

1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐 离子液体的量子化学研究*

刘坤辉, 蒲敏**, 李会英, 陈标华

(北京化工大学可控化学反应科学与技术基础教育部重点实验室, 北京 100029)

摘要: 采用量子化学的从头算(*ab initio*)和密度泛函(DFT)方法,在6-311++G**计算水平上研究了离子液体1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼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谱,并利用自然键轨道(NBO)分析了阴阳离子与离子对的电荷布居差异.计算结果表明,离子对中存在氢键等弱相互作用.运用Counterpoise方法消除基组重叠误差,得到阴阳离子间的相互作用能为346.78 kJ/mol.

关键词: 离子液体; 1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐; 从头算; 密度泛函理论

中图分类号: O641 文献标识码: A

Quantum Chemistry Study of the Ionic Liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate*

Liu Kunhui, Pu Min**, Li Huiying, Chen Biaohua

(Ministry of Education Key Laboratory of Science and Technology of Controllable
Chemical Reactions, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract The results of the quantum chemistry study of the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ($[\text{EMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$) were reported. The *ab initio* method and density functional theory (B3LYP method) was used to optimize the stable structure of the gas phase ion pair at the level of 6-311++G** basis set, respectively. An IR spectra for $[\text{EMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$ were obtained through the vibrational analysis. The changes of atomic charge assignments have been investigated using the Natural Bond Orbital method. The computational results show that there exist hydrogen bonds and other weak interactions between the cation and the anion. Using counterpoise correction method to estimate the basis set superposition error, the interaction energy between the cation and anion is 346.78 kJ/mol.

Key words Ionic liquids, 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, *ab initio*, DFT

1 引言

近年来,室温离子液体(Room-temperature Ionic Liquids)作为绿色溶剂在有机合成中得到了广泛的

关注^[1].离子液体是完全由正负离子组成的液体,不含中性分子,具有低挥发、不可燃及很高的热稳定性等优良特性,在环境友好的催化反应中显示出广阔的应用前景^[2].早在1914年就发现了第一个离子

* Project supported by the National Nature Science Foundation Major Project (20490209) and the Young Teacher Foundation of Beijing University of Chemical Technology (QN0308).

** Corresponding author, Email: pumin@mail.buct.edu.cn Received 5 April 2004; in final form 20 September 2004.

液体硝酸乙胺,但直到 1992 年 Wilkes 等合成了低熔点(熔点为 12 °C)、稳定性强的 1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体([EMIM]⁺[BF₄]⁻)后,离子液体的研究才得以迅速发展^[3,4],因而从理论上研究其电子结构有重要意义. 与传统的有机溶剂相比,离子液体的热力学性质、化学组成与结构的关系是急需研究的课题. 在这方面,分子动力学和量子化学可起到从微观角度解释其结构性能关系的作用, Morrow 等主要采用分子动力学并结合 DFT 方法研究了 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐离子液体在气相模型下的结构和能量^[5], Turner 等运用 *ab initio* 方法计算若干咪唑类离子液体的阳离子结构^[6], 讨论其与卤族元素所形成离子液体的结构和相互作用能,表明离子液体的电子结构理论研究已受到重视. 本工作利用量子化学方法研究了 [EMIM]⁺[BF₄]⁻ 离子液体在气相模型下的离子对结构,分析了该体系中阴阳离子间的氢键弱相互作用及电荷布居,试图为揭示其相互作用的本质从理论上提供依据.

2 计算方法

分别采用 HF/6-311 ++ G** 和 B3LYP/6-311 ++ G** 计算方法优化 [EMIM]⁺ 和 [BF₄]⁻ 的几何构型,其中阳离子的电荷设为 +1,阴离子的电荷为 -1. 首先运用 AM1、PM3 等半经验方法以及不同基组的从头算方法确定 [EMIM]⁺[BF₄]⁻ 离子对的最小能量结构. 最后在 B3LYP/6-311 ++ G** 水平上优化结构,并通过振动分析得到 [EMIM]⁺[BF₄]⁻ 的振动模式. 利用 GaussSum 程序^[7]将分立的红外吸收谱转化为连续谱. 在计算离子对的相互作用能时,采用 Boys 和 Bernadi 的均衡校正法 (Counterpoise

Correction)^[8]消除由基函数引起的基组叠加误差. 全部计算工作在 PC-P4 计算机上完成,几何结构的优化和相应的量子化学计算均采用 Gaussian 03 程序进行^[9].

3 结果与讨论

3.1 几何构型

图 1 是采用 B3LYP/6-311 ++ G** 方法优化得到的阳离子 [EMIM]⁺ 和阴离子 [BF₄]⁻ 的几何构型,通过对其结构进行分析可确定,阳离子上的甲基、乙基等取代基团和咪唑环上的 H 原子以及 π 电子均可能与阴离子 [BF₄]⁻ 发生相互作用,咪唑环上的 H 原子甚至可与 [BF₄]⁻ 生成氢键. 因此,在优化 [EMIM]⁺[BF₄]⁻ 离子对结构时,尽可能采用不同的初始构型进行优化,包括考虑了让 [BF₄]⁻ 靠近支链的甲基或乙基,让 [BF₄]⁻ 位于咪唑环上方或下方等,通过 AM1、PM3 等半经验及从头算 HF 和 DFT (B3LYP) 方法最后确认能量最低的稳定构型(图 2). 从图 2 中可发现,阴离子与 C10 上氢原子 H12 距离最近. 与 [EMIM]⁺ 相比,离子对的 C10-H12 键增长了.

表 1 是在 6-311 ++ G** 水平上,分别采用 HF 和 B3LYP 方法优化得到的各物种键长参数. 靠近 H12 的 3 个氟原子 F21、F23、F24 与硼原子间的键长也有不同程度的拉长,其中以 B20-F21 键长变化最大. 这可以从阴阳离子间的相互作用得到解释. 理论认为^[10], H...F 间的距离若小于 0.267 nm 的范德华距离,则可能存在氢键弱相互作用. 在离子对中,共有 6 个 H...F 间距小于 0.267 nm,它们分别是, H12-F21 距离为 0.2021 nm, H12-F23 距离为

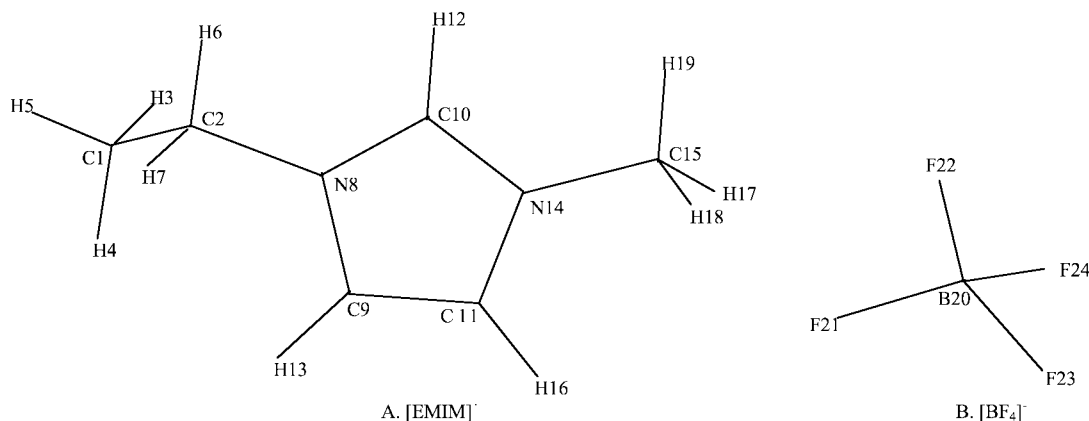
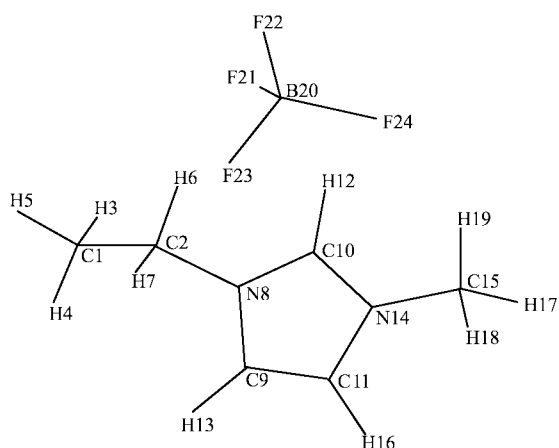


图 1 阳离子 [EMIM]⁺ 和阴离子 [BF₄]⁻ 的几何结构

Fig. 1 Geometric structures of cation [EMIM]⁺ and anion [BF₄]⁻

图2 [EMIM]⁺[BF₄]⁻离子对的几何构型Fig. 2 Optimized geometric structure of ion pair [EMIM]⁺[BF₄]⁻

0.2654 nm, H12-F24 距离为 0.2291 nm, H3-F23 距离为 0.2438 nm, H6-F21 距离为 0.2566 nm, H19-F24 距离为 0.2225 nm, 其中以 H12-F21 的距离最近, 可以认为是形成了氢键, 这一作用同时导致 B20-F21 键拉长最大, 成为 4 个硼氟键中最长的一个键.

3.2 相互作用能

由于体系含有阴离子和阳离子, 弥散力起相当大的作用, 因而加入弥散基组将能得到更精确的结果. 表 2 列出了用不同方法、不同基组计算得出的阳离子、阴离子以及离子对的能量. 根据表 2 可知, 6-31+G* 基组算得的能量平均比 6-31G* 的低 0.035 hartree. 考虑到阴阳离子间存在弱相互作用可能导致基组重叠误差 (BSSE), 参考文献对均衡校

表 1 阳离子、阴离子与离子对的键长比较 (nm)

Table 1 Bond length comparison of cation, anion and ion pair (nm)

	[EMIM] ⁺		[BF ₄] ⁻		[EMIM] ⁺ [BF ₄] ⁻	
	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP
C1-C2	0.1522	0.1527	—	—	0.1522	0.1528
C1-H3	0.1084	0.1095	—	—	0.1082	0.1093
C1-H4	0.1084	0.1095	—	—	0.1086	0.1095
C1-H5	0.1084	0.1095	—	—	0.1085	0.1096
C2-N8	0.1478	0.1484	—	—	0.1473	0.1480
C2-H6	0.1082	0.1093	—	—	0.1079	0.1091
C2-H7	0.1082	0.1093	—	—	0.1083	0.1095
N8-C9	0.1378	0.1383	—	—	0.1380	0.1384
N8-C10	0.1313	0.1339	—	—	0.1313	0.1337
C9-C11	0.1341	0.1340	—	—	0.1339	0.1364
C9-H13	0.1068	0.1080	—	—	0.1068	0.1079
C10-N14	0.1315	0.1365	—	—	0.1313	0.1338
C10-H12	0.1070	0.1080	—	—	0.1067	0.1082
C11-N14	0.1378	0.1383	—	—	0.1379	0.1385
C11-H16	0.1068	0.1080	—	—	0.1068	0.1079
N14-C15	0.1466	0.1471	—	—	0.1463	0.1469
C15-H17	0.1080	0.1092	—	—	0.1082	0.1092
C15-H18	0.1080	0.1092	—	—	0.1081	0.1093
C15-H19	0.1080	0.1091	—	—	0.1078	0.1091
B20-F21	—	—	0.1396	0.1418	0.1409	0.1437
B20-F22	—	—	0.1396	0.1418	0.1357	0.1377
B20-F23	—	—	0.1396	0.1418	0.1402	0.1422
B20-F24	—	—	0.1396	0.1418	0.1408	0.1430

正法的使用^[11,12]来消除 BSSE, DFT 方法考虑了电子交换相关, 计算的精度优于 HF 方法, 因而采用 B3LYP/6-311 ++ G** 计算方法, 根据 $\Delta E = E_{[EMIM]^+}$

+ $E_{[BF_4]^-} - E_{[EMIM]^+[BF_4]^-}$ 计算得出的离子对作用能 ΔE 为 352.53 kJ/mol, 得出离子对的作用能 ΔE_{BSSE} 为 346.78 kJ/mol.

表2 阴阳离子、离子对的总能量及其作用能

Table 2 Total energies of ions, ion pair and their interaction energies

	$E_{[EMIM]^+}/\text{hartree}$	$E_{[BF_4]^-}/\text{hartree}$	$E_{[EMIM]^+[BF_4]^-}/\text{hartree}$	$\Delta E/(\text{kJ/mol})$
HF/6-31G*	-342.313424	-422.725146	-765.181519	375.3607104
HF/6-31+G*	-342.33542	-422.761635	-765.209862	296.2127448
HF/6-311++G**	-342.395507	-422.862278	-765.391104	350.0739043
B3LYP/6-31G*	-344.549709	-424.499062	-769.203427	406.1013790
B3LYP/6-31+G*	-344.554865	-424.566952	-769.253721	346.3583456
B3LYP/6-31++G**	-344.5707219	-424.566952	-769.2702824	348.2082475
B3LYP/6-311++G**	-344.6371936	-424.6796851	-769.451134	352.5324751

3.3 振动光谱和自然键轨道(NBO)分析

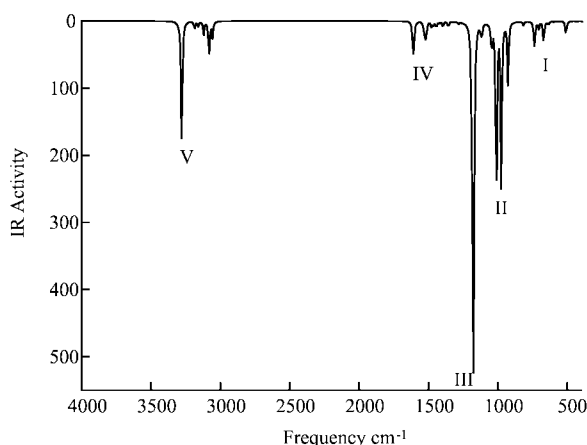


图3 计算得出的 $[EMIM]^+[BF_4]^-$ 红外谱

Fig. 3 The computed IR spectra for $[EMIM]^+[BF_4]^-$

图3是在 B3LYP/6-311 ++ G** 水平上, 经振动分析得出的 $[EMIM]^+[BF_4]^-$ 红外谱. Morrow 等曾用 B3LYP/6-311 + G* 方法计算 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐的红外谱^[5], 与实验结果取得很好的一致, 说明此方法适合于该体系电子结构的计算. 根据计算得到的振动模式, 可以确定图3中峰 I 是咪唑环上 C10-N8-C9 面外弯曲振动, 峰 II 是 B-F-B 的伸缩振动, 峰 III 是咪唑环上 H-C-N 面内伸缩振动, 峰 IV 是咪唑环上原子的弯曲振动, 峰 V 是 C-H 键的伸缩振动. 对典型的氢键, 比如 $HO \cdots H$, 与单体相比, OH 的振动频率红移. 同样, 对于 $[EMIM]^+[BF_4]^-$ 离子对, C10-H12 的振动频率较 $[EMIM]^+$ 减小了 39 cm^{-1} , 而红外强度大大增加, 计算结果与常规氢键完全一致.

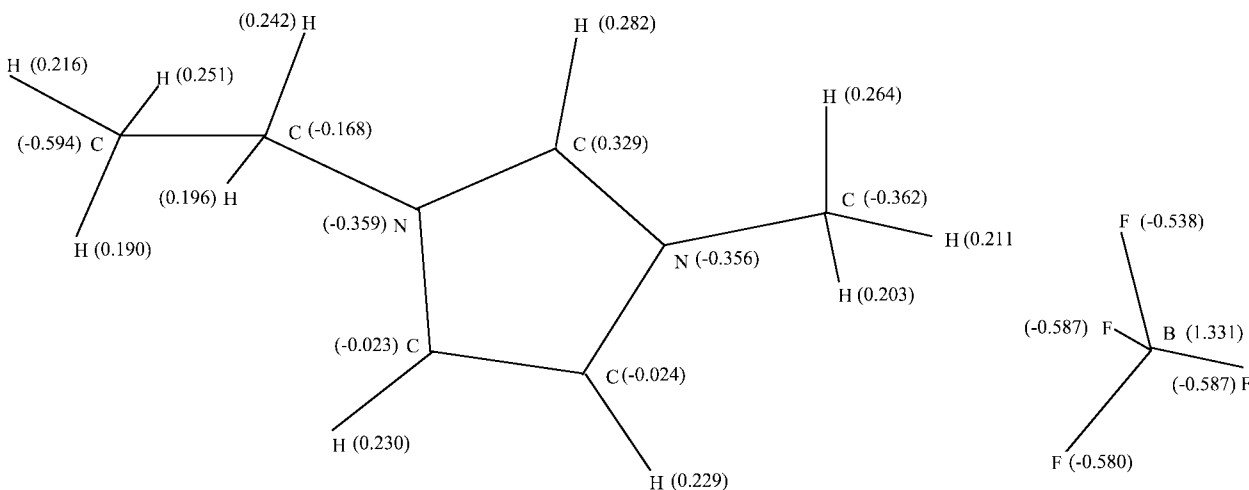


图4 NBO 电荷布居分析

Fig. 4 Atomic charge assignments using NBO analysis

对 $[\text{EMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$ 进行NBO^[13]分析,得到每个原子上的电荷布居,如图4所示.从图4中可得出, $[\text{BF}_4]^-$ 所带的电荷为-0.96, $[\text{EMIM}]^+$ 所带电荷为+0.96,可见阴阳离子发生了相互作用,有部分电荷从阴离子转移到了阳离子,而整个离子对保持电中性.4个氟原子中,3个靠近 $[\text{EMIM}]^+$ 的原子所带电荷大致相等,且大于另一个氟原子的电荷.同时,与 $[\text{BF}_4]^-$ 最近的3个H的正电荷也大于其它氢原子,其中H12上的电荷变化最明显,从阳离子中的+0.238增加到离子对中的+0.282.

4 结 论

运用量子化学方法研究气相模型下的离子液体 $[\text{EMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$,计算结果表明阴阳离子间存在着氢键弱相互作用.在B3LYP/6-311++G**计算水平上,经BSSE校正,得到阴阳离子的相互作用能为346.78kJ/mol.

参 考 文 献

[1] Welton T. *Chem. Rev.*, 1999, **99**: 2071

- [2] Seddon K R, Hussey C L. *Nature*, 1986, **323**: 614
- [3] Shi J H (石家华), Sun X (孙逊), Yang C H (杨春和). *Huaxue Tongbao*(化学通报), 2002, **65**: 243
- [4] Wilkes J S, Zaworotko M J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1992: 965
- [5] Morrow T I, Maginn E J. *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**: 12807
- [6] Turner E A, Pye C C, Singer R D. *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**: 2277
- [7] Noel M O, Johannes C V. GaussSum 0.6, Dublin City University, 2003.
- [8] Boys S F, Bernardi F. *Mol. Phys.*, 1970, **19**: 553
- [9] M J Frisch, G W Trucks, H B Schlegel, *et al.* Gaussian 03, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 2003.
- [10] Bondi A. *J. Phys. Chem.*, 1964, **68**: 441
- [11] Li J S (李金山), Xiao H M (肖鹤鸣), Dong H S (董海山). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2000, **13**: 55
- [12] Li P (李平), Bu Y X (步宇翔). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2002, **15**: 412
- [13] Carpenter J E, Weinhold F. *J. Mol. Struct. (Theochem.)*, 1988, **169**: 41