



1-乙基-3-甲基咪唑甘氨酸离子液体与水的相互作用研究

闵照军, 李志勇, 赵玉灵, 王慧勇, 轩小鹏, 赵扬*, 王键吉*

河南师范大学化学化工学院, 绿色化学介质与反应教育部重点实验室, 新乡 453007

*通讯作者, E-mail: zhaoyang@htu.edu.cn; jwang@htu.edu.cn

收稿日期: 2022-02-07; 接受日期: 2022-03-30; 网络版发表日期: 2022-05-05

国家自然科学基金(编号: 21733011, 21573061)和河南省高等学校重点科研项目(编号: 21B150006)资助

摘要 氨基酸离子液体因具有生物相容性、可降解性和易于合成等特点, 在许多领域具有重要的应用前景. 由于不同程度的吸湿性, 水对氨基酸离子液体的结构和性质的影响不可忽略, 因此深入研究氨基酸离子液体的微观结构及其与水分子间相互作用的本质具有重要意义. 本文以1-乙基-3-甲基咪唑甘氨酸离子液体([C₂mim][Gly])为例, 通过核磁共振波谱、二维红外光谱、量化计算、分子模拟等手段系统地研究了氨基酸离子液体与水的相互作用. 结果表明, 在25.0℃时, 向[C₂mim][Gly]中加入水后, 水分子优先与甘氨酸阴离子发生作用, 破坏阴阳离子间的氢键. 随着水分子数目的增加, 部分甘氨酸阴离子水解为甘氨酸分子. 当一个[C₂mim][Gly]分子周围至少有8个水分子时, 阴阳离子间的氢键会被完全破坏, 形成溶剂化的自由离子.

关键词 氨基酸离子液体, 水溶液, 氢键, 离子溶剂化

1 引言

作为一种新型介质和功能材料, 离子液体(ionic liquids, ILs)具有蒸汽压低、不易燃烧、液态温度范围宽及电化学性能优良等特点, 被认为是最具有前途的功能化溶剂之一^[1,2]. 氨基酸离子液体(AAILs)是以氨基酸为原料合成的一类功能化离子液体, 具有可生物降解和自带功能基团(氨基)等特点^[3,4]. 与传统离子液体相比, AAILs具有许多独特的性质, 如大多数AAILs都具有一定的碱性、较强的氢键网络结构和稳定的手性中心^[5,6]. 目前在酸性气体捕集、多肽中间体的合成以及生物材料的降解等方面具有重要的应用前景^[7-9].

由于绝大多数AAILs都有不同程度的吸湿性, 水成为离子液体中经常存在的杂质之一, 而且很难完全去除^[10]. 水分子的存在对AAILs的许多物理化学性质均有显著的影响, 如黏度、电导率、极性、溶剂化和溶解性等^[11-13]. 同时, AAILs中水的存在可以显著改变化学反应的速率和选择性, 从而对整个化学反应产生较大的影响^[14,15]. 例如, 在利用AAILs捕集燃烧后的CO₂时, 水分子可以通过改变反应路径来影响CO₂气体最终的捕集容量^[16,17]; 而在利用AAILs催化有机反应和降解污染物时, 水分子能够通过氢键作用来影响产物的选择性和反应的速率^[18,19]. 因此, 系统地研究AAILs与水分子的相互作用对认识含水离子液体的物

引用格式: Min Z, Li Z, Zhao Y, Wang H, Xuan X, Zhao Y, Wang J. Investigation on the interaction between 1-ethyl-3-methylimidazolium glycinate ionic liquid and water. *Sci Sin Chim*, 2022, 52: 743–751, doi: 10.1360/SSC-2022-0025

理化学过程非常重要。

目前, 已有较多的研究报道了AAILs的物理化学性质及其与水的相互作用^[20,21]。以最简单的1-乙基-3-甲基咪唑甘氨酸离子液体([C₂mim][Gly])为例, Mou等^[22]通过理论计算的方法系统地分析了离子液体的几何特征、能量性质、分子间氢键特征、质子转移的可能性以及红外光谱特性, 表明咪唑阳离子的C2-H和阴离子的羧基O是阴阳离子相互作用的主要位点。Wu等^[23,24]通过量化计算、分子模拟和溶液密度测量相结合的方法研究了水分子在[C₂mim][Gly]和[Gly]⁻周围的行为。模拟和实验结果表明, 当水的摩尔分数 $x_w < 0.33$ 时, 孤立的和以二聚体存在的水分子位于离子间形成的空隙处, 没有改变离子液体间的网络结构。在 $0.33 < x_w < 0.50$ 时, 水分子会形成相对较大的分子簇, 如三聚体和四聚体, 导致离子间隙膨胀, 阴阳离子网络断裂, 相互作用逐渐松动。随着水浓度的进一步增加, 离子液体的团簇在连续的水相中分散。

虽然这些研究提供了一些关于[C₂mim][Gly]与水分子相互作用的模式并在一定程度上揭示了离子液体的微观结构信息, 但是关于氨基酸离子液体阴、阳离子之间以及离子液体与水分子之间的相互作用本质和相互作用强度还缺乏深入的认识。因此, 本文通过测定不同浓度[C₂mim][Gly]水溶液的核磁共振氢谱(¹H NMR)、红外光谱(IR), 结合量化计算和分子模拟, 系统地研究了[C₂mim][Gly]与H₂O分子之间的相互作用。同时, 利用二维(2D)红外相关分析得到了温度扰动下的离子液体结构的动态变化信息, 分析了水分子对[C₂mim][Gly]微观结构的影响, 为认识氨基酸类离子液体与水分子的相互作用本质以及结构-性质关系提供一些重要的信息。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂: 溴化1-乙基-3-甲基咪唑离子液体([C₂mim]-[Br], 上海思域化工科技有限公司, AR), 强碱性阴离子交换树脂(99%, Ambersep 900OH, Alfa, 中国), 甘氨酸(AR, 上海麦克林生化试剂有限公司, 中国), 乙腈和P₂O₅ (AR, 成都科隆化学试剂有限公司, 中国), 重水(D₂O, 99.9%, CIL化学试剂有限公司, 美国)。去离子水由实验室纯水系统纯化制备。

仪器: 600 MHz超导核磁共振仪(Avance III HD 600 MHz, Bruker公司, 德国), 中远红外光谱仪(Spectrum 400F, 珀金埃尔默仪器有限公司, 美国), PE 94温度控制仪(Linkam, 英国), Karl Fischer微量水分测定仪(Metrohm, 万通公司, 瑞士), 实验室纯水系统(Basic-S15, 上海和泰仪器有限公司, 中国)。

2.2 离子液体的制备

离子液体[C₂mim][Gly]通过阴离子交换法制备。首先将60 g强碱性阴离子交换树脂(Ambersep 900OH)用去离子水洗涤至中性, 转移到玻璃层析柱。取10 g [C₂mim][Br]溶于40 mL水中, 缓慢滴加到层析柱中, 静置1 h后以1滴/30 s的速度进行阴离子交换, 得到[C₂mim][OH], 利用酸碱滴定法测定[C₂mim][OH]的准确浓度。然后在搅拌条件下加入等摩尔的甘氨酸, 于30℃反应24 h后得到[C₂mim][Gly]水溶液。最后通过减压蒸发除去水, 在70℃干燥72 h, 得到[C₂mim][Gly]。

2.3 量子化学计算

本文中的量子化学计算由Gaussian 09程序^[25]完成, 选用密度泛函理论(DFT)下的B3LYP/6-311+G(d,p)算法优化了[C₂mim][Gly]的阴阳离子在水分子存在时的结构, 并进一步进行频率计算得到稳定的几何构型。[C₂mim][Gly]与水分子相互作用的稳定构型拓扑结构图及拓扑结构中键临界点的相应性质参数通过Multiwfn3.3.8程序^[26]计算得到。

2.4 核磁共振氢谱及红外光谱测定

在实验之前, 将[C₂mim][Gly]进行干燥处理, 利用核磁共振氢谱(¹H NMR)测定其纯度为99 mol%, 利用Karl Fischer微量水分测定仪测定离子液体的含水量为0.46 wt%。通过称量法配制IL与H₂O的摩尔比($n_{IL}:n_{H_2O}$)分别为1:1、1:4、1:8、1:16、1:32和1:64的水溶液。¹H NMR测定通过外标法进行, 用毛细管封装D₂O作为外标试剂管, 然后将其放在含有不同浓度[C₂mim][Gly]水溶液的核磁管中进行¹H NMR测定, 温度为25.0℃。

变温红外的反射晶体为GaF₂晶体, 采用液膜法测试。以D₂O为溶剂, 选择中红外波段(900~4000 cm⁻¹)测定[C₂mim][Gly]与D₂O摩尔比为1:4和1:8的红外光谱, 扫描次数为16次。体系的温度由PE 94温度控制仪控制, 控温精度为±0.1℃, 温度变化区间为15.0~45.0℃,

温度间隔为5.0℃. 红外数据采集完成后, 利用2D红外分析软件2Dshige计算并绘制2D红外相关谱的轮廓图. 在轮廓图中, 中心红色轮廓区域确定为正相关强度, 记为“+”, 蓝色轮廓区域为负相关强度, 记为“-”. 计算和绘制得到的轮廓图包括同步相关谱和异步相关谱.

2.5 分子动力学模拟

分子动力学模拟采用Gromacs 5.1软件包^[27]进行计算, 模拟温度为25℃. 首先对含有128个离子对的纯[C₂mim][Gly]离子液体体系进行模拟, 然后对离子液体和水分子的摩尔比分别为1:1、1:2、1:3、1:4、1:5、1:6、1:7、1:8的[C₂mim][Gly]-H₂O体系进行模拟. 在模拟过程中, 采用最陡下降法对初始构型进行能量最小化, 直到最小能量小于100 kJ mol⁻¹ nm⁻¹. 然后, 利用NVT系综对整个系统进行了500 ps的放松以消除可能的重叠, 随后采用Nose-Hoover^[28,29] NPT系综模拟10 ns并且这个过程中温度逐步降低至25℃. 为了得到更加稳定的构型, 采用NPT系综再模拟10 ns, 并且对最后10 ns模拟得到的轨迹文件加以分析. 模拟体系中的所有共价键均使用LINCS算法进行约束^[30].

3 结果与讨论

3.1 量化计算结果分析

[C₂mim][Gly]的化学结构及常用碳原子的编号示于图1a中. 首先, 通过量化计算优化了无水情况下[C₂mim][Gly]的阴、阳离子之间相互作用的结构. 通过比较其能量发现, [C₂mim][Gly]的阴离子通过羧酸根上的O原子与咪唑阳离子的C2-H以及甲基上的氢原子作用时的结构为最稳定构型(图1a), 该构型与Mou等^[22]通过量化计算所得[C₂mim][Gly]的稳定构型一致. 然后根据水分子与离子液体可能发生作用的位点优化了[C₂mim][Gly]与H₂O分子相互作用的结构, 其中水分子与离子液体阴离子羧酸根上的O原子作用时的能量最低, 因此可以确定最稳定的构型为图1b所示构型.

根据优化所得的[C₂mim][Gly]与水作用的最稳定构型(图1b), 利用Multiwfn软件^[26]计算得到图2所示稳定构型的拓扑图. 其中, 各原子之间的连接线被称为键径(bond path), 黄色连接线代表原本的化学键, 绿色连接线代表新形成的键径, 它表示两个原子之间产生相互作用的路径. 键径之间的圆点被称为键临界点

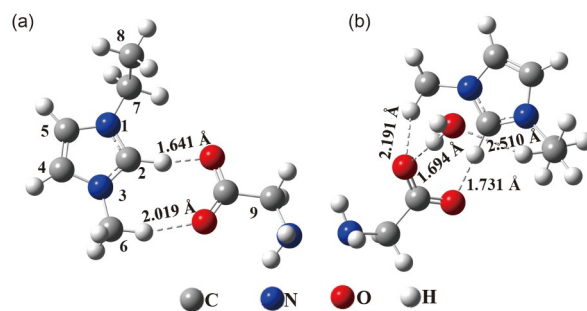


图1 [C₂mim][Gly]及[C₂mim][Gly]-H₂O相互作用的稳定构型. [C₂mim][Gly] (a)和[C₂mim][Gly]-H₂O (b)的结构及碳原子编号(网络版彩图)

Figure 1 The stable configuration of [C₂mim][Gly] and [C₂mim][Gly]-H₂O. The structure and the numbering of carbon atoms of [C₂mim][Gly] (a) and [C₂mim][Gly]-H₂O (b) (color online).

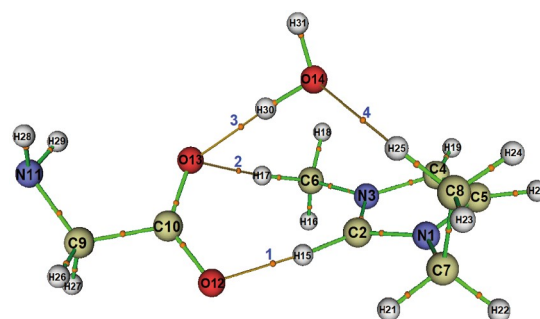


图2 [C₂mim][Gly]与H₂O作用稳定构型的拓扑图(网络版彩图)

Figure 2 The topology diagram of the stable configuration of [C₂mim][Gly]-H₂O (color online).

(bond critical point, BCP), 这个点一般被认为是描述两个原子相互作用的最关键的点, 它的性质(电子密度、电子的能量密度及源函数等)常被用来讨论成键特征. 键临界点的电子密度(ρ_{BCP})值越大, 电子能量密度(H_{BCP})值越小, 对应的非键作用力越强, 若 H_{BCP} 为负值, 表明该处非键作用具有共价键的性质^[26].

从图2可以看出, 离子液体与水作用后可能形成4种氢键, 它们的键临界点分别用蓝色数字标记, 相应的键临界点的拓扑性质参数示于表1. 从表1中的 ρ_{BCP} 、 H_{BCP} 值和图2中的键径可知, 键临界点1和3处均具有较大的 ρ_{BCP} 值, 并且它们的 H_{BCP} 值均为负数, 其对应的键径分别为(O12...H15)和(O13...H30), 表明这两个键临界点对应的非键作用力很强, 具有共价键的性质^[26]. 其中, 甘氨酸阴离子([Gly]⁻)上羧酸根上的O原子与H₂O分子上的H原子之间的氢键(O13...H30)要比

表 1 稳定构型中的主要键临界点、键径及拓扑性质参数

Table 1 The main bond critical point, bond path, and topological property parameters of the stable configuration

BCP ^{a)}	键径	$\rho_{\text{BCP}}^{\text{b)}$	$\nabla^2\rho_{\text{BCP}}$	λ_1	λ_2	λ_3	$H_{\text{BCP}}^{\text{c)}$
1	O12...H15	0.0456	0.1281	0.2772	-0.0759	-0.0731	-0.00369
2	O13...H17	0.0168	0.054	-0.0172	0.0898	-0.0186	0.00163
3	O13...H30	0.0449	0.137	0.2847	-0.0752	-0.725	-0.00375
4	O14...H25	0.0094	0.028	-0.0083	0.0453	-0.009	0.00082

a) 键临界点; b) 电子密度; c) 电子的能量密度

其与咪唑阳离子上的C2-H (对应拓扑编号为C2-H15)形成的氢键(O12...H15)更强, 这说明[Gly]⁻与水分子的作用要比与咪唑阳离子C2-H的作用更强. 在[C₂mim][Gly]离子液体与H₂O的摩尔比为1:1的体系中, [Gly]⁻更倾向于与水分子发生作用, 并且[Gly]⁻上羧酸根的氧原子有夺取水分子上H原子的趋势, Wu等^[23]的研究结果也认为由于[Gly]⁻具有更多的氢键受体且本身是弱酸性, 会与水分子优先作用.

同时, 在无水情况下, [C₂mim][Gly]的阴离子通过羧酸根的两个O原子分别与阳离子的C2-H及C6-H形成两个氢键, 长度分别为1.641和2.019 Å (图2a). 而对于离子液体-水体系, 氢键数目由纯离子液体中的2个变为4个, 氢键键长也分别在图2中标记出来. 在这些氢键中, [Gly]⁻上羧酸根的O原子与H₂O上H原子之间的氢键键长最短, 仅为1.694 Å, 十分接近共价键的键长, 表明[Gly]⁻与水分子的作用最强. 此外, [Gly]⁻上羧酸根的O原子与咪唑阳离子的C2-H之间的氢键键长为1.731 Å (图1b), 大于[Gly]⁻与H₂O分子之间的氢键键长, 表明水分子的加入导致[Gly]⁻不再单一作用于咪唑阳离子, [C₂mim][Gly]的阴、阳离子间的相互作用被水分子削弱, Wu等^[23,24]通过量化计算和分子模拟也得到了类似的结果, 在含有不同摩尔分数水的体系中, 水分子可以插入离子间形成的空隙中并形成氢键, 导致阴、阳离子间的作用减弱.

3.2 核磁共振氢谱分析

为了探究水含量对离子液体存在状态的影响, 我们测定了不同摩尔比[C₂mim][Gly]水溶液的¹H NMR图谱(图3), 体系中各H原子的化学位移值列于表S1(网络版补充材料)中. 从图3可以直观地看出, 随着水摩尔分数的增大, 离子液体咪唑阳离子的C2/4/5-H及阴离子的C9-H、氨基位点上的氢原子化学位移的改

变量较大, 表明C2/4/5-H及阴离子的氨基和羧基位点与水分子均发生作用, 原来阴、阳离子间的氢键作用平衡被打破. 其中C2/4/5-H的化学位移随着水摩尔分数的增大向高场移动的幅度最大, 直到水摩尔分数达到0.89 ($n_{\text{IL}}:n_{\text{H}_2\text{O}}=1:8$)时, 这种变化才开始减弱, 说明当1个离子液体分子周围有8个水分子时, 阴、阳离子间的相互作用被完全破坏, 离子液体的阴、阳离子不再以离子对的形式存在. 继续增大水的含量, 体系内各H原子的化学位移几乎不再变化, 这表明此时体系内分子间的相互作用在逐渐趋于平稳. 除此以外, 当离子液体与水摩尔比为1:1时, C6-H的化学位移也向高场移动, 而阴离子C9-H的化学位移几乎没有变化, 这表明在纯离子液体中, 除了C2/4/5-H以外, C6-H也是阴、阳离子作用的位点, 这与量化计算中C6-H也与[Gly]⁻上羧酸根的O原子产生氢键的结果相符合. 随着水分子的加入, 阴、阳离子间的相互作用强度被不同程度地削弱. 当水的摩尔分数大于0.89时, 离子液体的

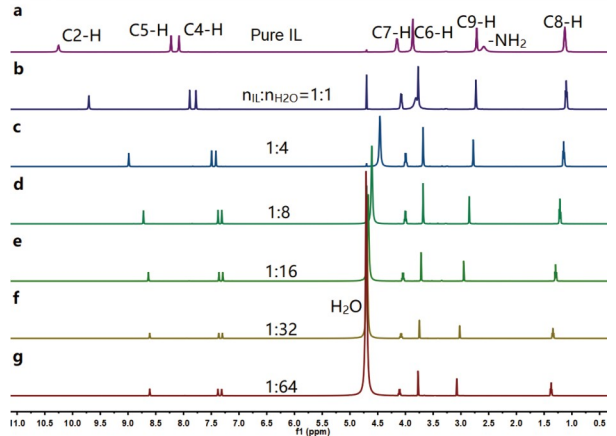


图 3 不同摩尔比($n_{\text{IL}}:n_{\text{H}_2\text{O}}$)时[C₂mim][Gly]水溶液的¹H NMR图谱(网络版彩图)

Figure 3 ¹H NMR spectra of aqueous [C₂mim][Gly] solutions with different molar ratios ($n_{\text{IL}}:n_{\text{H}_2\text{O}}$) (color online).

阴、阳离子将分别被水分子包围, 最终完全被水溶剂化, 形成水化的自由离子.

在无水情况下, 甘氨酸阴离子氨基上H的化学位移处于高场. 随着水含量的不断增加, $-\text{NH}_2$ 的H原子向低场移动最为显著, 并且逐渐与水发生缔合, 导致溶剂水的化学位移与纯水化学位移(4.70 ppm)相比显著处于高场. 这再次表明水分子进入离子液体后, 体系内的氢键数目增加, 极性的水分子与阴离子之间的相互作用更为明显, 导致阴离子不再单独作用于阳离子, 阴、阳离子间的氢键作用强度被削弱. 在水的摩尔分数逐步增加到0.89 ($n_{\text{IL}}:n_{\text{H}_2\text{O}}=1:8$)的过程中, 体系内各氢原子的化学位移变化较为明显, 并且溶剂水的化学位移持续由高场向低场移动, 在摩尔分数为0.89时才与纯水的化学位移接近, 表明水分子在与阴离子发生作用的过程中, 虽然破坏了阴、阳离子间的氢键作用, 但水分子本身也受到了碱性环境的影响, 导致水分子周围的电子云密度增大, 其化学位移处在高场. 随着水摩尔分数继续增大, 溶液整体的碱性环境被削弱, 离子液体对溶剂水产生的影响则越来越小, 水分子上H原子的化学位移开始向低场移动, 水分子之间的相互作用开始恢复, 逐渐趋向于纯水分子间的相互缔合状态. 在这个过程中, 我们测定了 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Gly}]$ 与水在不同摩尔比时溶液的pH值(表S2), 发现随着水分子数目的增加, 溶液的pH值呈现降低趋势, 与上述结果一致.

此外, 当水的摩尔分数增大至0.8, 即1个离子液体周围至少有4个水分子时, 阴离子上C9-H的化学位移向低场的移动开始变得显著, 这是因为阴离子羧酸根上的电子云密度受到氢键作用的影响在不断降低, 并且造成C9-H周围的电子云密度的降低. 同时可以观察到, 当离子液体与水分子的摩尔比为1:4时, 离子液体水溶液中有少量白色晶体析出. 析出的晶体用乙腈洗涤并离心干燥后进行 ^1H NMR和 ^{13}C NMR测定, 结果示于图S1. 经鉴定, 该晶体为甘氨酸分子^[31]. 这表明, 该摩尔比下有部分 $[\text{Gly}]^-$ 发生了水解, 逐渐转变为甘氨酸分子. 随着水含量的不断增大, 可以看到析出的晶体又完全溶解到溶液中, 在这里, 溶解的甘氨酸以水化的甘氨酸分子形式存在而非甘氨酸阴离子, 此过程中水解平衡一直在正向移动. 该结果与Wu等^[23,24]的研究结果有所不同, 这可能是因为他们在进行量化计算和分子模拟过程中忽略了 $[\text{Gly}]^-$ 弱酸根离子的水解.

当离子液体与水分子的摩尔比为1:8时, 体系中各H原子的化学位移不再明显变化, 表明阴、阳离子之间的相互作用被完全破坏. 这也不同于以往报道的在其他离子液体中至少需要4个水分子才可以完全打破阴、阳离子之间的相互作用的情况^[32].

3.3 红外光谱分析

为了得到离子液体与水的优先作用位点以及离子液体结构的动态变化信息, 我们测定了 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Gly}]$ 与 D_2O 摩尔比为1:4和1:8时溶液的变温红外光谱, 经过计算得到了离子液体的结构随温度变化的2D红外图谱. 图4是OD伸缩振动区域(2800~2200 cm^{-1})的二维相关谱($n_{\text{IL}}:n_{\text{H}_2\text{O}}=1:4$). 在同步相关谱中出现了两个自动峰(图4a, 同步相关谱主对角线上的两个峰, 分别位于2680和2450 cm^{-1}), 说明这两个峰受温度的影响较大. 在对应的异步相关谱(图4b)中, 我们可以看到6个交叉峰, 它们分别为: 3个正交叉峰(2680, 2550 cm^{-1})、(2680, 2340 cm^{-1})、(2550, 2450 cm^{-1}), 3个负交叉峰(2750, 2680 cm^{-1})、(2550, 2340 cm^{-1})、(2450, 2340 cm^{-1}). 异步交叉峰是由不同来源或不同分子环境中的基团形成的, 而同步交叉峰表明基团间发生了相互作用或两个基团对外部扰动有协同响应. 根据2D红外交叉峰的判断规则^[33], 若这些异步相关的交叉峰和同步相关的交叉峰同时为正(或负)表明高波数作用强度变化总是优先于低波数; 一正一负表明低波数作用强度变化总是优先于高波数. 例如, 同步和异步相关谱在(2680, 2550 cm^{-1})处均出现交叉峰, 说明水分子与C2-H的氢键(2680 cm^{-1})和水分子与阴离子的氢键(2550 cm^{-1})对温度有协同响应, 且阴离子与C2-H之

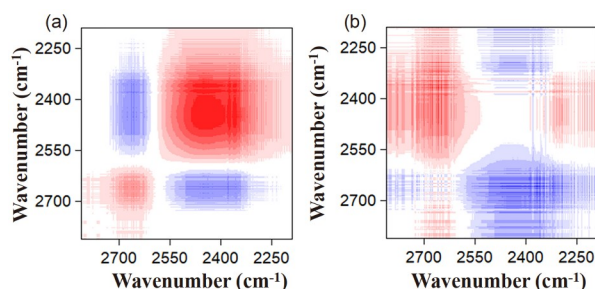


图4 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Gly}]$ 与 D_2O 摩尔比为1:4时的OD伸缩振动区域的2D相关谱. (a) 同步; (b) 异步(网络版彩图)

Figure 4 2D correlation spectrum of OD stretching vibration at the IL/ D_2O molar ratio of 1:4. (a) Synchronous; (b) asynchronous (color online).

间有相互作用; 同步和异步交叉峰一负一正, 表明水分子与阴离子的氢键强度变化先于水分子与C2-H的氢键。

为了获得体系中水分子与阴离子和阳离子的相互作用随温度变化的先后顺序, 我们对2D图谱进行了计算, 得到对应的峰强度变化结果列于表S3。可以看出, 随着温度的升高, 相关振动谱带的变化顺序为 $2340 > 2550 > 2450 > 2680 > 2750 \text{ cm}^{-1}$ 。根据氢键作用越强, 相应波数越低的原则^[34,35], 可以把这一顺序归属为: 水分子氢键四面体结构 > 水分子与阴离子的氢键 > 水分子簇 > 水分子与C2-H的氢键 > 水分子与C4/5-H的氢键^[36,37]。这表明在较低温度下, 离子液体水溶液中的水分子之间优先形成氢键网络结构, 随着温度的升高, 水分子会优先与阴离子作用, 然后再与阳离子作用。

为了得到更多离子液体中主要官能团与水分子的相互作用信息, 我们分析了OD、N-H和C-H伸缩振动区域($3800 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$)的2D相关谱。在同步相关谱(图5a)中, 共出现4个明显的自动峰, 它们分别位于3580、3311、2680和2550 cm^{-1} , 表明这些峰对温度影响较为敏感。在异步相关谱(图5b)中, 主要有8个明显的交叉峰(表S4)。从表中的结果可见, 随着温度的升高, 相关振动谱带的变化顺序为 $1581 > 2550 > 2680 > 3311 > 3580$

cm^{-1} 。这表明, 1581 cm^{-1} 对应的振动谱带对温度变化最为敏感。 1581 cm^{-1} 对应的特征峰是重水溶液中羧酸根($-\text{COO}^-$)的反对称伸缩振动峰, 3311 cm^{-1} 对应的是氨基的伸缩振动峰, 3580 cm^{-1} 对应的是水峰, 所以可以判断, 羧酸根和氨基与水分子的作用最为优先, 且氨基乙酸阴离子上羧酸根的O原子和氨基上的H原子之间也会产生分子内氢键。同时, 在同步和异步相关谱的 3580 和 1650 cm^{-1} 处都发现了微弱的交叉峰, 这是羧基($-\text{COOH}$)与水分子的作用峰, 表明在离子液体与水的摩尔比达到1:4时, 有一部分 $[\text{Gly}]^-$ 转变为Gly分子, 这与从核磁氢谱得到的结果十分吻合。此外, 羧酸根的反对称伸缩振动谱带(1581 cm^{-1})和咪唑环上C2/4/5-H的伸缩振动谱带($3200 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$)也出现微弱的交叉峰, 表明在离子液体与水的摩尔比为1:4时, 阴离子的羧酸根与C2/4/5-H依然存在较弱的相互作用。

图5c, d分别是 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Gly}]$ 与 D_2O 摩尔比为1:8时OD、N-H和C-H伸缩振动区域的2D同步和异步相关谱。可以看到, 随着离子液体浓度的降低, 图谱中羧酸根和氨基作用的交叉峰($3311, 1581 \text{ cm}^{-1}$)消失, 表明羧酸根和氨基形成的分子内氢键被破坏。而($2550, 1641 \text{ cm}^{-1}$)处有微弱的交叉峰, 这是新形成的Gly分子的羧基与水作用的峰。同时, 羧酸根的反对称伸缩振动谱带(1581 cm^{-1})和咪唑环上C2/4/5-H的伸缩振动谱带($3200 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$)的交叉峰消失。这也表明, 在1个 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Gly}]$ 周围有8个 H_2O 分子时, 离子液体阴、阳离子之间的相互作用被完全破坏, 即离子液体由离子对状态逐渐转变为完全水化的自由离子。

3.4 分子动力学模拟结果分析

分子动力学模拟是从分子水平上研究离子液体溶液微观结构的有力工具。从上述讨论中我们得知, 当不同比例的水分子依次加入离子液体中, 阴、阳离子之间的氢键逐渐被阴阳离子与水分子之间的氢键所取代。因此, 阴、阳离子之间的氢键数目会随着水分子的加入而减少, 同时也会改变溶液体系中阴阳离子的局部微观结构。为了进一步验证这个结论, 我们采用分子动力学方法对不同摩尔比的 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Gly}]-\text{H}_2\text{O}$ 混合体系进行了模拟, 并计算了不同体系中阴、阳离子之间的氢键数目和径向分布函数。在这里, 我们统计的是混合二元体系中每个阴、阳离子之间形成氢键的平均数目。氢键的判断依据是氢键受体和氢键供体之间

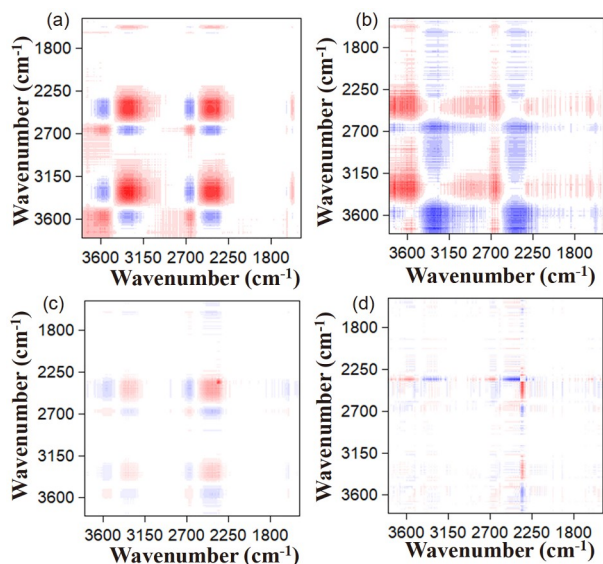


图5 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Gly}]$ 与 D_2O 摩尔比为1:4 (上)和1:8 (下)时的OD、N-H和C-H伸缩振动区域的2D相关谱。(a, c) 同步; (b, d) 异步(网络版彩图)

Figure 5 2D correlation spectrum of OD, N-H, and C-H stretching vibration at the IL/ D_2O molar ratio of 1:4 (top) and 1:8 (bottom). (a, c) Synchronous; (b, d) asynchronous (color online).

的距离小于 $2.5 \text{ \AA}$, 氢键受体、氢原子及氢键供体之间的夹角大于 120° .

图6a是不同摩尔比条件下阴阳离子之间的平均氢键数目图. 结果表明, 随着水分子摩尔分数的增加, 阴、阳离子之间的平均氢键数目的确是迅速降低. 尤其是当离子液体与水分子的摩尔比为1:8时, 阴阳离子的氢键数目趋近于0, 这说明阴、阳离子之间的氢键基本上被完全破坏. 图6b是不同体系中咪唑阳离子上的C2-H在[Gly]⁻上羧酸根的O原子周围的点-点径向分布函数. 对比图中的第一个峰可以看出, 纯离子液体体系的峰高比在其他浓度水溶液中要高得多, 加入水分子后该峰所对应横坐标的位置向右移动. 表明随着水分子的加入, C2-H原子与O原子之间的氢键被破坏, 氢键长度逐渐增长, 相互作用逐渐减弱直至消失. 这也证实了阴、阳离子由离子对向自由离子的转变过程, 与红外光谱得到的结果一致.

4 结论

本文利用量子化学计算、分子动力学模拟、核磁共振、2D红外光谱等方法, 对[C₂mim][Gly]与水分子的相互作用过程进行了系统的研究. 结果表明, 在纯态[C₂mim][Gly]中, 阴、阳离子主要通过咪唑阳离子的C2-H、C4-H、C5-H与[Gly]⁻的羧酸根之间的氢键作用而缔合. 当水分子进入离子液体后, 水分子首先与

补充材料

本文的补充材料见网络版<http://chemcn.scichina.com>. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

参考文献

- 1 Pei Y, Zhang Y, Ma J, Fan M, Zhang S, Wang J. *Mater Today Nano*, 2022, 17: 100159
- 2 Liu Y, Dai Z, Zhang Z, Zeng S, Li F, Zhang X, Nie Y, Zhang L, Zhang S, Ji X. *Green Energy Environ*, 2021, 6: 314–328
- 3 Cui G, Wang J, Zhang S. *Chem Soc Rev*, 2016, 45: 4307–4339
- 4 Gong Y, Li Y, Hu J, Wang Z, Deng T. *New J Chem*, 2021, 45: 19215–19218
- 5 Bao W, Wang Z, Li Y. *J Org Chem*, 2003, 68: 591–593
- 6 Shyama M, Lakshmipathi S. *Mol Simul*, 2021, 47: 1066–1077
- 7 Yang Z, Dai S. *Green Chem Eng*, 2021, 2: 342–345
- 8 Vallette H, Ferron L, Coquerel G, Gaumont AC, Plaquevent JC. *Tetrahedron Lett*, 2004, 45: 1617–1619
- 9 Gathergood N, Scammells PJ, Garcia MT. *Green Chem*, 2006, 8: 156–160
- 10 Zhao Y, Wang H, Pei Y, Liu Z, Wang J. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, 18: 23238–23245
- 11 McDonald JL, Sykora RE, Hixon P, Mirjafari A, Davis Jr. JH. *Environ Chem Lett*, 2014, 12: 201–208

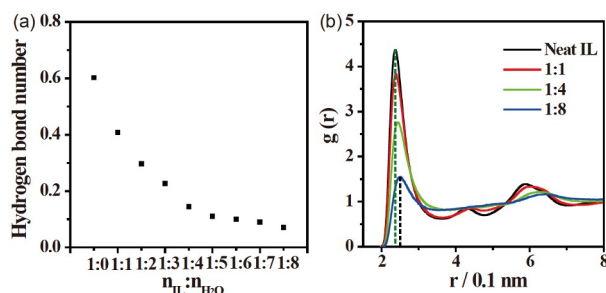


图6 (a) 不同摩尔比($n_{\text{IL}}:n_{\text{H}_2\text{O}}$)时阴阳离子之间的平均氢键数目; (b) 不同模拟体系中[C₂mim]⁺的C2-H和[Gly]⁻上O原子的点-点径向分布函数(网络版彩图)

Figure 6 (a) Average number of hydrogen bonds between anion and cation at different molar ratios ($n_{\text{IL}}:n_{\text{H}_2\text{O}}$); (b) point-to-point radial distribution function of C2-H on [C₂mim]⁺ and O atoms on [Gly]⁻ in different simulation systems (color online).

阴离子的羧酸根形成氢键, 从而削弱了离子液体阴、阳离子间的氢键强度. 随着水含量的增加, 部分[Gly]⁻会发生水解, 形成甘氨酸分子, 水解反应在离子液体与水的摩尔比达到1:4以后开始变得更明显. 当1个[C₂mim][Gly]周围至少有8个水分子时, 离子液体阴、阳离子间的作用被完全打破. 随着水含量的继续增加, 最终离子液体的阴、阳离子被水完全溶剂化, 离子液体将不再以离子对的形式存在, 成为完全水化的阳离子和阴离子. 研究结果为深入认识离子液体在水溶液中的微观结构演变规律和离子液体与水分子的相互作用本质提供了重要的参考.

- 12 Wu H, Maginn EJ. *Fluid Phase Equilib*, 2014, 368: 72–79
- 13 Simon NM, Zanatta M, Dos Santos FP, Corvo MC, Cabrita EJ, Dupont J. *ChemSusChem*, 2017, 10: 4927–4933
- 14 Zhao Y, Chen Y, Fang M, Zhang H, Zhuo K. *J Chem Thermodyn*, 2019, 130: 198–203
- 15 Li Z, Shi Y, Zhu A, Zhao Y, Wang H, Binks BP, Wang J. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 3928–3933
- 16 Min Z, Li Z, Wang H, Xuan X, Zhao Y, Wang J. *ACS Sustain Chem Eng*, 2021, 9: 853–862
- 17 Huang Y, Cui G, Zhao Y, Wang H, Li Z, Dai S, Wang J. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 386–389
- 18 Pavez P, Figueroa R, Medina M, Millán D, Falcone RD, Tapia RA. *ACS Omega*, 2020, 5: 26562–26572
- 19 Cao Y, Sun X, Chen Y, Mu T. *ACS Sustain Chem Eng*, 2014, 2: 138–148
- 20 Herrera C, Costa LT, Atilhan M, Aparicio S. *J Mol Liquids*, 2017, 236: 81–92
- 21 Zhang D, Qu Y, Gong YY, Tong J, Fang DW, Tong J. *J Chem Thermodyn*, 2017, 115: 47–51
- 22 Mou Z, Li P, Bu Y, Wang W, Shi J, Song R. *J Phys Chem B*, 2008, 112: 5088–5097
- 23 Wu Y, Zhang LN, Li JR, Zheng XL, Hong M. *Can J Chem*, 2013, 91: 143–154
- 24 Wu Y, Ma X, Li Y, Guan W, Tong J, Hu N. *RSC Adv*, 2014, 4: 10531–10541
- 25 Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Scalmani G, Barone V, Petersson GA. Gaussian 09. Revision A.02. Wallingford: Gaussian Inc., 2009
- 26 Lu T, Chen F. *J Comput Chem*, 2012, 33: 580–592
- 27 Hess B, Kutzner C, van der Spoel D, Lindahl E. *J Chem Theor Comput*, 2008, 4: 435–447
- 28 Nosé S. *J Chem Phys*, 1984, 81: 511–519
- 29 Hoover WG. *Phys Rev A*, 1985, 31: 1695–1697
- 30 Hess B, Bekker H, Berendsen HJC, Fraaije JGEM. *J Comput Chem*, 1997, 18: 1463–1472
- 31 Yang Q, Wang Z, Bao Z, Zhang Z, Yang Y, Ren Q, Xing H, Dai S. *ChemSusChem*, 2016, 9: 806–812
- 32 Stange P, Fumino K, Ludwig R. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 2990–2994
- 33 Wu Q, Wang J. *Chem Bull*, 2000, 8: 45–53 (in Chinese) [吴强, 王静. 化学通报, 2000, 8: 45–53]
- 34 Wang H, Liu M, Zhao Y, Xuan X, Zhao Y, Wang J. *Sci China Chem*, 2017, 60: 970–978
- 35 Wu Z, Ding W, Zhang Y, Wang Y, He H. *Acta Phys-Chim Sin*, 2021, 37: 2002021
- 36 Zhang L, Xu Z, Wang Y, Li H. *J Phys Chem B*, 2008, 112: 6411–6419
- 37 Jiang W, Wang Y, Voth GA. *J Phys Chem B*, 2007, 111: 4812–4818

Investigation on the interaction between 1-ethyl-3-methylimidazolium glycinate ionic liquid and water

Zhaojun Min, Zhiyong Li, Yuling Zhao, Huiyong Wang, Xiaopeng Xuan, Yang Zhao^{*}, Jianji Wang^{*}

Key Laboratory of Green Chemical Media and Reactions, School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China

^{*}Corresponding authors (email: zhaoyang@htu.edu.cn; jwang@htu.edu.cn)

Abstract: Amino acid ionic liquids are biodegradable, biocompatible, and easy to synthesize, so, they have potential applications in many fields. Due to different degrees of hygroscopicity, the influence of water on the structure and properties of amino acid ionic liquids cannot be ignored, so it is of great significance to study the microstructure of amino acid ionic liquids and the nature of their interactions with water. Here, quantum chemistry calculation, molecular simulation, nuclear magnetic resonance, and 2D infrared spectroscopy were combined to investigate the interactions between 1-ethyl-3-methylimidazolium glycinate ([C₂mim][Gly]) ionic liquid and water. It was found that when water was added into [C₂mim][Gly] at 25.0 °C, glycinate anion preferentially interacts with water, and the hydrogen bonds between anions and cations are partially broken. As the number of H₂O molecules increases, a part of the glycinate anion is hydrolyzed into glycine molecules. When a [C₂mim][Gly] is surrounded by at least eight H₂O molecules, the hydrogen bonds between anions and cations are completely broken to form hydrated free ions.

Keywords: amino acid ionic liquids, aqueous solution, hydrogen bonds, ionic hydration

doi: [10.1360/SSC-2022-0025](https://doi.org/10.1360/SSC-2022-0025)