



جامعة الموصل
كلية العلوم

إدراك الترابطات بين النتائج النظرية والتجريبية في تصميم السوائل
الأيونية المبرتنة باستخدام الحسابات النظرية المستندة على
أساس نظرية الكثافة الدالية

علي يونس حامد

أطروحة دكتوراه

في

علوم كيمياء / كيمياء فيزيائية

بإشراف

الأستاذ الدكتور رباح علي خليل

الخلاصة

السوائل الأيونية لديها العديد من المزايا التي تعتبر الجيل الجديد من الكيمياء الخضراء على العكس من المذيبات العضوية الشائعة. وفي نفس الوقت تبقى العوامل المؤثرة على درجة انصهارها مهمة. وعلاوة على ذلك تحضير هذه الأملاح كسوائل أيونية جديدة ما زال ضمن نطاق التجربة والخطأ على الرغم من أهميتها الواضحة في العديد من الجوانب الأساسية. وبالتالي، هذه الدراسة اهتمت بتطوير نماذج نظرية جديدة باستخدام حسابات ميكانيك الكم المستندة إلى نظرية الكثافة الدالية من اجل ايجاد فكرة حول العلاقة بين درجة الانصهار التجريبية لهذه السوائل الايونية مع صفاتها الفيزيائية التي قد تكون مساعدة لفهم العوامل المؤثرة على درجة انصهار هذه السوائل الايونية. وهكذا في هذا العمل ثمانين سائل ايوني من مجاميع مختلفة شخصلت نظريا والتي يمكن تصنيفها الى اربعة فئات :

- 1- المجموعة (أ) : الكيل امونيوم فورمات وتتكون من تسعة مزدوجات أيونية.
- 2- المجموعة (ب): الكيل امونيوم نترات وتتكون من سبعة مزدوجات أيونية.
- 3- المجموعة (ج) : الكيل ايميدازوليوم بروميد وتتكون من أربعة عشر مزدوج ايوني.
- 4- المجموعة (د): رباعي الكيل امونيوم بروميد وتتكون من خمسين مزدوج ايوني .

وقد اعتمد الكيمياء الحسابية لتوقع الصفات الفيزيائية لهذه السوائل الايونية والمتضمنة اكثر من تسعين عامل من اجل دراسة العلاقات بين هذه الصفات محسوبة ودرجات انصهار المجموعات أ, ب, ج والمجموعة د . وأيضا مع درجة الغليان السوائل الايونية في المجموعة أ. الطرق الاحصائية المستندة على العلاقات الكمية بين التركيب والصفات تم انجازها لايجاد وفهم العوامل التي تؤثر على درجات انصهار وغليان السوائل الايونية اعلاه.

تم تشخيص تأثير مجموعات الاساس على الشحنات المحسوبة للسائل الايوني اثيل امونيوم فورمات و المركب 1-اثيل-2-مثيل ايميدازوليوم برومايد باستخدام ثلاث طرق وتتضمن طرق مولينك وتحليل التوزيع الطبيعي للشحنات وطريقة الشحنات من الجهود الالكتروستاتيكية باستخدام الشبكة القائمة استنادا على نظرية الكثافة الدالية / بي3 ال واي بي (للاثيل امونيوم فورمات فقط) مع خمسة عشر مجموعات اساس مختلفة. النتائج تشير الى ان طريقة تحليل التوزيع الطبيعي للشحنات الاقل اعتمادا على مجموعات الاساس على النقيض من الطرق الاخرى. ومن المثير للاهتمام، يمكن لهذه الإنجاز ان يقلل كثيرا من الوقت المستهلك للحسابات من خلال استخدام مجموعات اساس صغيرة والتي يمكن ان تجعل طريقة نظرية الكثافة الدالية قابلة للمقارنة بالطرق الشبه التجريبية من وجهة نظر الزمن المستهلك للحسابات.

وتشير النتائج إلى أن درجات انصهار المجموعة أ من السوائل الأيونية تعتمد بصورة رئيسية على الفرق بين مجموع الشحنات القطبية الموجبة و مجموع الشحنات القطبية السالبة في السوائل الأيونية وبمعامل ارتباط يساوي (0.845) و (0.808) باستخدام طريقة موليكين وطريقة تحليل التوزيع الطبيعي للشحنات على التوالي. تم تحسين النموذج المستند على الفرق بين مجموع الشحنات القطبية الموجبة و مجموع الشحنات القطبية السالبة في السوائل الأيونية من خلال اضافة تأثير كاما وتأثير وجود مجموعة الايزوبروبيل والتي اعطينا معامل ارتباط يبلغ (0.971) و (0.962) باستخدام طريقتي تحليل التوزيع الطبيعي للشحنات و موليكين على التوالي. في حين, مجموع الشحنات على المثيلين في الموقع الفا واستنادا على طريقة تحليل التوزيع الطبيعي للشحنات اعطى افضل علاقة بمعامل ارتباط يساوي (0.861-) و (0.70-) مع طريقة موليكين. بالاضافة الى ان طاقة التجاذب بين الايونات الموجبة والسالبة في المجموعة أ ايضا لديها قوة تنبؤ هامة مع درجات الانصهار بمعامل ارتباط يبلغ (0.750-) ويصبح (0.805-) باستخدام طاقة التجاذب المصححة. اضافة تأثير كاما وتأثير وجود مجموعة الايزوبروبيل الى العامل الاخير (طاقة التجاذب المصححة) يجعل معامل الارتباط (0.930). النتائج تظهر إن طاقات أعلى اوربيتال جزيئي مشغول وأوطأ اوربيتال جزيئي غير مشغول والصفات المشتقة منهما لا تتأثر بتغيير مجموعات الاساس.

النتائج تظهر إن طاقات أعلى اوربيتال جزيئي مشغول وأوطأ اوربيتال جزيئي غير مشغول والصفات المشتقة منهما لا تتأثر بتغيير Basis set بالإضافة إلى ان الكهروسلبية المشتقة من HOMO و LUMO تعطي نتائج جيدة بتأثيرها على درجات الانصهار وبمعامل ارتباط (0.824) والذي يصبح (0.894) عند إدخال تأثير مجاميع المثيل المعوضة في الموقع بيتا في الكاتايون كذلك نلاحظ تأثير طاقة أعلى اوربيتال جزيئي للامين الذي يعتبر تركيب متعادل للكاتايون في الاكسيل امونيوم فورمات بمعامل ارتباط (0.856). نتائج العلاقة مع درجات الغليان لل RAMF تشير إلى تأثير مجموع الشحنات على مجموعة المثيل في نهاية سلسلة الاكسيل للكاتايون (QNtail) وكذلك أعلى شحنة سالبة على الانايون (QHA) بمعامل ارتباط (0.867-) و (0.700-). اما عند ادخال العاملين اعلاه بمعادلة واحدة تتحسن العلاقة ويصبح معامل الارتباط (0.950). كذلك أعطت طاقة التجاذب بعد التصحيح نتيجة جيدة بمعامل ارتباط (0.809).

للسوائل الأيونية الاكسيل ايميدازوليوم بروميد RIMBr, الشحنة على الكربون في الموقع الفا تظهر علاقة اكثر ملائمة للعلاقة مع درجات الانصهار بمعامل ارتباط (0.929) و يليها عامل ربط التكافؤ الكلي (0.796) وعامل الترابط المقترح اعطى معامل ارتباط (0.742). في حين يعطي العامل Q ($\alpha\text{-C/ Br}^-$) علاقة قوية جدا لوحده بمعامل ارتباط (0.946). هذه النتائج تتحسن عند جمع عامل Q $\alpha\text{-C}$ مع كل من QN⁺, Bra⁻, ILp وعامل المسافة بين الكاتايون والانايون في معادلة واحدة

تحتوي على عاملين وبمعاملات ارتباط (0.954) و (0.941) و (0.949) و (0.938) على التوالي.

الجزء الاخير من هذه الاطروحة يتضمن تشخيصا نظريا لخمسين سائل ايوني من نوع رباعي الكيل امونيوم برومايد. النتيجة على العموم تشير ان توزيع الشحنة والعوامل الفراغية تلعب دور رئيسي في تحديد درجة الانصهار لهذا الصنف من السوائل الايونية. تم الاعتماد على صفات فيزيائية مهمة للتنبؤ بدرجة الانصهار اول هذه الصفات هي مجموع الشحنات على سلاسل الالكيل والتي اعطت معامل ارتباط (0.721). وكذلك اعطى لوغار يتم الحجم المستثنى للمذيب معامل ارتباط جيد (-0.766). وتتحسن النتائج قليلا باضافة عامل مجموع الارتباطات الى مجموع الشحنات على سلاسل الالكيل ليبلغ معامل الارتباط (0.760). وكذلك تمت اضافة عدد مجاميع المثيل في المواقع الفا وبيتا و كاما بالنسبة لمجموعة الامونيوم الى كل من مجموع الشحنات على سلاسل الالكيل و لوغار يتم الحجم المستثنى للمذيب لتزداد قوة العلاقة ويصبح معامل الارتباط (0.83) و (0.842) على التوالي

بشكل عام تم التوصل الى ان الشحنات الموزعة في جزيئات السوائل الايونية يمكن اعتبارها العامل الرئيسي الذي يؤثر على درجات انصهار و غليان هذه الاملاح. تجدر الشارة الى ان جميع العلاقات المقترحة اعطت معنى فيزيائي للمساعدة في فهم العوامل المؤثرة على درجات انصهار و غليان السوائل الايونية ضمن هذه الدراسة. اخيرا تم توظيف النتائج اعلاه للتنبؤ بنموذجين جديدين من السوائل الايونية.

**University of Mosul
College of Science**



**Accelerating the Interplay Between Theory and
Experiment in Protic Ionic Liquids Design using
Theoretical Calculations Based on Density
Functional Theory**

Ali Yonis Hamid

Ph.D Thesis

Chemistry / Physical Chemistry

Supervised By

Prof. Dr. Rabah Ali Khalil

2017 A.D.

1438 A.H.

Abstract

Ionic liquids (ILs) have many advantages. At the same time, the factors affecting their melting points (T_m) are still obscure. Moreover, the synthesis in order to generate new ILs is still within the term of trial and error. Therefore, the present study concerning with the development of new theoretical models using quantum mechanical calculations based on density functional theory (DFT/B3LYP) in order to find an idea about the relationship between the experimental T_m of ILs with their physical properties which might be helpful for understanding the factors influencing the T_m of ILs. Thus, in this work 80 ILs of different sets have been theoretically investigated which can be classified into four categories:

Set A : Alkylammonium formate (RAF), includes nine ion pairs.

Set B : Alkylammonium nitrate (RAN), seven ion pairs.

Set C : Alkyl imidazolium bromide (RIMBr), includes fourteen ion pairs.

Set D : Tetra alkylammonium bromide (TRABr), includes fifty ion pairs.

Computational chemistry has been adopted for estimation the physical properties of these ILs including more than ninety parameters in order to examine the relationships between of these calculated properties with the T_m of sets A, B, C and D together while boiling point ($B.p$) of ILs for set A only. Statistical methods based on quantitative structure–property relationships QSPR have been performed for finding and understanding the factors that influencing the T_m and B.P of the presented ILs.

The effect of the basis sets on the calculated charges of Ethylammonium formate and 1-ethyl-2-methylimidazolium bromide ILs has been explored using three methods including Mulliken charges (Q_M), Natural population analysis (NPA) and charges from electrostatic potentials using ChelpG method for ethyl

ammonium formate (EAF) only. These methods based on DFT / B3LYP using 15 different basis sets. The results indicate that the NPA is less basis set dependent in contrast to other methods. Interestingly, such achievement could reduce significantly the consumed time of calculation through using a small bases set which gives a considerable advantage to DFT method as becomes comparable to that of semi-empirical from time consuming point of view.

The results indicate that the T_m of set A ILs are depended mainly on the difference between total polar positive charge and total polar negative charge in ion pair (ΔQ_{tP}) with correlation coefficient (r) equal to 0.845 and 0.808 using NPA and Mulliken methods respectively. The model based of ΔQ_{tP} has been improved through adding gamma effect (γ) and the effect of presence of isopropyl group (ISOG) which gives r values of 0.971 and 0.962 using NPA and Mulliken methods respectively. While, the total charges on the methylene in alpha site ($Q_{\alpha-CH_2}$) based on the NPA gives best relationship with r equal to -0.862, and $r=0.701$ with Mulliken method. The interaction energy (E_{in}) between cation and anion in set A also has a significant predicting power with T_m as $r=-0.750$ and becomes $r=-0.805$ when using the corrected interaction energy (E_c). Addition γ and ISOG effect to the last parameter makes r equal to 0.930. The results showed that the values of frontier energies HOMO and LUMO and properties which that derivative form them do not affected by the changes in the basis sets. The electronegativity parameter as derived from the frontier energies gave the good relationship ($r=0.824$) with T_m which improved to become $r=0.894$ through adding methyl group in the beta site in cation as a correction factor. The results showed that the influence of the high occupied molecular orbital (n_{EHOMO}) for amines which is considered as neutral species of the cations in the T_m of alkylammonium formate of r equal to -0.856. The results exhibit that the total charges on the tail (Q_{Ntail}) and the highest charge on the anion (Q_{NHA}) of ILs are influenced on the boiling point of RAF with r equal to -0.867 and r equal to -0.700 respectively. The combination of those two parameters

improve the relation significantly which give r equal to -0.950 . The interaction energy after correction E_c also give a good relationship with boiling point of ILs in set A with r equal to 0.809 .

For alkylimidazolium bromide (RIMBr) ILs, the charge on the carbon of α position ($Q_{\alpha-C}$) shows the most predominance in the relation with their T_m of r equal to 0.929 followed by the total valence connectivity, TVC of r equal to 0.796 . The suggested packing parameter (ILp) which firstly employed in such studies gives r equal to 0.742 . Emerging $Q_{\alpha-C}$ and the charge on the Br^- anion parameters as $Q(\alpha-C/Br^-)$ parameter gives a very good result with r equal to 0.946 . Furthermore the statistical functions are improved when combination the $Q_{\alpha-C}$ with QN^+ , QBr^- , ILp and distance between cation and anion to becomes r equal to 0.954 , 0.951 , 0.949 and 0.938 respectively.

Finally the theoretical investigation of fifty ILs of the type TRABr based on NPA method. The result generally indicate that the charge distribution and steric factor playing a major role in determining the T_m of these ILs. Two models for predicting the T_m having physical significance have been developed. The first is of simple regression with Q_n-CH_{NPA} which gives r and SD equal to 0.721 and $55.4^\circ C$ respectively. This relationship is improved slightly when adding total connectivity (TC) parameter to the Q_n-CH_{NPA} with r of predicting significance equal to 0.760 and 0.733 when combining Q_n-CH_{NPA} with $\alpha-CH_3$, $\beta-CH_3$ and $\gamma-CH_3$. While, Connolly Solvent Excluded Volume (CSEV) gives the best relationship with r equal to -0.766 . The multiple linear regression with CSEV, $\alpha-CH_3$, $\beta-CH_3$ and $\gamma-CH_3$ which have r for prediction equal to -0.842 . In general, it has been concluded that the charge distribution in ILs molecules can be considered as the one of the main factors that influencing the T_m of these salts. Finally the presented investigations have been successfully employed for predicting two new ILs.