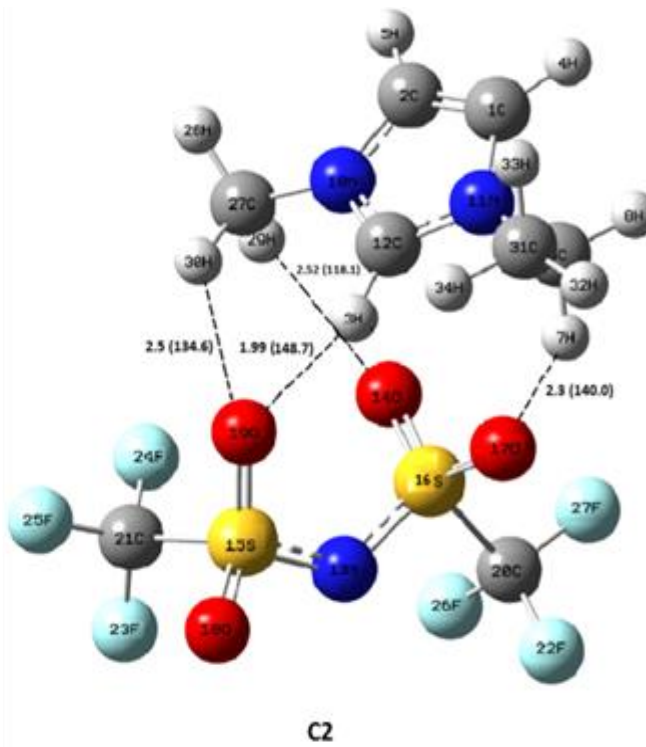
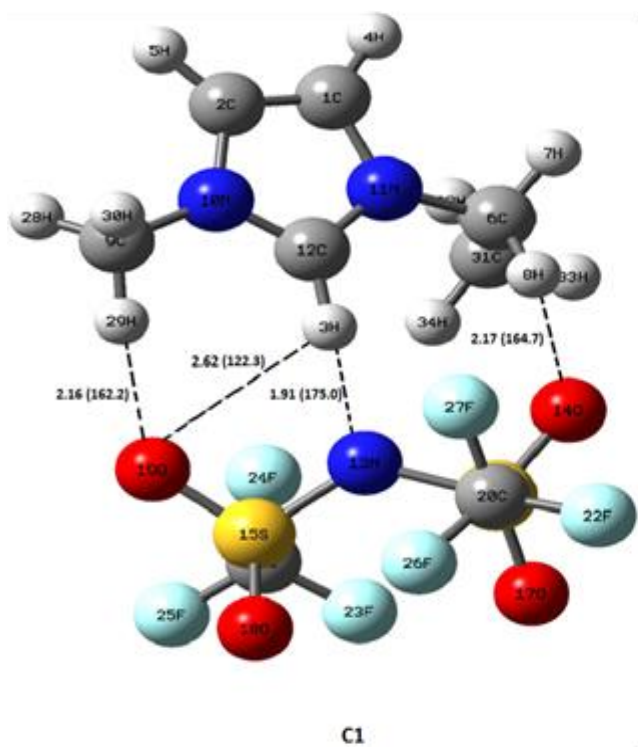
شکل ۶ بیانگر ۱۳ کنفورمر است که با C1، C2، C3، C4، C5، C6، C7، C8، C9، C10، C11، C12 و C13 مشخص شده‌اند. خطوط چین شده نشان دهنده‌ی برهم کنش‌های (هیدروژنی) مولکولی بین آنیون و کاتیون هستند. انرژی‌های کل و انرژی‌های پایداری نسبی (نسبت به کنفورمر دارای کمترین انرژی) کنفورمرهای مختلف در جدول ۱ ارائه شده است. مشاهده می‌شود که کنفورمر C1 پایدارترین و کنفورمرهای C12 و C13 ناپایدارترین کنفورمرها در بین تمام کنفورمرها هستند. پارامترهای ساختاری بهینه شده‌ی پایدارترین کنفورمر، C1، در شکل ۵ نشان داده شده است. پایداری این کنفورمرها وابسته به دو عامل است: (۱) تعداد برهم کنش‌های مولکولی و قدرت آن‌ها و (۲) جهت‌گیری متقابل بین کاتیون و آنیون [۲۴]. جهت تعیین نوع و موقعیت پیوندهای هیدروژنی، مجموعه‌ی شعاع‌های اتمی و اندروالس هیدروژن و اتم‌های الکترونگاتیو (O و N) محاسبه شده است. این مجموع به عنوان یک مقدار بحرانی برای تعیین پیوند هیدروژنی به کار می‌رود [۲۵]. به طور کلی، طول این برهم کنش باید کوتاهتر از مجموع شعاع‌های و اندروالس مربوطه باشد. شعاع و اندروالس اتم‌های H و N به ترتیب  $1.20 \text{ \AA}$  و  $1.55 \text{ \AA}$  هستند و بنابراین، مجموع آن‌ها  $2.75 \text{ \AA}$  می‌شود [۲۶]. برای طول  $H...O$ ، این مقدار  $2.72 \text{ \AA}$  است [۲۶]. همچنین، زاویه‌ی  $CH...X$  ( $X = N$  و  $O$ ) باید بیشتر از  $90^\circ$  درجه باشد.



شکل ۵. ساختار بهینه شده‌ی پایدارترین کنفورمر  $[C_2mim][NTF_2]$ ، در مقیاس بزرگتر.

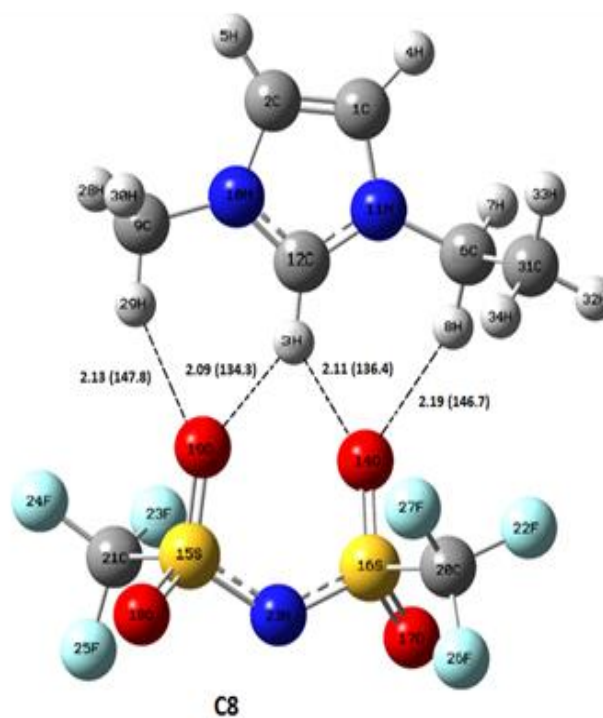
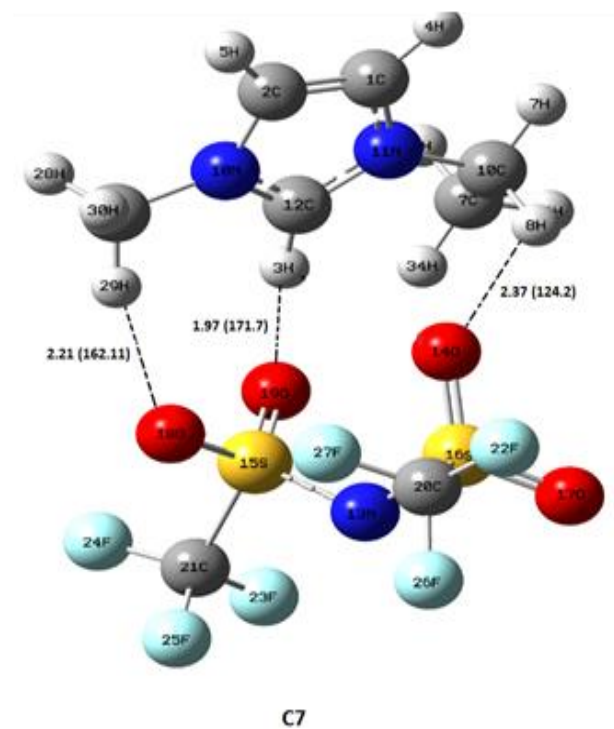
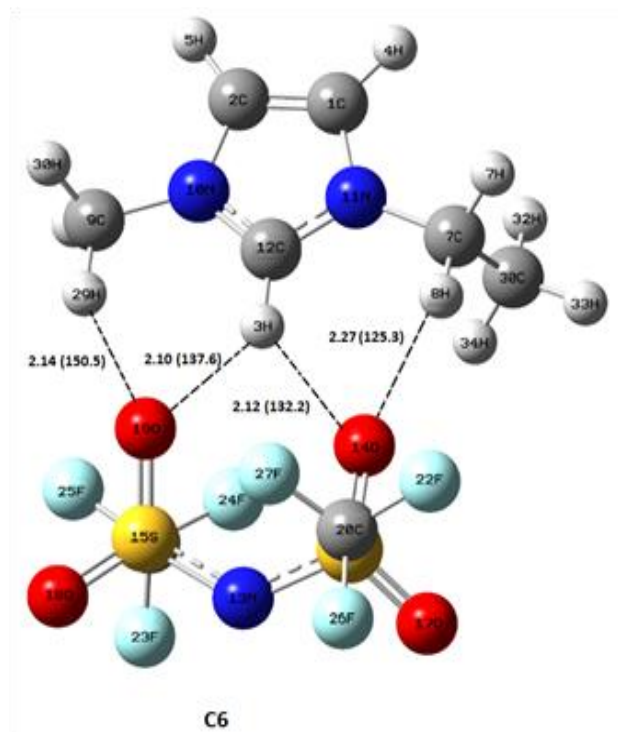
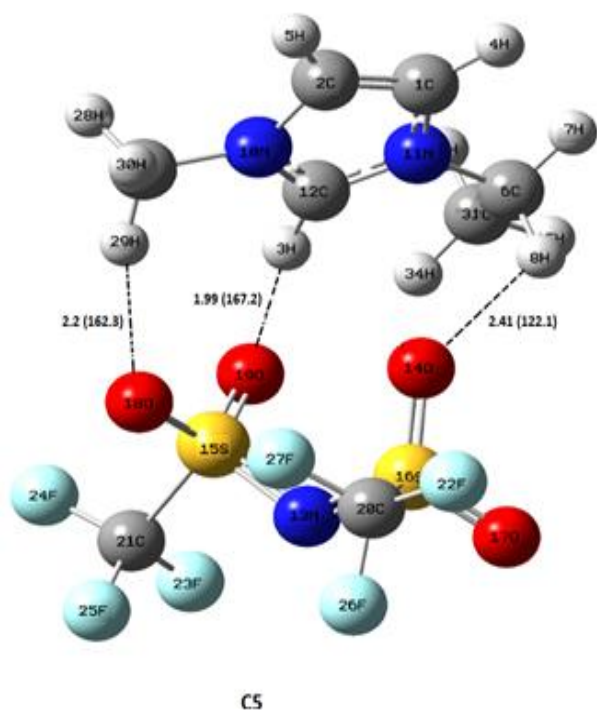
طول برهم کنش‌های بین آنیون و کاتیون و زاویه‌ها در هر کنفورمر به ترتیب، روی خط چین‌ها و پرانتزها داده شده‌اند (شکل‌های ۵ و ۶). برای هر کنفورمر  $[C_2mim][NTF_2]$ ، وجود پیوندهای هیدروژنی و نوع آن‌ها به دقت مورد بررسی قرار گرفت. برای پایدارترین کنفورمر، C1، چهار پیوند هیدروژنی با پیوندهای  $N13...H3$ ،  $O19...H29$ ،  $O19...H3$  و  $O14...H8$  در ارتباط هستند (شکل ۵). مقادیر طول‌ها و زاویه‌ی این برهم کنش‌ها نشان دهنده‌ی وجود پیوند هیدروژنی هستند. در میان پیوندها،  $N13...H3$  دارای کمترین طول ( $1.91 \text{ \AA}$ ) و بیشترین زاویه ( $175.0^\circ$  درجه) می‌باشد و در نتیجه دارای قوی‌ترین پیوند هیدروژنی است. در کنفورمر C1، گروه‌های  $CF_3$  آنیون  $[NTF_2]^-$  در موقعیت ترانس قرار دارند و همان‌طور که در متون آمده است، ایزومر ترانس آنیون  $[NTF_2]^-$ ، پایدارتر از ایزومر سیس آن است [۲۷] و این مطلب سازگار با قوی‌ترین پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی تشکیل شده در کنفورمر C1 است. بیشترین سهم حالت پایداری کنفورمر C1 را می‌توان به جهت‌گیری‌های مطلوب اتم‌های O و N در یون  $[NTF_2]^-$  و پروتون دهنده‌گی بیشتر گروه‌های متیل و اتیل کاتیون  $[C_2mim]^+$  نسبت داد. در کنفورمر C2، گروه‌های  $CF_3$  در موقعیت سیس قرار دارند و نزدیک شدن اتم‌های اکسیژن به اتم‌های هیدروژن، باعث تشکیل چهار برهم کنش بین زوج‌های یونی می‌شود. پیوند  $O12...H3$  در کنفورمر C2، نسبت به کنفورمر C1، هم کوتاه‌ترین طول و هم بزرگ‌ترین زاویه را دارد. بنابراین، قوی‌ترین پیوند هیدروژنی را تشکیل می‌دهد. وجود چهار پیوند هیدروژنی باعث می‌شود تا پایداری کنفورمر C2، تنها به مقدار  $1/0.7$  کیلوژول بر مول کمتر از کنفورمر C1 باشد. موقعیت  $[C_2mim]^+$  و  $[NTF_2]^-$  در کنفورمر C3، باعث شکل‌گیری سه برهم کنش بین یون‌ها می‌شود. در این کنفورمر، در مقایسه با کنفورمرهای C1 و C2، برهم کنش  $N13...H3$  منجر به تشکیل پیوند هیدروژنی قوی با طول پیوند  $1.95 \text{ \AA}$  و زاویه‌ی  $176.4^\circ$  درجه می‌شود.



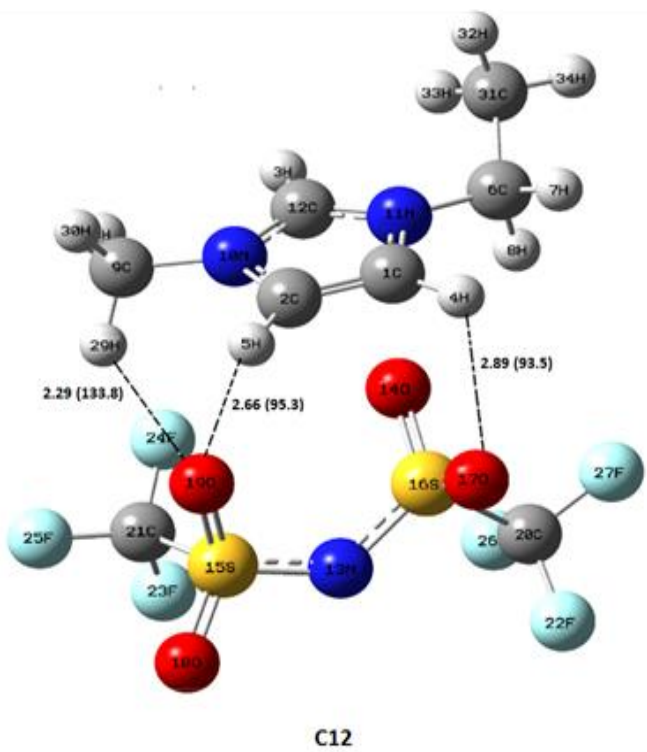
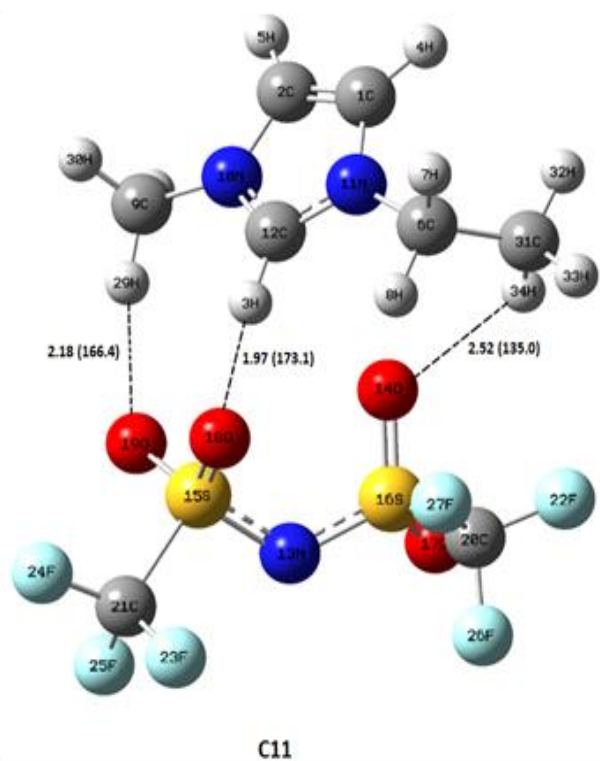
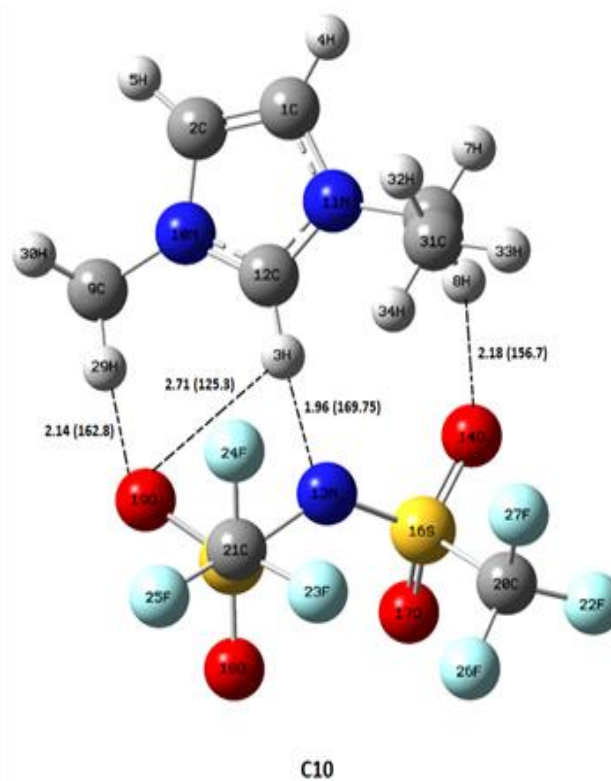
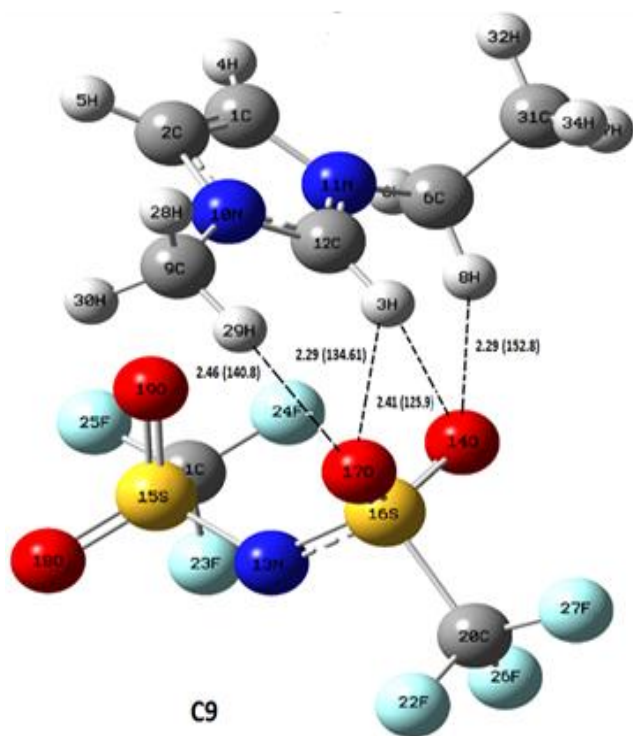


شکل ۶. ساختارهای بهینه شدهی کنفورمهای مختلف  $[C_2mim][NTF_2]$ .

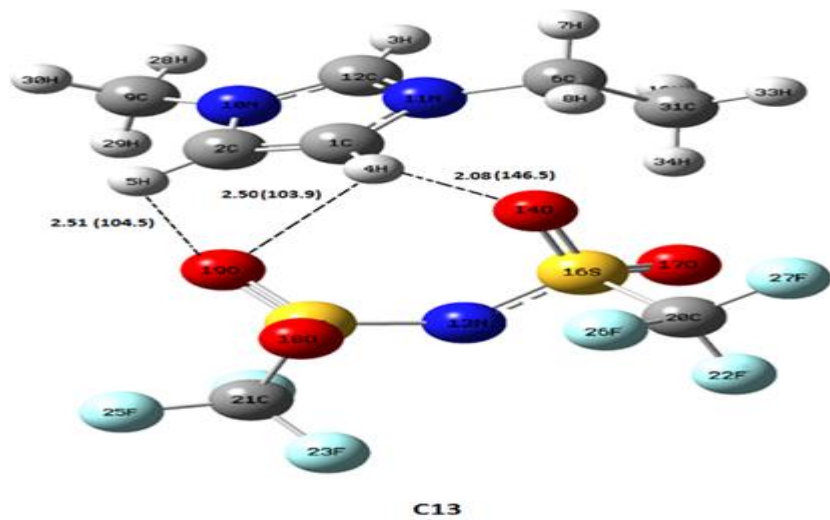




ادامه‌ی شکل ۶.



ادامه‌ی شکل ۶.



ادامه‌ی شکل ۶.

جدول ۱. انرژی کل ( $E_{total}$ )، تصحیح شده با BSSE و ZPE ( $E_{total} + BSSE + ZPE$ ) در سطح B3LYP/6-311G\*\* برای کانفورم‌های [C<sub>2</sub>mim][NTF<sub>2</sub>]

کانفورم‌ها	BSSE (H) <sup>a</sup>	ZPE(H)	$E_{total}$ (H)	$(E_{total} + BSSE + ZPE)$ (H)	انرژی نسبی (kJ/mol)
C1	۰/۰۰۶۶۷۱۰۱۸	۰/۲۲۲۷۷۹	-۲۱۷۲/۳۳۴۰۹۵	-۲۱۷۲/۱۰۴۶۴۴۵۰	۰/۰۰
C2	۰/۰۰۵۸۴۰۹۷۳	۰/۲۲۲۸۰۵	-۲۱۷۲/۳۳۲۷۸۲	-۲۱۷۲/۱۰۴۱۳۶۲۰	۱/۰۷
C3	۰/۰۰۶۰۲۶۲۲۷	۰/۲۲۲۶۴۶	-۲۱۷۲/۳۳۲۳۷۶	-۲۱۷۲/۱۰۳۷۰۳۷۸	۱/۲۱
C4	۰/۰۰۶۲۰۲۲۱۰	۰/۲۲۲۵۲۴	-۲۱۷۲/۳۳۲۰۲۹	-۲۱۷۲/۱۰۳۳۰۲۵۷	۳/۲۶
C5	۰/۰۰۵۲۳۷۸۲۷	۰/۲۲۳۰۲۰	-۲۱۷۲/۳۳۱۳۱۲	-۲۱۷۲/۱۰۳۰۵۴۱۶	۳/۹۱
C6	۰/۰۰۶۲۸۷۱۹۸	۰/۲۲۲۹۷۱	-۲۱۷۲/۳۳۱۷۷۸	-۲۱۷۲/۱۰۲۵۱۹۸۷	۵/۳۲
C7	۰/۰۰۵۹۶۳۹۳۳	۰/۲۲۳۲۱۷	-۲۱۷۲/۳۳۱۰۶۴	-۲۱۷۲/۱۰۱۸۸۲۵۷	۶/۹۹
C8	۰/۰۰۶۶۱۲۰۷۳	۰/۲۲۲۷۳۶	-۲۱۷۲/۳۳۰۹۹۹	-۲۱۷۲/۱۰۱۶۵۰۵۱	۷/۶۰
C9	۰/۰۰۶۲۸۷۳۷۲	۰/۲۲۲۹۱۱	-۲۱۷۲/۳۳۰۴۶۲	-۲۱۷۲/۱۰۱۲۶۳۷۴	۸/۶۱
C10	۰/۰۰۶۰۳۴۴۴۳	۰/۲۲۲۹۵۸	-۲۱۷۲/۳۳۰۰۹۲	-۲۱۷۲/۱۰۱۰۹۹۱۰	۹/۰۵
C11	۰/۰۰۶۷۵۷۱۹۶	۰/۲۲۲۹۷۸	-۲۱۷۲/۳۲۹۵۴۵	-۲۱۷۲/۰۹۹۸۱۰۱۶	۱۲/۴۳
C12	۰/۰۰۶۰۱۹۹۳۰	۰/۲۲۲۵۹۸	-۲۱۷۲/۳۲۲۱۵۳	-۲۱۷۲/۰۹۳۵۳۴۶۵	۲۸/۹۱
C13	۰/۰۰۴۵۳۲۰۹۹	۰/۲۲۲۳۷۹	-۲۱۷۲/۳۱۷۵۲۸	-۲۱۷۲/۰۹۰۶۱۶۸۵	۳۶/۵۷

<sup>a</sup> H=Hartree

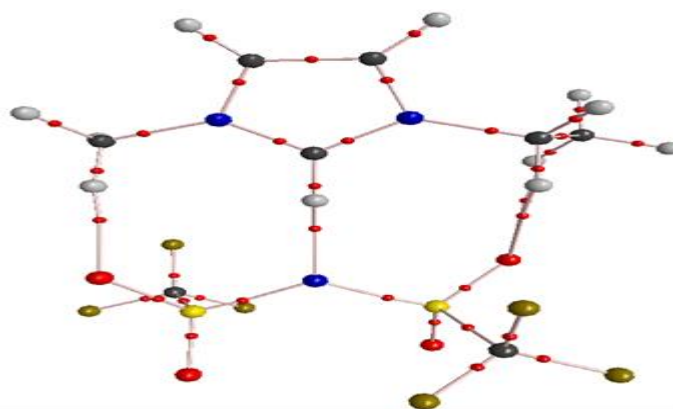
همانند کنفورمر C3، برای کنفورمر C4 نیز سه پیوند هیدروژنی بین یون‌های  $[C_2mim]^+$  و  $[NTF_2]^-$  مشاهده می‌شود که در آن پیوند بین O14 و H3 به ترتیب با طول پیوند  $1/95 \text{ \AA}$  و زاویه  $160/6$  درجه، قوی‌ترین پیوند را تشکیل می‌دهد. جهت‌گیری مناسب در کنفورمر C5، باعث می‌شود که پیوند O19...H3 کوتاه‌ترین فاصله ( $1/99 \text{ \AA}$ ) و بالاترین زاویه ( $167/2$  درجه) را داشته باشد. شکل‌گیری چهار پیوند هیدروژنی در کنفورمر C6، مشابه کنفورمرهای C1 و C2 است. امکان دارد این سوال پیش بیاید که چرا کنفورمر C6 با داشتن چهار پیوند هیدروژنی، پایداری کمتری نسبت به C5 با سه پیوند هیدروژنی دارد؟ در جواب باید گفت پایداری کنفورمرها نه تنها به تعداد برهم‌کنش‌های شکل گرفته بین آنیون و کاتیون بستگی دارد، بلکه به قدرت این برهم‌کنش‌ها نیز وابسته است. در کنفورمر C6، طول پیوندهای هیدروژنی شکل گرفته بیشتر از طول پیوندهای هیدروژنی در کنفورمرهای C1 و C2 است. هر چه طول پیوند بیشتر باشد، استحکام پیوندهای هیدروژنی کمتر می‌شود. بنابراین، کنفورمر C6 با داشتن چهار پیوند هیدروژنی، پایداری کمتری نسبت به کنفورمرهای C1 و C2 دارد. در کنفورمر C7، قوی‌ترین پیوند بین اتم‌های H3 و N13 برقرار می‌شود. همانند کنفورمر C6، کنفورمر C8 نیز از چهار پیوند هیدروژنی با طول‌های تقریباً مشابه بین اتم‌ها برای ایجاد پیوندهای هیدروژنی تشکیل شده است. با نگاهی عمیق‌تر به این کنفورمر درمی‌یابیم که گروه‌های  $CF_3$  آنیون در کنفورمر C6، در پایدارترین موقعیت خود قرار دارند (حالت ترانس) و این منجر به پایداری بیشتر C6 نسبت به C8 می‌شود.

در کنفورمر C9 آنیون و کاتیون به شکلی قرار گرفته‌اند تا تنها به اتم‌های اکسیژن یک گروه  $SO_2$  این امکان را بدهد تا پیوندهای هیدروژنی تشکیل دهند. در نتیجه، پایداری این کنفورمر اندکی کمتر از پایداری C8 است. چهار پیوند هیدروژنی در C10 وجود دارد، اما آرایش فضایی گروه‌های آنیون  $CF_3$  (صورت سیس) در مقایسه با کنفورمر C9، علت ایجاد ناپایداری در این کنفورمر است. ناپایداری بیشتر کنفورمر C11 نسبت به کنفورمر C10 به این علت است که آنیون و کاتیون C11 به گونه‌ای قرار گرفته‌اند که پیوند هیدروژنی ضعیفی بین اتم اکسیژن آنیون و هیدروژن‌های انتهای زنجیره‌ی گروه  $CH_3$  برقرار می‌شود. پیوندهای هیدروژنی در کنفورمرهای C12 و C13 در ارتباط با کربن C4 و C5 تشکیل شده‌اند. از آنجا که اتم‌های هیدروژن متصل به اتم‌های C4 و C5 کمتر اسیدی هستند، این کنفورمرها، ناپایدارترین کنفورمرهای موجود هستند. پیچش فضایی گروه  $CH_3$  در انتهای زنجیره‌ی کاتیون و شکل ترانس گروه‌های  $CF_3$  در آنیون باعث شده‌اند تا کنفورمر C12، پایدارتر از کنفورمر C13 باشد.

روش دیگر برای شناسایی تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین آنیون و کاتیون، بررسی تغییرات صورت گرفته در طول پیوندها است. نتایج مربوط به پارامترهای هندسی کنفورمرهای مختلف  $[C_2mim][NTF_2]$  محاسبه شده با  $B3LYP/6-311G^{**}$ ، در جدول ۲ فهرست شده‌اند. همان‌طور که این جدول نشان می‌دهد طول پیوندهای غیردرگیر در پیوند هیدروژنی، مانند N11-C1، C1-C2 و C2-N10، در مقایسه با کاتیون آزاد تغییر زیادی پیدا نکرده‌اند، در حالی که پیوندهای درگیر در سیستم‌های پیوند هیدروژنی، تغییر قابل ملاحظه‌ای داشته‌اند. به عنوان مثال، پیوند C12-H3، قویترین برهم‌کنش بین یونی، (خط چین‌های ارائه شده در شکل‌های ۴ و ۵) در مقایسه با پیوندهای مربوط به کاتیون‌های آزاد، در تمام کنفورمرها افزایش طول پیدا می‌کند. با در نظر گرفتن کنفورمر C1 به عنوان

مثال، مقدار  $1/077 \text{ \AA}$ ، طول این کنفورمر به  $1/095 \text{ \AA}$  افزایش می‌یابد که بیشترین افزایش در میان کنفورمرهای بهینه شده است. تغییرات مشاهده شده در طول پیوندهای S-O از قبیل S15-O18، S16-O17، S16-O14 و S16-O19 را نیز می‌توان به قدرت پیوندهای هیدروژنی نسبت داد. در کنفورمر C1، پیوندهای S16-O17، S15-O18، S15-O19 و S16-O14 به ترتیب  $0/003$ ،  $0/001$ ،  $0/017$  و  $0/016 \text{ \AA}$  افزایش طول داشته‌اند (جدول ۲). این نتایج نشان دهنده‌ی این است که تنها پیوندهای S15-O19 و S16-O14، که درگیر در برهم‌کنش‌ها هستند، تغییرات قابل توجهی داشته‌اند. همچنین، برهم‌کنش‌های مولکولی بین یون‌های تشکیل دهنده‌ی زوج یون، تأثیر زیادی روی ساختار و اشکال هندسی می‌گذارد.

یکی از مهم‌ترین روش‌های دیگر که برای بررسی و اثبات تشکیل پیوند هیدروژنی استفاده می‌گردد آنالیز AIM<sup>۱</sup> است. با استفاده از این روش می‌توان تشکیل پیوند هیدروژنی را از روی وجود نقطه‌ی بحرانی پیوند<sup>۲</sup> بین مراکز دهنده و گیرنده مورد بررسی قرار داد. تصویر AIM مربوط به پایدارترین کنفورمر مطالعه شده مایع یونی  $[C_2mim][NTF_2]$  یونی C1 در شکل ۷ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌گردد موقعیت و نوع قویترین پیوند هیدروژنی (بین هیدروژن از کاتیون و نیتروژن از آنیون) در تطابق کامل با نتایج بدست آمده از روش تخمین از روی شعاع وان در والس می‌باشد که در بخش قبلی بطور کامل بحث گردید. در روش AIM قدرت پیوند هیدروژنی با استفاده از مقادیر دو پارامتر  $\rho$  و  $\nabla^2\rho$  (دانسیته بار و لاپلاسیان دانسیته بار) مورد بررسی قرار می‌گیرد. به طوری در نقطه‌ی بحرانی پیوند (بین هیدروژن از کاتیون و نیتروژن از آنیون) هر چه قدر مقدار  $\rho$  مثبت تر و مقدار  $\nabla^2\rho$  منفی تر باشد نشان دهنده‌ی این است که پیوند هیدروژنی تشکیل شده قویتر است. این مقادیر برای پایدارترین کنفورمر C1 به ترتیب  $0/057$  و  $-0/034$  بود. مقادیر به دست آمده به ترتیب مثبت ترین برای  $\rho$  و منفی ترین برای  $\nabla^2\rho$  در بین تمام کنفورمرهای مطالعه شده بود در نتیجه می‌توان گفت که قویترین پیوند هیدروژنی تشکیل شده مربوط به کنفورمر C1 می‌باشد که تایید کننده‌ی نتایج قبل نیز می‌باشد.



شکل ۷. ساختار AIM پایدارترین کنفورمر  $[C_2mim][NTF_2]$ ، C1.

<sup>1</sup> Atoms in molecule

<sup>2</sup> Bond critical point (PBC)



## ۳-۲. انرژی‌های برهم کنش

انرژی برهم کنش بین کاتیون و آنیون مایعات یونی، با استفاده از معادله‌ی زیر محاسبه می‌شود [۲۸]:

$$\Delta E = (E_{[cation]^+[anion]^-}) - (E_{[cation]^+} + E_{[anion]^-}) \quad (1)$$

در این معادله  $E_{[cation]^+}$  و  $E_{[anion]^-}$ ، به ترتیب نشان دهنده‌ی انرژی‌های  $[cation]^+$  و  $[anion]^-$  آزاد می‌باشند و  $E_{[cation]^+[anion]^-}$  انرژی زوج یون است.  $\Delta E$  انرژی کل برهم کنش بین کاتیون و آنیون است.  $[cation]^+$  (کاتیون‌های مثبت) نشان دهنده‌ی  $[C_2mim]^+$  و  $[anion]^-$  (آنیون منفی) نشان دهنده‌ی  $[NTF_2]^-$  است. با استفاده از تصحیح برهم‌نهمش مجموعه‌ی پایه [۲۹] با روش متعادل کننده<sup>۱</sup> که توسط بویز<sup>۲</sup> و برناردی<sup>۳</sup> [۳۰] در سطح B3LYP/6-311G\*\* توسعه یافته است، این انرژی‌های برهم کنش تصحیح شدند. تصحیح انرژی نقطه‌ی صفر نیز برای انرژی‌های برهم کنش محاسبه شده در نظر گرفته شد. مقادیر  $\Delta E$  برای کنفورمرهای  $[C_2mim][NTF_2]$  در جدول ۳ خلاصه شده‌اند. کنفورمر C1 بیشترین و کنفورمرهای C12 و C13 کمترین مقدار انرژی برهم کنش را دارند. مقایسه‌ی بین جداول ۱ و ۳ نشان می‌دهد که توافق خوبی بین ترتیب انرژی‌های برهم کنش و انرژی‌های نسبی وجود دارد.

جدول ۲. پارامترهای هندسی محاسبه شده‌ی کنفورمرهای مختلف  $[C_2mim][NTF_2]$ ، کاتیون  $[C_2mim]^+$  و آنیون  $[NTF_2]^-$  آزاد در B3LYP/6-311G\*\*

پارامترها	$[C_2mim]^+$	$[NTF_2]^-$	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13
N11-C1	۱/۳۸۱	*	۱/۳۸۲	۱/۳۸۲	۱/۳۸۲	۱/۳۸۱	۱/۳۸۱	۱/۳۳۸	۱/۳۸۲	۱/۳۸۳	۱/۳۸۳	۱/۳۸۱	۱/۳۸۳	۱/۳۷۹	۱/۳۷۹
C1-C2	۱/۳۶۱	*	۱/۳۶۰	۱/۳۶۰	۱/۳۵۹	۱/۳۶۰	۱/۳۸۳	۱/۳۵۹	۱/۳۶۰	۱/۳۵۹	۱/۳۵۹	۱/۳۶۰	۱/۳۵۹	۱/۳۵۸	۱/۳۶۰
C2-N10	۱/۳۸۲	*	۱/۳۸۳	۱/۳۸۱	۱/۳۸۳	۱/۳۸۲	۱/۳۳۶	۱/۳۸۳	۱/۳۸۳	۱/۳۸۳	۱/۳۸۱	۱/۳۸۳	۱/۳۸۴	۱/۳۷۹	۱/۳۸۳
N10-C12	۱/۳۳۷	*	۱/۳۳۸	۱/۳۳۴	۱/۳۸۲	۱/۳۳۶	۱/۳۳۶	۱/۳۳۸	۱/۳۳۶	۱/۳۳۸	۱/۳۳۲	۱/۳۳۷	۱/۳۳۵	۱/۳۳۴	۱/۳۴۰
N10-C9	۱/۴۷۱	*	۱/۴۷۰	۱/۴۶۹	۱/۴۷۱	۱/۴۶۸	۱/۴۶۹	۱/۴۷۰	۱/۴۶۹	۱/۴۷۰	۱/۴۶۷	۱/۴۷۰	۱/۴۶۹	۱/۴۶۵	۱/۴۶۳
N11-C6	۱/۴۸۴	*	۱/۴۸۲	۱/۴۷۸	۱/۴۸۱	۱/۴۸۲	۱/۴۸۲	۱/۴۸۲	۱/۴۸۲	۱/۴۸۱	۱/۴۷۸	۱/۴۸۳	۱/۴۷۹	۱/۴۷۷	۱/۴۸۴
N11-C12	۱/۳۳۶	*	۱/۳۳۷	۱/۳۳۶	۱/۳۳۸	۱/۳۳۵	۱/۳۳۵	۱/۳۳۸	۱/۳۳۵	۱/۳۳۸	۱/۳۳۴	۱/۳۳۷	۱/۳۳۴	۱/۳۳۵	۱/۳۳۶
C12-H3	۱/۰۷۷	*	۱/۰۹۵	۱/۰۸۱	۱/۰۹۵	۱/۰۸۳	۱/۰۸۳	۱/۰۸۴	۱/۰۸۳	۱/۰۸۵	۱/۰۸۶	۱/۰۹۱	۱/۰۸۴	۱/۰۷۵	۱/۰۷۶
C1-H4	۱/۰۷۷	*	۱/۰۷۶	۱/۰۷۶	۱/۰۷۶	۱/۰۷۶	۱/۰۷۶	۱/۰۸۴	۱/۰۷۶	۱/۰۷۶	۱/۰۷۶	۱/۰۷۶	۱/۰۷۵	۱/۰۷۵	۱/۰۷۷
C2-H5	۱/۰۷۷	*	۱/۰۷۶	۱/۰۷۶	۱/۰۷۶	۱/۰۷۶	۱/۰۷۶	۱/۰۸۴	۱/۰۷۶	۱/۰۷۶	۱/۰۷۶	۱/۰۷۶	۱/۰۷۶	۱/۰۷۴	۱/۰۷۶
C9-H28	۱/۰۸۹	*	۱/۰۹۰	۱/۰۸۹	۱/۰۹۰	۱/۰۹۱	۱/۰۹۱	۱/۰۹۰	۱/۰۹۱	۱/۰۹۰	۱/۰۸۹	۱/۰۹۰	۱/۰۹۱	۱/۰۸۸	۱/۰۸۹
C9-H29	۱/۰۸۸	*	۱/۰۹۰	۱/۰۸۹	۱/۰۹۰	۱/۰۸۹	۱/۰۹۰	۱/۰۸۸	۱/۰۹۰	۱/۰۸۸	۱/۰۸۸	۱/۰۸۹	۱/۰۹۰	۱/۰۹۱	۱/۰۹۰
C9-H30	۱/۰۸۹	*	۱/۰۹۱	۱/۰۸۷	۱/۰۹۰	۱/۰۸۸	۱/۰۸۹	۱/۰۹۰	۱/۰۸۹	۱/۰۹۰	۱/۰۹۰	۱/۰۹۱	۱/۰۸۹	۱/۰۸۹	۱/۰۹۰
C6-C31	۱/۵۲۵	*	۱/۵۲۶	۱/۵۲۵	۱/۵۲۴	۱/۵۲۵	۱/۵۲۳	۱/۵۲۵	۱/۵۲۳	۱/۵۲۶	۱/۵۲۶	۱/۵۲۶	۱/۵۲۵	۱/۵۲۳	۱/۵۲۶
C6-H7	۱/۰۹۱	*	۱/۰۹۱	۱/۰۹۰	۱/۰۹۲	۱/۰۹۱	۱/۰۹۱	۱/۰۹۲	۱/۰۹۱	۱/۰۹۲	۱/۰۹۱	۱/۰۹۰	۱/۰۹۳	۱/۰۹۰	۱/۰۹۲
C6-H8	۱/۰۹۰	*	۱/۰۹۱	۱/۰۹۱	۱/۰۸۸	۱/۰۹۰	۱/۰۹۱	۱/۰۸۸	۱/۰۹۱	۱/۰۸۹	۱/۰۹۰	۱/۰۹۱	۱/۰۸۹	۱/۰۹۱	۱/۰۸۹
C31-H32	۱/۰۹۲	*	۱/۰۹۳	۱/۰۹۲	۱/۰۹۲	۱/۰۹۲	۱/۰۹۲	۱/۰۹۳	۱/۰۹۳	۱/۰۹۲	۱/۰۹۳	۱/۰۹۲	۱/۰۹۳	۱/۰۹۲	۱/۰۹۲
C31-H33	۱/۰۹۲	*	۱/۰۹۲	۱/۰۹۳	۱/۰۹۰	۱/۰۹۳	۱/۰۹۱	۱/۰۹۰	۱/۰۹۲	۱/۰۹۳	۱/۰۹۲	۱/۰۹۳	۱/۰۹۰	۱/۰۹۲	۱/۰۹۴
C31-H34	۱/۰۹۲	*	۱/۰۹۲	۱/۰۹۲	۱/۰۹۳	۱/۰۹۱	۱/۰۹۳	۱/۰۹۲	۱/۰۹۱	۱/۰۹۱	۱/۰۹۲	۱/۰۹۱	۱/۰۹۲	۱/۰۹۲	۱/۰۹۱

<sup>1</sup> Counterpoise procedure

<sup>2</sup> Boys

<sup>3</sup> Bernardi



S15-O18	*	۱/۴۶۱	۱/۴۶۲	۱/۴۷۳	۱/۴۵۲	۱/۴۷۲	۱/۴۷۲	۱/۴۵۱	۱/۴۵۲	۱/۴۵۱	۱/۴۵۱	۱/۴۵۲	۱/۴۷۰	۱/۴۵۱	۱/۴۵۸
S15-O19	*	۱/۴۶۰	۱/۴۷۷	۱/۴۷۱	۱/۴۶۶	۱/۴۷۲	۱/۴۷۹	۱/۴۷۸	۱/۴۷۵	۱/۴۷۷	۱/۴۷۳	۱/۴۶۸	۱/۴۷۹	۱/۴۷۶	۱/۴۷۲
S16-O14	*	۱/۴۶۱	۱/۴۷۶	۱/۴۸۰	۱/۴۶۷	۱/۴۷۹	۱/۴۷۵	۱/۴۷۷	۱/۴۷۲	۱/۴۷۷	۱/۴۷۴	۱/۴۶۷	۱/۴۷۵	۱/۴۷۹	۱/۴۷۸
S16-O17	*	۱/۴۶۰	۱/۴۶۳	۱/۴۷۱	۱/۴۵۲	۱/۴۵۰	۱/۴۵۲	۱/۴۵۱	۱/۴۷۹	۱/۴۵۱	۱/۴۷۶	۱/۴۵۲	۱/۴۵۱	۱/۴۶۷	۱/۴۶۲
S15-C21	*	۱/۸۸۵	۱/۸۸۵	۱/۸۸۰	۱/۸۸۶	۱/۸۸۰	۱/۸۸۰	۱/۸۸۳	۱/۸۸۰	۱/۸۸۲	۱/۸۸۴	۱/۸۸۴	۱/۸۸۰	۱/۸۸۶	۱/۸۸۰
C21-F23	*	۱/۳۳۷	۱/۳۲۹	۱/۳۲۹	۱/۳۳۳	۱/۳۲۹	۱/۳۲۸	۱/۳۴۴	۱/۳۳۸	۱/۳۲۷	۱/۳۲۹	۱/۳۳۳	۱/۳۳۰	۱/۳۴۰	۱/۳۳۹
C21-F24	*	۱/۳۴۵	۱/۳۴۶	۱/۳۲۸	۱/۳۲۸	۱/۳۲۸	۱/۳۲۹	۱/۳۴۳	۱/۳۳۶	۱/۳۴۲	۱/۳۴۳	۱/۳۳۳	۱/۳۳۷	۱/۳۴۶	۱/۳۳۵
C21-F25	*	۱/۳۳۹	۱/۳۳۳	۱/۳۳۹	۱/۳۴۷	۱/۳۳۸	۱/۳۲۸	۱/۳۲۶	۱/۳۳۰	۱/۳۳۹	۱/۳۳۸	۱/۳۳۳	۱/۳۲۸	۱/۳۲۹	۱/۳۲۹
S16-C20	*	۱/۸۸۵	۱/۸۸۵	۱/۸۸۳	۱/۸۸۶	۱/۸۸۳	۱/۸۸۳	۱/۸۸۳	۱/۸۸۰	۱/۸۸۱	۱/۸۸۰	۱/۸۸۵	۱/۸۸۳	۱/۸۷۶	۱/۸۸۴
C20-F22	*	۱/۳۳۹	۱/۳۳۴	۱/۳۲۹	۱/۳۲۸	۱/۳۲۹	۱/۳۳۰	۱/۳۴۴	۱/۳۲۹	۱/۳۲۶	۱/۳۳۸	۱/۳۳۱	۱/۳۲۸	۱/۳۲۸	۱/۳۳۹
C20-F26	*	۱/۳۴۵	۱/۳۲۹	۱/۳۳۷	۱/۳۴۷	۱/۳۳۸	۱/۳۳۸	۱/۳۲۶	۱/۳۲۸	۱/۳۴۴	۱/۳۲۸	۱/۳۳۴	۱/۳۴۱	۱/۳۴۴	۱/۳۲۹
C20-F27	*	۱/۳۳۷	۱/۳۴۱	۱/۳۴۱	۱/۳۳۳	۱/۳۴۱	۱/۳۳۶	۱/۳۴۳	۱/۳۳۸	۱/۳۴۴	۱/۳۲۹	۱/۳۴۱	۱/۳۴۲	۱/۳۳۲	۱/۳۳۳
S15-N13	*	۱/۶۱۲	۱/۶۲۱	۱/۶۰۷	۱/۶۲۳	۱/۶۰۸	۱/۶۰۱	۱/۶۰۲	۱/۶۰۰	۱/۶۰۲	۱/۶۰۸	۱/۶۲۲	۱/۶۰۳	۱/۶۰۰	۱/۶۲۱
S16-N13	*	۱/۶۱۲	۱/۶۲۴	۱/۶۰۲	۱/۶۲۴	۱/۶۰۳	۱/۶۰۷	۱/۶۰۵	۱/۶۰۸	۱/۶۰۱	۱/۶۰۲	۱/۶۲۰	۱/۶۰۶	۱/۶۰۱	۱/۵۹۱

طبق این جداول، پایداری‌های نسبی مربوط به این سیزده کنفورمر، سازگاری خوبی با انرژی‌های برهم‌کنش محاسبه شده دارند پایداری نسبی کنفورمرها به ترتیب زیر است:

$C1 > C2 > C3 > C4 > C5 > C6 > C7 > C8 > C9 > C10 > C11 > C12 > C13$   
 پایداری ۱۱ کنفورمر اول (C1 تا C11)، به میزان ۳۷-۲۸ کیلوژول بر مول بیشتر از پایداری دو کنفورمر آخر (C12 و C13) است. علت این پدیده وجود پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی شامل C12-H3 یا پیوندهای هیدروژنی دیگر در کنفورمرهای C1 تا C12 است. جدول ۱ نشان می‌دهد که پنج کنفورمر با بیشترین پایداری (۱ تا ۵) تقریباً انرژی یکسانی دارند که نشان دهنده‌ی حضور همزمان آن‌ها در فاز گازی است.

#### ۴. نتیجه گیری

به منظور درک عمیق از برهمکنش بین آنیون و کاتیون برای مایع یونی  $[C_2mim][NTF_2]$  نظریه‌ی تابعی چگال در سطح محاسباتی B3LYP و تابع پایه 6-311G\*\* به کار گرفته شد. بارهای مولیکن بر روی تمام اتم‌ها محاسبه شدند و با توجه به پخش بار، پیوند هیدروژنی بین آنیون و کاتیون مورد بررسی قرار گرفت. در پایدارترین کنفورمر طراحی شده چهار پیوند هیدروژنی مشاهده شد که قویترین آنها بین نیتروژن (دارای بیشترین بار منفی) از آنیون و هیدروژن متصل به کربنی که خود به دو اتم نیتروژن حلقه ایمیداوزولیوم (دارای بیشترین بار مثبت) از کاتیون تشکیل شد. انرژی برهمکنش برای تمام کانفورمرهای موجود محاسبه و مشاهده شد که تمام کانفورمرها مقدار منفی دارد و نشان دهنده‌ی این است که تمام کانفورمرهای طراحی شده پایدار هستند. تغییر طول پیوندهای درگیر در پیوند هیدروژنی بین آنیون-کاتیون نیز مورد بررسی قرار گرفت و مشاهده گردید که بیشترین تغییر مربوط به قویترین برهمکنش هیدروژنی است.

جدول ۳. انرژی‌های برهم‌کنش کل ( $\Delta E$ ) محاسبه شده‌ی کنفورمرهای [C2mim][NTF<sub>2</sub>] تصحیح شده با BSSE و ZPE در سطح B3LYP/6-311G\*\*.B3LYP/6-311G\*\*

کنفورمرها	$E_{[C_2mim]^+[NTF_2]^-}$ (H) <sup>a</sup>	$\Delta E$ (H)	$\Delta E$ (kJ/mol)
C1	-۲۱۷۲/۱۰۴۶۴۴۵۰	-۰/۱۲۰۱۳۴۶۳	-۳۱۵/۴
C2	-۲۱۷۲/۱۰۴۱۳۶۲۰	-۰/۱۱۹۶۲۶۳۳	-۳۱۴/۱
C3	-۲۱۷۲/۱۰۳۷۰۳۷۸	-۰/۱۱۹۱۹۳۹۱	-۳۱۲/۹
C4	-۲۱۷۲/۱۰۳۳۰۲۵۷	-۰/۱۱۸۷۹۲۷۰	-۳۱۱/۹
C5	-۲۱۷۲/۱۰۳۰۵۴۱۶	-۰/۱۱۸۵۴۴۲۹	-۳۱۱/۲
C6	-۲۱۷۲/۱۰۲۵۱۹۸۷	-۰/۱۱۸۰۱۰۰۰	-۳۰۹/۸
C7	-۲۱۷۲/۱۰۱۸۸۲۵۷	-۰/۱۱۷۳۷۲۷۰	-۳۰۸/۲
C8	-۲۱۷۲/۱۰۱۶۵۰۵۱	-۰/۱۱۷۱۴۰۶۴	-۳۰۷/۵
C9	-۲۱۷۲/۱۰۱۲۶۳۷۴	-۰/۱۱۶۷۵۳۸۷	-۳۰۶/۵
C10	-۲۱۷۲/۱۰۱۰۹۹۱۰	-۰/۱۱۶۵۸۹۲۳	-۳۰۶/۱
C11	-۲۱۷۲/۰۹۹۸۱۰۱۶	-۰/۱۱۵۳۰۰۲۹	-۳۰۲/۷
C12	-۲۱۷۲/۰۹۳۵۳۴۶۵	-۰/۱۰۹۰۲۴۷۸	-۲۸۶/۲
C13	-۲۱۷۲/۰۹۰۶۱۶۸۵	-۰/۱۰۶۱۰۶۹۸	-۲۷۸/۶

$E_{[C_2mim]^+} = -344/4671329$  H and  $E_{[NTF_2]^-} = -1827/517377$  H

## ۵. مراجع

- [1] Plechkova, N.V. and Seddon, K.R., Applications of ionic liquids in the chemical industry. *Chemical Society Reviews*, 37(1) (2008) 123-150.
- [2] I.L.i.S. T.W.E. P. Wasserscheid, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2003.
- [3] Alfonsi, K., Colberg, J., Dunn, P.J., Fevig, T., Jennings, S., Johnson, T.A., Kleine, H.P., Knight, C., Nagy, M.A., Perry, D.A. and Stefaniak, M., Green chemistry tools to influence a medicinal chemistry and research chemistry based organisation. *Green Chemistry*, 10(1) (2008) 31-36.
- [4] Chiappe, C. and Pieraccini, D., Ionic liquids: solvent properties and organic reactivity. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 18(4) (2005) 275-297.
- [5] Henderson, W.A., Herstedt, M., Young, V.G., Passerini, S., De Long, H.C. and Trulove, P.C., New disordering mode for TFSI-anions: The nonequilibrium, plastic crystalline structure of Et4NTFSI. *Inorganic chemistry*, 45(4) (2006) 1412-1414.
- [6] Ohno, H. and Yoshizawa, M., Ion conductive characteristics of ionic liquids prepared by neutralization of alkylimidazoles. *Solid State Ionics*, 154 (2002) 303-309.
- [7] Tokuda, H., Hayamizu, K., Ishii, K., Susan, M.A.B.H. and Watanabe, M., Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids. 1. Variation of anionic species. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(42) (2004) 16593-16600.
- [8] MacFarlane, D.R., Meakin, P., Sun, J., Amini, N. and Forsyth, M., Pyrrolidinium imides: a new family of molten salts and conductive plastic crystal phases. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(20) (1999) 4164-4170.

- [9] Herstedt, M., Smirnov, M., Johansson, P., Chami, M., Grondin, J., Servant, L. and Lassegues, J.C., Spectroscopic characterization of the conformational states of the bis (trifluoromethanesulfonyl) imide anion (TFSI<sup>-</sup>). *Journal of Raman Spectroscopy*, 36(8) (2005) 762-770.
- [10] Herstedt, M., Henderson, W.A., Smirnov, M., Ducasse, L., Servant, L., Talaga, D. and Lassègues, J.C., Conformational isomerism and phase transitions in tetraethylammonium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide Et 4 NTFSI. *Journal of molecular structure*, 783(1) (2006) 145-156.
- [11] Fujii, K., Soejima, Y., Kyoshoin, Y., Fukuda, S., Kanzaki, R., Umebayashi, Y., Yamaguchi, T., Ishiguro, S.I. and Takamuku, T., Liquid structure of room-temperature ionic liquid, 1-ethyl-3-methylimidazolium bis-(trifluoromethanesulfonyl) imide. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112(14) (2008) 4329-4336.
- [12] Ballone, P., Pinilla, C., Kohanoff, J. and Del Pòpolo, M.G., Neutral and charged 1-butyl-3-methylimidazolium triflate clusters: equilibrium concentration in the vapor phase and thermal properties of nanometric droplets. *The Journal of Physical Chemistry B*, 111(18) (2007) 4938-4950.
- [13] Zahn, S., Bruns, G., Thar, J. and Kirchner, B., 2008. What keeps ionic liquids in flow?. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10(46) (2008) 6921-6924.
- [14] Lehmann, S.B., Roatsch, M., Schöppke, M. and Kirchner, B., 2010. On the physical origin of the cation–anion intermediate bond in ionic liquids Part I. Placing a (weak) hydrogen bond between two charges. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(27) (2010) 7473-7486.
- [15] Hunt, P.A., Kirchner, B. and Welton, T., Characterising the electronic structure of ionic liquids: An examination of the 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ion pair. *Chemistry-A European Journal*, 12(26) (2006) 6762-6775.
- [16] Hunt, P.A. and Gould, I.R., Structural characterization of the 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ion pair using ab initio methods. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110(6) (2006) 2269-2282.
- [17] Zhao, W., Leroy, F., Heggen, B., Zahn, S., Kirchner, B., Balasubramanian, S. and Müller-Plathe, F., Are there stable ion-pairs in room-temperature ionic liquids? Molecular dynamics simulations of 1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. *Journal of the American Chemical Society*, 131(43) (2009) 15825-15833.
- [18] Gaussian 09, Revision A.02, 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. E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J.J., Brothers, E., Kudin, K.N., Staroverov, V.N., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J.C., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J.M., Klene, M., Knox, J.E., Cross, J.B., Bakken, V., 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., and Fox, D.J., *Gaussian, Inc., Wallingford CT*, (2009).
- [19] A.C.s.G.t.D.F.T. M.C.H. W. Koch, Wiley-VCH, 2000.
- [20] Milet, A., Korona, T., Moszynski, R. and Kochanski, E., Anisotropic intermolecular interactions in van der Waals and hydrogen-bonded complexes: What can we get from density functional calculations?. *The Journal of chemical physics*, 111(17) (1999) 7727-7735.
- [21] Talaty, E.R., Raja, S., Storhaug, V.J., Dölle, A. and Carper, W.R., Raman and infrared spectra and ab initio calculations of C2-4MIM imidazolium hexafluorophosphate ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(35) (2004) 13177-13184.

- [22] Heimer, N.E., Del Sesto, R.E., Meng, Z., Wilkes, J.S. and Carper, W.R., Vibrational spectra of imidazolium tetrafluoroborate ionic liquids. *Journal of molecular liquids*, 124(1) (2006) 84-95.
- [23] Chang, H.C., Jiang, J.C., Su, J.C., Chang, C.Y. and Lin, S.H., Evidence of rotational isomerism in 1-butyl-3-methylimidazolium halides: A combined high-pressure infrared and Raman spectroscopic study. *The Journal of Physical Chemistry A*, 111(38) (2007) 9201-9206.
- [24] Dhumal, N.R., Molecular interactions in 1, 3-dimethylimidazolium-bis (trifluoromethanesulfonyl) imide ionic liquid. *Chemical Physics*, 342(1) (2007) 245-252.
- [25] Zhang, Q.G., Wang, N.N. and Yu, Z.W., The hydrogen bonding interactions between the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium ethyl sulfate and water. *The Journal of Physical Chemistry B*, 114(14) (2010) 4747-4754.
- [26] Bondi, A., van der Waals volumes and radii. *The Journal of physical chemistry*, 68(3) (1964) 441-451.
- [27] Fujii, K., Fujimori, T., Takamuku, T., Kanzaki, R., Umebayashi, Y. and Ishiguro, S.I., Conformational equilibrium of bis (trifluoromethanesulfonyl) imide anion of a room-temperature ionic liquid: Raman spectroscopic study and DFT calculations. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(16) (2006) 8179-8183.
- [28] A.F.a.A. R.T. Yang, in, Wiley, New York, 2003.
- [29] Van Duijneveldt, F.B., van Duijneveldt-van de Rijdt, J.G. and van Lenthe, J.H., State of the art in counterpoise theory. *Chemical Reviews*, 94(7) (1994) 1873-1885.
- [30] Boys, S.F. and Bernardi, F.D., The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors. *Molecular Physics*, 19(4) (1970) 553-566.