

1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐光谱分析与计算*

谷明信¹,何国田^{1,2},李明²,戴鹏飞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 室温离子液体因其独特优良的理化性质备受关注,通过谱学和分子模拟、量化计算等方法相结合来研究离子液体的微观结构具有重要的意义。本文选取1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([EMIM][BF₄])作为研究对象,利用U4100分光光度计测量了[EMIM][BF₄]在180~2400 nm范围的光谱,对其在近紫外和近红外部分的振动吸收谱进行分析,并利用Gaussian 03W软件进行结构优化和振动频率计算得到红外光谱,进一步和实验图谱进行对比。结果发现[EMIM][BF₄]在近红外吸收谱是由咪唑环上两个取代基或C-H的倍频、合频、氢键产生的,而3C-7H键和F-B键对峰值大的红外吸收峰起着重要作用。

关键词 离子液体 [EMIM][BF₄] 紫外可见吸收光谱 红外光谱 量子化学

中图分类号 :O641-33

文献标志码 :A

文章编号 :1672-6693(2011)06-0056-05

室温离子液体(Room temperature ionic liquids)是由一系列有机阳离子和有机或无机阴离子组成,在室温或室温附近温度下呈液态的有机化合物^[1-2],常称为离子液体。它由经典的高温熔融盐演化而来,结构性质等有很大的不同,区别在于:离子液体可以在较低的温度下以液态的形式存在,这就极大地扩展了经典熔融盐的研究和应用范围。离子液体作为新型环保的溶剂和介质,被誉为“绿色设计者溶剂”,与常规的有机溶剂相比具有独特的、无可比拟的性能:饱和蒸汽压极低,熔点较低,液程较宽,极性的可调性,电化学窗口宽,离子导电性与导热性好,热容及热能存储密度高,溶解能力良好,可设计性等。离子液体的这些优良特性,加之种类繁多,使得离子液体作为新型溶剂、催化介质和功能材料的应用极其广泛^[3-9],已经涉及电化学、分析化学、有机化学、高分子化学、材料化学等众多领域,并在材料、能源、环境、航空航天、生命科学等方面展现良好的应用前景,蕴含着极大的研究价值。

离子液体物理化学性质的研究以及物理化学性质与结构之间的内在关系,是研究新型离子液体的重要内容。随着绿色化学的兴起及全球产业结构的调整,离子液体受到各国的高度重视,科技工作者对其理论基础、潜在的应用价值和产业化做了大量的研究^[10-18],成为目前的研究热点之一。虽然利用谱

学理论研究离子液体构性关系^[19-24]较早,但光谱性能系统详细的研究进展缓慢,还需要进一步研究,文章重点对紫外和近红外光谱进行了分析。

本文选取离子液体中常见的双取代咪唑类的1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([EMIM][BF₄])作为研究对象,利用U4100分光光度计,测量了[EMIM][BF₄]离子液体在180~2400 nm范围的光谱,特别是对离子液体的近紫外和近红外部分的振动吸收谱做了分析;并利用GaussView软件对分子结构模型进行了构建,然后利用Gaussian03W软件中的密度泛函(DFT)方法进行结构优化和振动频率计算,把得到的[EMIM][BF₄]的红外光谱和实验谱图与文献数据进行对比分析。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([EMIM][BF₄]),中国科学院兰州化学物理研究所绿色化学与催化中心,中科凯迪化工新技术有限公司,纯度99%以上)。

U4100紫外可见近红外分光光度计(日立),UV Solution 2.0软件。

1.2 [EMIM][BF₄]的光谱图

在室温情况下,对纯度99%以上的[EMIM][BF₄]

* 收稿日期 2011-04-28 修回日期 2011-09-01 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:谷明信,男,硕士研究生,研究方向为光学测量与仪器,通讯作者:何国田, E-mail: shhg@siom.ac.cn

网络出版地址: http://www.cnki.net/kcms/detail/50.1165.N.20111110.1503.201106.56_012.html

离子液体,利用 U4100 分光光度计,测得 180 ~ 2 400 nm 波长范围(波数 55.512 ~ 4.251 k · cm⁻¹)

的吸收谱(图 1)、透射谱(图 2)、反射谱(图 3)。

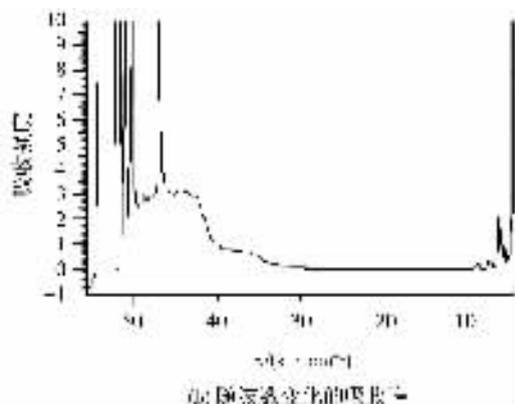
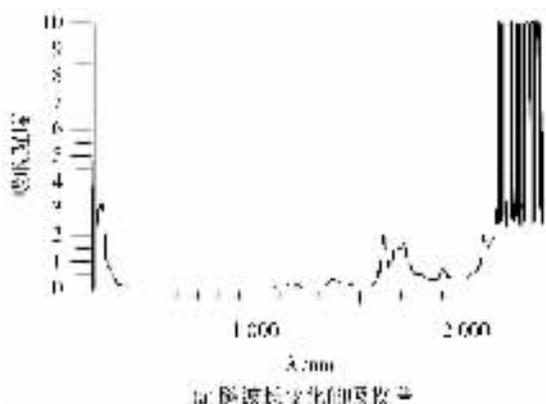


图 1 [EMIM][BF₄]的光谱图

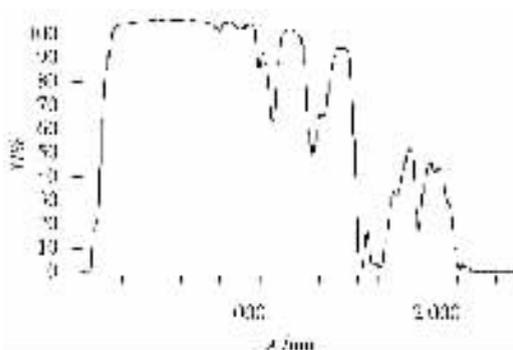


图 2 [EMIM][BF₄]的透射谱

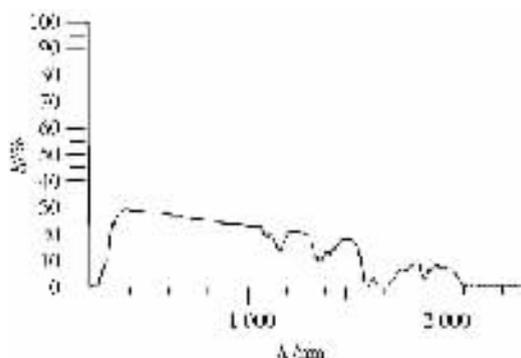


图 3 [EMIM][BF₄]的反射谱

1.3 实验结果分析

将图 1 中 [EMIM][BF₄] 的吸收谱进一步放大展开,得到红外部分(图 4)和紫外部分(图 5)的吸收谱峰,分别进行分析。

1.3.1 [EMIM][BF₄] 的红外吸收光谱分析 实验测得的光谱红外部分都属于近红外,波长范围为 780 ~ 2 526 nm 中的长波部分,即靠近中红外。对于有机化合物,近红外光谱吸收带主要是由能量较高化学键(C-H、N-H、O-H 等)在中红外吸收基频的倍频、合频的吸收带叠加产生的。此波段的光谱信息因难以直接提取而常被忽视。测得的 [EMIM][BF₄] 在近红外长波部分的吸收谱可能是甲基、乙基和咪唑环上 C-H 的倍频、合频等引起的。咪唑类离子液体阴阳离子之间存在的氢键构成网络结构,对离子液体性质也有一定影响。

实验测得近红外部分的吸收谱可能是低能电子跃迁或含氢原子团(如 C-H、N-H)伸缩振动的倍频、合频等产生的,但具体有哪些低能电子跃迁产生还需进一步研究。作者利用纯度为 99% 的 [EMIM][BF₄] 测试得到的吸收谱(图 4b),可能存在少量的水,水中 O-H 在 3 385.14 cm⁻¹ 有特征吸收谱带,也应考虑

进去。

1.3.2 [EMIM][BF₄] 的紫外光谱分析 由于有机化合物分子对紫外-可见光的吸收性质基本上是由于分子中生色基和助色基的特性,而不是整个分子的特性,所以仅仅通过紫外-可见光谱不能完全确定整个分子的电子结构,必须通过和其它化学或物理化学的方法配合起来,才可以得到可靠的结论。但是可以利用紫外-可见光谱部分推断分子可能的电子结构和分子中的官能团。

[EMIM][BF₄] 离子液体在紫外区域产生吸收谱的原因是 [EMIM]⁺ 咪唑环符合 4N+2 规则,具有芳香性结构,是闭合的共轭体系,电子的跃迁多属于 π→π* 的跃迁,利用紫外光谱可以测定该共轭体系的电子跃迁特性。

在保证溶剂有好的溶解性和高的通光率条件下,离子液体更适合紫外可见光的测量。由图 5a 知,在 213、199、196、194、191、184 nm 处出现了吸收峰。与文献给出的 [BMIM][BF₄] 的最长波长吸收峰 210 nm 相比,有红移现象,分析可能由于测量离子液体中溶解少量水分。

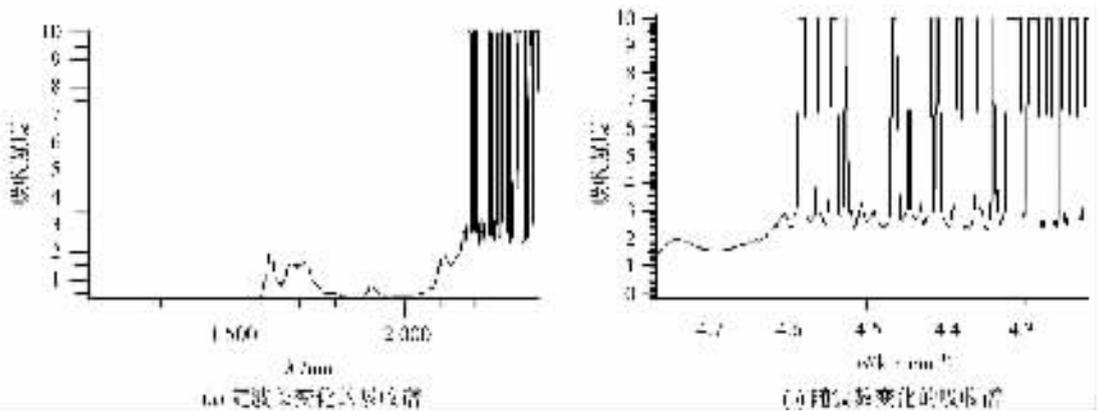


图 4 [EMIM][BF₄]的红外吸收光谱

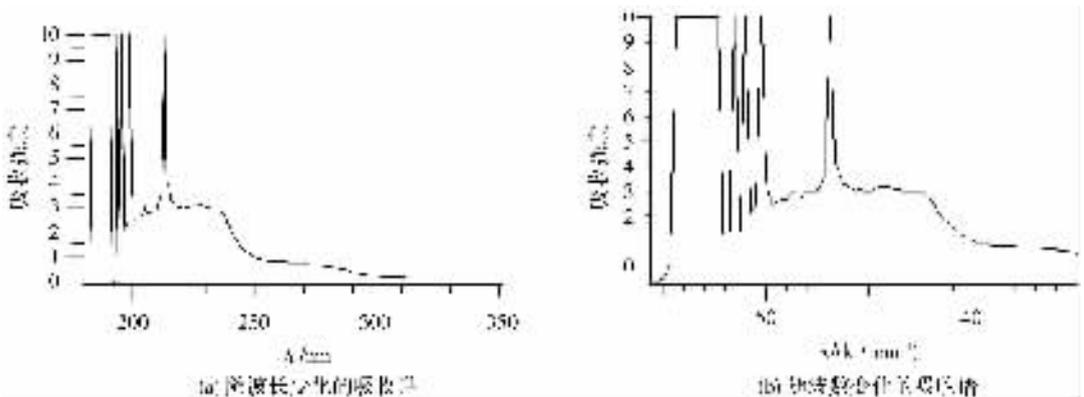


图 5 [EMIM][BF₄]的紫外光谱

2 理论分析与比较

由实验测定的离子液体的红外光谱,只能推断出分子的部分结构和分子中可能存在的官能团,不能得出分子的整体结构信息。若采用量子化学模拟计算,既可以得到分子的整体结构特征(几何优化),又可通过频率计算得到各振动模式对应的振动频率,从而得到分子振动光谱(红外和拉曼)的解析图。作者采用量子化学模拟计算与以上红外光谱测试相结合的方法,确定这类离子液体的分子结构特征和红外光谱特性。

本文利用密度泛函方法(DFT)理论,交换相关势则采用B3LYP杂化泛函,在6-31G(d)基组下,经过优化得到[EMIM][BF₄]几何结构(图6),通过频率计算得到[EMIM][BF₄]的红外振动光谱(图7)。

红外吸收峰的数目理论上取决于分子振动自由度。1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([EMIM][BF₄])的分子式为C₆H₁₁N₂BF₄,共24个原子,振动自由度为3N-6=66(N为原子数目),有66个振动自由度。理论上存在66个振动吸收峰,其中一部分是红外活性的,另一部分是拉曼活性的,这里只考虑其中的红外部分。各吸收峰简要归属如表1。通



图 6 [EMIM][BF₄]的几何结构

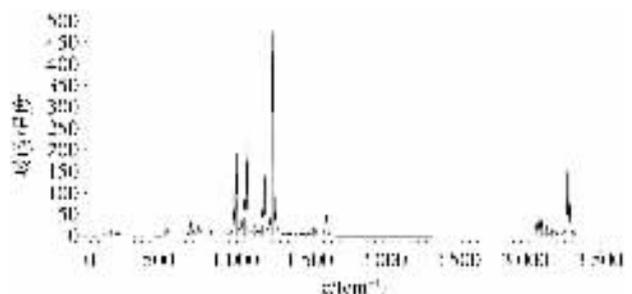


图 7 [EMIM][BF₄]在B3LYP/6-31G(d)水平上计算得到的红外谱图

过振动分析得到各个峰值对应的振动模式,以及起主要贡献的化学键。

表1 离子液体红外光谱的频谱带及具体归属

吸收带的波数(ν/cm^{-1})	谱带的归属
3 322.33	1C-5H和2C-6H对称伸缩振动
3 304.07	1C-5H和2C-6H非对称伸缩振动
3 275.43	3C-7H伸缩振动
3 187.46, 3 162.76, 3 080.33	咪唑环甲基取代基上C-H伸缩振动
3 176.96, 3 165, 3 127.78, 3 089.46, 3 060.06	咪唑环乙基取代基上C-H伸缩振动
1 620.4, 1 611.67, 1 360.31	咪唑环上的两个呼吸振动
1 548.12, 1 526.35, 1 518.98	咪唑环乙基取代基上C-H伸缩振动摆动
1 536.63, 1 532.87, 1 484.49	咪唑环上C-H的伸缩振动
1 473.13 ~ 1 327.3	咪唑环骨架振动
1 249.05, 1 066.12	B-F键的伸缩振动
998.952, 993.133	3C-7H键摆动
969.188	9C-10C伸缩振动
757.756	20B-F键的伸缩振动
521.378 ~ 508.636	20B原子的振动
355.036, 349.728	20B-F键的弯曲振动
438.106, 392.75	8N-9C键和4N-16C键振动
314.003, 250.887, 236.856	咪唑环上取代基C-H的转动
182.641 ~ 31.5219	离子液体分子整体的扭曲振动

通过振动分析和表1给出的频谱带的具体归属,可以推断低频部分是分子整体骨架的振动,而高频部分则是原子形成的化学键的振动。

通过[EMIM][BF₄]的红外光谱可以进一步揭示其中的杂质和分子结构特征。C-H的特征吸收峰应在3 000 ~ 2 850 cm^{-1} 范围内,C=C芳香环的吸收峰应在1 600 ~ 1 450 cm^{-1} 范围内,甲基1 460 cm^{-1} 和1 380 cm^{-1} (C-H面内弯曲),乙基1 465 cm^{-1} (C-H面内弯曲)。

利用Gaussian03W,在B3LYP/6-31G(d)水平上计算得到[EMIM][BF₄]的红外谱图如图8所示。

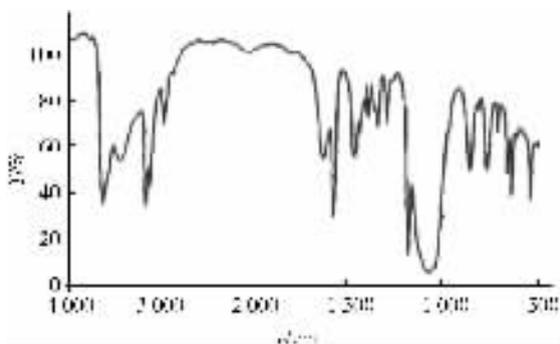


图8 [EMIM][BF₄]的红外光谱图

在B3LYP/6-31G(d)水平上,经振动分析得出[EMIM][BF₄]的红外吸收谱(图7),可以看到振动频率没有负值,即无虚频,进一步说明优化得到的分

子构型是稳定结构。在66个振动吸收峰中,有5个很明显红外吸收峰,分别是3 275.43、1 249.05、1 188.44、1 066.12、993.133 cm^{-1} 。偶极矩的变化是红外活性产生的原因,而偶极矩的变化是有分子振动产生的。结合表1分析,以上的明显吸收峰是由3C-7H键和F-B键参与形成的。

本文采用理论计算得到的红外光谱与文献结果^[25](图8)比较,文献测量值与理论计算得到的频率基本吻合,这表明理论计算的结果是合理和可信的,由此认识这类离子液体化合物的光谱性质及确定分子的稳定结构是可行的,从而为深入研究离子液体的结构和理化性质做出理论依据。

3 结论

1)离子液体作为绿色设计者溶剂,对它的理化性质和结构进行研究具有重要意义,光谱法是研究离子液体的有效手段,还需要进一步研究。

2)测试了[EMIM][BF₄]从近紫外到近红外的吸收谱、透射谱,并进一步进行了分析,下一步应对各类离子液体进行系统分析,这是很有意义的工作。

3)理论上,通过Gaussian03W中的密度泛函理论(DFT),计算得到[EMIM][BF₄]离子液体的稳定几何结构、光谱数据,进行分析并与测量的结果相互佐证。

4)通过对[EMIM][BF₄]紫外可见红外光谱的综合分析,不仅可以更好地认识离子液体的分子结构,鉴定未知物的结构组成或化学基团,还为构建离子液体物性数据库、研究结构-性质关系及设计功能化离子液体提供理论基础,从而对以后离子液体的开发应用提供辅助。

参考文献:

- [1] Seddon K R. Ionic liquids for clean technology [J]. Chem Biotechnol, 1997, 2: 351-356.
- [2] Welton T. Room-temperature ionic liquids solvents for synthesis and catalysis [J]. Chem Rev, 1999, 99(8): 2071-2083.
- [3] Trewyn B G, Whitman C M, Lin V S Y. Morphological control of room-temperature ionic liquid templated mesoporous silicananoparticles for controlled release of antibacterial agents [J]. Nano Lett, 2004, 4: 2139-2143.
- [4] Ruan D, Zhang L N, Zhang Z J, et al. Structure and properties of regenerated cellulose/tourmaline nanocrystal composite films [J]. Polym Sci, Part B-Polym Phys, 2004, 42(3): 367-373.
- [5] Canongia Lopes J N A, Padua A A H. Nanostructural organization in ionic liquids [J]. J Phys Chem B, 2006, 110:

3330-3335.

- [6] Yuan X ,Zhang S ,Lu X. Hydroxyl ammonium ionic liquids : synthesis ,properties ,and solubility of SO₂[J]. Chem Eng Data 2007 ,52 :596-599.
- [7] Rutten F J M ,Tadesse H Licence P. Rewritable imaging on the surface of frozen ionic liquids[J]. Angew Chem 2007 ,119 :4241-4243.
- [8] Cocalia V A ,Gutowski K E ,Rogers R D. The coordination chemistry of actinides in ionic liquids : A review of experiment and simulation[J]. Coord Chem Rev 2006 ,150 :755-764.
- [9] Nockemann P ,Beurer E ,Driesen K ,et al. Photostability of a highly luminescent europium β-diketonate complex in imidazolium ionic liquids[J]. Chem Commun 2005 :4354-4356.
- [10] Olivier H. Recent development in the use of non-aqueous ionic liquid for two-phase catalysis [J]. Mol Catal ,1999 ,146(1-2) :285-289.
- [11] Earle M J ,Seddon K R. Ionic liquid green solvent for the future [J]. Pure Appl Chem 2000 ,72(7) :1391-1398.
- [12] Del-popolo M G ,Voth G A. On the structure and dynamics of ionic liquids[J]. J Phys Chem B 2004 ,108(5) :1744-1752.
- [13] Kolle P ,Dronskowski R. Hydrogen bonding in the crystal structures of the ionic liquid compound sbutyldimethylimidazolium hydrogen sulfate ,chloride ,and chloroferrate(II , III) [J]. Inorg Chem 2004 ,43(9) :2803-2809.
- [14] Deschamps J ,Padua A A H ,Canongia L J N. Modeling ionic liquids using a systematic all-atom force field [J]. J Phys Chem B 2004 ,108(6) :2038-2047.
- [15] 李汝雄 ,王建基. 绿色溶剂—离子液体的制备与应用 [J]. 化工进展 2002 ,21(1) :43-48.
- [16] 张锁江 ,吕兴梅. 离子液体从基础研究到工业应用 [M]. 北京 :科学出版社 2006 :297-322.
- [17] Hanke C G ,Lynden-bell R M. A simulation study of water-dialkylimidazolium ionic liquid mixtures[J]. J Phys Chem B 2003 ,107(39) :10873-10878.
- [18] 阎立峰 ,朱清时. 离子液体及其在有机合成中应用[J]. 化学通报 2001 ,11 :672-679.
- [19] 卢泽湘 ,袁霞. 咪唑类离子液体的合成和光谱特征 [J]. 化学世界 2004 ,4 :148-150.
- [20] 高金森 ,王鹏. 氯化烷基咪唑离子液体结构和红外光谱的模拟计算 [J]. 石油学报 2006 ,2 :72-76.
- [21] Takahashi S ,Curtiss L A ,Gosztola D ,et al. Molecular-orbital calculations and raman measurements for 1-ethyl-3-methylimidazolium chloroaluminates [J]. Inorg Chem ,1995 ,34(11) :2990-2993.
- [22] Paulechka Y U ,Kabo G J ,Blokhin A V ,et al. Thermodynamic properties of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate in the ideal gas state[J]. Chem Eng Data ,2003 ,48(3) :457-462.
- [23] Campbell J L E ,Johnson K E ,Torkelson J R. Infrared and variable-temperature H-1-NMR investigations of ambient-temperature ionic liquids prepared by reaction of HCl with 1-ethyl-1h-imidazolium chloride [J]. Inorg Chem ,1994 ,33(15) :3340-3345.
- [24] Turner E A ,Pye C C ,Singer R D. Use of ab initio calculations toward the rational design of room temperature ionic liquids[J]. J Phys Chem A 2003 ,107(13) :2277-2288.
- [25] 朱光明 ,王振中 ,王雷. 室温离子液体合成过程的优化 [J]. 深圳大学学报 理工版 2007 ,24(4) :414-417.

Spectral Analysis and Calculations of 1-Ethyl-3-Methyl Imidazole Tetrafluoroborate

GU Ming-xin¹ , HE Guo-tian^{1, 2} , LI Ming² , DAI Peng-fei¹ , JIANG He-lun³

(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 : Room-temperature ionic liquids , particularly whose unique excellent physical and chemical properties , are being extensively studied for a variety of applications. Herein we selected the ionic liquids in common like 1-ethyl-3-methyl-imidazole tetrafluoroborate ([EMIM] BF₄) as the research object. Using U4100 spectrophotometer , we measured the [EMIM] BF₄ ionic liquids in 180 ~ 2400 nm range of spectrum and analyzed especially infrared and near ultraviolet absorption spectrum of vibration. Then Gaussian 03W software of density functional(DFT) method is used for structure optimization and vibration frequency calculation. Further we compared and analyzed the experiment results and theoretical calculations in the infrared spectrum. The results showed that the near infrared spectrum of [EMIM] BF₄ may be caused by C-H bond , sum frequency , frequency multiplication or hydrogen bond , and 3C-7H , F-B bond plays an important role of the infrared absorption peaks.

Key words : Ionic liquid ; [EMIM] BF₄ ; UV spectroscopy ; Infrared spectrum ; Quantum chemistry