

1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐的密度泛函研究*

戴鹏飞¹, 何国田^{1,2}, 谷明信¹, 蒋和伦³

(1. 重庆师范大学 物理与电子工程学院; 2. 重庆师范大学 计算机与信息科学学院, 重庆 400047;
3. 重庆工商大学 计算机科学与信息工程学院, 重庆 400067)

摘要 本文采用密度泛函理论 B3LYP 方法在 6-31G(d) 水平上, 用 Gaussian03 程序对 1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体进行了理论计算, 几何优化得到两种旋光异构体, 通过计算得到电荷分布、热力学参数、振动频率以及分子轨道参数, 对优化结构的电荷特性、热力学性质、振动特性、分子轨道进行了综合分析。结果发现有一部分电荷从阴离子转移到阳离子, 阴阳离子间共形成了 5 对氢键, 使阴阳离子间的静电作用减弱, 这是导致离子液体熔沸点低的一个重要原因, 咪唑环上与甲基相连的 N 原子与甲基上 H 原子也有相互作用, 此作用会影响到阴阳离子间的静电作用与氢键作用的强弱变化趋势, 并且红外吸收比较强的 C-H 键都参与了氢键的形成。

关键词 离子液体; 密度泛函理论; 振动频率; 分子轨道; 氢键

中图分类号: O641-33

文献标志码: A

文章编号: 1672-6693(2011)06-0061-06

离子液体是一种在室温或接近室温下完全由离子组成且呈液体状态的有机化合物, 具有极低的蒸汽压, 液态温度范围宽, 高热稳定性, 可设计性等特点, 广泛应用于材料化学、电化学、有机反应、高分子化学、分析化学等领域^[1-3]。离子液体作为一种新型多功能材料, 在适应科学技术自身发展需求方面蕴含着巨大潜力。

离子液体性质由阴阳离子间的相互作用决定, 这种作用的本质如何, 是离子液体应用研究的基础和关键。常用理论化学研究方法有两类^[4-6]: 一是量子化学计算, 例如从头计算方法 (Ab-initio), 模拟计算离子液体的结构, 可以研究其几何结构参数、电荷分布和阴阳离子间的相互作用等内容; 二是分子动力学模拟, 例如定量结构-性质关系方法 (QSPR), 可预测离子液体的熔点、黏度、密度等物理性质。目前此类研究取得了一些成果, Dymek^[7] 等人应用半经验的理论计算方法研究 [EMIM][AlCl₃] 型离子液体的结构特征, 指出咪唑环 2 位碳上的氢质子和阴离子之间存在较强的氢键作用, 蒲敏课题组^[8-9] 采用量子化学从头算 (Ab-initio) 和密度泛函 (DFT) 方法在 6-311++G(d,p) 水平上研究了离子液体 1-乙

基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐和 1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐在气相模型下的离子对结构, 经振动分析得到了离子对的红外光谱, 并利用自然键轨道 (NBO) 分析了阴阳离子与离子对的电荷分布差异。但是这些研究不是很全面, 对于离子液体阴阳离子之间相互作用的本质, 需要进行更深层次更全面的研究。

本文选取离子液体 1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐 ([EMIM][BF₄]) 作为研究对象, 利用 GaussView 程序构建其分子结构初始模型。在 Gaussian03 程序上应用密度泛函 (DFT) 方法在 6-31G(d) 基组下优化得到 [EMIM][BF₄] 的几何结构, 通过计算得到电荷分布、热力学参数、振动频率以及分子轨道参数, 并对优化结构的电荷特性、热力学性质、振动特性、分子轨道特性进行了分析。

1 计算方法

本研究采用量子化学计算方法, 利用 Gaussian03 程序对离子液体分子的优化结构进行了相关计算研究。首先利用 GaussView 程序构建了 [EMIM][BF₄] 分子结构初始模型, 然后在 Gaussian03 程序上应用密度泛函 B3LYP 方法在 3-21G 基

* 收稿日期 2011-04-28 修回日期 2011-08-05 网络出版时间 2011-11-10 15:03

资助项目: 重庆市教委基金项目 (No. KJ080821, KJ090821, KJ090820)

作者简介: 戴鹏飞, 男, 硕士研究生, 研究方向为材料特性理论, 通讯作者: 何国田, E-mail: slhgt@siom.ac.cn

网络出版地址: http://www.cnki.net/kcms/detail/50.1165.N.20111110.1503.201106.61_013.html

组下对其进行了简单优化,然后在此基础上利用 Gaussian03 程序在 6-31G(d) 基组下进行全优化计算,得到相应的优化构型,并通过振动分析得到 [EMIM][BF₄]⁻ 的振动模式,最后由 GaussView 程序可视化得到红外光谱图。结构优化及相应的量子化学计算均采用 GaussView、Gaussian03 程序,全部计算工作在 PC-2.4G 计算机上完成,计算均采用了程序缺省的收敛精度。

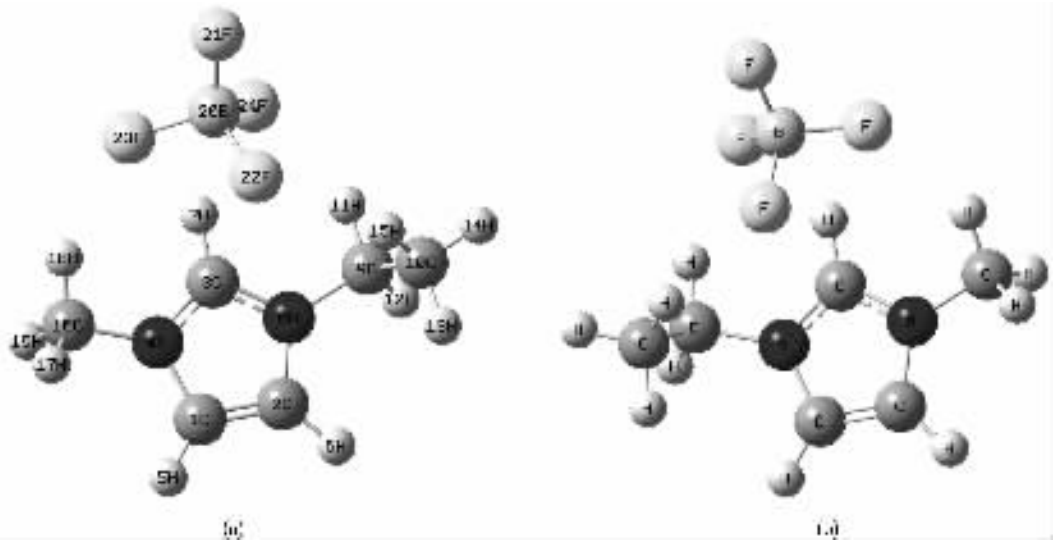


图1 [EMIM][BF₄]⁻ 分子的两几何优化构型

构型 a 的总能量为 -769.203 34 hartree, 构型 b 的总能量为 -769.203 44 hartree, 经过比较发现,这两种构型互为旋光异构体,可以推断,烷基咪唑四氟硼酸盐离子液体都存在着此类异构体。通过 Gaussian03 程序分别对这两种收敛波函数进行 SCF 稳定性分析,发现不存在能量更低的波函数,所得到的波函数是稳定的,即所得结构为稳定结构。由于 a、b 两种结构互为旋光异构体,键长等结构参数几乎一样,本文只对结构 a 进行相关研究。

计算结果表明,在所有 F 原子与 H 原子的距离中,有 6 组距离数值小于原子间的范德华距离 (2.67 Å)^[10], 而理论认为原子间距若小于这个数值,初步判断它们之间可能存在着氢键相互作用,即阴阳离子间可能形成了 6 个氢键,其中 F22、F23、F24 可能同时与 H7 形成氢键,距离分别为 2.563 10、2.153 70、1.938 77 Å。另外, F23 与 H18 可能形成氢键,距离为 2.166 87 Å, F22 与 H15 形成氢键,距离为 2.284 71 Å, F24 与 H11 可能形成氢键,距离为 2.334 10 Å,可以看出 F22 与 H 的相互作用最弱。

2 结果与分析

2.1 几何构型

图 1 是采用 DFT(B3LYP) 方法在 6-31G(d) 基组下经过多次优化得到的 [EMIM][BF₄]⁻ 分子的两几何构型,表 1 是在 6-31G(d) 计算水平上,采用 DFT(B3LYP) 方法优化得到的 [EMIM][BF₄]⁻ 分子两种构型的键长参数和部分键角参数。

F24 与 H7 原子相互作用最强,而在 4 个 B-F 键中,以 F21-B 键最短。

2.2 净电荷和偶极矩

图 2 是通过 Mulliken 布居分析给出的各个原子上的净电荷分布 [EMIM]⁺ 上所带电荷为 0.777, [BF₄]⁻ 上所带电荷为 -0.777, 显示出阴阳离子间的静电相互作用,有部分电荷从阴离子转移到阳离子,表明离子间有氢键的形成,并且电荷转移使阴阳离子间的静电作用减弱,这可能是导致离子液体熔点较低的一个重要原因。从图中可以看出,与未与 F 原子成氢键的 H 原子相比, H7、H11、H15、H18 原子上的电荷明显高于其它 H 原子,尤其以 H7 电荷数最高,而靠近阳离子的 3 个 F 原子电荷数也比另一个 (F21) 大,这是形成氢键作用的结果。两个 N 原子上电荷分别为 -0.398 和 -0.397, 由于其较强的电负性,使其有可能与 H 原子(例如 H18) 发生作用(可能形成阳离子内氢键)。经过计算得到的离子对的偶极矩为 $1.197 4 \times 10^{-29} \text{ C} \cdot \text{m}$, 说明分子正负电荷中心相距比较远,分子极性比较强。

表 1 优化后 [EMIM][BF₄] 两种构型的键长 Å

	a	b
C1-C2	1.362 55	1.362 54
C2-C3	2.208 46	2.208 51
C3-N4	1.335 95	1.335 96
C1-H5	1.078 59	1.078 59
C2-H6	1.078 45	1.078 44
C3-H7	1.081 25	1.081 23
C3-N8	1.334 76	1.334 76
N8-C9	1.479 9	1.479 84
C9-C10	1.527 25	1.527 23
C9-H11	1.090 63	1.090 66
C9-H12	1.094 46	1.094 47
C10-H13	1.095 89	1.095 9
C10-H14	1.094 86	1.094 85
C10-H15	1.092 69	1.092 66
N4-C16	1.467 29	1.467 27
C16-H17	1.091 65	1.091 65
C16-H18	1.091 57	1.091 54
C3-H19	1.093 38	1.093 38
C3-B20	3.072 94	3.072 33
B20-F21	1.367 71	1.367 71
B20-F22	1.415 33	1.415 38
B20-F23	1.427 1	1.426 96
B20-F24	1.435 85	1.435 89

表 2 优化后 [EMIM][BF₄] 两种构型的部分二面角 (°)

	a	b
C16-N4-N8-C9	10.914 12	-10.804 03
C16-N4-C3-N8	176.730 32	-176.736 5
C9-N8-C3-N4	-171.944 7	171.997 02
B20-C16-N8-N4	-22.205 44	22.242 76
B20-C9-N4-N8	12.180 48	-12.335 68

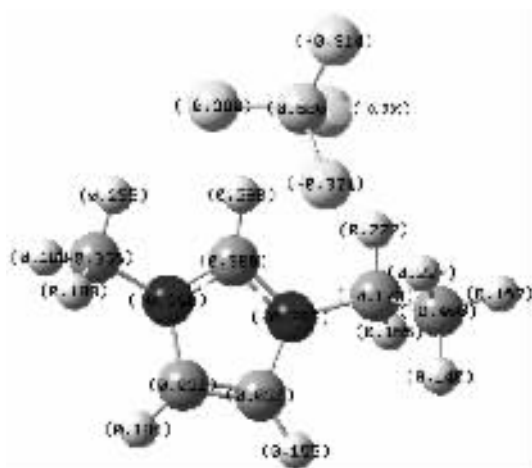


图 2 经 Mulliken 布居分析给出的各原子上的净电荷分布图

2.3 热力学性质^[11]

在温度为 298.15 K, 压强为 1.0×10^5 Pa 的环境下 B3LYP/6-31(d) 水平上计算得到分子的优化结构零点能为 117.136 kCal · mol⁻¹, 内能 E_T 为 125.940 kCal · mol⁻¹, 其中分子振动内能贡献了 124.163 kCal · mol⁻¹, 吉布斯自由能 G 为 90.928 kCal · mol⁻¹, 标准恒容物质的量热容 C_v 为 49.671 Cal · mol⁻¹ · K⁻¹, 标准物质的量焓 H_m 为 126.532 kCal · mol⁻¹, 标准物质的量熵 S_m 为 120.089 Cal · mol⁻¹ · K⁻¹, 全配分函数 $\lg Q$ 为 -66.504 034, 分子总能量 E_0 为 -769.016 767 hartree.

2.4 红外光谱和拉曼谱

在 B3LYP/6-31(d) 水平上计算得到的振动频率没有负值出现, 即无虚频, 说明优化得到的分子构型是稳定结构。图 3 和图 4 分别是在 B3LYP/6-31(d) 水平上, 经频率计算得出的 [EMIM][BF₄] 红外吸收谱图和拉曼谱图。

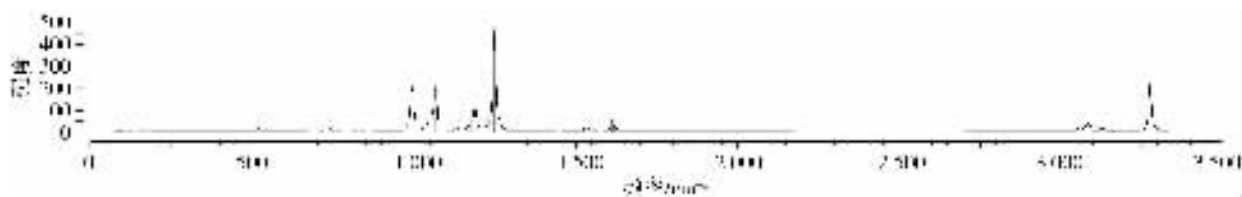


图 3 [EMIM][BF₄] 红外吸收谱图



图 4 [EMIM][BF₄] 拉曼谱图

根据红外光谱与拉曼光谱的形成原理可知, 当偶极矩发生变化时, 具有红外活性; 当极化率发生变

化,具有拉曼活性。通过对比红外谱和拉曼谱,发现较强的红外吸收主要发生在低频区域,较强的拉曼活性主要发生在高频区域。计算结果表明,[EMIM][BF₄]总共有 66 个振动频率,其中有 5 个是红外吸收明显的振动频率,最强吸收峰在频率为

1 249.05 cm⁻¹处,另外还有 10 个为拉曼活性较强的振动频率,在 3 275.43 cm⁻¹处的红外吸收强度和拉曼活性都比较强。下表给出了这些频率值所对应的红外强度、拉曼活性以及振动模式。表 3 为部分频率值所对应的红外强度、拉曼活性和主要振动模式。

表 3 部分频率值所对应的红外强度、拉曼活性和主要振动模式

频率/cm ⁻¹	红外强度	拉曼活性	主要振动模式
993.133	180.18	0.851 6	H9-C3- N 面外弯曲振动及 BF ₄ 非对称伸缩振动
1 066.12	206.425	1.017 5	H9-C3- N 面外弯曲振动及 BF ₄ 非对称伸缩振动
1 188.44	173.072	1.800 7	H9-C3- N、H5-C1- N、H6-C2- N 面内弯曲振动
1 249.05	472.885	0.196 4	B20-F21 伸缩振动
3 060.06	25.935 7	108.655	乙基上的 CH ₃ 对称伸缩振动
3 080.46	35.703 2	152.326	甲基 CH ₃ 对称伸缩振动
3 089.46	31.328 7	116.719	CH ₂ 对称伸缩振动
3 127.78	21.885 8	95.370 7	乙基上 CH ₃ 的非对称伸缩振动
3 162.76	38.619 1	74.934 6	CH ₃ 的非对称伸缩振动
3 165	0.877 7	53.129 1	乙基上 CH ₃ 和 CH ₂ 的非对称伸缩
3 187.46	14.344 4	40.883 5	CH ₃ 的非对称伸缩振动
3 275.43	243.562	46.192 6	C3-H9 的伸缩振动
3 304.07	4.495	50.911 7	C1-H5、C2-H6 伸缩振动(不同时伸缩)
3 322.33	0.691 3	100.172	C1-H5、C2-H6 的伸缩振动(同时伸缩)

从表 3 可以看出,红外吸收明显的峰都有 C3-H9 键(弯曲振动)的参与和 F-B 键的大部分参与,而拉曼活性比较强的频率都与 C-H 的伸缩振动有关。[EMIM][BF₄]分子的不对称性导致所有的振动同时具有红外和拉曼活性,但分子振动在红外谱中是强峰时,在拉曼光谱则为弱峰,在拉曼谱上是强峰时,则在红外谱中是弱峰,具有一定的互补性^[12]。

2.5 前线分子轨道(MO)分析

根据分子轨道理论,在所有占据轨道中,最高占据分子轨道(HOMO)上电子能量最高,所受束缚最小,给予电子的能力最强;最低未占据分子轨道(LUMO)在所有的未占轨道中能量最低,最容易接受电子,因此这两个轨道决定着分子的电子得失和转移能力,在化学反应过程中,最先作用的分子轨道是前线轨道,起关键作用的电子是前线轨道上的电子,而前线分子轨道的电子云分布和能隙($\Delta E = E_L - E_H$)则是反映物质性质的重要参数^[13]。下面以 B3LYP/6-31G 方法对 [EMIM][BF₄]分子轨道成分进行分析。

计算结果表明 [EMIM][BF₄]的占据分子轨道为 51 个,HOMO 轨道能量 E_H 为 -0.286 91 hartree, LUMO 轨道能量 E_L 为 -0.030 95 hartree, E_L 为负值,说明该轨道更容易得到电子,有很强的反应活性,

ΔE 为 0.255 96 hartree。图 5 分别为 [EMIM][BF₄]分子的前线轨道 HOMO 和 LUMO 电子云分布图。表 4 为各原子轨道对 HOMO 和 LUMO 的贡献百分比值。

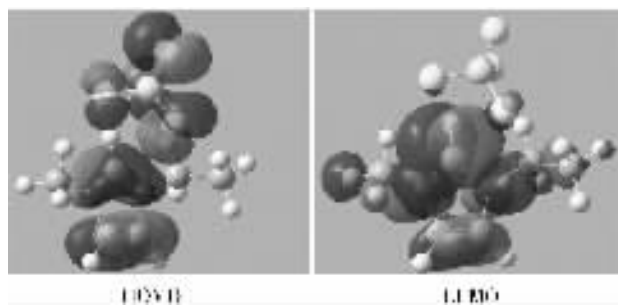


图 5 [EMIM][BF₄]分子的前线轨道 HOMO 和 LUMO 电子云分布图

从图 5 可以看出,HOMO 上电子云呈非局域分布,电子云在阴阳离子基团上都有分布,而 LUMO 上电子云则呈局域分布,电子云绝大部分分布在阳离子基团的咪唑环上。再结合表 4,在对 HOMO 的贡献中,以 F21 原子轨道贡献的 33.15% 为最多,F22 次之,贡献为 29.46%。阴离子 [BF₄]⁻ 上的 F21 和 F22 的电子轨道一起对 HOMO 贡献了大部分,是 [EMIM][BF₄]分子中主要的电子供体部分。[EMIM][BF₄]分子的 LUMO 主要由 N4-C3-N8 贡

献3个原子总共贡献了84.18%,占了绝大部分,N4、C3和N8的贡献分别为20.76%、43.41%、20.01%,是[EMIM][BF₄]分子中主要的电子受体部分。综合以上分析得出,HOMO上电子云主要分布在阴离子基团上,而LUMO上电子云绝大部分分布在阳离子基团的咪唑环上,电子有从阴离子转移到阳离子的趋势,与2.2的电荷分析结果相吻合,部分电荷从阴离子转移到阳离子,离子间有氢键的形成,并且电荷转移减弱阴阳离子间的静电作用,导致离子液体熔沸点低。

表4 各个原子电子轨道对HOMO和LUMO的贡献百分比

原子	各原子贡献百分比 $\varphi/\%$	
	HOMO	LUMO
C1	6.62	2.82
C2	6.09	1.77
C3	8.38	43.41
N4	2.20	20.76
N8	2.53	20.01
C9	0.19	0.33
C10	0.35	1.80
C16	0.37	0.53
B20	0.09	0.39
F21	33.15	0.01
F22	29.46	0.70
F23	5.92	0.21
F24	4.10	0.05
全部H	0.55	7.21

2.6 自然键轨道(NBO)分析

为了进一步了解[EMIM][BF₄]分子的氢键相互作用,在B3LYP/6-31G(d)水平上对其进行了NBO分析。表5列出了分子的部分电子供体轨道、电子受体轨道和相应的二阶稳定化相互作用能 $E^{(2)}$, $E^{(2)}$ 越大表明电子供体轨道与受体轨道之间的相互作用越强,即电子供体轨道向受体轨道提供电子的倾向越大^[14],LP表示孤电子对,BD*表示反键轨道。

从NBO分析结果可以知道,LP(1)N4与BD*(1)C16-H17,BD*(1)C16-H18,BD*(1)C16-H19都存在着远程相互作用,并且N4与H17、H18、H19的距离都小于2.67 Å,可以认为N4分别与H17、H18、H19形成了氢键,说明N原子确实与H原子之间有氢键相互作用,与2.2的分析一致,但是N8却没有作用。LP(1)F22、LP(2)F22、LP(3)F22只与BD*(1)C10-H15有远程相互作用,F22

表5 相互作用的部分NBO及其二阶稳定相互作用能

供体NBO	受体NBO	$E^{(2)}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
LP(1)N4	BD*(1)C16-H17	7.364
LP(1)N4	BD*(1)C16-H18	2.594
LP(1)N4	BD*(1)C16-H19	18.870
LP(1)F22	BD*(1)C10-H15	4.812
LP(2)F22	BD*(1)C10-H15	1.660
LP(3)F22	BD*(1)C10-H15	5.899
LP(1)F23	BD*(1)C3-H7	0.669
LP(1)F23	BD*(1)C16-H18	9.037
LP(2)F23	BD*(1)C3-H7	1.548
LP(2)F23	BD*(1)C16-H18	1.757
LP(3)F23	BD*(1)C3-H7	7.155
LP(3)F23	BD*(1)C16-H18	9.080
LP(1)F24	BD*(1)C3-H7	3.724
LP(1)F24	BD*(1)C9-H11	3.515
LP(2)F24	BD*(1)C9-H11	3.849
LP(3)F24	BD*(1)C3-H7	28.577
LP(3)F24	BD*(1)C9-H11	1.883

只可能与H15产生了氢键相互作用,从2.1的分析知道,F22与H7之间距离小于2.67 Å,但是NBO分析F22与H7之间却没有相互作用,所以,F22不会与H7形成氢键,F22与H7的距离小于2.67 Å,也许是C3对F22的静电吸引作用导致的。从2.2的电荷分析可以看出来,C3带0.308的电荷,而F22带-0.374的电荷。F23与H7、H18有氢键相互作用,F24与H7、H11有氢键相互作用。在这些相互作用中,LP(3)F24与BD*(1)C3-H7之间二阶稳定相互作用能最大,为28.577 kJ·mol⁻¹,总的说来,F24与H7的作用最强,即F24与H7形成的氢键最强,与2.1的分析结果一致。综合以上分析结果,可以认为阴阳离子间形成了5对氢键。

3 结论

运用密度泛函理论B3LYP方法在6-31G(d)基组水平上研究了离子液体[EMIM][BF₄]得到两种同分异构体,理论计算结果表明,阴阳离子间形成了5对氢键,有一部分电荷从阴离子转移到阳离子,使阴阳离子间的静电作用减弱,这是导致离子液体熔沸点低的一个重要原因,并且咪唑环上与甲基相连的N原子与甲基上H原子也有相互作用,此作用会影响到阴阳离子间的静电作用与氢键作用的强弱变化趋势,并且红外吸收比较强的C-H键都参与了氢键的形成。

参考文献:

- [1] Welton T. Room-temperature ionic liquids solvents for synthesis and catalysis [J]. Chem Rev ,1999 ,99(8) : 2071-2083.
- [2] Rutten F J M ,Tadesse H ,Licence P. Rewritable imaging on the surface of frozen ionic liquids [J]. Angew Chem 2007 , 119 :4241-4243.
- [3] 顾彦龙,彭家建,乔琨,等. 室温离子液体及其在催化和有机合成中的应用 [J]. 化学进展 2003 ,15 222-241.
- [4] Simone K ,Jens T. Cooperativity in ionic liquids [J]. J Chem Phys 2006 ,124(17) :174506-174517.
- [5] Prado C E R ,Freitas L C G. Molecular dynamics simulation of the room-temperature ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate [J]. J Mol Struct ,2007 ,847(1-3) :93-100.
- [6] Laudau D P ,Binder K. In monte carlo simulations in statistical physics [M]. Cambridge :Cambridge University Press , 2000.
- [7] Dymek J C ,Grossie D A ,Fratini A V ,et al. Evidence for the presence of hydrogen-bonded ion-ion interactions in the molten salt precursor 1-methyl-3-ethyl imidazolium chloride [J]. J Mol Struct ,1989 213 :25-34.
- [8] Liu K H ,Pu M ,Chen B H. DFT study on the structure of ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate [J]. Chinese J Struct Chem 2005 24(5) :576-580.
- [9] 刘坤辉,蒲敏,李会英,等. 1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体的量子化学研究 [J]. 化学物理学报 2005 , 18 331-336.
- [10] Bondi A. Van der waals volumes and radii [J]. J Phys Chem ,1964 68 :441-445.
- [11] Ochterski J W. Thermochemistry in gaussian [M]. Pittsburgh PA :Gaussian, Inc 2000 .
- [12] 胡红智,马思渝. 计算化学实验 [M]. 北京 :北京师范大学出版社 2008.
- [13] Herndon W C. The theory of cycloaddition reaction [J]. Chem Rev ,1972 72 :157-158.
- [14] Carpenter J E ,Weinhold F. Analysis of the geometry of the hydroxymethyl radical by the " different hybrids for different spins " natural bond orbital procedure [J]. J Mol Struct ,1988 ,169 41-62.

The Density Functional Study on Ionic Liquid 1-Ethyl -3-Methyl Imidazolium Tetrafluoroborate

DAI Peng-fei , HE Guo-tian , GU Ming-xin , JIANG He-lun

(1. College of Physics and Electronic Engineering ;

2. College of Computer and Information Science , Chongqing Normal University , Chongqing 400047 ;

3. School of Computer Science and Engineering , Chongqing Technology and Business University , Chongqing 400067 , China)

Abstract : Applied B3LYP method of density functional theory at the 6-31G(d) level with Gaussian03 program , 1-ethyl-3-methyl imidazolium tetrafluoroborate ionic liquids were calculated , and geometrically optimized to two optical isomers. Through calculating the charge distribution , thermodynamic parameters , vibrational frequencies and molecular orbital parameters , the charge characteristics , thermodynamic properties , vibration characteristics , molecular orbital of the optimized structure were analyzed synthetically. It is found that some of the charge transfer from anion to cation , there are 5 pairs of hydrogen bonds were formed. The electrostatic interaction between ions decreased , which is an important reason that led to the low boiling and melting point , and the N atom on the imidazole ring connected to the methyl and H atoms on the methyl has interaction , this will have influence on electrostatic interactions and hydrogen bonding strength between the ions , and relatively strong infrared absorption of C-H bonds are involved in the formation of hydrogen bonds.

Key words : ionic liquids ; density functional theory ; vibration frequency ; molecular orbital ; hydrogen bond

(责任编辑 欧红叶)