

Pécsi Tudományegyetem
Természettudományi Kar
Általános és Fizikai Kémia Tanszék

**Folyadékfázisban rendezett szerkezettel
rendelkező imidazólium alapú ionfolyadékok,
valamint primer alkoholokkal alkotott
elegyeinek spektroszkópiai és elméleti kémiai
tanulmányozása**

Mező Emerencia

Vegyész MSc

Témavezetők:

Dr. Peles-Lemli Beáta
egyetemi adjunktus

Dr. Matisz Gergely
tudományos munkatárs



Pécs

2014

Tartalomjegyzék

I. Irodalmi áttekintés	3
I.1. Ionfolyadékok általános jellemzése	3
I.2. Ionfolyadékok szerkezete és vizsgálata	4
I.3. Jelen vizsgálatok előzményei	8
I.4 Az ionfolyadékok kétkomponensű elegyei	9
II. Célkitűzés	11
III. Vizsgált anyagok és a vizsgálat módszerei	12
III.1. Az imidazólium kation-alapú ionfolyadékok	12
III.2. Oldatkészítés	12
III. 3. Kísérletes módszerek	12
III.3.1. Fluoreszcenciás mérések	12
III.3.2. Mikro-Raman spektroszkópiás mérések	13
III.3.3. Fotometriás mérések	13
III.4. Elméleti kémiai számítások	13
III.4.1. Raman spektrumok számítása	13
III.4.2. Molekuladinamikai szimulációk	14
IV. Eredmények	15
IV.1. Fluoreszcenciás mérések eredményei	15
IV.1.1. A tiszta ionfolyadékok rendezett szerkezete	15
IV.1.2. Anion típusának fluoreszcenciás tulajdonságokra gyakorolt hatása	18
IV.1.3. Társoldószer hatása a kialakult szerkezetre	20
IV.2. Raman mérések eredményei	22
IV.2.1. Elterő aniont tartalmazó ionfolyadékok Raman spektrumainak általános jellemzése	23
IV.2.2. Társoldószer hatása a rezgési tulajdonságokra	25
IV.3. Elméleti kémiai számítások	27
IV.3.1. Előzetes számítások a módszer kiválasztásához	27
IV.3.2 Kiindulási szerkezetek	29
IV.3.4. Molekuladinamikai szimuláció eredményei a gauche/transz arányokra	34
IV.4. Asszociátumok és/vagy ionpárok?	36
Összefoglalás	37
Irodalomjegyzék	38
Köszönetnyilvánítás	45

Bevezetés

A környezetbarát anyagokként ismert ionfolyadékok reakcióközegként történő alkalmazása iránti igényeknek köszönhetően ezek, a 100 °C és annál alacsonyabb hőmérsékleten folyadék halmazállapotú anyagok évek óta a tudományos érdeklődés középpontjában állnak. Oldószerként történő alkalmazásuk szempontjából legfontosabb annak ismerete, hogy adott hőmérsékleten az ionfolyadékok milyen szerkezettel rendelkeznek, ezért a vizsgálatok középpontjában manapság elsősorban a szerkezetet összetartó kölcsönhatások felderítése, a strukturális inhomogenitások leírása, valamint ionfolyadékok többkomponensű elegyeinek jellemzése áll. Jelen ismereteink szerint a magas strukturális rendű szerkezet kialakulásáért a folyadékfázisban az ionok közötti viszonylag erős ionos továbbá az irányított kölcsönhatások a felelősek. Előbbiekén túl, az ionfolyadékokban eltérő szerkezetű, poláris és apoláris tulajdonságú molekularészeket találunk, melyek további hozzájárulást adnak az ionfolyadékokban kialakuló folyadékszerkezethez. Az ionfolyadékok felhasználása szempontjából egyre nagyobb az igény különböző oldószerekkel, pl. alkoholokkal vagy vízzel alkotott biner elegyeinek gyakorlatilag fontos sajátságainak felderítésére és leírására, mivel ezen folyadékok számos sajátsága, például viszkozitás, a kation/anion töltéseloszlása (polaritás), elektrokémiai és szolvatációs viselkedés megváltozik társoldószer hozzáadásának következtében. A tiszta ionfolyadék szerkezete az imidazólium kation illetve az anion és a társoldószer közötti intermolekuláris kölcsönhatások révén tehát módosulni fog. Korábbi, primer alkoholok biner elegyeire, valamint imidazólium alapú ionfolyadékokra vonatkozó tanulmányaink felhasználásával jelen munkánkban célul tűztük ki imidazólium kation alapú ionfolyadékok, valamint primer alkoholokkal alkotott kétkomponensű elegyeinek részletes tanulmányozását. Vizsgálataink a folyadékfázisban létrejövő önszerveződés spektrószkópiai módszerekkel történő leírása mellett az anion – kation – alkohol molekula kölcsönhatásainak molekuláris szintű tanulmányozására irányulnak. A szakirodalomban számos megfogalmazást találunk a tiszta ionfolyadékok valamint kétkomponensű elegyeikben létrejövő önszerveződésekre, de a folyadék szerkezete máig nem tisztázott teljes mértékben. Munkánkkal mélyebb betekintést szeretnénk nyerni a lehetséges molekuláris szintű szerveződésbe.

I. Irodalmi áttekintés

I.1. Ionfolyadékok általános jellemzése

Az ionfolyadékok vagy ionos folyadékok* az 1910-es években tűntek fel, új távlatokat nyitva a kémia széles területein [1]. Általánosan csak szobahőmérsékletű ionfolyadékoknak (Room Temperature Ionic Liquids – RTILs) nevezik őket. Az ionfolyadék kifejezés a folyadékok egy olyan osztályára utal, melyek kizárólag ionokat tartalmaznak. Rendszerint egy szerves kationból, ilyen például az imidazólium és egy szerves vagy szervetlen anionból állnak, mint a karboxilát vagy tetrafluoroborát. Más néven sóolvadékoknak is szokták nevezni őket, habár a sóolvadék kifejezés a hozzávetőlegesen magas hőmérsékleten való folyadék halmazállapotot sugallja, melyet a kristályos só olvasztásával hozhatunk létre. Ionfolyadékok esetében azonban köszönhetően a viszonylag nagyméretű és aszimmetrikus kation jelenlétének, a kristályukat összetartó erők kisebbek, a NaCl-nál, BaCl₂-nél és egyéb szervetlen sók esetén találtaknál. Ez eredményezi alacsony olvadáspontjukat, s egyben kiemelkedő sajátságukat, mely szerint a hőmérséklet széles skáláján, 100 °C és annál alacsonyabb hőmérsékleteken folyadék halmazállapotúak. Legfontosabb tulajdonságaik között érdemes megemlíteni, hogy magas ionos vezetés, nagy hőstabilitás, széles potenciál ablak és alacsony illékonyság jellemzi őket, valamint számos anyag esetén alkalmas oldószerek [2]. A kationban piridínium, pirrolidínium vagy éppen foszfónium gyűrűt tartalmazó ionfolyadékok igen népszerűek ugyan, de talán a legnépszerűbb és legelterjedtebben alkalmazott és ezért széleskörűen tanulmányozott ionfolyadékok a legtöbbször aszimmetrikus *N,N'*-dialkilimidazólium kation tartalmú ionfolyadékok. Az imidazólium kationhoz kapcsolódó szervetlen anion lehet például BF₄⁻, PF₆⁻, [(CF₃SO₂)₂N]⁻, Cl⁻ vagy éppen Br⁻. Néhány termodinamikai tulajdonság, úgymint az olvadáspont, viszkozitás, vezetőképesség, termikus és kémiai stabilitás, szigorúan az ion felépítésétől függ [3], amely felismerés lehetővé teszi, hogy a kation és az anion megfelelő megválasztásával speciális alkalmazások számára létrehozhatóvá váljanak különböző tulajdonságú ionfolyadékok. Amikor az 1-butil-3-metilimidazólium ([bmim]⁺) és [BF₄]⁻ ion kombinációját nézzük, egy hidrofíli ionfolyadékot kapunk, viszont a [bmim] kation és [PF₆]⁻ anion párosítása erősen hidrofób vegyületet eredményez és azt is tudjuk, hogy a kation hidrofobicitása az alkil lánc hosszával nő [4]. Másrészt a [bmim][Cl] és [bmim][Br] szobahőmérsékleten szilárd, míg a [bmim][I] folyadék halmazállapotú [5].

* A magyar szóhasználatban és szakirodalomban mindkét forma, azaz az ionfolyadékok és ionos folyadékok is egyformán elterjedt. Az angol 'ionic liquid' szó szerint lefordítva ionos folyadékot jelent, a jelen dolgozatban használt ionfolyadék elnevezés valószínűleg a kifejezés rövidítéseként alakulhatott ki.

Az utóbbi évtizedekben egyre nagyobb igényt fogalmaztak meg olyan környezetbarát oldószerek iránt, melyekre lecserélhetőek lennének a környezetre és emberi egészségre egyaránt káros oldószerek. Az ionfolyadékokat ún. „zöld” oldószereknek is nevezik, mivel reakcióközegként számtalan esetben alkalmazhatóak a korábban használt illékony szerves oldószerek alternatívájaként [6-7]. A folyadékot alkotó ionok között főként – a folyadék halmazállapotban az összetartó erők között erősnek számító és nagy hatótávolságú – Coulomb-kölcsönhatás uralkodik [8], így elhanyagolható gőznyomással rendelkeznek. Ez ad lehetőséget az illékony oldószerek ionfolyadékokkal való helyettesítésére a legkülönbözőbb kémiai szintézisekben, melyekre csak néhány ipari fontosságú példát említve: hidroformilezés [9], Heck [10], Friedel-Crafts [11] és Diels Alder [12] reakciók. Az ionfolyadékok rendkívül sokféle lehetséges felhasználása miatt ezek az anyagok igen ígéretesek továbbá a legkülönbözőbb kémiai folyamatok széles körében, mint elválasztás [13], katalízis [14], elektrokémia [15], vagy zöld kémiai alkalmazások [16].

Az ionfolyadékok széleskörű felhasználhatósága szüntelen tanulmányozásukkal párosul, ennek ellenére, mind az elméleti, mind a kísérleti munkákban néhány alapvető fizikai-kémiai sajátosság még tisztázásra szorul. A spektroszkópiai viselkedés függése a kémiai környezettől és a folyadékfázisban létrejövő önszerveződés felkutatására még vizsgálatok szükségesek.

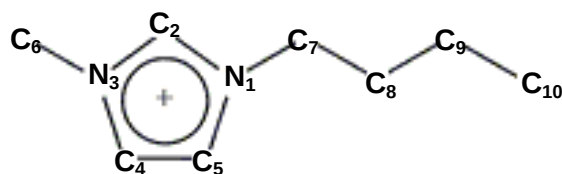
I.2. Ionfolyadékok szerkezete és vizsgálata

Az ionfolyadékok szerkezetüket és rendezettségüket tekintve átmenetet képeznek a folyadékok és a kristályos anyagok között. A kristályt alkotó molekulák vagy ionok periodikusan helyezkednek el egy rácsot alkotva, így egy nagy tartományú (teljes rácsra kiterjedő) rendezettség áll fenn. A folyadékban az alkotó részecskék inkább véletlenszerű pozíciót és orientációt foglalnak el, ugyanakkor a rendezettség mértéke a molekulák között lehetséges kölcsönhatások irányítottságától és nagyságától függ. A folyadékkristályokban a nagy tartományú orientációs rendezettség megmarad, viszont a részecskék pozíciója véletlenszerű vagy részlegesen rendezett.

Az ionfolyadékokban folyadékfázisban az ionok közötti, hozzávetőleg ionpáronként néhányszor -100 kJ/mol nagyságrendű kölcsönhatási energia magas strukturális rendű szerkezet kialakulásához járul hozzá. Fluoreszcencia spektroszkópiai tanulmányok során azt találták, hogy az emissziós csúcsok maximuma a gerjesztési hullámhossz növekedésével az

egyre nagyobb hullámhosszak felé tolódik el. A szerzők ezt az eredményt az ionfolyadékokban található energetikailag különböző asszociált formák jelenlétének tulajdonítják [17-20] és red-edge hatásnak nevezik a fent leírt spektrális viselkedést. A kation imidazólium gyűrűje, valamint az anion alkotja a jelen rendszer poláris régióját, míg a kation alkil lánc a nem-poláris részhez tartozik. Mind a poláris és mind a nem-poláris régiók aggregátumok képződésére hajlamosak, kialakítva ezzel a különböző tulajdonságú asszociált szerkezeteket. Nagyon valószínűnek tartjuk, hogy a gerjesztési hullámhossz módosításával más-más összetételű asszociált szerkezetek szelektív gerjesztése történik. Ezekben a központi molekula, esetünkben az imidazólium kation elektronszerkezete a többi molekula – kationok és anionok – elektrosztatikus terében Stark-felhasadást szenved és elektronszintjei közelebb kerülnek egymáshoz, így mind az abszorpciós, mind az emissziós spektrum a hosszabb hullámhosszak irányába tolódik el. Elmondható továbbá, hogy a különféle asszociátumok esetén a kation-anion összetétel és szerkezet más és más, továbbá a feltételezett szerkezetek pozíciója és orientációja véletlenszerű és makroszkopikus szinten nincs jelen sem translációs, sem orientációs rendezettség [21].

Annak érdekében, hogy megtaláljuk a számunkra legalkalmasabb ionfolyadékot, fontos azonosítanunk tehát a szerkezetüket, melynek az említett részleges rendezettsége nyilvánvalóan a részecskék között uralkodó inter- és intramolekuláris kölcsönhatások függvénye. Ellentétben az általános molekuláris folyadékokkal, melyekben hidrogénkötések vagy a dipoláris és/vagy magasabb rendű multipoláris elektrosztatikus kölcsönhatások dominálnak, az ionfolyadékokban, ahogyan azt már korábban említettem, a Coulomb-kölcsönhatás és a hidrogénkötés játssza a fő szerepet [8]. Szerkezetük és fizikai-kémiai tulajdonságaik az előbbieken említetteket figyelembe véve az ionok között jelenlévő számos kölcsönhatás egyensúlyától függ [8, 22], mint Coulomb, dipól, elektronpár donor-akceptor és hidrogén-kötések. Például ezekben a vegyületekben szilárd fázisban kiterjedt, egymással hidrogén-kötésekkel összekapcsolódó hálózat kialakulása lehetséges [23]. Ezen előbbi kölcsönhatások teljes kölcsönhatási energiához való hozzájárulása kvantumkémiai számításokkal határozható meg. Itt említendő, hogy az imidazólium-alapú protikus ionfolyadékokat tekintve az egyik nitrogén atomhoz H atom kapcsolódik, melynek következtében a hidrogénkötéses hálózat jelentősebb lehet [24]. Aprotikus ionfolyadékok esetében az egyes és hármas számú nitrogén atomhoz egyaránt alkil-csoport kapcsolódik, míg a kettes, négyes és ötös helyzetben hidrogén atomok találhatók (1. ábra). Az őket alkotó ionok egymással Coulomb, van der Waals és hidrogén-kötésekkel kapcsolódnak, irányított kötéseket létrehozva közöttük [25].



1. ábra az 1-butil-3-metil-imidazólium kation

Az ionfolyadékok szerkezetének vizsgálata a napjainkban folyó kutatások egy igen aktív területe, a kezdetben főként kísérleti munkákból származó eredmények mára elméleti kémiai számításokkal egészülnek ki. Tanulmányozásukra alkalmas módszerek többek között a röntgen krisztallográfia és neutron diffrakció [26-28], elméleti kémiai [29-32] és rezgési tanulmányok [21, 29, 32-34] NMR relaxáció [35], diffúzió- [36] valamint vezetőképesség mérések [37]. Röntgen diffrakció segítségével lehetőségünk van a kristályszerkezetek meghatározására, míg a Raman spektroszkópia megkönnyíti a kristály és folyadék állapotban való szerkezetek összehasonlítását. A szerkezettel kapcsolatos elméleti kémiai számítások, valamint Raman spektroszkópiás vizsgálatok bebizonyították, hogy a [bmim]⁺ kationok az alkil-csoportjukon keresztül egyfajta lokális szerkezeteket képeznek* [29, 32] Ezek a lokális szerkezetek hasonlóak a kristályokban, krisztallográfiás módszerekkel találtakhoz képest [27]. A Raman spektrumok alapján e fenti kation esetében, a folyadékfázisban, az alkil lánc rotációs izomerizációja következtében előálló szerkezetek közül kettő biztosan megkülönböztethető, egyik esetben az N₁-C₇-C₈-C₉ torziós szög hozzávetőlegesen 60 illetve -60 fok: gauche (*g*) konformáció, illetve 180 fok: transz (*t*) konformáció. Így például a butil-csoportot tekintve, figyelembe véve a C₇-C₈-C₉-C₁₀ diéderes szöget is, beszélhetünk a *gg*, *gt*, *tt*, stb. jelzéssel ellátott konformációs izomerekről. E szerkezetek létezése az ionfolyadékokban, azok sok egyedülálló tulajdonságát értelmezhetővé teszi. A nagyméretű kation és a viszonylag erős ionos kölcsönhatások mellett, a lokális szerkezetek jelenléte is eredményezheti az ionfolyadékok szokatlanul magas viszkozitását, mivel ezek akadályozhatják az ionok transzlációs mozgását. Amfifilitásuk is jól magyarázható inhomogén természetükkel, azaz lokális szerkezetek jelenlétével, ugyanis a poláris molekulák a poláris részben oldódnak, amelybe kation és anion sorolható, míg a nem poláris molekulák a nem poláris részben foglalnak helyet, ahol sűrűn találjuk az alkil láncokat. Valójában több

* Itt megjegyezném, hogy eddig nem született egységes elképzelés az ionfolyadékok önszerveződéseit illetően. Kutatócsoporttól függően doméneknek, aggregátumoknak, asszociátumoknak, valamint lokális szerkezeteknek is nevezik ezt a jelenséget.

kísérleti eredmény is erősen alátámasztja a lokális szerkezetek képződését: A [bmim][Cl] egy kisebb méretű transz polimorf kristályát hirtelen 72°C-ra melegítették, majd idő-bontott Raman spektroszkópiás módszert alkalmazva vizsgálták a melegítés és equilibrálás folyamatát. Melegítés előtt csak a transz-csúcs (625 cm^{-1}) megjelenését regisztrálták, jól mutatva az olvasztani kívánt kristály szerkezetét. Olvasztás után ez a csúcs sokkal intenzívebb maradt, mint a 603 cm^{-1} -nél megfigyelt gauche-csúcs. Ezt követően ez utóbbi vált intenzívebbé, s mintegy 10 perc várakozás után a transz/gauche intenzitás arány állandó értékre állt be. A konformerek között megfigyelt hosszú egyensúlyi idő azt jelzi, hogy a folyadék halmazállapotú [bmim][Cl]-ben a kation transz és gauche konformerei nem tudnak közvetlenül egymásba alakulni, a konformerek folyadékfázisra vonatkozó egyensúlya csak az után tud kialakulni, ha a szilárd fázisbeli nagyobb rendezettségű szerkezet átalakult a folyadék fázisnak megfelelővé, tehát megolvadás után ez további időt igényel [38]. Ezenkívül ezek a lokális szerkezetek valószínűleg megakadályozzák a [bmim][X] ionfolyadékok (ahol az X= Cl, Br, I, BF₄, PF₆) kristályosodását, így eredményezve az alacsonyabb olvadáspontot [4]. A lokális szerkezetek létezését tovább bizonyítja a [C_nmim][BF₄] rendszerek esetén megfigyelt entalpia különbségek ($\Delta H = H_{\text{gauche}} - H_{\text{transz}}$), melyeket a két konformerhez tartozó csúcs Raman intenzitás arányának hőmérsékletfüggéséből határoztak meg [21, 39]. A különböző hosszúságú alkil láncsal rendelkező ionfolyadékokra kapott ΔH értékek mindegyike jelentősen alacsonyabb az irodalomból ismert szabad n-alkán láncra vonatkozó $\sim 2.5\text{ kJ/mol}$ értéknél [40]. A szerzők ezen eredményeket alkil láncok között létrejövő kölcsönhatásokon alapuló asszociátumok jelenléteként értelmezik, valamint ezek alapján elvetik az oldatban található önálló alkil láncsal rendelkező kationok lehetőségét. Ismert ugyanakkor, hogy a konformerek relatív energiáját a szomszédos csoportok is befolyásolják, alkoholok esetében a [41]. számú közleményben találhatunk erre példát.

Emellett számos tanulmány tűzte ki céljául a hidrogén-kötések létezésének igazolását az 1-alkil-3-metil-imidazólium kationból és különböző anionokból (például Cl⁻, Br⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, OTf⁻, TFI⁻, ...) álló rendszerek esetében. NMR, IR és konduktometriás vizsgálatok alátámasztották a hidrogén-kötések jelenlétét a kation és halogenidek között [26, 37]. Huang és mtsai megállapították, hogy a C₂ szénhez (1. ábra) kapcsolódó hidrogén atom részt vesz az anionnal való hidrogén-kötésben a tiszta [emim][BF₄] ionfolyadékban [42]. Hasonló eredmények születtek a [bmim][PF₆] és [bmim][BF₄] ionfolyadékok esetében is Suarez [37] valamint Lin és mtsai által [43]. Az imidazólium kation és a hozzá tartozó anion közötti kölcsönhatás jellegét röntgenkrisztallográfiás vizsgálatok mellett még kvantumkémiai számításokkal is tanulmányozták [29-30]. Az anion és a kation relatív helyzete fontos tényező

az ionfolyadékok fizikai és kémiai sajátosságait illetően. Például a különböző aniont tartalmazó ionfolyadékoknál megállapított olvadáspont változás, a kölcsönhatási energiákban levő változással magyarázható, és a relatív pozíció pedig az aniontól függ [44]. Ezzel ellentétben szimulációs vizsgálatok és kísérletek azt mutatták, hogy a relatív pozíciókban való különbségek nagyon kicsik az eltérő anionok esetében [45]. Viszont jó néhány olyan számításhoz is olvashatunk, melyben azt állítják, hogy az anion relatív helyzete a kationhoz képest az anion típusával változik, és az imidazólium-alapú ionfolyadékok esetében az anion és a H-C(2) közötti kölcsönhatásnak kiemelt szerepet tulajdonítanak a szerkezet meghatározásában [44, 46]. A láthatóan fennálló ellentmondások tisztázására még vizsgálatok szükségesek.

I.3. Jelen vizsgálatok előzményei

Az ionfolyadékok rendkívül alacsony illékonysága lehetővé teszi a legtöbb szerves oldószer alkalmazásakor elkerülhetetlenül fellépő szennyeződések megelőzését, ugyanakkor a szintetikus kémiában a legkülönbözőbb reakciók esetében eredményesen alkalmazhatóak reakcióközegként, ill. alternatív oldószerként. Intézetünkben az imidazólium kation-alapú ionfolyadékokra vonatkozóan jelenleg is széleskörű vizsgálatok folynak. Szintézisük mellett Kollár László és munkatársai eredményesen alkalmaztak imidazólium kation-alapú ionfolyadékokat reakcióközegként homogénkatalitikus karbonilezési folyamatok során [47-48]. Felhasználásuk elősegítése céljából indokolt ugyanakkor a fizikai és kémiai tulajdonságaik igen részletes vizsgálata, melyek közül az egyik legfontosabb sajátos szerkezetük. Ehhez kapcsolódóan témavezetőm és munkatársai az ionfolyadékok szilárd-szilárd és szilárd-folyadék fázisátmeneteit vizsgálták [23, 49]. A végzett szerkezetanalízis során az általuk vizsgált eltérő aniont tartalmazó ionfolyadékoknál egynél több stabil szerkezetet találtak, melyek energetikailag is különböztek. Az eredmény egyrészt rávilágított az ionfolyadékok korábban is ismert összetett szerkezetére, továbbá felvetette, hogy az említett ionfolyadékok kristálya polimorf szerkezetű.

I.4 Az ionfolyadékok kétkomponensű elegyei

A hidrogén-kötéseket tartalmazó rendszerek napjainkban is széleskörű vizsgálatok tárgyát képezik, melynek oka, hogy saját szerkezetük meghatározó a bennük oldott anyag szolvatációs héjára. Tanszékünkön témavezetőm és munkatársai elméleti kémiai számításokon alapuló munkái a folyadékszerkezet felderítésére irányulnak [50]. Számos vizsgálat célozta meg továbbá a kétkomponensű elegyekben kialakult, a tömbfázistól eltérő szolvatációs héj tanulmányozását is. Ehhez kapcsolódóan témavezetőm és munkatársai primer alkoholokat tartalmazó kétkomponensű elegyeken végzett elméleti és kísérleti vizsgálataik során kapott eredményeik a szolvatációs héj jelentős megváltozását mutatják egy jellegzetes oldószer koncentráció felett, és heteromolekuláris klaszterek képződését feltételezik a szolvatációs héjban, az oldott anyag körül [51-52].

Az utóbbi években az ionfolyadékok alkalmazásának középpontjában a kémiai folyamatok lejátszódásának helyt adó, oldószerként való felhasználás áll. Az imidazólium kation alapú ionfolyadékok különböző polaritású oldószerekben történő oldhatóságának tanulmányozása során minden esetben teljesen oldhatónak találták őket poláris oldószerekben (pl. acetonitril), viszont a poláris lánc korlátozott oldása révén az apoláris oldószerekben (pl. kloroform), csak részlegesen [17]. Az évek során az érdeklődés középpontjába kerültek az imidazólium alapú ionfolyadékok protikus oldószerekkel úgy, mint vízzel vagy primer alkoholokkal alkotott biner elegyeinek kölcsönhatásai és tulajdonságai [53-54]. Ismert, hogy az ionfolyadékok (esetünkben főleg a [bmim][BF₄]) levegőn hagyva akár 1 mol/dm³ vizet is megköthetnek [55]. A viszkozitás, a kation / anion töltéseloszlása, elektrokémiai és szolvatációs viselkedés mind azok közé a tulajdonságok közé tartoznak, melyek módosulnak a társoldószer hozzáadásának következtében, mindamelllett a tiszta ionfolyadék szerkezete is megváltozik az imidazólium kation és a társoldószer közötti intermolekuláris kölcsönhatások révén [56]. Ennek okán számos munka született az ionfolyadékokból és vízből álló rendszer tanulmányozásának céljából [26, 34]. A [bmim][BF₄] egyike a legnépszerűbb ionfolyadékoknak, vízzel és primer alkoholokkal a teljes koncentráció tartományban elegyedik, így ideális rendszer a társoldószer hatására bekövetkező szerkezeti változások nyomkövetésére. Míg a víz, mint szennyeződés lehet jelen a közismerten higroszkópos ionfolyadék mellett, úgy az alkoholokkal alkotott kétkomponensű elegyek létrehozásával az ionfolyadék felhasználási lehetőségeinek száma tovább bővíthet [57]. C. Fong-Padrón és munkatársai a protikus alkoholokkal analóg viselkedésű, imidazólium-alapú ionfolyadékok és

víz kölcsönhatásait vizsgálták [30]. Megállapították, hogy a víz mennyiségének folyamatos növekedésével először az aniont, majd a kationt veszik körül a víz molekulák, tehát ionos klaszterek képződnek, végül a folyadékelegyen a kationok és anionok főként vízben szolvatált ionpárokként lesznek jelen. A szerzők feltételezik, hogy a tiszta ionfolyadékban a jelenlévő összes ion egyetlen egy összetartó hálózatot alkot, mely csak a vízzel történő hígítás során esik szét kisebb egységekre, majd egymástól szeparált ionpárookra. Felmerül a kérdés, hogy a vízzel hasonló szerkezetű és viselkedésű primer alkoholok ettől mennyiben eltérő módon befolyásolják a folyadékfázisban kialakult szerkezeteket.

II. Célkitűzés

Az utóbbi néhány évben az ionfolyadékok alkalmazása jelentősen kibővült kétkomponensű elegyeinek oldószerként való használatával. Azonban ahogy azt már korábban is említettem, a társoldószer jelenléte számos fizikai-kémiai sajátosság módosulását okozza, így értelemszerű, hogy nem csak a tiszta ionfolyadék, hanem annak bináris elegyei is részletes tanulmányozást igényelnek.

Aszerint, hogy milyen mérési technikával tanulmányozzák az ionfolyadékokat, vagy hogyan választják meg a molekuláris értelmezés során az elméleti kémiai számításokhoz használt modell-rendszert és az alkalmazott módszert, a kapott eredményeket többféleképpen értelmezik a szakirodalomban: beszélnek doménekről, asszociátumokról, aggregátumokról, lokális szerkezetekről, vagy éppen ionok hidrogén-kötéssel összekötött összefüggő hálózatról is. Abban azonban minden munka egyetért, hogy az ionfolyadékok rendezett szerkezettel rendelkeznek, ami ugyanakkor nem homogén, különböző tulajdonságú kisebb, pl. ionpárok, vagy nagyobb, akár több száz ion alkotta részekből áll. Így jelen munkánkban a rendezett szerkezet pontosabb leírásához szeretnénk hozzájárulni.

Ismert továbbá, hogy ezen asszociált struktúrák képződésében döntő szerepet játszik a hidrogén-kötés jelenléte. Amennyiben az ionfolyadékot szerves vagy szervetlen oldószerrel elegyítjük, asszociációjuk az oldószer molekulák révén módosulhat, a meglévő hidrogénkötések felszakadhatnak és helyettük újak képződhetnek. Ennek következtében a gyakorlati felhasználás szempontjából elengedhetetlen maga a szolvatációs folyamat és a társoldószer következtében létrejövő szerkezeti változások részletes tanulmányozása.

Az előzetesen ismertetett vizsgálataink alapján jelen munkánkban az imidazólium kation alapú ionfolyadékok, valamint primer alkoholokkal képzett kétkomponensű elegyeinek spektroszkópiai vizsgálatára fókuszáltunk. Fluoreszcenciás méréseket végeztünk, hogy felderítsük a hőmérséklet emelésének, az anion típusának és a társoldószer jelenlétének az emissziós tulajdonságokra gyakorolt hatását. Azt a megállapítást kihasználva, miszerint az imidazólium kation alapú ionfolyadékok fluoreszcenciás vizsgálata jelzőanyagok nélkül is elvégezhető, célunk, a molekulaszerkezetben végbemenő változásokat oldott anyagok jelenléte nélkül végigkövetni. Mivel a szakirodalom szerint az imidazólium kation butil-csoportját tekintve különböző konformereket hozhatunk létre, melyek folyadékfázisbeli aránya a társoldószer hozzáadásával módosulhat, a primer alkoholok hatásával kapcsolatos eredményeinket Raman spektroszkópás mérésekkel egészítettük ki. A molekuláris szintű értelmezéshez a mért és számolt Raman spektrumok összehasonlítását végeztük el, kiegészítve előbbi vizsgálatokat molekuladinamikai szimulációval.

III. Vizsgált anyagok és a vizsgálat módszerei

III.1. Az imidazólium kation-alapú ionfolyadékok

Vizsgálatainkhoz két elterjedt ionfolyadékot választottunk: [bmim][BF₄]-et és [bmim][PF₆]-ot. Ezeket a vegyületeket tehát azonos, az 1-butil-3-metil-imidazólium kation, míg eltérő anion, tetrafluoroborát- és hexafluorofoszfát-ion alkotja. Tulajdonságaikat tekintve a [bmim][BF₄] hidrofil, míg a [bmim][PF₆] hidrofób jellegű. A két ionfolyadék szobahőmérsékleten folyadék halmazállapotú, termikus stabilitásuk és olvadáspontjuk közel azonos, míg polaritásuk következtében eltérő módon oldódnak vízben és különböző láncosszú alkoholokban [17].

III.2. Oldatkészítés

Méréseink során a tiszta [bmim][PF₆] és [bmim][BF₄] ionfolyadékokat valamint ez utóbbi ionfolyadék metanollal és etanollal alkotott elegyeit tanulmányoztuk. A 98,5 %-nál nagyobb tisztaságú ionfolyadékokat és a HPLC tisztaságú primer alkoholokat a Sigma Aldrichtól vásároltuk. Az elegyek esetében több eltérő összetételű oldatot vizsgáltunk, ahol az egyes pontokat úgy választottuk ki, hogy az ionfolyadék móltörtje 1,00-0,50 között 0,10 lépésenként valamint 0,50-0,00 között 0,05 lépésenként változzon. Az oldatok készítése során védőgázként argont használtunk.

III. 3. Kísérletes módszerek

III.3.1. Fluoreszcenciás mérések

A fluorimetriás vizsgálatokat a Fluorolog $\tau 3$ nagyérzékenységű spektrofluoriméterrel (Jobin-Yvon/Spex) végeztük. A műszer gerjesztési, emissziós, polarizációs és anizotrópia-lecsengési görbék felvételéhez, valamint fluoreszcencia élettartam mérésére alkalmas. Első lépésként felvettük a tiszta [bmim][BF₄] ionfolyadék, majd metanollal, valamint etanollal alkotott elegyeinek steady-state spektrumait a gerjesztési hullámhossz függvényében. A gerjesztési hullámhosszt 250-450 nm között változtattuk 2 nm-es lépésenként, míg a hozzájuk tartozó emissziót 300 és 600 nm között regisztráltuk. Adatgyűjtési integrációs időnek 0,1 másodpercet választottunk. A monokromátorokon a gerjesztési, illetve az emissziós oldalon a

sávszélességet 5-5 nm-re állítottuk. A mérésekhez 2 mm rétegvastagságú küvettát és jobb oldali detektálást alkalmaztunk. A mérések 5 különböző hőmérsékleten: 288, 293, 298, 303, 308 K-en történtek.

III.3.2. Mikro-Raman spektroszkópiás mérések

A mintákat Labram HR 800 konfokális Raman spektrométerrel (HORIBA Jobin Yvon S.A.S., Longjumeau Cedex, Franciaország) analizáltuk. A mikro-Raman mérésekhez az előzetes kísérleteink során legoptimálisabbnak talált paramétereket használtuk: 472,94 nm hullámhosszúságú, látható fényű lézert alkalmaztunk. A mérések esetén 5 s felvételi időt és 200 darab akkumulált felvételszámot választottunk. A spektrumok további feldolgozásához a LabSpec4.18 (HORIBA Jobin Yvon Ltd., Stanmore, Moddlesex, UK) programot használtuk.

III.3.3. Fotometriás mérések

A fotometriás mérések során az abszorpciós spektrumokat Specord Plus 210 spektrofotométerrel (Analytik Jena AG, Jena, Germany) regisztráltuk. A spektrumokat 200-1100 nm hullámhossztartományban, 2 nm-es résszélesség mellett vettük fel. Referenciaként vizet használtunk, a méréseket 1 cm optikai úthosszal rendelkező, zárható kvarcküvettában végeztük 25 °C-on.

III.4. Elméleti kémiai számítások

III.4.1. Raman spektrumok számítása

A Raman-spektrumok számítása a harmonikus oszcillátor közelítés alkalmazása mellett történt, az általunk létrehozott modell szerkezetek geometriai optimalizálása után végezve rezgési (frekvencia) analízist. A számításokhoz az M05-2X hibrid meta-GGA sűrűségfukcionált [58] és Dunning-féle korreláció-konzisztens aug-cc-pVDZ báziskészletet [59] alkalmaztuk. A felsorolt műveleteket Gaussian 09 programcsomag [60] segítségével végeztük. A számolt spektrumok értékelésére és megjelenítésére, valamint a rezgések azonosítására a Molden és a GaussView 5.0 programokat használtuk.

III.4.2. Molekuladinamikai szimulációk

Packmol program segítségével szimulációs dobozokat hoztunk létre az általunk vizsgált két ionfolyadékra vonatkozóan. A dobozok méretét az ismert sűrűség és moláris tömeg értékek segítségével határoztuk meg ($a \approx 40 \text{ \AA}$ az anionoktól függően), és a dobozokba 200 darab ionpárt helyeztünk. Mivel a periodikus határfeltétel a nagyobb molekulák/ionok esetén nem működik jól a Hyperchem programcsomagban, az állandó konstans térfogatot úgy biztosítottuk, hogy a dobozon kívül megfelelő sűrűséggel rögzített helyzetű vízmolekulákat helyeztünk el, néhány Angstrom rétegvastagsággal. Az atomok töltését B3LYP/6-31G* módszer és báziskészlet alkalmazásával határoztuk meg (az ionok optimalizációja is ezeken az elméleti szinteken történt), a molekuladinamikai szimulációkat MM+ erőter alkalmazásával végeztük.

A szimulációs dobozok elkészítése után elsőként geometria optimalizációkat végeztünk, majd ezt követően végeztük a MD szimulációkat, tehát:

- 1.) Geometria optimalizáció során az átlagos gradiens értékét $1 \text{ kJ/mol/\AA}$ alá vittük.
- 2.) A szimulációs dobozokat $298,15 \text{ K}$ -re fűtöttük 10 ps idő alatt.
- 3.) 300 ps -os $298,15 \text{ K}$ -en történő egyensúlyt állapítást alkalmaztunk.
- 4.) Az egyensúlyt követően kezdtük az adatok gyűjtését.

A MD szimuláció minden szakaszában $0,1 \text{ fs}$ idejű lépésközt alkalmaztunk.

A „cutoff” (switched cutoff) értékek megadásával lehetőségünk van a részecskék között nagyobb távolságban elhanyagolhatóvá váló kölcsönhatások számításának elhagyására, tehát a szimuláció számítási igényének jelentős csökkentésére. A belső és a külső gömb rádiuszait, melyek között a kölcsönhatási energia aktuális értékét nulla értékre csökkentjük, 12 és $19 \text{ \AA}$ között választottuk meg. Eltérő kezdeti „random seed” adatokkal és kissé különböző „cutoff” tartományokkal párhuzamos szimulációkat is végeztünk. A 300 ps -os, $298,15 \text{ K}$ -en történő egyensúlyt követően az adatgyűjtést 5 ps -onként végeztük. A jelenlévő 200 db kationban megtalálható NC-CC és CC-CC torziós szögek kijelölése után, kiértékeléskor, gauche konformációnak tekintettük a torziós szöget amennyiben abszolút értéke $45\text{--}75^\circ$ fok közötti tartományba esett, míg a transz konformációra a $165\text{--}180^\circ$ (ill. $-165\text{--}180$) tartományt szabtuk meg. Előbbiek után meghatároztuk a g és t konformerekre vonatkozó arányt.

IV. Eredmények

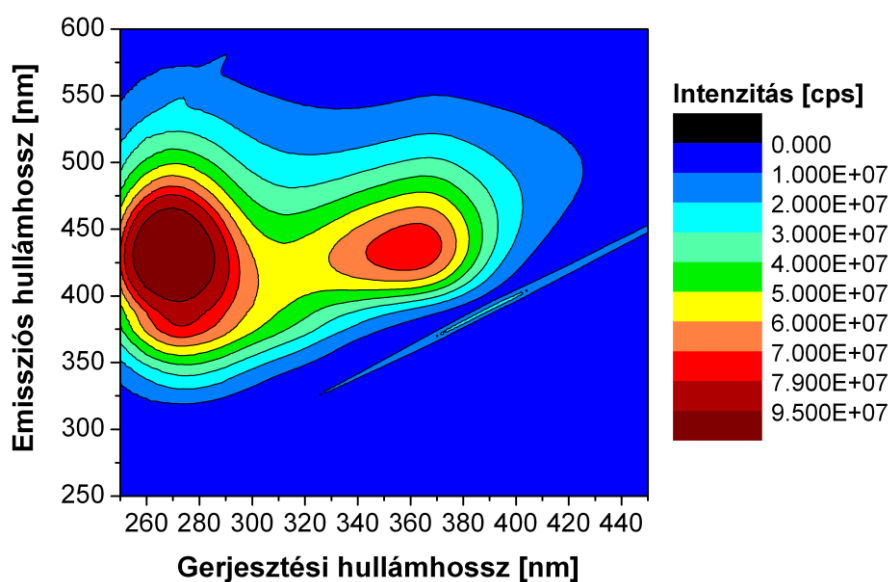
IV.1. Fluoreszcenciás mérések eredményei

Az oldószer tömbfázisú tulajdonságainak leírása mellett fontos cél a szerkezeti inhomogenitások felderítése, melyhez kapcsolódóan az elmúlt években széleskörűen foglalkoznak az imidazólium alapú ionfolyadékok fotofizikai és spektroszkópiai vizsgálataival. Számos munka az ionfolyadékban oldott anyag optikai tanulmányozására fókuszál [61]. Megállapítást nyert ugyanakkor, hogy ezek az ionfolyadékok nem elhanyagolható abszorpciót mutatnak 300 nm felett és az imidazol gyűrű önmagában is jelentős fluoreszcenciával rendelkezik [17], mely lehetővé teszi az alkylimidazólium kation tartalmú ionfolyadékok jelzőanyag nélküli fluoreszcenciás módszerekkel történő tanulmányozását is. Ezt követően $[C_n\text{mim}][X]$ típusú ionfolyadékok esetében a gerjesztési hullámhossztól függő fluoreszcenciás tulajdonságról számoltak be [17, 20, 61]. Habár felmerült annak a lehetősége, hogy az optikailag tiszta imidazólium kation alapú ionfolyadékok nem rendelkeznek abszorpcióval az UV-látható tartományban (250-300 nm között és felette) és fluoreszcenciás viselkedésük csak szennyeződés következménye [2], további munkák során egyértelműen megállapították, hogy mind az abszorpciós mind a fluoreszcenciás tulajdonságok ténylegesen az ionfolyadékokhoz rendelhetőek [19, 62].

IV.1.1. A tiszta ionfolyadékok rendezett szerkezete

Munkánk során első lépésként a tiszta $[bmim][BF_4]$ IL fluoreszcenciás tulajdonságait részleteiben tanulmányoztuk. A 2. ábrán a tanulmányozott ionfolyadék 300 és 600 nm között rögzített steady-state fluoreszcencia emissziós spektrumai láthatóak a 250 és 450 nm között változtatott gerjesztési hullámhossz függvényében. Ismeretes, hogy a Kasha-szabály értelmében kondenzált állapotban bármilyen fluoreszcenciás tulajdonsággal rendelkező anyagra igaz, ha az oldatban csak egy formában van jelen, akkor a hozzá rendelhető emissziós csúcs maximuma független az alkalmazott gerjesztési hullámhossztól [63-64]. Ezzel szemben a 2. ábrán gerjesztési hullámhossztól függő emissziós csúcs maximumok láthatóak. Körülbelül 260-280 nm-es gerjesztési hullámhossz tartományban a mért emissziós sáv két részből áll össze. Egy kevésbé intenzív csúcs található 378 nm környékén, ami a gerjesztési hullámhossz növelésével teljesen eltűnik. A 430 nm-nél található másik csúcs sokkal

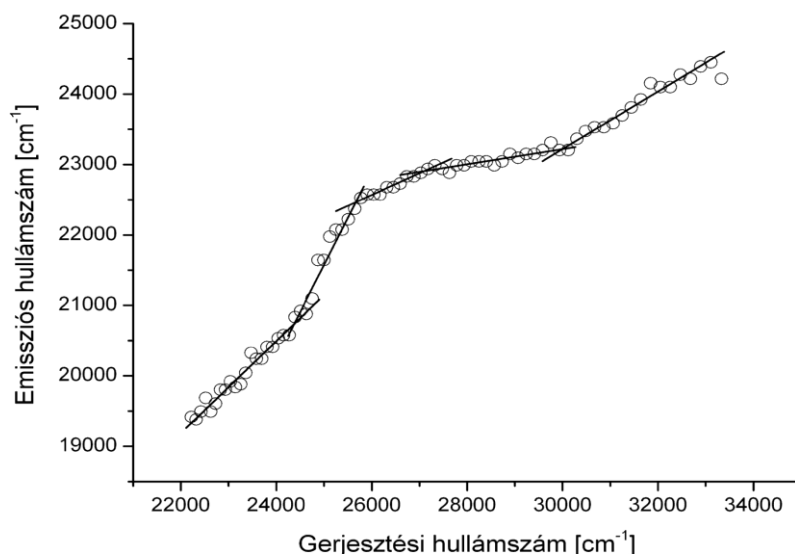
intenzívebb a rövidebb hullámhossznál találtnál. Ráadásul ez a csúcs eltolódik a hosszabb hullámhosszak felé a gerjesztési hullámhossz 300 nm-től 400 nm-ig történő növelése során. Az itt tapasztalt jelenség, mely szerint a fluoreszcenciás csúcs helye függ a gerjesztési hullámhossztól összhangban van az imidazólium alapú ionfolyadékok esetében a korábban leírtakkal [17, 20, 61]. Ezekben a munkákban a fluoreszcencia spektrumoknak a gerjesztési hullámhossztól való ilyen függését az energetikailag eltérő és különböző szerkezetű asszociátumok, domének jelenlétének tulajdonítják. A rövid hullámhosszú emissziós csúcsot a szabad kationhoz, míg a hosszabb hullámhosszaknál találhatóakat a kation különböző asszociált formáihoz rendelik.



2. ábra A tiszta [bmim][BF₄] fluoreszcencia emissziós spektrumai a gerjesztési hullámhossz függvényében 298 K-en

Kutatócsoportunk egy korábbi munkája során már tanulmányozta, hogy az emissziós csúcsok maximumainak eltolódása hogyan adja vissza az energetikailag különböző szerkezetek jelenlétét az oldatban [65]. A fluoreszcenciás csúcsok helyének a gerjesztési hullámszámtól való függése megmutatja a különböző átmeneteket, amikor az egyik fajta szerkezet emissziója a másikba változik. Ezért annak céljából, hogy a vizsgált ionfolyadékban észlelhető koncentrációban jelenlévő energetikailag különböző szerkezetek számát meghatározzuk a gerjesztési hullámszám függvényében ábrázoltuk az emissziós maximumok helyét (3. ábra). Ha figyelembe vesszük, hogy az emissziós csúcsok fokozatos eltolódása a különböző szerkezetek közötti koncentrációk fokozatos változásától függ, akkor a gerjesztési

hullámszám függvényében ábrázolt emissziós maximumok helye által meghatározott görbére illeszthető egyenesek számával jellemezhetjük az adott rendszerben jelenlévő energetikailag különböző szerkezetek számát, amik lehetnek akár domének, asszociátmok, aggregátumok vagy éppen kation-anion párok is. Eredményeink szerint 25 °C-on a tiszta [bmim][BF₄] esetében 5 energetikailag különböző szerkezet van jelen az alkalmazott módszerrel észlelhető mennyiségben.



3. ábra Az emissziós maximumhelyek függése a gerjesztési hullámszámtól a tiszta [bmim][BF₄] ionfolyadék esetében, 298 K-en

Ismert az is, hogy a fluoreszcencia intenzitás csökken a hőmérséklet emelésével. Ennek a jelenségnek az az oka, hogy magasabb hőmérsékleten a szomszédos részecskékkel történő gyakoribb ütközések során a gerjesztett molekula energiafeleslegének nagyobb részét tudja átadni nem-sugárzó módon és a maradék energiafelesleget emittálja csak fluoreszcencia sugárzásként. Munkánk során megnéztük hogyan változik 208 és 308 K között a tiszta ionfolyadék fluoreszcenciás tulajdonsága. A spektrumok alakja alig változott, ugyanakkor már igen kis, mindösszesen 5 K hőmérsékletváltozás is szembetűnően hatást gyakorolt a jelenlévő energetikailag különböző szerkezetek számára és koncentrációjára is. Eredményeink szerint 288 és 298 K-en 5, 293 és 303 K-en 4 míg 308 K-en 3 energetikailag különböző szerkezetet találtunk. A különböző szerkezetek koncentrációinak változását illetve egyes szerkezetek eltűnését jól szemlélteti a gerjesztési hullámszám függvényében ábrázolt fluoreszcencia intenzitások helye által meghatározott mérési pontokra illesztett egyenesek

metszéspontjai, melyeket az I. táblázatban foglaltunk össze. A hőmérséklet emelésével ezek a metszéspontok eltolódnak a magasabb vagy alacsonyabb hullámszámok felé illetve az észlelhető koncentrációban jelenlévő szerkezetek számának csökkenésével egyes metszéspontok eltűnnek. Mivel a hőmérséklet változtatásával nem figyelhető meg trend sem a metszéspontok eltolódásának iránya, sem pedig azok számának változása terén, a hőmérséklet 5 K-nel történő változtatása esetén minden esetben szignifikáns változásokat tapasztaltunk, ezért elmondhatjuk, hogy folyadékfázisban jelenlévő energetikailag különböző szerkezetek száma és koncentrációja a hőmérséklet változásával dinamikusan változik, az egyes szerkezetek könnyen átalakulnak egymásba. Nem találtunk továbbá egyetlenegy olyan szerkezetet sem, mely a vizsgált hőmérséklettartományban kitüntetett szereppel rendelkezne.

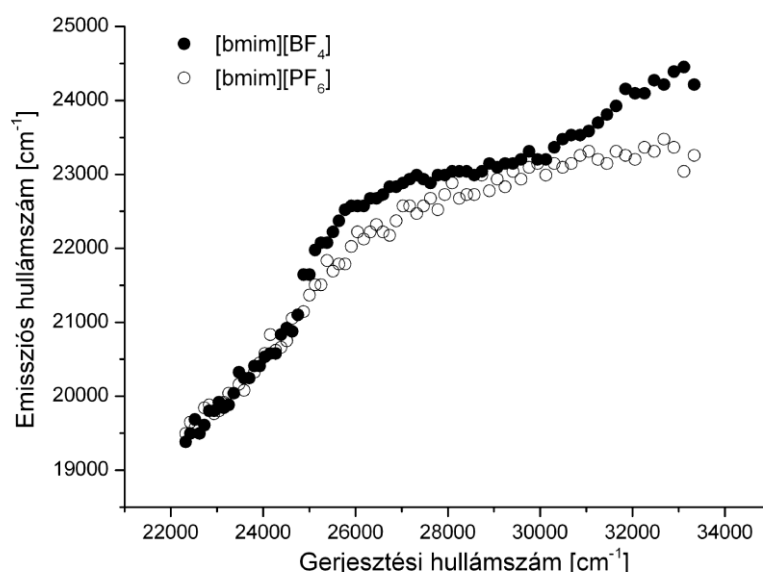
I.táblázat A tiszta [bmim][BF₄] ionfolyadék energetikailag különböző szerkezeteit reprezentáló egyenesek metszéspontjainak hőmérsékletfüggése

Hőmérséklet [K]	Metszet helye I [cm ⁻¹]	Metszet helye II [cm ⁻¹]	Metszet helye III [cm ⁻¹]	Metszet helye IV [cm ⁻¹]
288	24 096	25 882	26 790	30 243
293	23 923	-	26 230	30 729
298	24 373	25 669	27 111	30 033
303	23 875	-	26 147	30 512
308	-	-	26 438	30 202

IV.1.2. Anion típusának fluoreszcenciás tulajdonságokra gyakorolt hatása

Az ionfolyadékok tulajdonságait az azt alkotó ionok kombinációja is befolyásolja. A széleskörűen alkalmazott imidazólium alapú ionfolyadékok esetében, mint ahogyan azt már említettük, a [bmim] kation kombinációja [BF₄] anionnal hidrofil, míg [PF₆] anionnal hidrofób tulajdonságú ionfolyadékot eredményez [4]. Ezzel szemben más tulajdonságok, mint például a szilárd-folyadék fázisátmenet hőmérséklete, azaz olvadáspont nem függ az anion típusától [49]. A [bmim][BF₄]-hez hasonlóan [bmim][PF₆] esetében is beszámoltak már a gerjesztési hullámhossztól függő fluoreszcenciás tulajdonságokról [20], viszont az

imidazólium kation alapú ionfolyadékok esetében ezen oldószercsoport spektroszkópai tulajdonságait majdnem függetlennek találták az aniontól [17].



4.ábra Az emissziós maximumok helyének gerjesztési hullámszámtól való függése a tiszta [bmim][BF₄] és [bmim][PF₆] ionfolyadékok esetében 298 K-en

Kutatócsoportunk korábbi munkája során a [bmim][PF₆] ionfolyadék szerkezetének dinamikai tulajdonságait tanulmányozták [66]. Ezen mérések alapján 288 és 298 K-en három, míg 293 K-en két mérhető koncentrációban jelenlévő energetikailag különböző szerkezetet valószínűsítünk. Összehasonlítva a jelen munkában bemutatott mérésekkel elmondhatjuk, hogy adott hőmérsékleten kevesebb energetikailag különböző szerkezet mérhető a [PF₆] aniont tartalmazó ionfolyadék esetében (4. ábra). Ennek legvalószínűbb oka a kation-anion koordinációban keresendő. Mindkét anion hidrogén-kötések kialakítására képes az imidazólium kationnal, viszont az anionok eltérő méretéből és geometriájából következően az anion és kation közötti távolság is különbözni fog. Ha feltételezzük a több tíz vagy száz ionból álló asszociátumok létét, ahol egyrészt a kationok közötti kölcsönhatás másrészt a kation és anion közötti kölcsönhatás a meghatározó, akkor az asszociátumokat összetartó kölcsönhatás erősségére hatást gyakorol az ionok közötti lehetséges távolság is, ami a tetrahedrális szerkezetű [BF₄] anion esetében kisebb, mint a nagyobb oktahedrális [PF₆] anionnál.

Összehasonlítva a korábbi [66] és a jelen munkában bemutatott eredményeinket elmondhatjuk, hogy az anion típusától nem független az adott hőmérsékleten észlelhető koncentrációban jelenlévő energetikailag különböző szerkezetek száma, viszont a hőmérséklet

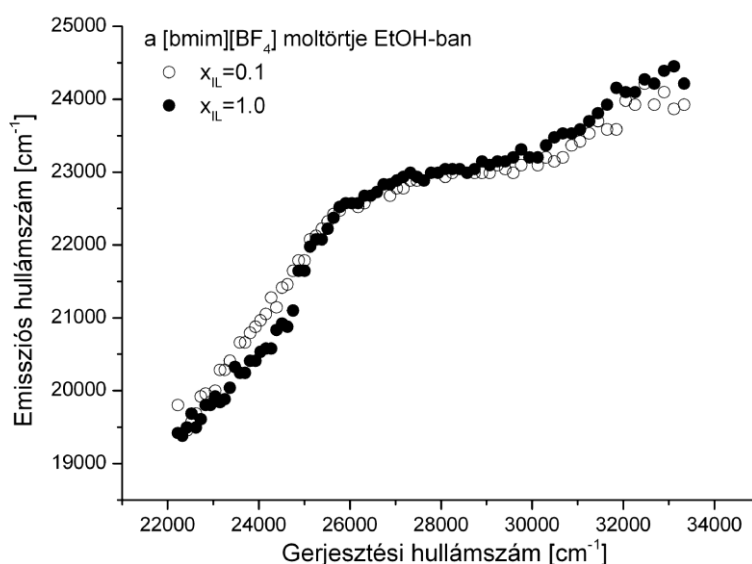
változtatásával ezek a szerkezetek az anion típusától függetlenül könnyen átalakulnak egymásba.

IV.1.3. Társoldószer hatása a kialakult szerkezetre

A hidrogénkötésre képes oldószerek, mint például a víz vagy a primer alkoholok szerkezetének felderítésére törekvő leírások még ma sem teljesek. Témavezetőm és munkatársai primer alkoholok és azok biner elegyeinek tanulmányozása során jelentős eredményekkel járultak hozzá ezen oldószerek hőmérsékletfüggő klaszter-szerkezeteinek leírásához [50]. Tekintettel arra, hogy a korábban bemutatott módon az imidazólium kation alapú ionfolyadékok is képesek hidrogén-kötések kialakítására, melyet szilárd fázisban már témavezetőm és munkatársai is vizsgáltak [23], célravezetőnek tűnt a [bmim][BF₄] ionfolyadék esetében a társoldószer hatását primer alkoholok esetében tanulmányozni.

A [bmim][BF₄] ionfolyadék teljes mértékben elegyedik metanollal és etanollal [53], így munkák során az ionfolyadék teljes 1,0-0,1 móltört tartományában végeztük a fluorimetriás méréseket. Ezen mérési technikával szignifikáns különbség nem állapítható meg az alkalmazott két különböző alkoholos társoldószer hatását tekintve, a tendenciák hasonlóak mind a metanolt mind az etanolt tartalmazó elegyek esetében. Elmondható továbbá, hogy az ionfolyadékhhoz rendelhető steady-state spektrumok alakja nem változott számottevően a tiszta oldószerben mérthez képest, viszont az intenzitása a társoldószer koncentrációjának a növekedésével drasztikusan csökkent. Összehasonlítás céljából az 5. ábrán ábrázoltuk az emissziós maximumok helyét a gerjesztési hullámhossz függvényében a tiszta ionfolyadék és az etanolban oldott legalacsonyabb ionfolyadék tartalmú ($x=0,1$) elegyének estében, valamint szintén ezen oldószer elegy esetében a II. táblázatban összefoglaltuk az energetikailag különböző szerkezetekhez rendelhető mérési pontokra illesztett egyenesek metszéspontjait is a vizsgált koncentrációtartományban. A táblázatban szereplő adatok és az intenzitás csökkenés alapján elmondhatjuk, hogy a társoldószer hatása nem eredményez olyan energetikailag új szerkezeteket, melyek a tiszta ionfolyadékokban nem léteztek és ezzel a technikával azonosíthatóak lennének. A tiszta ionfolyadékokban jelenlévő szerkezetek száma és koncentrációja is csökken, de még igen alacsony ionfolyadék koncentráció mellett is észlelhető módon jelen van két-három a tiszta ionfolyadékban is jelenlévőhöz hasonló szerkezet.

Az alkoholos hígítás hatására várhatóan az ionfolyadékokban jelenlévő hidrogén-kötések fokozatosan felbomlanak és új kötések kialakulását várjuk az alkohol molekulák és az ionok között. A MeOH és EtOH molekulák hidrogén kötések kialakítása során egyaránt viselkedhetnek proton donorként és akceptorként is, így mind a proton donor [bmim] kationnal, mind az proton akceptor $[\text{BF}_4]$ anionnal képesek új kötések kialakítani. Ezek a gyenge kapcsolódások az alkohol $-\text{OH}$ csoportjának H-atomja és az anion F-atomja, valamint az alkohol O-atomja és kation imidazol gyűrűn lévő H-atomok között várhatóak. Habár a dolgozatban bemutatott fluoreszcenciás mérések eredményei alapján ezen feltételezett új kötésekre nem találtunk bizonyítékot, eredményeink alapján valószínűsíthető, hogy az ionfolyadék társoldószerrel történő hígítása során az elegy a tiszta oldószerekhez, azaz $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$ -hez és MeOH-hoz ill. EtOH-hoz hasonlóan dinamikusán változó heterogén rendezett szerkezettel rendelkezik.



5.ábra Az emissziós maximumhelyek függése a gerjesztési hullámszámtól a tiszta $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$ és EtOH-lal alkotott elegye esetében 298 K-en

II. táblázat A [bmim][BF₄]-EtOH elegy energetikailg különböző szerkezeteihez rendelhető egyenesek metszéspontjai az ionfolyadék 1,0 – 0,1 között változó moltörtjének a függvényében 298 K-en

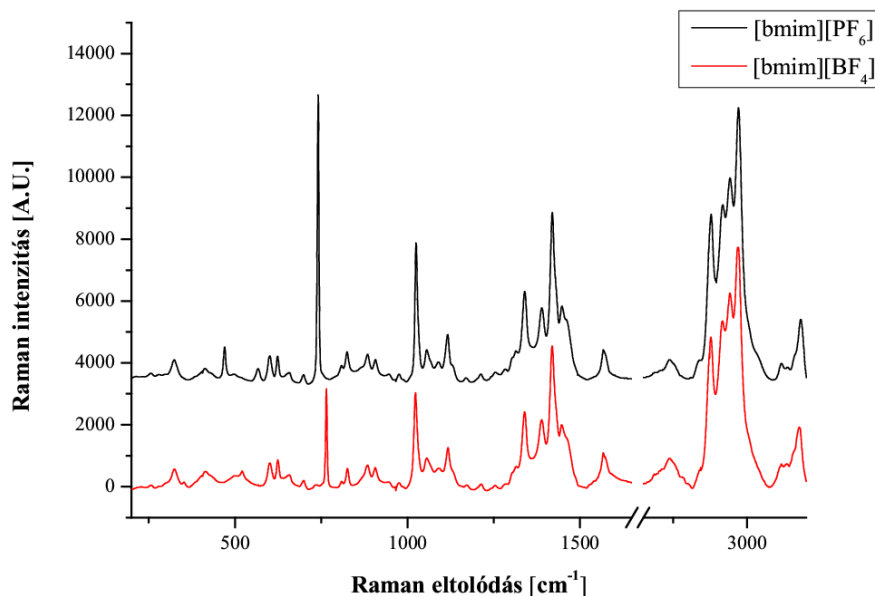
X_{IL}	Metszet helye I [cm ⁻¹]	Metszet helye II [cm ⁻¹]	Metszet helye III [cm ⁻¹]	Metszet helye IV [cm ⁻¹]
1,0	24 373	25 669	27 111	30 033
0,9	24 310	25 769	26 892	30 036
0,8	24 413	25 561	26 869	28 575
0,7	24 799	24 950	26 488	29 977
0,6	24 193	-	26 250	30 713
0,5	24 557	-	25 765	30 278
0,4	24 254	-	26 051	30 601
0,3	24 357	-	25 720	30 324
0,2	-	-	26 131	31 109
0,1	-	-	25 980	30 600

IV.2. Raman mérések eredményei

Ismeretes, hogy az összetett atomi rendszerek mozgásainak mindegyike felbontható atompárok, illetve atomcsoportok rezgéseire, mely elemi rezgések a normálrezgések. A normálrezgéseket csoportosíthatjuk a mozgás fajtája és szimmetriája alapján. A kötésszög megváltozásával járó mozgások a deformációs rezgéseket, a kötэшossz megváltozásával járók pedig a vegyértékrezgéseket idézik elő. A háromnál több atom deformációs rezgéseit illetően megkülönböztethetünk síkbeli, síkból kilépő, valamint kaszáló, bólogató, torziós és ollózó csoportrezgéseket is. Különbséget teszünk ezenkívül a szimmetrikus és antiszimmetrikus rezgések között is. A rezgőmozgás akkor szimmetrikus, ha az atomcsoport valamely szimmetriája az oszcilláció egy teljes periódusa alatt megmarad, antiszimmetrikus pedig akkor, ha két elem a rezgés folyamán egy szimmetriaelemhez viszonyítva ellentétesen változik. Munkánk során a vizsgált ionfolyadékok különböző Raman-aktív vegyérték- és deformációs rezgéseit azonosítottuk és elemeztük.

IV.2.1. Eltérő aniont tartalmazó ionfolyadékok Raman spektrumainak általános jellemzése

A $[C_n\text{mim}]$ kation konformációs izomériája jelentős szerepet játszik az ionfolyadékok szilárd/folyadék fázisátalakulásaiban, így ennek magyarázatára egyre több próbálkozás indul [21, 29]. A konformációs izomerek létezését kísérletileg először polimorfok esetén figyelték meg halogén-kristályok vizsgálata során [27]. Később Katayanagi és mtsai egyértelműen bebizonyították, hogy a folyadékfázisban végbemenő konformációs izoméria a halogenid elleniontól függ, azaz a *gt* izomer mennyisége a kisebb halogenid ellenion jelenlétekor növekszik [28]. Felmerül tehát a kérdés, hogy kísérletileg igazolható-e az általunk talált, egy későbbi, a IV. 3. fejezetben bemutatott, elméleti kémiai számításokkal meghatározott stabil szerkezetek folyadékfázisbeli dominanciája a vizsgált ionfolyadékokat illetően. A szakirodalom szerint az ionfolyadékok Raman spektrumaiban jelentkező egyes rezgések információt szolgáltatnak a jelen lévő kation konformereinek arányáról [34, 45], mely konformereket a számításink során meghatároztunk. Ennek alapján első lépésként felvettük a tiszta ionfolyadékok Raman spektrumait, ez látható a 6. ábrán.



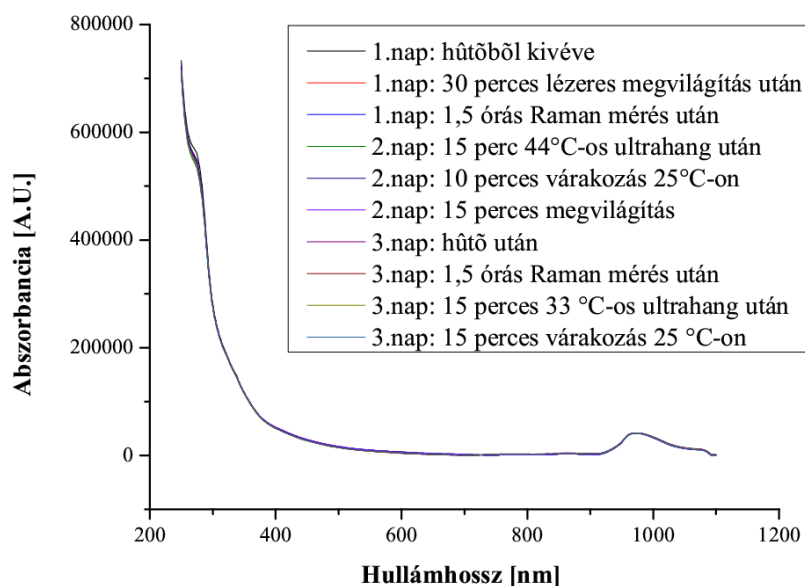
6. ábra A $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$ és $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ ionfolyadékok Raman spektrumai

A különböző aniont tartalmazó ionfolyadékok esetében regisztrált spektrumokat elemezve csak kis mértékű eltéréseket találunk. Egy 2005-ös közleményben [21] $[\text{bmim}][\text{X}]$ (ahol $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{BF}_4, \text{PF}_6$) összetételű ionfolyadékokat tanulmányoztak, és meglepően hasonló

Raman spektrumokat kaptak a különböző anionú, folyadék halmazállapotú ionfolyadékokat, valamint a referenciaként használt [bmim][Br] és [bmim][Cl] kristályokat tekintve egyaránt. A 6. ábrán láthatóak az általunk tanulmányozott ionfolyadékok Raman spektrumai, melyek összhangban a fenti megállapításokkal mind első ránézésre, mind részleteiben elemezve igen hasonlóak.

Az ionfolyadékokhoz tartozó spektrumokat általánosan jellemezve, az $1100\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ hullámszám tartományban a C-C egyszeres kötések sávjait, $1300\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ között a CH_2 és CH_3 deformációs rezgéseket, $1500\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ tartományban az aromás rendszerekre jellemző vázrezgéseket, 3000 cm^{-1} körül a C-H kötések vegyértékrezgési sávjai és $\sim 3600\text{ cm}^{-1}$ hullámszámoknál az N-H kötések vegyértékrezgéséhez rendelhető sávokat találjuk. Az ionfolyadékokkal kapcsolatos rezgési tanulmányok többségében azonban főleg az $500\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ hullámszám tartományra fókuszálnak, ahol a kation alapvázának deformációs rezgéseit, valamint az anion szimmetrikus vegyértékrezgéseit is találjuk [21, 29]. Az imidazólium kation konformációs izomereikhez rendelhető csúcsok is megjelennek mindkét Raman spektrumban, a 624 cm^{-1} és 735 cm^{-1} hullámszámoknál jelentkező a transz konformációhoz, míg a 601 cm^{-1} és 699 cm^{-1} hullámszámokhoz tartozó csúcsok pedig a gauche konformációhoz rendelhetőek. Mindkét ionfolyadék hasonló rezgési tulajdonságokkal rendelkezik tehát, viszont a 6. ábrán látható kismértékű eltérések a különböző kation-anion koordináció következményei lehetnek. Nagyobb eltéréseket találunk a két ionfolyadék különböző anionjainak vegyértékrezgése esetén: $\tilde{\nu}(\text{BF}_4^-) = 764\text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}(\text{PF}_6^-) = 740\text{ cm}^{-1}$.

Kiegészítő fotometriás méréseket végeztünk a tiszta ionfolyadékokra vonatkozóan, mely során a 7. ábrán jelzett különböző körülmények hatását tanulmányoztuk az ionfolyadék abszorpciós spektrumára. Ezt azért tartottuk szükségesnek és mutatjuk be ezen fejezetben, mert ahogyan a 7. ábrán látható a [bmim][BF₄] ionfolyadék az alkalmazott lézer hullámhosszán (473 nm) elnyeléssel rendelkezik. Ez az elnyelés ugyanakkor elhanyagolhatóan kicsinek tűnik, melyre a hideg-meleg hőmérsékletváltozás, valamint a kék lézertérrel történő besugárzás sincs hatással (7. ábra). Tehát a Raman spektrumokban jelentkező az ionfolyadékok egyes rezgéseinek egymáshoz viszonyított eltolódása nem az alkalmazott lézertér elnyelésének a következménye.



7.ábra Tiszta [bmim][BF₄] ionfolyadékra vonatkozó kiegészítő fotometriás mérések (298 K)

IV.2.2. Társoldószer hatása a rezgési tulajdonságokra

A jól azonosított transz és gauche csúcsok relatív intenzitásának arányából következtethetünk a megfelelő konformerek folyadékfázisbeli előfordulásának gyakoriságára. Mivel minket ezen konformerek előfordulása és aránya érdekel mind a tiszta ionfolyadékokban mind azok kétkomponensű elegyeiben, ezért röviden foglaljuk össze, hogy mit tudunk a szakirodalomból ezen rezgésekről: Részletesebb vizsgálatok során megállapították, hogy a trans és gauche konformerek aránya (*t/g* arány) az anion típusával a következő sorrendben változik: $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$, és a [bmim]Cl, [bmim][BF₄] és [bmim][PF₆] ionfolyadék esetén hasonló [21, 34]. Az anion mellett a kation is befolyásolja a *t/g* arányt [67]. 1-alkil-3-metil-imidazólium kationt tartalmazó ionfolyadékok sorozatát vizsgálva megállapították, hogy egyedül [C₂mim] kationtartalmú ionfolyadék esetében jelenik meg a gauche konformerhez tartozó csúcs 596 cm⁻¹ hullámszámnál. Továbbá amikor a [C_nmim] kationban az $n > 2$, a 624/601 cm⁻¹ Raman intenzitás arány az alkil-lánc hosszának növekedésével együtt növekszik, vagyis elmondható, hogy a *t/g* izomer arány a lánc hosszával nő. Más szóval a transz szerkezet stabilizálódik a gauche szerkezethez képest nagyobb lánchosszaknál. Számunkra azonban fontosabbak azok az észrevételek, melyek a társoldószer hozzáadására történő változásokról számolnak be. Ilyen például Jeon és mtsai munkája [34], ahol a [bmim][BF₄] ionfolyadék vízzel alkotott kétkomponensű rendszert infravörös spektroszkópiás és Raman módszerekkel tanulmányozták. Nagyon híg IL koncentrációtartományban végzett vizsgálataik alapján a víz

szerkezetének a változása megjelenik az IL-hoz rendelhető Raman spektrumokban is az anion vegyértékrezgéséhez tartozó Raman eltolódások és a kation *g/t* konformereinek az arányának a változásával.

A tiszta ionfolyadékok vizsgálatát, a [bmim][BF₄] ionfolyadék metanollal, illetve etanollal alkotott kétkomponensű elegyeinek 0,5-0,05 IL moltört koncentrációtartománybeli Raman spektroszkópiás vizsgálataival bővítettük ki. Mivel a változások koncentrációfüggését még részleteiben nem elemeztük, ezért a mérési eredményeinket jelen munkánkban nem részletezzük, csak azt a tartományt adjuk meg, ahova az adott csúcs az adott alkohollal történő hígítás hatására eltolódott a kétkomponensű elegy megjelölt koncentrációtartományában (III. táblázat). A táblázatban jelölt rezgéseket, azok Raman-eltolódásának társoldósszer hozzáadásra bekövetkező változását az elméleti kémiai számításainkkal együtt értelmezzük és vonunk le következtetéseket a IV.3.3 fejezetben.

III. táblázat A tiszta ionfolyadék esetén regisztrált rezgések eltolódás-tartománya a hozzáadott metanol, illetve etanol hatására 0,5-0,05 moltört tartományban

	Raman- eltolódás I. [cm ⁻¹]	Raman- eltolódás II. [cm ⁻¹]	Raman- eltolódás III. [cm ⁻¹]	Raman- eltolódás IV. [cm ⁻¹]	Raman- eltolódás V. [cm ⁻¹]	Raman- eltolódás VI. [cm ⁻¹]	Raman- eltolódás VII. [cm ⁻¹]	Raman- eltolódás VIII. [cm ⁻¹]
[bmim][BF ₄]	601,28	624,17	658,85	699,32	735,59	764,68	810,25	825,84
[bmim][BF ₄] + MeOH	601,19- 601,68	623,75- 624,32	657,43- 658,88	699,05- 700,12	733,71- 736,8	764,87- 765,36	788,49- 790,52	825,09- 825,66
[bmim][BF ₄] + EtOH	601,03- 601,44	623,73- 624,22	657,09- 658,85	699- 699,86	733,33- 737,87	764,13- 764,48	808,59- 810,09	824,76- 825,99

A fenti táblázatban a számokkal jelzett Raman eltolódások többsége sok különböző mozgásból tevődik össze, mely valamelyest megnehezíti pontos azonosításukat:

Raman eltolódás I. : N-C6 N-C7 egyfázisú vegyértékrezgés, gyűrű nem egyfázisú deformációs rezgése, C8H₂ kaszáló, N-C7-C8 deformációs rezgése.

Raman eltolódás II. : gyűrű deformációs rezgése (C2-H nem egyfázisú deformációs rezgése), N-C6 NC7 egyfázisú vegyértékrezgés, C7H₂ kaszáló, C7-C8-C9 deformációs rezgés.

Raman eltolódás III. : N-C6 vegyértékrezgés, C8H₂ bólogató és N-C7-C8 deformációs rezgések.

Raman eltolódás IV. : N-C6 N-C7 nem egyfázisú vegyértékrezgés, gyűrű síkbeli deformációs rezgése, C8H₂ kaszáló és C7-C8 torziós rezgése.

Raman eltolódás V. : gyűrű C-H síkból kilépő deformációs rezgése.

Raman eltolódás VI. : BF_4^- szimmetrikus vegyértékrezgése.

Raman eltolódás VII. : C4-H C5-H síkból kilépő nem egy fázisú deformációs rezgése.

Raman eltolódás VIII. : CCCC ollózó deformációs rezgés.

IV.3. Elméleti kémiai számítások

IV.3.1. Előzetes számítások a módszer kiválasztásához

Az ionfolyadékok speciális tulajdonságait, oldószer és más molekulákkal való viselkedését, kölcsönhatásait a közöttük fellépő intermolekuláris erők megértése után magyarázhatjuk. Számos tanulmányban arról számolnak be, hogy az oldószer jelenléte befolyásolja a kation és anion közötti kölcsönhatást, illetve az egymáshoz viszonyított pozíciójukat [68-69]. Izgorodina és mtsai azt találták, hogy az ionpárok stabilizálásában főleg az indukció és elektrosztatikus erők és kevésbé a diszperzió játszik szerepet [70]. Ismert, hogy bár a sűrűségfunkcionál (DFT) módszerek sok esetben megfelelő választásnak bizonyulnak kvantumkémiai számítások során, hiányosságuk, hogy a diszperziós kölcsönhatások leírására nem megfelelőek; előbbieik miatt, egyik alternatíva további empirikus korrekció alkalmazása a diszperziós kölcsönhatások figyelembevételére a DFT számítások során [71], míg a másik lehetőség, speciálisan gyenge molekuláris kölcsönhatások pontosabb leírására alkalmas funkcionálok alkalmazása, utóbbiakra példa a Truhlar és mtsai által fejlesztett Minnesota funkcionálok [58]. Az [emim][BF_4] ionfolyadék kationjainak és anionjainak egymással illetve azoknak vízmolekulákkal való kölcsönhatásának vizsgálata esetén azt találták [30], hogy előbbi Minnesota funkcionálok közül különösen jó eredményt ad az M05-2X funkcionál. Miként jelen munkában a [bmim][BF_4] és [bmim][PF_6] ionfolyadékoknak metanollal és etanollal képzett biner elegyeinek vizsgálatát tűztük ki célul, megvizsgáltuk azt, hogy az előbb hivatkozott munkában a kisebb aug-cc-pVDZ báziskészlet e az oka annak, hogy az M05-2X korábban fejlesztett funkcionál egyes esetekben valamelyest jobb eredményt ad a kölcsönhatási energiára, mint az újabb M06-2X funkcionál. A víz-anion, a kation-anion és kation-víz szerkezetek esetén a kölcsönhatási energiák számítására az M05, az M05-2X, az M06, az M06-2X és M06-HF hibrid meta-GGA funkcionálokat és aug-cc-pVTZ báziskészletet választottuk. Annak érdekében, hogy a báziskészlet szuperpozíciós hibát (BSSE) eltávolítsuk az összes kapott kölcsönhatási energiából, a counterpoise (CP) korrekciót [72] alkalmaztuk. Az így kapott eredményeket a CCSD(T) módszer esetén a teljes

báziskészletre meghatározott (CBS) kölcsönhatási energiákkal vetettük össze. A komplexek geometriai optimalizálása M05-2X/aug-cc-pVTZ elméleti szinteken történt. A kölcsönhatási energiát az ionpárokat alkotó optimalizált ionok teljes energiáinak segítségével számítottuk. A számításokat Gaussian 09 programcsomaggal végeztük.

Az első táblázatban a számolt kölcsönhatási energiák láthatók a kation—anion (A5), kation—víz (A4) és anion—víz (A1) kétkomponensű rendszerekre vonatkozóan. A CCSD(T)/CBS szinten meghatározott értékek a tanulmányozott kétkomponensű rendszerekre vonatkozóan a táblázat alsó sorában vannak feltüntetve. „Δ” jelzéssel a DFT funkcionálok sorozatának alkalmazása során kapott eredmények eltérése látható a referencia, CCSD(T)/CBS értékektől.

IV. táblázat A különböző dimerekre számított kölcsönhatási energiák, valamint a referenciától való eltérésük.

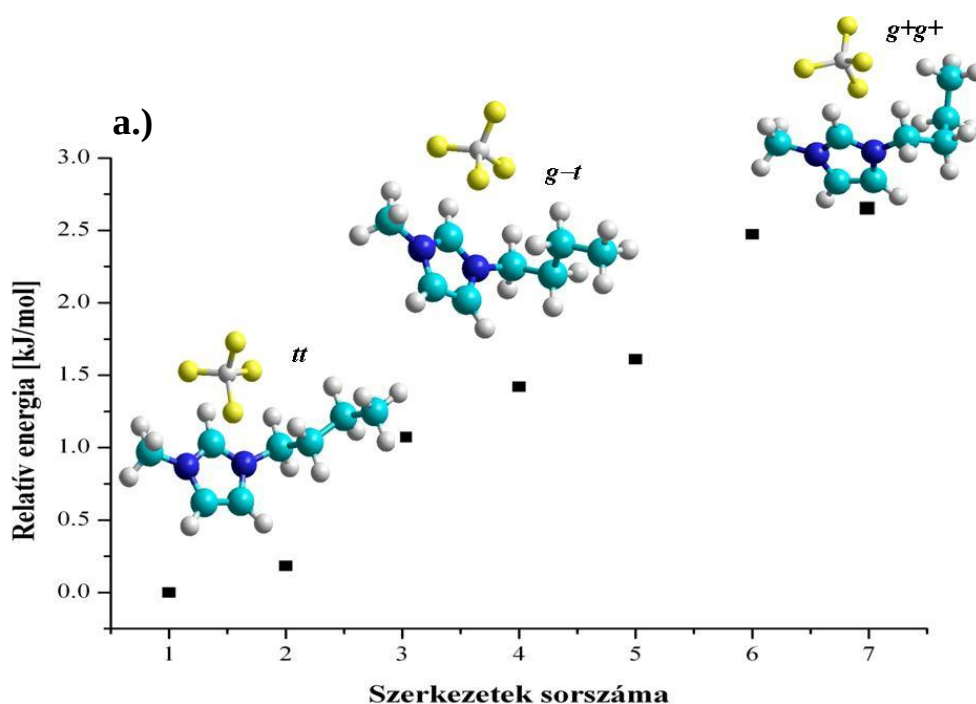
	A1	A5	A4
	H₂O - BF₄	C₁mim - BF₄	C₁mim – H₂O
M06-HF	-76,4403777	-305,2887444	-305,2887444
	-424,671201	-424,671201	-76,4403777
	-501,1317852	-730,101459	-381,745166
	-53,05	-371,54	-42,13
M06-2X	-76,4301067	-305,2000281	-305,2000281
	-424,595291	-424,595291	-76,4301067
	-501,0471468	-729,9404142	-381,6472352
	-57,11	-380,95	-44,89
M05	-76,4235172	-305,094928	-305,094928
	-424,5752729	-424,5752729	-76,4235172
	-501,0186665	-729,8067317	-381,534851
	-52,17	-358,44	-43,05
M05-2X	-76,4513232	-305,3007695	-305,3007695
	-424,7061216	-424,7061216	-76,4513232
	-501,1788805	-730,1486571	-381,7691975
	-56,27	-372,21	-44,89
M06	-76,4225559	-305,1014662	-305,1014662
	-424,550133	-424,550133	-76,4225559
	-500,9929514	-729,7935959	-381,5405212
	-53,18	-372,79	-43,30
legjobb egyezés	M05-2X	M06-2X	M06-2X & M05-2X
Δ (kJ/mol)	-0,20	-2,47	0,30 (-0,30)
ref.: CCSD(T)/CBS	-56,07	-378,48	-45,19

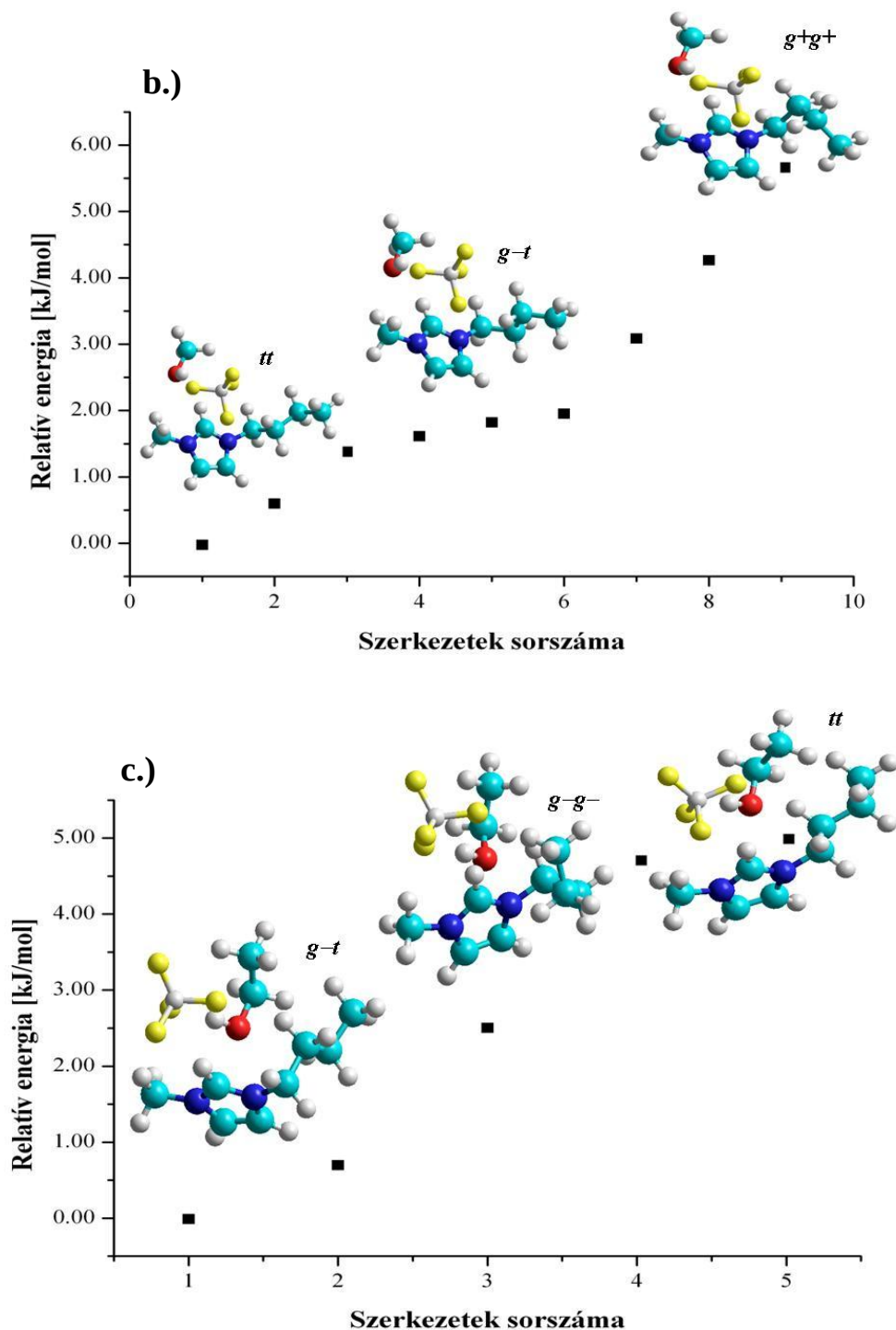
Figyelembe véve az IV. táblázatban levő adatokat, a DFT funkcionálok sorozatában a legpontosabb az M05-2X az A1, az M06-2X az A5, valamint az M06-2X és M05-2X funkcionálok az A4 szerkezet esetében. Eredményeinket összehasonlítva a hivatkozott közleménnyel azt találtuk, hogy az M05-2X és az M06-2X funkcionál egyaránt megfelelő a vizsgált kölcsönhatások leírására, miközben az M05-2X funkcionál a kisebb báziskészlettel valamelyest pontosabb eredményt ad, így a rövidebb futásidő miatt a vizsgálatainkhoz ezt a funkcionált választottuk.

IV.3.2 Kiindulási szerkezetek

Figyelembe véve, hogy a fluoreszcenciás tulajdonságokat főként az imidazólium kationhoz rendelik, először ennek szerkezetét kezdtük el közelebbről megvizsgálni, az anion helyzetét a korábbi eredményeknek megfelelően választottuk meg, tehát a kation imidazólium gyűrűje felett. A kation butil-csoportjának NC-CC és CC-CC torziós szögeit változtatva különböző konformerek lehetségesek, mind *g* és *t* diéderes szög értékekkel.

Kiindulásként számos optimalizált ionpár szerkezetet hoztunk létre a kation konformereit szem előtt tartva. Az egyes szerkezeteket a szakirodalom jelölésmódjával összhangban neveztük el. Hogy információt kapjunk ezek stabilitásáról, majd ebből a folyadékfázisban jelen lévő arányukról, az egyes szerkezetek energiáit ábráztuk, a legalacsonyabb energiájút referenciának tekintve.





8. ábra a.) a [bmim][BF₄] ionfolyadék konformációs izomériája, b.) ionfolyadék-metanol kölcsönhatások, c.) ionfolyadék-etanol kölcsönhatások

Így láthatóvá válik, hogy az elkészített szerkezetek közül melyek a legstabilabbak, melyek rendelkeznek hasonló, illetve melyek jelentősen eltérő stabilitási energiával. A tiszta ionfolyadék esetében azt találtuk, hogy a legstabilabb a *tt*, ezt követi a *g-t* és a *g+g+* torziós szöggel rendelkező szerkezet. E nagyobb energiájú szerkezet esetén annak folyadékfázisbeli

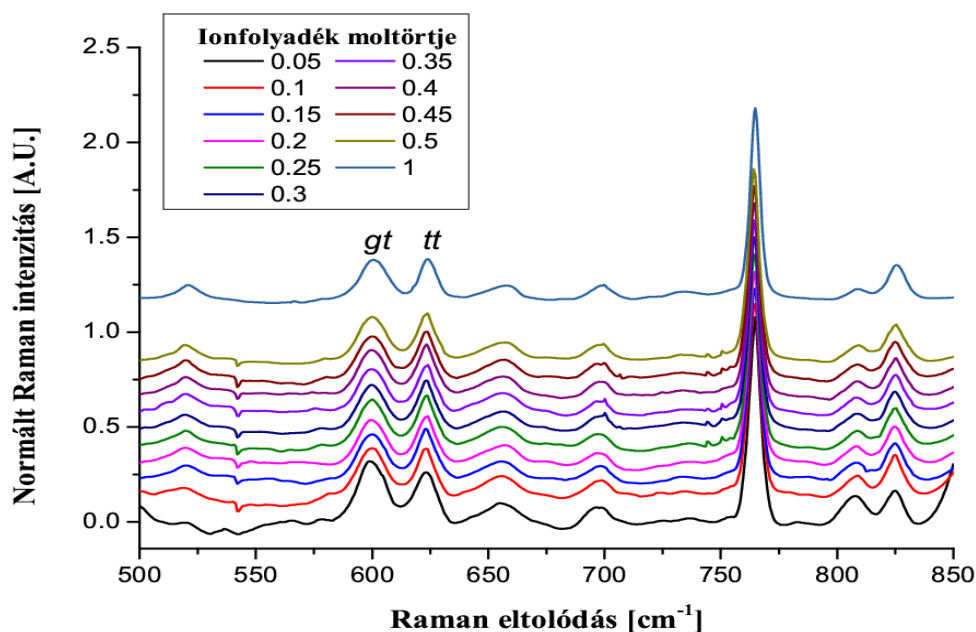
előfordulása lényegesen kisebb lesz. Az általunk talált sorrend jó egyezésben van a szakirodalomban leírtakkal, miszerint a tiszta ionfolyadékban a *tt* és *gt* konformerek fordulnak elő túlnyomó részt [21, 28, 32, 34, 73]. Valamint megfigyelték azt is, hogy a [bmim][BF₄] ionfolyadékban a *gg* és *tg* konformációs izomerek csak kis mértékben vannak jelen [73].

Ezt tovább vizsgálva, az ionpár szerkezetet egy metanol molekulával egészítettük ki, és újabb optimalizált szerkezeteket hoztunk létre. Azt tapasztaltuk, hogy a tiszta ionfolyadékhoz hasonló sorrendet kaptunk. Ezt követően a metanolt etanolra cserélve képeztünk szerkezeteket és vizsgáltuk meg stabilitásukat. Ez esetben a *g-t* konformáció stabilabbnak bizonyult, mint a *tt*.

A vizsgált metanol és etanol folyadékok molekulái a kation - anion ionpárokhoz kapcsolódnak, elsődlegesen OH...F, illetve gyengébb O...HC és CH...F kölcsönhatások kialakítása révén. Etanol esetén valószínűsíthető, hogy az ionpár szerkezetét a tiszta ionfolyadékbelihez képest jelentősebben módosítja, elfoglalva az anion gyűrű fölötti helyét.

IV.3.3. Raman spektrumok számítása

A molekuláris szintű értelmezéshez a mért és számolt Raman spektrumok összehasonlítását végeztük el (V. táblázat). A szerkezetek geometriai optimalizálása, majd a rezgési (frekvencia) analízis M05-2X/aug-cc-pVDZ módszer és báziskészlet alkalmazásával történt. A DFT funkcionálok esetén a 0,96-0,97 közötti skálafaktor alkalmazása az általánosan javasolt, jelen munkában a 0,963 értéket használtuk.



9. ábra Egy példa a tiszta ionfolyadék társoldószer hozzáadására történő Raman spektrumbeli változásának szemléltetésére (a [bmim][BF₄] ionfolyadék és etanollal alkotott elegyeinek Raman spektruma 298 K-en)

Összhangban a korábban leírtakkal, a tetrafluoroborát aniont tartalmazó ionfolyadékok esetében a hígítás hatására a *g/t* (vagy *gt/tt*) arány nem változik jelentősen (9.ábra), ellentétben például a [bmim][I] ionfolyadékkal, ahol a tiszta formát tekintve a *transz* csúcs a *gauche* többszöröse, majd a vízzel való hígítással a *gauche* csúcs növekedése indul meg [74]. Ez a szokatlan, aniontól függő tulajdonság azzal magyarázható, hogy a kation butil-lánc nagyobb valószínűséggel akkor alakítja ki a *gauche* konformációt, mikor az anion az imidazól gyűrű síkja felett található, mint ahogy a [bmim][BF₄] ionfolyadék esetén is megfigyelhető. Ezzel ellentétben, a butil lánc a *transz* konformáció helyzetét preferálja minden olyan esetben, amikor az anion és a H–C(2) atom között erős kölcsönhatás kialakulása lehetséges [44, 67].

V. táblázat Mért és számított Raman eltolódások a tiszta [bmim][BF₄] ionfolyadékot, valamint a két alkohollal alkotott elegyeit illetően

Tiszta IL mért rezgései	601,28	624,17	658,85	699,32	764,68	825,84
[bmim] ⁺ (<i>gt</i>)	586,87			687,99		804,77
[bmim] ⁺ (<i>tt</i>)		617,63	657,08			
[BF ₄] ⁻					759,32	
[bmim][BF ₄] (<i>gt</i>)	600,74			689,98	763,58	806,72
[bmim][BF ₄] (<i>tt</i>)		613,74	646,17		764,67	
[bmim][BF ₄] (<i>gt</i>) + MeOH	600,14			691,06	766,12	810,56

[bmim][BF ₄] (tt) + EtOH		620,16	646,82	765,54	
[bmim][BF ₄] (gt) + MeOH	589,55			689,51	765,81 807,93
[bmim][BF ₄] (tt) + EtOH		624,07			766,69

A feltüntetett rezgések a kation alapvázának deformációs rezgései. Anion esetében pedig a szimmetrikus vegyértékrezgések szerepelnek. Kation - anion pár esetén az anion szimmetrikus vegyértékrezgése csatolt a kation valamelyest kisebb ($\sim 30 \text{ cm}^{-1}$) hullámszámhoz tartozó rezgésével, a megfelelő értékek az V. táblázatban láthatók.

A tiszta ionfolyadék esetén a mért spektrumbeli $601,28 \text{ cm}^{-1}$ -nél található (gauche konformernek tulajdonítható) csúcs az ionpár esetén ad jobb egyezést, a különálló kation számított rezgési frekvenciája az anion nélkül kevésbé egyezik a mérési adattal. Ez arra utalhat, hogy a vizsgált tiszta ionfolyadékokban döntően kation - anion párok találhatók, feltehetőleg a korábban bemutatott elrendeződésekben. A metanol jelenléte nem változtatja meg jelentősen a csúcs helyét, a mérések $\sim 0,5 \text{ cm}^{-1}$ -es eltolódásokat mutatnak a vizsgált összetétel tartományban a tiszta ionfolyadékhoz képest és a számítások is kis mértékű vörös-eltolódást mutatnak, azzal összhangban, hogy a metanolbeli -OH csoport rezgése (HC-OH torziós rezgés) csatol e tárgyalt rezgési móddal. Etanol esetén a mérések hasonlókat mutatnak, viszont a számítások során nagyobb mértékű eltolódást kaptunk, melynek oka, hogy olyan alacsonyabb energiájú szerkezetet találtunk, ahol az etanol OH...F kölcsönhatás jelen van, de szerepet kap az etil és butil alkilcsoportok közötti kölcsönhatás is. Az etanol molekula az imidazólium gyűrű felett lesz megtalálható. A BF₄ anion szimmetrikus vegyértékrezgése esetében a metanol és etanol jelenlétében, számítások alapján, minden esetben kék-eltolódást mutat, a mérések ezzel összhangban vannak metanol esetén. Etanol esetén a folyadékfázisban az alkil láncok közötti kölcsönhatások járulhatnak hozzá az eltéréshez, arra utalva, hogy a szerkezeti modellek tovább fejlesztendő/pontosítandók. A $764,68 \text{ cm}^{-1}$ alatti számított értékek nagyon közeliak a mért hullámszám értékéhez. Ez onnan származik, hogy azon rezgések esetén, melyekben a BF₄ anion vegyértékrezgése megjelenik, az aug-cc-pVDZ bázis nem bizonyult megfelelőnek (kb. 40 cm^{-1} hullámszám értékkel alulbecsülte a mért értéket, skálázás után), viszont az aug-cc-pVTZ bázis jelentősen jobb eredményt adott (de továbbra is alulbecsült), és mivel így a javasolt skálafaktor ez esetben egyértelmű, hogy nem alkalmas korrekcióra, a számított - mért értékeket illesztettük egymáshoz. Két célszerű választás az anion vagy az ionpár: mivel az ionpár számított frekvenciája volt nagyobb, azt használtuk fel; ez a korrekció az alkoholos hígításra bekövetkező kékeltolódást ugyanúgy visszaadja, emellett várhatóan pontosabban.

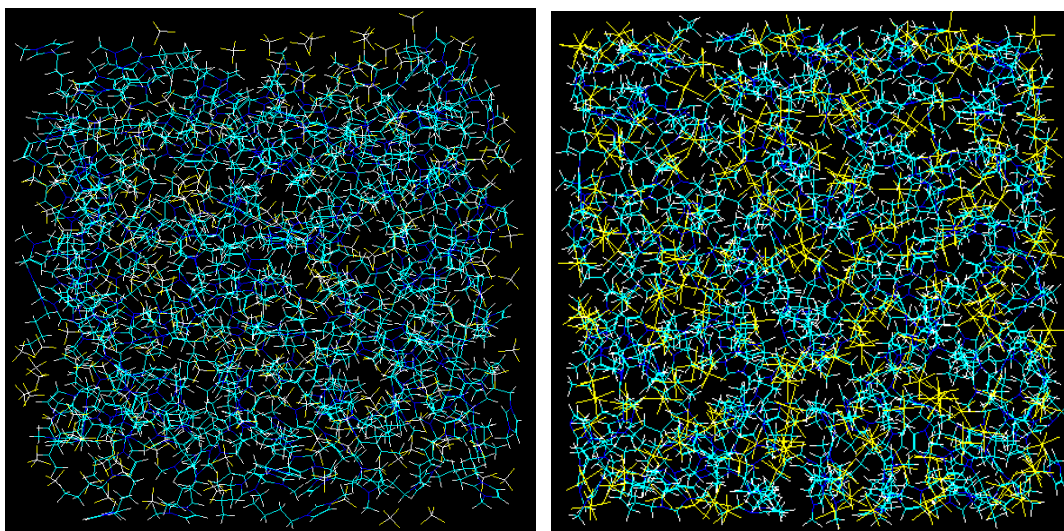
Az eredmények tehát a kation - anion ionpárok jelenlétét mutatják, továbbá következtethetünk ezen vizsgálatokból arra, hogy a vizsgált metanol és etanol folyadékok molekulái ezen ionpárokhoz kapcsolódnak, elsődlegesen OH...F (anion), illetve a kation esetén O...imidazólium-gyűrű és valamelyest gyengébb O...HC kölcsönhatások kialakítása révén. Etanol esetén valószínűsíthető, hogy az ionpár szerkezetét a tiszta ionfolyadékbelihez képest jelentősebben módosítja.

IV.3.4. Molekuladinamikai szimuláció eredményei a gauche/transz arányokra

Az imidazólium-alapú ionfolyadékokkal kapcsolatban egyre több és alaposabb tanulmányok látnak napvilágot az elmúlt években, melyek száma fokozatos növekedést mutat.

A molekuladinamikai (MD) szimulációk alkalmasak az ionfolyadék – molekuláris folyadék elegyeinek szerkezetének tanulmányozására. Több elképzelés is született az ionfolyadékokban található önszerveződések magyarázatára. Wang és Voth [75] azt találták, hogy a folyadékfázisban kialakult domének a 4, vagy annál több szénatomot tartalmazó alkil láncok aggregációja révén jöhetnek létre. Későbbi szimulációs tanulmányok szerint ez az aggregáció a hőmérséklettől és az alkil lánc hosszától is függhet [31].

A folyadékfázisban előforduló *g/t* konformerek arányát molekuladinamikai szimulációk felhasználásával is megvizsgáltuk. A kísérleti és szimulációs technikák ezen hatásos párosítása hasznos információt adhat a kation-anion közötti kölcsönhatásokat, valamint orientációjukat és konfigurációjukat illetően. A korábban említett beállítások mellett szimulációs dobozokat hoztunk létre a vizsgált ionfolyadékokat illetően. Periodikus határfeltételek alkalmazása helyett a szimulációkat vákuumban futtattuk. Az ionok elrendeződését e szimulációs dobozokban a 10. ábrán láthatjuk.



10. ábra A [bmim][BF₄] (bal) és a [bmim][PF₆] (jobb) ionfolyadékokra létrehozott szimulációs dobozok

A 300 ps-os 298,15 K-en történő equilibráltatást követő 5 ps-os intervallumokra végzett (párhuzamos) adatgyűjtésből származó *g/t* konformerekre meghatározott arányokat a VI.táblázatban foglaltuk össze.

VI. táblázat A párhuzamos adatgyűjtésből származó *g/t* konformerekre meghatározott arányok

Szimulációk száma	[bmim][BF ₄]	[bmim][PF ₆]
1	0,2935	0,4992
2	0,3205	0,5136
3	0,3078	

A két ionfolyadék esetén a *g/t* konformer arányok viszonya ($\sim 1,7$ – tehát [bmim][PF₆] vs. [bmim][BF₄]) egyezik a mért spektrumokból meghatározható I_g/I_t intenzitás arányokkal [32], ugyanakkor a megfelelő rezgések Raman aktivitása különböző. Közelebbi megértésben a *g* és *t* konformerek (vagy *gt* és *tt*) esetén a két egymás melletti rezgés ($601,28$ és $624,17\text{ cm}^{-1}$) eltérő Raman aktivitását az mutatja, hogy egy adott ionfolyadékban a konformerek aránya nem azonos az intenzitás arányokkal, ugyanakkor ez előbbi két ionfolyadékot összehasonlítva, az $1,7$ arány viszont teljesül a konformer arányokra és az intenzitás arányokra egyaránt. Tehát a kation e fenti két rezgéséhez tartozó Raman intenzitást nem befolyásolja észrevehetően az anion. A szimulációk során a két konformerre kapott százalékos arány az összes jelenlévő

konformációra vonatkoztatva hozzávetőlegesen 75%, vagyis kb. 25 % a többi konformáció részesedése.

IV.4. Asszociátumok és/vagy ionpárok?

A fent bemutatott, a gerjesztési hullámhossztól függő fluoreszcenciás viselkedést a néhány tíz vagy akár több száz ionból álló domének jelenlétével magyarázza a szakirodalom, melynek alapját a kationok asszociátumai képezik [17, 20, 61]. Igaz ugyan, hogy az emissziós csúcsok maximumának helye a gerjesztési hullámhossz függvényében változik, viszont a spektrum alakja változatlan. Ez arra utalhat, hogy az oldatban jelenlévő különböző formák szerkezete között nincsenek nagy különbségek, a kapott fluoreszcencia eltolódások az imidazól gyűrű körül található elektrosztatikus tér megváltozásából adódhatnak. Ismert, hogy a kis anionok, úgymint a PF_6^- , BF_4^- vagy éppen a Cl^- az imidazólium gyűrű hidrogénjeivel kialakított kötések révén rendezett szerkezetet alkotnak szilárd fázisban [23, 76-77]. Amennyiben ezen hidrogén kötések nem szakadnak fel teljes egészében a folyadékfázisban, akkor a fluoreszcenciás mérések alapján jelzett szerkezeti különbségek az elektrosztatikus kölcsönhatáson és hidrogén kötéseken alapuló különböző kation-anion koordinációkkal is magyarázhatóak. Ezzel összefüggésben, a számolt és kísérleti Raman spektrumok összehasonlítása alapján a kationok és anionok egymáshoz való asszociációját vizsgáltuk metanol és etanol molekulák jelenlétében, ugyanakkor a nagyobb tartományra kiterjedő asszociátumok létére e vizsgálatok egyelőre nem terjedtek ki.

Összefoglalás

Munkánk során a [bmim][PF₆] és [bmim][BF₄] ionfolyadékok és utóbbi primer alkoholokkal alkotott kétkomponensű elegyeinek spektroszkópiai és elméleti kémiai vizsgálatával foglalkoztunk. A kapott eredményeink alapján a következő megállapításokat tettük:

- Fluoreszcencia spektroszkópiás mérések eltérő szerkezetű és energiájú önszerveződés jelenlétére utalnak a vizsgált imidazólium-alapú ionfolyadékokban, melyeket a szakirodalomban doméneknek, több tíz vagy akár több száz kation által létrehozott asszociátumoknak illetve ionok aggregátumainak tulajdonítanak. Eredményeink szerint a folyadékfázisban létrejövő önszerveződés nem csak a kationtól, hanem az anion típusától is függnek.
- A hőmérséklet változásával, valamint a társoldószer jelenléte mellett az egyes szerkezeti formák egymásba alakulnak, tehát a rendezett folyadékszerkezet ezek hatására dinamikusan változik.
- A kation-anion és kation-anion-alkohol konformációk vizsgálata során több lehetséges, jelentősen eltérő szerkezetet azonosítottunk, melyek alkalmasak a kísérletek során megfigyelt spektrális jelenségek magyarázatára.
- Raman spektroszkópiás mérések eredményeinek a számított Raman – spektrumokkal történő összehasonlítása megerősítette a számított szerkezetek jelenlétét, egyúttal a folyadékfázis szerkezetének alakításában a kation-anion párok fontosságát hangsúlyozza.
- Molekuladinamikai szimulációk során a két konformerre (*gt*, *tt*) kapott százalékos arány az összes jelenlévő konformációra vonatkoztatva hozzávetőlegesen 75%, vagyis kb. 25 % a többi konformáció részesedése.
- Ez utóbbi vizsgálatok tehát felvetik annak a lehetőségét, hogy a gerjesztési hullámhossztól függő tulajdonságokért a vizsgált ionfolyadékok esetén a főként imidazólium kationok asszociátumai vagy egyéb nagyobb tartományra kiterjedő domének helyett különböző konformációjú és szerkezetű, egymással is kölcsönható kation-anion párok lehetnek felelősek ezen ionfolyadékok folyadékfázisában.

Reményeink szerint eredményeink hozzájárulhatnak az oldhatóság szempontjából eltérő természetű anyagok ionfolyadékok kétkomponensű elegyeiben történő egyidejű oldásának elősegítéséhez és tervezhetőségéhez.

Irodalomjegyzék

1. P. Walden, *Bull. Acad. Imper. Sci.* 8 (1914) 405.
2. I. Billard, G. Moutiers, A. Labet, A. El Azzi, C. Gaillard, C. Mariet, and K. Lutzenkirchen, *Stability of divalent europium in an ionic liquid: Spectroscopic investigations in 1-methyl-3-butylimidazolium hexafluorophosphate* *Inorg Chem* 42 (2003) 1726-1733.
3. S.V. Dzyuba and R.A. Bartsch, *Influence of structural variations in 1-alkyl(aralkyl)-3-methylimidazolium hexafluorophosphates and bis(trifluoromethyl-sulfonyl)imides on physical properties of the ionic liquids* *Chemphyschem* 3 (2002) 161-+.
4. J.G. Huddleston, A.E. Visser, W.M. Reichert, H.D. Willauer, G.A. Broker, and R.D. Rogers, *Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation* *Green Chem* 3 (2001) 156-164.
5. T. Welton, *Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis* *Chem Rev* 99 (1999) 2071-2083.
6. I.M. AlNashef, M.A. Matthews, and J.W. Weidner, *Ionic Liquids as Green Solvents: Progress and Prospects* *ACS Symposium Series* 856 (2003) 509.
7. D.L. Davies, S.K. Kandola, and R.K. Patel, *Ionic Liquids Applications in Green Chemistry: Copper and Zinc Catalysis* *ACS Symposium Series* 950 (2007) 146-160.
8. M.A. Ab Rani, A. Brant, L. Crowhurst, A. Dolan, M. Lui, N.H. Hassan, J.P. Hallett, P.A. Hunt, H. Niedermeyer, J.M. Perez-Arlandis, M. Schrems, T. Welton, and R. Wilding, *Understanding the polarity of ionic liquids* *Phys Chem Chem Phys* 13 (2011) 16831-16840.
9. R. Sheldon, *Catalytic reactions in ionic liquids* *Chem Commun* (2001) 2399-2407.
10. L.J. Xu, W.P. Chen, J. Ross, and J.L. Xiao, *Palladium-catalyzed regioselective arylation of an electron-rich olefin by aryl halides in ionic liquids* *Org Lett* 3 (2001) 295-297.
11. C.E. Song, W.H. Shim, E.J. Roh, and J.H. Choi, *Scandium(III) triflate immobilised in ionic liquids: a novel and recyclable catalytic system for Friedel-Crafts alkylation of aromatic compounds with alkenes* *Chem Commun* (2000) 1695-1696.
12. T. Fischer, A. Sethi, T. Welton, and J. Woolf, *Diels-Alder reactions in room-temperature ionic liquids* *Tetrahedron Lett* 40 (1999) 793-796.
13. X. Han and D.W. Armstrong, *Ionic liquids in separations* *Accounts Chem Res* 40 (2007) 1079-1086.
14. A.K. Chakraborti and S.R. Roy, *On Catalysis by Ionic Liquids* *J Am Chem Soc* 131 (2009) 6902.

15. R.T. Carlin, H.C. Delong, J. Fuller, and P.C. Trulove, *Dual Intercalating Molten Electrolyte Batteries* J Electrochem Soc 141 (1994) L73-L76.
16. C.G. Hanke, N.A. Atamas, and R.M. Lynden-Bell, *Solvation of small molecules in imidazolium ionic liquids: a simulation study* Green Chem 4 (2002) 107-111.
17. E. Binetti, A. Panniello, L. Triggiani, R. Tommasi, A. Agostiano, M.L. Curri, and M. Striccoli, *Spectroscopic Study on Imidazolium-Based Ionic Liquids: Effect of Alkyl Chain Length and Anion* J Phys Chem B 116 (2012) 3512-3518.
18. P.K. Mandal, M. Sarkar, and A. Samanta, *Excitation-wavelength-dependent fluorescence behavior of some dipolar molecules in room-temperature ionic liquids* J Phys Chem A 108 (2004) 9048-9053.
19. A. Paul, P.K. Mandal, and A. Samanta, *On the optical properties of the imidazolium ionic liquids* J Phys Chem B 109 (2005) 9148-9153.
20. A. Paul, P.K. Mandal, and A. Samanta, *How transparent are the imidazolium ionic liquids? A case study with 1-methyl-3-butylimidazolium hexafluorophosphate, [bmim][PF₆]* Chem Phys Lett 402 (2005) 375-379.
21. H.O. Hamaguchi and R. Ozawa, *Structure of Ionic Liquids and Ionic Liquid Compounds: Are Ionic Liquids Genuine Liquids in the Conventional Sense?* Adv Chem Phys 131 (2005) 85-104.
22. H. Tokuda, K. Ishii, M.A.B.H. Susan, S. Tsuzuki, K. Hayamizu, and M. Watanabe, *Physicochemical properties and structures of room-temperature ionic liquids. 3. Variation of cationic structures* 10.1021/jpO53396f J Phys Chem B 110 (2006) 2833-2839.
23. S. Kunsagi-Mate, B. Lemli, G. Nagy, and L. Kollar, *Conformational change of the cation-anion pair of an ionic liquid related to its low-temperature solid-state phase transitions* J Phys Chem B 108 (2004) 9246-9250.
24. J.L. Anderson, J. Ding, T. Welton, and D.W. Armstrong, *Characterizing ionic liquids on the basis of multiple solvation interactions* J Am Chem Soc 124 (2002) 14247-14254.
25. K. Fumino, A. Wulf, and R. Ludwig, *The cation-anion interaction in ionic liquids probed by far-infrared spectroscopy* Angew Chem Int Edit 47 (2008) 3830-3834.
26. C.J. Dymek, D.A. Grossie, A.V. Fratini, and W.W. Adams, *Evidence for the Presence of Hydrogen-Bonded Ion-Ion Interactions in the Molten-Salt Precursor, 1-Methyl-3-Ethylimidazolium Chloride* J Mol Struct 213 (1989) 25-34.
27. S. Hayashi, R. Ozawa, and H. Hamaguchi, *Raman spectra, crystal polymorphism, and structure of a prototype ionic-liquid [bmim]Cl* Chem Lett 32 (2003) 498-499.
28. H. Katayanagi, S. Hayashi, H.O. Hamaguchi, and K. Nishikawa, *Structure of an ionic liquid, 1-n-butyl-3-methylimidazolium iodide,*

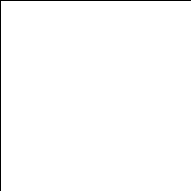
- studied by wide-angle X-ray scattering and Raman spectroscopy* Chem Phys Lett 392 (2004) 460-464.
29. R.W. Berg, *Raman spectroscopy and ab-initio model calculations on ionic liquids* Monatsh Chem 138 (2007) 1045-1075.
 30. C. Fong-Padron, E.M. Cabaleiro-Lago, and J. Rodriguez-Otero, *Water interaction with ion pairs from ionic liquids. Computational study and performance assessment of several common functionals* Chem Phys Lett 593 (2014) 181-188.
 31. G. Raabe and J. Koehler, *Thermodynamical and structural properties of imidazolium based ionic liquids from molecular simulation* J Chem Phys 128 (2008) 154509.
 32. Y. Yoshimura, T. Takekiyo, Y. Imai, and H. Abe, *High Pressure Phase Behavior of Two Imidazolium-Based Ionic Liquids, [bmim][BF₄] and [bmim][PF₆]*, in *Ionic Liquids - Classes and Properties*, P.S.T. Handy, Editor. 2011, InTech.
 33. N.E. Heimer, R.E. Del Sesto, Z.Z. Meng, J.S. Wilkes, and W.R. Carper, *Vibrational spectra of imidazolium tetrafluoroborate ionic liquids* J Mol Liq 124 (2006) 84-95.
 34. Y. Jeon, J. Sung, D. Kim, C. Seo, H. Cheong, Y. Ouchi, R. Wawa, and H.O. Hamaguchi, *Structural change of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate plus water mixtures studied by infrared vibrational Spectroscopy* J Phys Chem B 112 (2008) 923-928.
 35. C.E. Keller, B.J. Persma, and W.R. Carper, *Nmr Relaxation Studies of Lithium-Aluminum Interaction in 1/2 LiCl-Ethylaluminum Dichloride Melts* J Phys Chem-Us 99 (1995) 12998-13001.
 36. C.K. Larive, M.F. Lin, B.J. Piersma, and W.R. Carper, *Diffusion Ordered Spectroscopy of Room-Temperature Chloroaluminate Melts* J Phys Chem-Us 99 (1995) 12409-12412.
 37. P.A.Z. Suarez, S. Einloft, J.E.L. Dullius, R.F. de Souza, and J. Dupont, *Synthesis and physical-chemical properties of ionic liquids based on 1-n-butyl-3-methylimidazolium cation* J Chim Phys Pcb 95 (1998) 1626-1639.
 38. H. Hamaguchi, R. Ozawa, S. Hayashi, and S. Saha, *X-ray and Raman spectroscopic studies of the structure of [BMIM]X, where X=Cl, BF₄, PF₆*. Abstr Pap Am Chem S 226 (2003) U622-U622.
 39. R. Ozawa, S. Hayashi, S. Saha, A. Kobayashi, and H. Hamaguchi, *Rotational isomerism and structure of the 1-butyl-3-methylimidazolium cation in the ionic liquid state* Chem Lett 32 (2003) 948-949.
 40. N. Shepard and G.J. Szasz, *Spectroscopic Studies of Rotational Isomerism. III. The Normal Paraffins in the Liquid and Solid States* The Journal of Chemical Physics 17 (1949) 86.
 41. P. Vansteenkiste, E. Pauwels, V.V. Speybroeck, and M. Waroquier, *Rules for Generating Conformers and Their Relative Energies in n-Alkanes with*

- a Heteroelement O or S: Ethers and Alcohols, or Sulfides and Thiols* The Journal of Physical Chemistry A 109 (2005) 9617.
42. J.F. Huang, P.Y. Chen, I.W. Sun, and S.P. Wang, *NMR evidence of hydrogen bonding in 1-ethyl-3-methylimidazolium-tetrafluoroborate room temperature ionic liquid* Inorg Chim Acta 320 (2001) 7-11.
 43. S.T. Lin, M.F. Ding, C.W. Chang, and S.S. Lue, *Nuclear magnetic resonance spectroscopic study on ionic liquids of 1-alkyl-3-methylimidazolium salts* Tetrahedron 60 (2004) 9441-9446.
 44. P.A. Hunt, *Why does a reduction in hydrogen bonding lead to an increase in viscosity for the 1-butyl-2,3-dimethyl-imidazolium-based ionic liquids?* J Phys Chem B 111 (2007) 4844-4853.
 45. S.A. Katsyuba, E.E. Zvereva, A. Vidis, and P.J. Dyson, *Application of density functional theory and vibrational spectroscopy toward the rational design of ionic liquids* J Phys Chem A 111 (2007) 352-370.
 46. Z.P. Liu, S.P. Huang, and W.C. Wang, *A refined force field for molecular simulation of imidazolium-based ionic liquids* J Phys Chem B 108 (2004) 12978-12989.
 47. E. Muller, G. Peczely, R. Skoda-Foldes, E. Takacs, G. Kokotos, E. Bellis, and L. Kollar, *Homogeneous catalytic aminocarbonylation of iodoalkenes and iodobenzene with amino acid esters under conventional conditions and in ionic liquids* Tetrahedron 61 (2005) 797-802.
 48. G. Rangits and L. Kollar, *Palladium catalysed hydroethoxycarbonylation in imidazolium-based ionic liquids* J Mol Catal a-Chem 246 (2006) 59-64.
 49. B. Lemli, L. Kollár, G. Nagy, G. Molnár, and S. Kunsági-Máté, *The predictive behavior of the phase transition temperatures of imidazolium based ionic liquids* Lecture Series on Computer and Computational Sciences 4A (2005) 315.
 50. G. Matisz, A.M. Kelterer, W.M.F. Fabian, and S. Kunsagi-Mate, *Coordination of Methanol Clusters to Benzene: A Computational Study* J Phys Chem A 115 (2011) 10556-10564.
 51. S. Kunsagi-Mate and K. Iwata, *Effect of cluster formation of solvent molecules on the preferential solvation of anthracene in binary alcoholic solutions* Chem Phys Lett 473 (2009) 284-287.
 52. S. Kunsagi-Mate and K. Iwata, *Electron Density Dependent Composition of the Solvation Shell of Phenol Derivatives in Binary Solutions of Water and Ethanol* J Solution Chem 42 (2013) 165-171.
 53. G.G. Fortunato, P.M. Mancini, M.V. Bravo, and C.G. Adam, *New Solvents Designed on the Basis of the Molecular-Microscopic Properties of Binary Mixtures of the Type (Protic Molecular Solvent+1-Butyl-3-methylimidazolium-Based Ionic Liquid)* J Phys Chem B 114 (2010) 11804-11819.

54. W. Qian, Y.J. Xu, H.Y. Zhu, and C.H. Yu, *Properties of pure 1-methylimidazolium acetate ionic liquid and its binary mixtures with alcohols* J Chem Thermodyn 49 (2012) 87-94.
55. L. Cammarata, S.G. Kazarian, P.A. Salterb, and T. Welton, *Molecular states of water in room temperature ionic liquids* Phys Chem Chem Phys 3 (2001)
56. L.A. Blanchard, Z.Y. Gu, and J.F. Brennecke, *High-pressure phase behavior of ionic liquid/CO₂ systems* J Phys Chem B 105 (2001) 2437-2444.
57. M. Larriba, S. Garcia, P. Navarro, J. Garcia, and F. Rodriguez, *Physical Properties of N-Butylpyridinium Tetrafluoroborate and N-Butylpyridinium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide Binary Ionic Liquid Mixtures* J Chem Eng Data 57 (2012) 1318-1325.
58. Y. Zhao and D.G. Truhlar, *The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals* Theoretical Chemistry Accounts 120 (2008) 215.
59. T.H. Dunning, *Gaussian-Basis Sets for Use in Correlated Molecular Calculations .1. The Atoms Boron through Neon and Hydrogen* J Chem Phys 90 (1989) 1007-1023.
60. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J. Montgomery, J. A., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, and J.A. Pople, *Gaussian 09, Revision C.01*. 2009: Gaussian, Inc., Wallingford CT.
61. A. Samanta, *Solvation Dynamics in Ionic Liquids: What We Have Learned from the Dynamic Fluorescence Stokes Shift Studies* The Journal of Physical Chemistry Letters 1 (2010) 1557.
62. A.K. Burrell, R.E. Del Sesto, S.N. Baker, T.M. McCleskey, and G.A. Baker, *The large scale synthesis of pure imidazolium and pyrrolidinium ionic liquids* Green Chem 9 (2007) 449-454.

63. M. Kasha, *Luminesce Spectra of Transition Metal Complexes* Photochemistry and Photobiology 7 (1968) 549.
64. M. Kasha, *Collisional Perturbation of Spin - Orbital Coupling and the Mechanism of Fluorescence Quenching. A Visual Demonstration of the Perturbation* J Chem Phys 20 (1952) 71.
65. H. Li, J.C. Nie, and S. Kunsági-Máté, *EtOH Induced Formation of Nanographite Fractions and Their Reorganization on Nanostructured CeO₂ Films* Chem Phys Lett 531 (2012) 183.
66. G. Molnár, L. Kollár, and S. Kunsági-Máté, *Dynamic structural properties of imidazolium hexafluorophosphate ionic liquid* Conference of Chemical Engineering : conference proceeding. University of Pannon, Veszprém 168 (2007)
67. J.D. Holbrey and K.R. Seddon, *The phase behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates; ionic liquids and ionic liquid crystals* J. Chem. Soc., Dalton Trans. 13 (1999) 2133.
68. A. Dominguez-Vidal, N. Kaun, M.J. Ayora-Canada, and B. Lendl, *Probing intermolecular interactions in water/ionic liquid mixtures by far-infrared spectroscopy* J Phys Chem B 111 (2007) 4446-4452.
69. T. Koddermann, C. Wertz, A. Heintz, and R. Ludwig, *The association of water in ionic liquids: A reliable measure of polarity* Angew Chem Int Edit 45 (2006) 3697-3702.
70. E.I. Izgorodina and D.R. MacFarlane, *Nature of Hydrogen Bonding in Charged Hydrogen-Bonded Complexes and Imidazolium-Based Ionic Liquids* J Phys Chem B 115 (2011) 14659-14667.
71. S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and K. H., *A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu* J. Chem. Phys. 132 (2010) 154104.
72. S.F. Boys and F. Bernardi, *The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors (Reprinted from Molecular Physics, vol 19, pg 553-566, 1970)* Mol Phys 100 (2002) 65-73.
73. R. Holomb, A. Martinelli, I. Albinsson, J.C. Lasségues, P. Johansson, and P. Jacobsson, *Ionic liquid structure: the conformational isomerism in 1-butyl-3-methyl-imidazolium tetrafluoroborate ([bmim][BF₄])* Journal of Raman Spectroscopy 39 (2008) 793.
74. Y. Jeon, J. Sung, C. Seo, H. Lim, H. Cheong, M. Kang, B. Moon, Y. Ouchi, and D. Kim, *Structures of Ionic Liquids with Different Anions Studied by Infrared Vibration Spectroscopy* J. Phys. Chem. B 112 (2008) 4735.
75. Y.T. Wang and G.A. Voth, *Unique spatial heterogeneity in ionic liquids* J Am Chem Soc 127 (2005) 12192-12193.

76. I. Skarmoutsos, D. Dellis, R.P. Matthews, T. Welton, and H. P.A., *Hydrogen Bonding in 1-Butyl- and 1-Ethyl-3-methylimidazolium Chloride Ionic Liquids* J Phys Chem B 116 (2012) 4921.
77. C.S. Consorti, P.A.Z. Suarez, R.F. de Souza, R.A. Burrow, D.H. Farrar, A.J. Lough, W. Loh, L.H.M. da Silva, and J. Dupont, *Identification of 1,3-Dialkylimidazolium Salt Supramolecular Aggregates in Solution* J Phys Chem B 109 (2005) 4341.



Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani témavezetőimnek, Dr. Peles-Lemli Beáta egyetemi adjunktus asszonynak, valamint Dr. Matisz Gergely tudományos munkatársnak, a munkám során nyújtott segítségükért.

Köszönetet mondok Dr. Kunsági-Máté Sándor tanszékvezető egyetemi docens úrnak (Pécsi Tudományegyetem, Általános és Fizikai Kémia Tanszék), hogy munkámat segítette és támogatta az elmúlt évben.

Köszönetet mondok Dr. Kollár László professzor úrnak (Pécsi Tudományegyetem, Szervetlen Kémia Tanszék), hogy munkámat segítette.