

A szén-dioxid oldódása ionos folyadékokban: kation-CO₂ kölcsönhatások, és jelentőségük

HOLLÓCZKI Oldamur^{a,*}

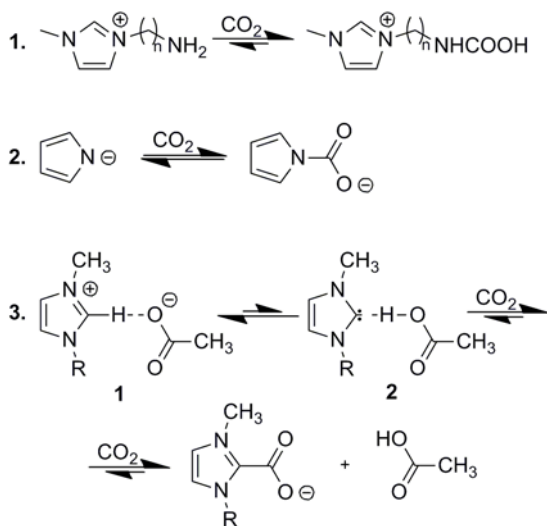
^aUniversität Bonn, Mulliken Center for Theoretical Chemistry, Beringstr. 4+6, D-53115 Bonn, Németország

1. Bevezetés

Az utóbbi évtizedekben igen nagy népszerűségnek örvendő ionos folyadékok (IF-ok)¹ sokoldalú tulajdonságai és ennek köszönhető számos felhasználási módjai között a szén-dioxiddal képzett rendszereik, illetve azok fizikai-kémiai sajátosságai külön figyelemet érdemelnek. A szén-dioxid (fizikai) oldhatósága ionos folyadékokban általában nagyobb, mint más szerves oldószerekben, illetve mint más gázoké ugyanezen vegyületekben.² Ezek a tulajdonságok az ionos folyadékokat szén-dioxid más gázoktól való elválasztására is alkalmazhatóvá teszik, így pl. ipari füstgázok semlegesítésére.³ Az oldódás és a szelektivitás mértéke az ionos folyadék szerkezetének megváltoztatásával befolyásolható,⁴ s mivel a potenciális ionos folyadékok száma igen nagy,¹ ez az oldódás mértékének, tehát a folyamat hatékonyságának széles tartományban való hangolására ad lehetőséget.³ Az oldhatóság növelésének egyik leghatékonyabb módja az ionos folyadék ionokra olyan funkciós csoportok beépítése, melyek a szén-dioxiddal reagálva kémiai abszorpciót tesznek lehetővé. Ezek közül három csoport kiemelendő: 1. (aminoalkil)alkilimidazólium sók;³ 2. heterociklusos amid

A kémiai abszorpcióval általában 1:1 oldószer:CO₂ mólarányú, reverzibilis elnyelődés is elérhető,³ mely sokszor akár kis hőközlés hatására is regenerálható, így noha a vizes aminoldatok tömegszázalékra vonatkoztatott hatékonysága (kisebb moláris tömegük következtében) és áruk jelenleg kedvezőbb, az ionos folyadékok e célokra való ipari alkalmazása egy potenciális fejlesztési területnek tekinthető. Az IF-CO₂ rendszerek egy másik jellemzője, hogy az ionos folyadékok szuperkritikus szén-dioxidban a fentiek ellenére is gyakorlatilag oldhatatlanok,² így az ionos folyadékos fázisból (pl. reakcióelegy) szuperkritikus extrakcióval, majd a CO₂ ezt követő egyszerű eltávolításával igen tiszta, oldószermentes terméket állíthatunk elő.² E nagyhatékonyságú extrakciós eljárás kétfázisú katalitikus rendszerek kialakításában is hasznosítható.⁹

A fenti egyedülálló tulajdonságok mindegyikében kulcsszerepet játszanak az oldott szén-dioxid molekulák és az ionos folyadék oldószer ionjai közötti kölcsönhatások, így nem meglepő, hogy számos kutatás irányult ezek alapos megismerésére.^{4,10} E kölcsönhatásokat felderítendő legtöbbször azt vizsgálták, hogy az ionos folyadék szerkezetének szisztematikus változtatásával hogyan változik a CO₂ oldhatósága. E tanulmányok eredményei általában azt mutatják, hogy a kation lecserélésével a szén-dioxid oldhatósága csak kis mértékben, míg az anion megváltoztatásával jóval nagyobb mértékben befolyásolható.⁴ Ez – összhangban a CO₂ Lewis sav karakterével – arra enged következtetni, hogy az oldott gázmolekula a legerősebb kölcsönhatásokat a Lewis bázis anionnal alakítja ki,¹¹ s a kation szerepe az oldódásban kicsi vagy elhanyagolható. Ezekkel az állításokkal összhangban, az ionos folyadékként leggyakrabban használt imidazólium sókban a kation és a fizikailag oldott gázmolekulák között molekuladinamikai szimulációk során hidrogénhid jellegű kölcsönhatásokat nem sikerült kimutatni.¹⁰ Ennek ellenére érdemes kiemelni, hogy az anionok sokkal nagyobb változatoságban kerültek vizsgálatra, mint a kationok, és a lehetséges kation-CO₂ kölcsönhatások sem feltétlenül merülnek ki hidrogénhidak jelenlétében vagy hiányában. E megfontolások alapján tehát felmerül a kérdés, hogy vajon valóban semmilyen szerepe sincs a kationnak a szén-dioxid fizikai oldódásában?



1. Ábra. Szén-dioxid ionos folyadékokban való kémiai abszorpciójának lehetőségei.

anionokattartalmazóvegyületek;³ illetve 3. dialkilimidazólium acetátok (1. ábra).⁵ Ezek közül a jelen munka szempontjából érdemes kiemelni az utolsó csoportot, melyekben – a kezdeti elméleti és gázfázisú spektroszkópiai vizsgálatok,⁶ majd az ezt követő folyadékfázisú, reaktivitásra irányuló indirekt kísérletek⁷ és molekuladinamikai szimulációk⁸ alapján – az oldott CO₂-dal reakcióba vihető karbén (2) képződhetnek.

Az említett, elsődleges fontosságúnak tartott anion-CO₂ kölcsönhatások egy Lewis sav-bázis pár kialakulására vezethetők vissza, ennél fogva bázikusabb anionokhoz az oldott gázmolekulák nagyobb erősséggel kötődnek.¹¹ Elméleti kémiai DFT számítások alapján ennek megfelelően az acetát ionok (gázfázisban) jóval stabilabb komplexet képeznek a szén-dioxiddal, mint pl. a halogenid ionok.¹¹ Egy közelmúltban megjelent közlemény szerint,¹²

*Tel.: +49228760441; fax: +49228732651; e-mail: holloczki@gmail.com

molekuladinamikai szimulációk alapján az 1-etil-3-metilimidazólium acetátban fizikailag 1:1 arányban oldott szén-dioxid szénatomja, és az oldószer anionjának oxigénatomja közötti távolság mindössze ~ 150 pm, ami egy igen erős, kovalens kötés jelenlétére utal. Egy ilyen erős, jelentős töltésátmenettel járó kölcsönhatás vélhetően nagymértékben befolyásolja az acetát ion bázikusságát és a szén-dioxid molekula elektrofilicitását, melyek az 1. ábrán látható 3. reakcióhoz elengedhetetlenek. Ezen eredmények alapján tehát felvetődik a kérdés, hogy ez a reakció hogy megy végbe az erős anion-CO₂ kölcsönhatások ellenére? A fenti kérdések megválaszolására az 1-etil-3-metilimidazólium acetátban fizikailag oldott szén-dioxidra elméleti számításokat végeztünk, megfigyelve az oldószer és az oldott gázmolekula közötti kölcsönhatásokat,¹³ valamint ezek hatását a karbén képződésére, illetve az ionos folyadék hatását a szén-dioxid elektrofilicitására.¹⁴

2. Vizsgált rendszerek és alkalmazott módszerek

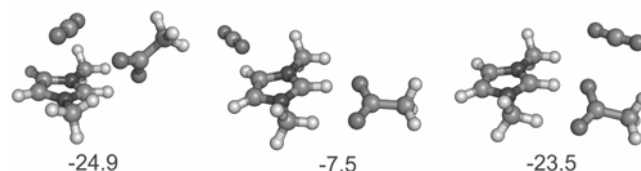
Az 1-etil-3-metilimidazólium acetát és a szén-dioxid kölcsönhatását felderítendő *ab initio* molekuladinamikai szimulációkat (AIMD) végeztünk a CP2k program^{15a} segítségével négy különböző rendszerre: 1. egyetlen, izolált ionpár gázfázisban; 2. egyetlen, izolált ionpár és egy szén-dioxid molekula gázfázisban; 3. 36 ionpár; 4. 36 ionpár és egy molekula CO₂. A számítások periodikus határfeltételek mellett történtek egy 2121,24 élhosszúságú kocka alakú szimulációs dobozon, 350 K hőmérsékleten. A kvantumkémiai számítások a B97-D/6-311+G** sűrűségfüggő módszerrel történtek a Gaussian 09 programcsomaggal,^{15b} az imidazólium kation etilcsoportját metil szubsztituenssel helyettesítve. A számítások további részletei a 13 és 14 sz. irodalmi hivatkozásban találhatóak.

3. Eredmények és tárgyalás

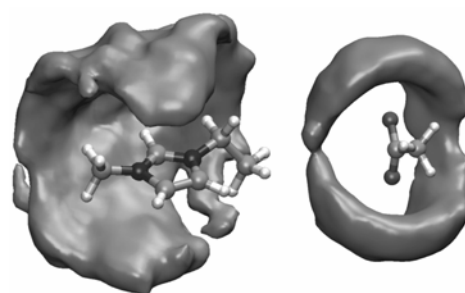
3.1. A fizikailag oldott szén-dioxid molekula kölcsönhatása az oldószerrel

A DFT számításokkal kapott eredmények szerint¹⁴ a legerősebb kölcsönhatás gázfázisban valóban az acetát anionnal alakulhat ki (-47.9 kJ/mol), mely megelőzi nem csak az 1-etil-3-metilimidazólium kationnal (-14.4 kJ/mol) való kölcsönhatást, de a karbén hipovalens szénatomjával kialakított kovalens kötés képződésének energiáját is (-37.7 kJ/mol)! Ezen adatok alapján tehát azt a következtetést vonhatnánk le, hogy a szén-dioxid karbénnel képzett komplexének kísérletileg is igazolt kialakulása helyett e gáznak fizikailag oldott állapotban kellene maradnia. Ez a kép kissé módosul, amennyiben nem csak egy iont vesszünk figyelembe a kölcsönhatások erősségének vizsgálatakor, hanem egy ionpárt (2. ábra). Az 1-etil-3-metilimidazólium acetát ionpárral a szén-dioxid molekula érdekes módon jóval gyengébben hat kölcsön (-24.9 kJ/mol, 2. ábra), mint a „szabad” anionnal, tehát a kation jelenléte az anion-CO₂ kölcsönhatást jelentősen legyengíti.¹⁴ Ennek ellenére az e rendszer potenciálisenergia-felületén talált minimumok, azaz az egyes izomerek relatív energiájának elemzése alapján megállapítható, hogy az anionnal való kölcsönhatás ez esetben is jóval nagyobb, mint a kationnal, hiszen azok az izomerek jelentősen stabilabbnak mutatkoztak, melyekben

a szén-dioxid molekula az anionhoz közel helyezkedik el, míg a kationtól való távolságtól a rendszer energiája kevésbé függ (2. ábra).¹⁴ Ez a hatás az e rendszeren elvégzett AIMD szimuláció alapján is kimutatható, hiszen míg a szén-dioxid molekula az acetát ion oxigénatomjaitól nem távolodik el, a kation esetén ilyen kitüntetett orientáció nem figyelhető meg (3. ábra).¹⁴



2. Ábra. A szén-dioxid és egy ionpár 1,3-dimetilimidazólium acetát ionpár kölcsönhatásának energiája néhány kiválasztott minimumban.



3. Ábra. A szén-dioxid molekula 1-etil-3-metilimidazólium acetát egyetlen ionpárja körüli mozgásának eloszlása AIMD szimulációk alapján.

Az ionos folyadék ionjai és az oldott gázmolekula közötti kölcsönhatások mindkét fenti eredménytől eltérőek a folyadék modelljeként, AIMD szimulációk segítségével vizsgált, 36 1-etil-3-metilimidazólium acetát ionpárt és egy szén-dioxid molekulát tartalmazó rendszerre. A radiális eloszlásfüggvények (RDF-ek, 4. ábra) vizsgálata alapján megállapítható, hogy a várokozásoknak megfelelően erős acetát-CO₂ kölcsönhatás mellett a kationok is jelentős rendezettséget mutatnak az oldott molekula körül, amely említésre méltó kation-CO₂ kölcsönhatás jelenlétére utal.¹³ Amennyiben megvizsgáljuk, hogy az egyes ionok a térben hogy helyezkednek el a CO₂ molekula körül (4. ábra), a jelenség megmagyarázható. Az acetát-CO₂ kölcsönhatás egy Lewis sav-bázis komplex kialakulásával értelmezhető, mely a szén-dioxid szénatomja, és az anion oxigénatomja közötti „kötés” kialakulásával jár, s így jelentős irányítottsággal rendelkezik. Ennélfogva az acetát ionok csak e szénatom körül, egy keskeny sávban helyezkedhetnek el (4. ábra), mely jelentősen korlátozza a kölcsönhatásban résztvevő anionok számát.¹³ Ezzel szemben a kationok π -rendszerével nem irányított kölcsönhatások alakulnak ki, s így azok a CO₂ molekulát gyakorlatilag teljesen körbezárhatják egy kationkalitkaként is értelmezhető szolvátburokban. Ennek következményeképp az átlagosan 1,38 anionnal szemben hozzávetőlegesen öt kation veszi körül a gázmolekulát, s így noha az egyes kation-CO₂ párokon belül a kölcsönhatások jóval gyengébbek, mint az anion esetén, gyakoriságuk (s ezért teljes erősségük) miatt a kationok hasonló mértékben járulnak hozzá a szolvatációhoz.^{13,14}

Ha megfigyeljük, hogy az egyes ionok CO₂-től való távolságával a gázmolekula geometriája hogyan változik, további érdekességeket figyelhetünk meg. Az acetát

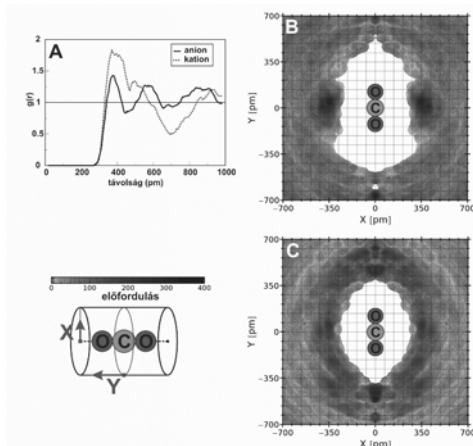
ionok közelítésére a szén-dioxid molekula számottevően meghajlik.¹³ Azt várhatnánk, hogy a szén-dioxid ilyen módon karboxilcsoporthoz hasonló csoportta alakításával a CO₂-kation kölcsönhatás erősebbé válik, s így egyfajta kooperatív solvatációt figyelhetünk meg. Érdekes módon ennek épp az ellenkezőjét tapasztalhatjuk: a kationok láthatóan eltávolodnak a CO₂ molekulától, amennyiben az meghajlik.¹³ Ez arra utal, hogy az anionokkal ellentétben a kationok a lineáris CO₂ molekulával tudnak erősebb kölcsönhatást létesíteni, ezért nem *kooperatív*, hanem *kompetitív* solvatációról beszélhetünk. Láthattuk, hogy a folyadék fázisban a nagyobb számúknál fogva a kation-CO₂ kölcsönhatások jelentősége nagyobb, mint a gázfázisban, s így e versengés az oldatban jelentősebb. Ezt jól tükrözi, hogy míg a solvatburokban megfigyelhető átlagos C_{CO₂}-O_{acetát} távolságok nagyobbak (300,9 és 320,8 pm), az átlagos C_{CO₂}-C_{2,kation} távolságok jelentősen kisebbek (456,4 és 397,5 pm) a folyadékfázisú AIMD szimulációkban, mint a gázfázisúakban.¹⁴

3.2. A fizikailag oldott szén-dioxid molekula solvatációjának hatása a kémiai oldódásra

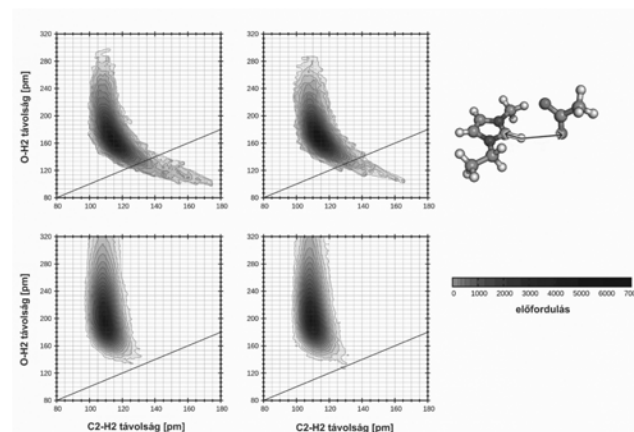
Az előzetes irodalmi adatok, valamint a fenti elméleti kémiai számítások alapján látható, hogy az acetát ion és a szén-dioxid molekula között igen erős kölcsönhatás alakul ki, amely vélhetően hatással van mind a karbén kialakulására, mind a karbén szén-dioxiddal való, kémiai oldódást eredményező reakciójára. Az ecetsav protonaffinitása gázfázisú kvantumkémiai számítások alapján valóban jelentősen lecsökken a szén-dioxid molekula jelenlétében (B97-D/6-311+G** szinten 1483,1 kJ/molról 1457,6 kJ/molra).¹⁴ Az 1,3-dimetilimidazólium acetát egyetlen ionpárjának korábban leírt karbén-ecetsav komplexévé való átrendeződését szén-dioxid jelenlétében megvizsgálva látható, hogy a karbén relatív energiája kissé (B97-D/6-311+G** szinten 5,3 kJ/mollal) megnő,¹⁴ azaz a fenti megfontolásokkal összhangban ebben a rendszerben a kationról anionra történő protontranszfer a gázmolekula hatására visszaszorul.

Míg az egyetlen ionos folyadék ionpárból és a szén-dioxid molekulából álló rendszerre az AIMD szimulációk szintén a karbén visszaszorulását mutatják, addig a folyadékfázist leíró két rendszer összehasonlításából egészen más következtetéseket vonhatunk le. Az 5. ábrán jól látható, hogy a folyadékfázisra vonatkozó AIMD szimulációk során észlelhető, karbénként értelmezhető állapotok betöltöttsége az egyetlen ionpár esetéhez képest jelentősen lecsökken,^{8,14} ami az ionos származékokat általában stabilizáló „töltéshálózat”¹⁶ jelelétével magyarázható. Ennek ellenére a szokatlanul hosszú C2-H2 kötéshosszak alapján az oldat nagy bázikusságára, tehát a karbén kialakulásának lehetőségére következtethetünk. Ehhez a rendszerhez egy szén-dioxid molekulát hozzáadva érdekes módon nem a C2-H2 kötéshosszak megrövidülését, és a H2-O_{acetát} távolságok megnövekedését tapasztaljuk, hanem éppen ezek ellenkezőjét (5. ábra)!¹⁴ Nyilvánvaló, hogy a karbén keletkezésének visszaszorulását a fentebb leírt, anion-CO₂ komplexek kialakulását megzavaró kation-CO₂ és anion-kation kölcsönhatások is megakadályozzák, lehetővé téve a kémiai abszorpció végbemenetelét.¹⁴ A szén-dioxid hozzáadásának a karbén keletkezését enyhén katalizáló hatását úgy értelmezhetjük, hogy a fent említett

„ionhálózatba” semleges oldott molekulákkal pontszerű hibákat idézünk elő, ezáltal csökkentve annak semleges molekulák keletkezését gátló hatását.¹⁴



4. Ábra. A szén-dioxid molekula solvatációját 1-etil-3-metilimidazólium acetátban. A: az anion és a kation tömegközéppontjának szén-dioxid szénatomja körüli radiális eloszlásfüggvényei. B: az anion oxigénatomja ill. C: a kation tömegközéppontjának helyzete a szén-dioxid molekula körül.



5. Ábra. A karbén képződésében jelentős kötéshosszak változása a négy, AIMD szimulációkkal vizsgált rendszerben. Bal fent: egyetlen ionpár; jobbra fent: egyetlen ionpár és egy CO₂; balra lent: 36 ionpár; jobbra lent: 36 ionpár és egy CO₂.

4. Összefoglalás

A jelen közleményben összefoglalt eredmények^{13,14} a szén-dioxid molekula kémiai, és ipari szempontból is érdekesnek mondható, imidazólium acetát ionos folyadékokban történő kémiai abszorpciójának megértéséhez járulnak hozzá. Megállapítható, hogy a fizikai abszorpcióban nem csak az anionok, hanem a kationok is jelentős szerepet vállalnak, az anionhoz képest páronként ugyan gyengébb, de az oldott gázmolekula nagyobb felületén érvényesülő kölcsönhatásokon keresztül. Ez a kation-CO₂ kölcsönhatás az anion-kation párok között kialakuló vonzó hatás mellett visszaszorítja a stabil anion-CO₂ komplexek képződését, mely az acetát ionok karbénképzésben kiemelkedő szerepet játszó bázikusságának, valamint a szén-dioxid molekula a karbénrel való reakciója szempontjából fontos elektrofilitásának csökkenését eredményezné.

Köszönetnyilvánítás

H. O. köszönetét fejezi ki Prof. Nyulászi Lászlónak. Ezen felül köszönet illeti az Alexander von Humboldt alapítványt, amely H. O. posztdoktori tartózkodását finanszírozza.

Hivatkozások

- (a) Wasserscheid, P.; Welton, T. *Ionic Liquids in Synthesis*, 2nd ed.; Wiley-VCH Verlag: Weinheim, 2007. (b) Rogers, R. D.; Seddon, K. R.; Volkov, S. *Green Industrial Applications of Ionic Liquids*; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, 2002. (c) Welton, T. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2459–2477.
- L. A. Blanchard, D. Hancu, E. J. Beckman, J. F. Brennecke, *Nature* **1999**, *399*, 28–29.
- Brennecke, J. F.; Gurkan, B. E. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 3459–3464.
- (a) Shiflett, M. B.; Yokozeki, A. A. *J. Chem. Eng. Data* **2009**, *54*, 108–114. (b) Anthony, J. L.; Anderson, J. L.; Maginn, E. J.; Brennecke, J. F. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 6366–6374. (c) J. L. Anderson, J. K. Dixon, J. F. Brennecke, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1208–1216.
- Gurau, G.; Rodríguez, H.; Kelley, S. P.; Janiczek, P.; Kalb, R. S.; Rogers, R. D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 12024–12026.
- Hollóczki, O.; Gerhard, D.; Massone, K.; Szarvas, L.; Németh, B.; Veszprémi, T.; Nyulászi, L. *New J. Chem.* **2010**, *34*, 3004–3009.
- (a) Rodríguez, H.; Gurau, G.; Holbrey, J. D.; Rogers, R. D. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3222–3224. (b) Kelemen, Z.; Hollóczki, O.; Nagy, J.; Nyulászi, L. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 5362–5364.
- Brehm, M.; Weber, H.; Pensado, A. S.; Stark, A.; Kirchner, B. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 5030–5044.
- Jutz, F.; Andanson, J.-M.; A. Baiker, A. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 322–353.
- Cadena, C.; Anthony, J. L.; Shah, J. K.; Morrow, T. I.; Brennecke, J. F.; Maginn, E. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5300–5308.
- Bhargava, B. L.; Balasubramanian, S. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *444*, 242–246.
- Shi, W.; Myers, C. R.; Luebke, D. R.; Steckel, J. A.; Sorescu, D. C. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 283–295.
- Hollóczki, O.; Kelemen, Z.; Koczó, L.; Szieberth, D.; Nyulászi, L.; Stark, A.; Kirchner, B. *ChemPhysChem* **2013**, *14*, 315–320.
- Hollóczki, O.; Firaha, D. S.; Brehm, M.; Cybik, R.; Wild, M.; Stark, A.; Kirchner, B. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 5898–5907.
- (a) CP2k, A General Program to Perform Molecular Dynamics Simulations; CP2k developers group under the terms of the GNU General Public License; see <http://www.cp2k.org/>, 2011. (b) Frisch, M. J.; et al. *Gaussian 09, Revision A.1*; Gaussian Inc.: Wallingford, CT, 2009.
- Lui, M. Y.; Crowhurst, L.; Hallett, J. P.; Hunt, P. A.; Niedermeyer, H.; Welton, T. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1491–1496.

Carbon dioxide in ionic liquids: cation-CO₂ interactions, and their relevance

In this paper our recently published results are presented on the presence and role of cation-CO₂ interactions in CO₂-ionic liquid systems. These systems are of high importance, due to their unique phase behavior: while carbon dioxide can be generally dissolved in much higher quantities in ionic liquids, than other gases (making them applicable in gas separation techniques), ionic liquids are usually non-soluble in supercritical carbon dioxide (enabling efficient extraction processes and biphasic catalysis). Since the CO₂-ionic liquid interactions are at the center of all these properties, understanding them in details is essential for the further development of the field. Previously, it has been inferred according to the trends in solubilities, that the anion plays the bigger part in the solvation of the gas molecule in these liquids, while the cation's effect is negligible. In this respect it is important to mention the chemical absorption of carbon dioxide in imidazolium acetate-based ionic liquids. In these systems, a proton transfer from the cation to the anion can provide N-heterocyclic carbenes, which then react with the carbon dioxide molecules physically absorbed in the liquid. However, if it is indeed the anion, which interacts with the physically absorbed carbon dioxide molecules, then how can the occupied acetate anions deprotonate the imidazolium cation? Furthermore, how can the carbon dioxide retain its electrophilicity that is required for the reaction with the carbene, if forming strong complexes with anionic species?

In our present studies we found that in contrast to the aforementioned previous suggestions, the cations are also involved in the solvation of this gas molecule to a great extent. Although in the gas phase calculations the interaction with one cation is indeed significantly weaker compared to that with one anion, and also by considering the interplay with one ion pair in the gas phase the unimportance of the cation can be observed, in the liquid there is only a relatively narrow zone around the carbon dioxide molecule that is available

for interaction with the anion, while the cation can be positioned anywhere around the solute. Thus, in our ab initio molecular dynamics simulations on the liquid while generally a single anion is interacting with the solute gas molecule in solution, five cations form a cation cage around the solute, providing a similar overall contribution to solvation. According to the thorough analysis of the carbon dioxide's bending, as expected, the carbon dioxide molecule is bent by the approach of the anion. However, although one could expect that the bending of the carbon dioxide molecule by the acetate into a more polar carboxyl group enhances the interplay with the cation, apparently the solute gas molecule is straightened by the cations' presence. Consequently, the anion and the cation are competing for interacting with the carbon dioxide molecule. According to the differences in anion-solute and cation-solute distances between the gas phase and liquid phase simulations, apparently the cations are weakening the acetate-carbon dioxide interaction. Clearly, this effect influences the basicity of the acetate anion, thus, the carbene formation in the liquid and the connected chemical absorption as well. Indeed, considering the distribution of O (acetate) - H₂ (imidazolium) and C₂ (imidazolium) - H₂ (imidazolium) distances in the ab initio molecular dynamics simulations, interesting trends can be observed. Comparing the gas phase ion pair to the liquid, the suppression of the carbene formation can be observed, in consistence with the „charge screen” of ionic liquids. Adding a carbon dioxide molecule to these systems, however, very different changes can be observed. While in the system with a single ion pair the presence of the carbon dioxide decreases the occurrence of carbene-like structures, in case of the liquid model system the addition of the solute gas molecule enhances the elongation of the C₂-H₂ bond, explaining the aforementioned contradictions between the mere importance of the anion-CO₂ interactions and the observed chemical absorption in imidazolium acetate ionic liquids.