

УДК 544.353.3:544.353.2

КОНКУРЕНЦИЯ ИОННОЙ АССОЦИАЦИИ И СОЛЬВАТАЦИИ В СМЕСЯХ BmimPF_6 С γ -БУТИРОЛАКТОНОМ

В.А. Коверга¹, Б.А. Мареха², А. Идрисси², О.Н. Калугин¹

Методом классического молекулярно-динамического моделирования исследованы межмолекулярные и ион-молекулярные взаимодействия в бинарных смесях гексафторофосфата 1-бутил-3-метилимидазолия, BmimPF_6 , с γ -бутиролактоном, γ -БЛ. С помощью функций пространственного распределения изучена ближайшая координационная сфера имидазольного кольца катиона Bmim^+ . Установлено, что с ростом содержания BmimPF_6 в смеси происходит постепенное замещение молекул растворителя вблизи наиболее положительного атома водорода имидазольного кольца на анионы PF_6^- , что может быть интерпретировано в терминах конкуренции сольватации и ионной ассоциации с участием Bmim^+ .

Ключевые слова: гексафторофосфат 1-бутил-3-метилимидазолий, γ -бутиролактон, молекулярно-динамическое моделирование, функция пространственного распределения, ионная ассоциация, сольватация.

Введение

Ионные жидкости (ИЖ) представляют собой низкотемпературные расплавы солей, в состав которых входит объемный органический катион и, чаще всего, многоатомный неорганический анион. Такая комбинация асимметричного катиона и небольшого симметричного аниона приводит к уменьшению энергии кристаллической решетки, вследствие чего, ИЖ имеют относительно низкие температуры плавления, (<100 °С) до комнатных. [1] Набор таких уникальных свойств, как низкая летучесть, высокая термическая и электрохимическая стабильность, негорючесть и высокая электрическая проводимость, обеспечили интерес к ИЖ в различных областях химической науки и технологии. [2-5]

Несмотря на совокупность уникальных свойств, широкое повсеместное применение ИЖ затруднено, прежде всего, из-за их высокой вязкости. [3] В связи с этим в химической технологии, в частности, для электрохимического применения, в которых ИЖ являются электролитом-переносчиком заряда, они используются в смесях с молекулярными растворителями, привычными для электрохимии: ацетонитрилом (АН), пропиленкарбонатом (ПК), γ -бутиролактоном (γ -БЛ) и другими, [6-10] что позволяет снизить вязкость ИЖ и увеличить электропроводность смеси.

Многие практически важные макроскопические свойства в системах "ИЖ+молекулярный растворитель" обуславливаются совокупностью межчастичных взаимодействий, которые определяют особенности микроскопической структуры и динамики. На макроскопическом уровне эти особенности для таких систем интерпретируются как отражение явлений ион-ионной и ион-молекулярной ассоциации или сольватации. В связи с этим для эффективного использования подобных систем и возможности прогнозирования изменения их макроскопических свойств как функции состава смеси и природы составляющих компонентов необходимо детальное представление о доминирующих в них межчастичных взаимодействиях.

В данной работе с использованием классического молекулярно-динамического (МД) моделирования исследованы явления ионной ассоциации и сольватации в бинарных смесях гексафторофосфата 1-бутил-3-метилимидазолия (BmimPF_6) с γ -бутиролактоном (γ -БЛ). Структура катиона ИЖ и молекулы растворителя показаны на рисунке 1.

Целью настоящей работы было установление взаимосвязи между характером межмолекулярных и ион-молекулярных взаимодействий и их проявлением в зависимости от состава смеси.

¹ Харьковський національний університет імені В.Н. Каразіна, пл. Свободи 4, Харків 61022, Україна

² Университет Лилль-1 – Науки и Технологии, Вильнёв д'Аск 59655, Франция

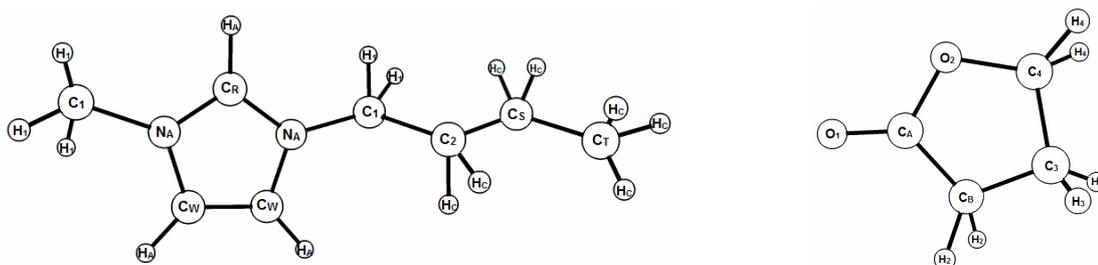


Рисунок 1. Структурные формулы Vmim⁺ и γ -БЛ с условным обозначением соответствующих атомов используемые при МД моделировании.

Методика МД моделирования

Модель силового поля. В литературе приведено множество моделей силовых полей для ИЖ, а также их различных модификаций. [11-19] Среди них следует выделить наиболее универсальную модель силового поля, охватывающую широкий набор катионов и анионов, разработанную Лопес и Падуа [14]. Модель хорошо воспроизводит значения плотности ($\pm 3\%$), а также структурные характеристики ИЖ в конденсированной среде в широком интервале температур. С другой стороны, данная модель не воспроизводит экспериментальные динамические свойства (особенно, коэффициенты самодиффузии). В связи с чем, для более реалистичного описания динамики в работе [18] была предложена модель с уменьшенными (скалированными) парциальными зарядами на катионе и анионе. Эта модель и была использована в настоящей работе.

При моделировании бинарных смесей ИЖ с молекулярными растворителями очевидно, что в бесконечно разбавленных растворах противоионы ИЖ должны иметь единичный заряд. Для решения этой проблемы в рамках неполяризованной модели силового поля было предложено использовать изменяющийся от состава скалирующий множитель зарядов, f_{sc}^{mix} , который является функцией мольного состава ИЖ [20]

$$f_{sc}^{mix} = \sqrt{(1 - f_{sc}^2)(1 - x) + f_{sc}^2}, \quad (1)$$

где f_{sc} – масштабирующий множитель для чистой ИЖ, x – мольная доля ИЖ в составе бинарной смеси. Предполагается, что противоионы поляризованы исключительно друг другом. Следовательно, для бесконечно малой мольной доли ИЖ, $f_{sc} = 1$.

Для вычисления потенциальной энергии электростатических взаимодействий в моделируемых системах использовали суммирование по Эвальду (Particle Mesh Ewald method) [21] с радиусом обрезания равным 1.5 нм.

Короткодействующие межатомные (несвязанные ковалентной связью) взаимодействия описывали с помощью потенциала Леннарда-Джонса

$$U(r_{ij}) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (2)$$

параметры которого комбинируются по правилу среднего геометрического ($\sigma_{ij} = (\sigma_i \times \sigma_j)^{1/2}$, $\varepsilon_{ij} = (\varepsilon_i \times \varepsilon_j)^{1/2}$). Парциальные заряды и параметры потенциала Леннарда-Джонса VmimPF₆ и γ -БЛ приведены в Таблица А Приложения.

Внутримолекулярные потенциалы для торсионных углов γ -бутиролактона (γ -БЛ) [22] были модифицированы при помощи силового поля CHARMM [23,24] с целью более точного анализа структурных свойств как индивидуального растворителя, так и в составе бинарной смеси.

Детали МД моделирования. Молекулярно-динамическое моделирование чистых компонентов, а также бинарных смесей, соответствующих составам 0.05, 0.20 и 0.75 мольных долей VmimPF₆, реализовано с помощью программного пакета GROMACS 4.5.5 [25] в изобарно-изотермическом ансамбле (NPT) при температуре 298.15 К. С помощью программного пакета Packmol [26,27] моделируемые бинарные смеси и чистые компоненты (VmimPF₆ и γ -БЛ) (Таблица 1) были помещены в кубическую ячейку с периодическими граничными условиями при-

ложенными во всех направлениях. Постоянная температура системы поддерживалась посредством термостата с масштабируемыми скоростями (V-rescale) [28] со временем отклика, равным 1.0 пс; постоянное давление (1 бар) поддерживалось посредством баростата Паринелло-Рамана, [29] время релаксации которого составляло 4 пс. Интегрирование поступательных уравнений движения производили с использованием алгоритма Верле в варианте «leap-frog» с шагом интегрирования 0.1 фс.

Таблица 1. Размер исследуемых систем BmimPF₆ (N_1) и γ-БЛ (N_2).

N_1	N_2	X_{BmimPF_6}
0	512	0.00
15	285	0.05
60	240	0.20
225	75	0.75
512	0	1.00

Моделирование выполнялось в три этапа: 1) инициализация системы; 2) уравнивание; 3) продуктивные прогоны, входе которых производили расчет энергетических, структурных и динамических свойств. С учетом различного содержания ИЖ в составе смеси, время уравнивания составляло 500, 750 и 1000 пс, продуктивные прогоны – 250, 375 и 500 пс для 0.05, 0.20 и 0.75 мольных долей BmimPF₆, соответственно.

Валидация моделей чистых компонент. Для подтверждения корректности выбранных моделей были рассчитаны значения коэффициентов диффузии чистых BmimPF₆ и γ-БЛ по формуле Эйнштейна-Смолуховского:

$$D = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle, \quad (3)$$

где $\langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle$ – это усредненный по ансамблю квадрат смещения центров масс интересующих частиц. С учетом заторможенного характера трансляционной динамики ИЖ, необходимо детально рассмотреть временную эволюцию среднеквадратического смещения центров масс катиона и аниона ИЖ от времени (рис. 2). Из рисунка 2 (а) может показаться, что динамика ИЖ достигает диффузионного режима в течении нескольких пикосекунд, затем наблюдается линейная зависимость среднеквадратического смещения от времени. Тем не менее, рисунок 2 (б), построенный в логарифмической шкале, доказывает возможность существования трех различных режимов, которые могут быть охарактеризованы посредством зависимости среднеквадратического смещения от времени. Последнее можно выразить следующим образом:

$$\langle \Delta |r(t)|^2 \rangle = \frac{1}{N} \langle \sum_{i=1}^N |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle \propto t^\beta \quad (4)$$

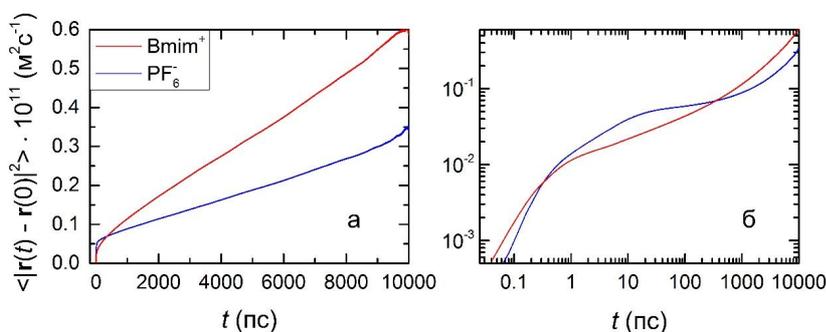


Рисунок 2. Зависимости среднеквадратического смещения центров масс катиона и аниона ИЖ в зависимости от времени в линейных (а) и логарифмических (б) координатах.

где сумма берется по всем молекулам, а коэффициент β описывает тип движения молекул системы. Для того, чтобы убедиться, что коэффициент самодиффузии ИЖ дает корректные значения в данном временном промежутке моделирования, предложено уравнение [30]:

$$\beta(t) = \frac{d \log \left(\Delta |r(t)|^2 \right)}{d \log(t)}, \quad (5)$$

используемое для анализа режима, в котором находится система. Как видно из рис. 2 б, баллистический режим, для которого коэффициент β близок к 2, длится несколько пикосекунд. При длительных временах моделирования система проявляет диффузионное движение и эта Гауссовская диффузия подразумевает $\beta = 1$. Наконец, очень длительный суб-диффузионный режим (для которого $\beta < 1$), может быть охарактеризован как период формирования в некоторые ионные агрегаты. Следует отметить, что в случае молекулярного растворителя диффузионный режим достигается в течении нескольких сотен пикосекунд.

Расчет коэффициентов диффузии производился в течении пяти последовательных прогонов в течении 1 (γ -БЛ) и 10 нс (ИЖ), для которых выполнено усреднение и оценены статистические погрешности. Аппроксимация линейного участка ($\beta \sim 1$) выполнялась в помощью МНК. Полученные результаты для γ -БЛ хорошо согласуются с экспериментальными и приведенными в [22] данными [$D_{\text{calc}} = (0.74 \pm 0.06) \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$]. Коэффициенты диффузии для катиона имидазолия составили $(6.85 \pm 0.15) \cdot 10^{-12}$, для аниона – $(5.00 \pm 0.09) \cdot 10^{-12} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$, что в рамках неполяризованной модели удовлетворительно воспроизводит экспериментальные данные ($D_+ = 7.80 \cdot 10^{-12}$, $D_- = 6.6 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$). [31]

Результаты и их обсуждение

Для детального исследования структурной организации координационного окружения катиона Vmin^+ была выбрана функция пространственного распределения (ФПР) $g(\alpha, r_{12})$, характеризующая вероятность расположения частиц 1 и 2 на расстоянии r_{12} при условии, что некоторые характеристические векторы, связанные с этими частицами, образуют угол α .

С помощью программного пакета TRAVIS [32] были проанализированы фазовые траектории трех исследованных систем и рассчитаны два сорта ФПР. Первый соответствует ФПР атомов Р аниона PF_6^- (частица 2) вокруг наиболее положительно заряженного атома Vmin^+ , атома H_A [33] (частица 1). При этом угол α задавался векторами, совпадающими со связью $\text{C}_R - \text{H}_A$ и вектором, исходящим из атома H_A и заканчивающемся на атоме Р аниона PF_6^- . Фактически, первый максимум на ФПР $g_{\text{C}_R\text{P}}(\alpha, r_{\text{C}_R\text{P}})$ соответствует образованию ионного ассоциата за счет образования слабой водородной связи между атомом водорода H_A имидазольного кольца Vmin^+ и одним из атомов фтора аниона PF_6^- .

Другой сорт ФПР соответствует распределению атомов кислорода (частица 2) карбонильной группы молекулы γ - БЛ вокруг атомов H_A (частица 1) катиона Vmin^+ . Соответственно, векторами, определяющими угол α были выбраны $\text{C}_R - \text{H}_A$ и $\text{H}_A \cdots \text{O}$, соответственно. Такая ФПР описывает сольватацию катиона Vmin^+ молекулами растворителя.

На рис. 3 показаны изоповерхности ФПР $g_{\text{H}_A\text{P}}$ (синим) и $g_{\text{H}_A\text{O}}$ (красным) для трех систем, содержащих соответственно 0.05, 0.5 и 0.75 мольных долей VminPF_6 в смеси с γ - БЛ. Несмотря на преимущественную локализацию аниона PF_6^- и молекулы растворителя вблизи атома H_A имидазольного кольца, наблюдается конечная вероятность сближения электроотрицательных атомов фтора аниона и атомов кислорода карбонильной группы молекулы γ - БЛ с атомами водорода углеводородных радикалов Vmin^+ . [34]

Как показывает анализ рис. 3, наиболее вероятной областью пространства, где локализуются наиболее отрицательные атомы аниона и молекулы растворителя вокруг катиона Vmin^+ , является сектор шириной около 180° , условно описываемый вектором $\overrightarrow{\text{C}_R\text{H}_A}$ путем его отклонения на $\pm 90^\circ$ от плоскости имидазольного кольца. Соответственно, в разбавленных растворах ИЖ в γ -БЛ (рис. 3а) этот сектор занят карбонильным кислородом растворителя, и можно говорить о преимущественной сольватации катиона. Наоборот, в системах, обогащенных ИЖ (рис. 3в) преобладает ионная ассоциация с локализацией атомов Р аниона в секторе «преимущественной координации». В системе с содержанием 0.2 мольных долей наблюдается своего рода конкуренция между анионами и молекулами растворителя за право координировать наиболее положительный атом H_A имидазольного кольца.

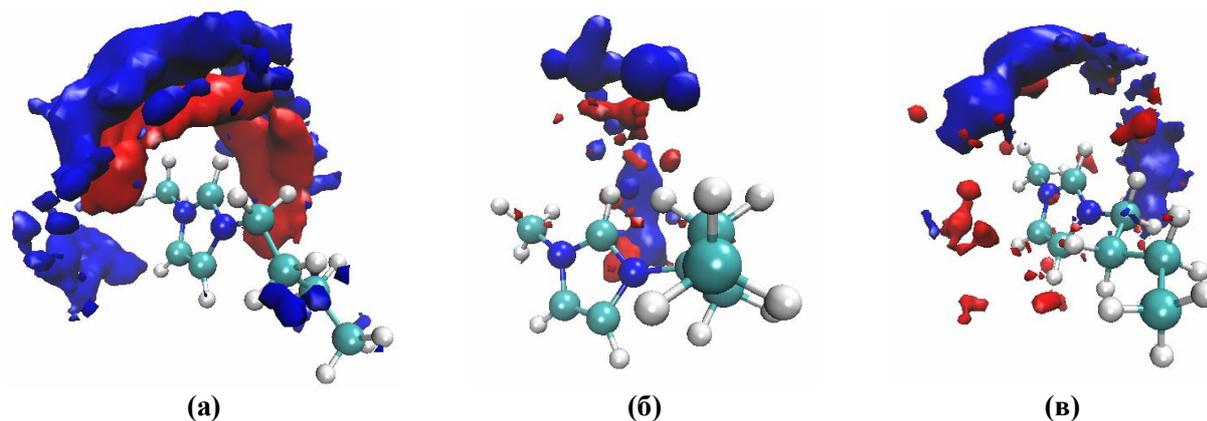


Рисунок 3. Функции пространственного распределения (плотности вероятности) атомов фосфора аниона PF₆⁻ (синяя изо-поверхность) и атомов кислорода карбонильной группы молекул растворителя (красная изо-поверхность) вокруг катиона Vmim⁺ в зависимости от концентрации ИЖ в смеси с γ -БЛ: (а) 0.05; (б) 0.20; (в) 0.75 мольных долей VmimPF₆.

Выводы

Методом классического МД моделирования выполнено исследование пространственного распределение ближайших к катиону анионов и молекул растворителя в бинарной смеси γ -БЛ-VmimPF₆ при концентрациях 0.05, 0.20 и 0.75 мольных долей VmimPF₆ с использованием неполяризованных полноатомных моделей ИЖ и молекулярного растворителя и масштабируемыми зарядами на атомах ИЖ.

Установлено, что катион-анионные и катион-молекулярные взаимодействия преимущественно локализованы в плоскости, над- и под имидазольевым кольцом катиона вблизи атома водорода H_A(C_R).

С ростом концентрации ИЖ происходит постепенное замещение молекул растворителя вблизи катиона на анионы ИЖ.

Приложение

Таблица 2. Прациальные заряды и параметры Леннарда-Джонса VmimPF₆ и γ -БЛ

Атом	Частичный заряд (e)	ϵ , кДж моль ⁻¹	σ , нм
VmimPF ₆			
C ₁	-0.089	0.276	0.350
C ₂	-0.038	0.276	0.350
C _R	0.060	0.292	0.355
C _S	-0.038	0.276	0.350
C _W	-0.020	0.292	0.355
C _T	-0.065	0.276	0.350
H ₁	0.105	0.125	0.192
H _A	0.096	0.125	0.172
H _C	0.026	0.125	0.250
N _A	0.052	0.711	0.325
P	0.580	0.836	0.394
F	-0.230	0.255	0.312
γ -БЛ			
O ₁	-0.532	0.879	0.296
C _A	0.723	0.440	0.375
C _B	-0.165	0.276	0.350
O ₂	-0.432	0.712	0.300
C ₃	-0.059	0.276	0.350
C ₄	0.153	0.440	0.300
H ₂	0.069	0.126	0.180
H ₃	0.042	0.126	0.180
H ₄	0.045	0.126	0.180

Литература

1. P. A. Hunt, I. R. Gould, B. Kirchner. The structure of imidazolium-based ionic liquids: insights from ion-pair interactions // *Aust. J. Chem.* – 2007. – Vol. 60. No. 1. – P. 9-14.
2. J. P. Hallett, T. Welton. Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis. 2. // *Chem. Rev.* – 2011. – Vol. 111. No. 5. – P. 3508-3576.
3. F. Enders, S. Zein El Abedin. Air and water stable ionic liquids in physical chemistry // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2006. – Vol. 8. No. 18. – P. 2101-2116.
4. M. Galiński, A. Lewandowaski, I. Stepniak. Ionic liquids as electrolytes // *Electrochim. Acta.* – 2006. – Vol. 51. No. 26. – P. 5567-5580.
5. K. N. Marsh, J. A. Boxall, R. Lichtenthaler. Room temperature ionic liquids and their mixtures – a review // *Fluid Phase Equil.* – 2004. – Vol. 219. No. 1. – P. 93-98.
6. A. Stoppa, J. Hunger, R. Buchner. Conductivities of binary mixtures of ionic liquids with polar solvents // *J. Chem. Eng. Data.* – 2009. – Vol. 54. No. 2. – P. 472-479.
7. H. Wang, S. Liu, K. Huang, X. Yin, Y. Liu, S. Peng. BMIMBF₄ ionic liquid mixtures electrolyte for Li-ion batteries // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2012. – Vol. 7. No. 2. – P. 1688-1698.
8. A. M. Rizzuto, R. L. Pennington, K. D. Sienerth. Study of the BMIM-PF₆: acetonitrile binary mixture as a solvent for electrochemical studies involving CO₂ // *Electrochim. Acta.* – 2011. – Vol. 56. No. 14. – P. 5003-5009.
9. A. Chagnes, M. Diaw, B. Carré, P. Willmann, D. Lemordant. Imidazolium-organic solvent mixtures as electrolytes for lithium batteries // *J. Power Sources.* – 2005. – Vol. 145. No. 1. – P. 82-88.
10. A. Chagnes, M. Diaw, B. Carré, P. Willmann, D. Lemordant. Imidazolium-organic solvent mixtures as electrolytes for lithium batteries // *J. Power Sources.* – 2005. – Vol. 145. No. 1. – P. 82-88.
11. Z. Liu, S. Huang, W. Wang. A refined force field for molecular simulation of imidazolium-based ionic liquids // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – Vol. 108. No. 34. – P. 12987-12989.
12. O. Borodin. Polarizable force field development and molecular dynamics simulation of ionic liquids // *J. Phys. Chem. B.* – 2009. – Vol. 113. No. 33. – P. 11463-11468.
13. J. de Andrade, E. S. Boes, H. Stassen. Computational study of room temperature molten salts composed by 1-alkyl-3-methylimidazolium cations force-field proposal and validation // *J. Phys. Chem. B.* – 2002. – Vol. 106. No. 51. – P. 13344-13351.
14. J. N. Canongia Lopes, J. Deschamps, A. A. H. Pádua. Modeling ionic liquids using a systematic all-atom force field // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – Vol. 108. No. 6. – P. 2038-2047.
15. J. N. Canongia Lopes, A. A. H. Pádua. Molecular force field for ionic liquids composed of triflate or bistriflylimide anions // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – Vol. 108. No. 43. – P. 16893-16898.
16. T. I. Morrow, E. J. Maginn. Molecular Dynamics study of the ionic liquids 1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate // *J. Phys. Chem. B.* – 2002. – Vol. 106 No. – P. 12807-12813.
17. V. V. Chaban, Iu. V. Voroshylova, O. N. Kalugin. A new force field model for the simulation of transport properties of imidazolium-based ionic liquids // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – Vol. 13. No. – P. 7910-7920.
18. B. L. Bhargava, S. Balasubramanian. Refined potential model for atomistic simulation of ionic liquids [Bmim][PF₆] // *J. Chem. Phys.* – 2007. – Vol. 127. No. – P. 114510
19. B. L. Bhargava, S. Balasubramanian. Insights into the structure and dynamics of a room-temperature ionic liquid: ab initio molecular dynamics studies of 1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([Bmim][PF₆]) and the [Bmim][PF₆]-CO₂ mixture // *J. Phys. Chem. B.* – 2007. – Vol. 111. No. – P. 4477-4487.
20. V. V. Chaban, O. V. Prezhdo. A new force field model of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid and acetonitrile mixtures // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – Vol. 13. No. – P. 19345-19354.
21. U. Essmann, L. Perera, M. L. Berkowitz, T. Darden, H. Lee and L. G. Pedersen. A smooth particle mesh Ewald method // *J. Chem. Phys.* – 1995. – Vol. 103. No. 19. – P. 8577-8593.
22. M. Masia, R. Rey. Computational study of γ -butyrolactone and Li⁺/ γ -butyrolactone in gas and liquid phases // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – Vol. 108. No. 46. – P. 17992-18002.

23. B. R. Brooks, R. E. Bruccoleri, B. D. Olafson, D. J. States, S. Swaminathan, and M. Karplus. CHARMM: a program for macromolecular energy minimization and dynamics calculation // J. Comp. Chem. – 1983. – Vol. 4. No. – P. 187-217.
24. B. R. Brooks, C. L. Brooks III, A. D. Mackerell, L. Nilsson, R. J. Petrella, B. Roux, Y. Won, G. Archontis, C. Bartels, S. Boresch, A. Caflisch, L. Caves, Q. Cui, A. R. Dinner, M. Feig, S. Fischer, J. Gao, M. Hodoscek, W. Im, K. Kuczera, T. Lazaridis, J. Ma, V. Ovchinnikov, E. Paci, R. W. Pastor, C. B. Post, J. Z. Pu, M. Schaefer, B. Tidor, R. M. Venable, H. L. Woodcock, X. Wu, W. Yang, D. M. York, and M. Karplus. CHARMM: the biomolecular simulation program // J. Comp. Chem. – 2009. – Vol. 30. No. – P. 1545-1615.
25. S. Pronk, S. Páll, R. Schulz, P. Larsson, P. Bjelkmar, R. Apostolov, M. R. Shirts, J. C. Smith, P. M. Kasson, D. van der Spoel, B. Hess, E. Lindahl. Gromacs 4.5: a high-throughput and highly parallel open source molecular simulation toolkit // Structure bioinformatics – 2013. – Vol. 29. No. 7. – P. 845-854.
26. L. Martínez, R. Andrade, E. G. Birgin, J. M. Martínez. Packmol: A package for building initial configurations for molecular dynamics simulations // J. Comp. Chem. – 2009. – Vol. 30. No. 13. – P. 2157-2164.
27. J. M. Martínez and L. Martínez. Packing optimization for automated generation of complex system's initial configurations for molecular dynamics and docking // J. Comp. Chem. – 2003. – Vol. 24. No. 7. – P. 819-825.
28. G. Bussi, D. Donadio, M. Parrinello. Canonical sampling through velocity rescaling // J. Chem. Phys. – 2007. – Vol. 126. No. 014101.
29. M. Parrinello, A. Rahman. Polymorphic transition in single crystals: a new molecular dynamics method // J. Appl. Phys. – 1981. – Vol. 52. No. 12. – P. 7182-7190.
30. T. Méndez-Morales, J. Carrete, M. Garcia, O. Cabeza, L. J. Gallego, L. M. Varela. Dynamical properties of alcohol + 1-hexyl-3-methylimidazolium ionic liquid mixtures: a computer simulation study // J. Phys. Chem. B – 2011 – Vol. 115 No. 51. – P. 15313-15322.
31. B. A. Marekha, O. N. Kalugin, M. Bria, R. Buchner, A. Idrissi. Translational Diffusion in mixtures of imidazolium ILs with polar aprotic molecular solvents // J. Phys. Chem. B – 2014. – Vol. 118 No. 20. – P. 5509-5517.
32. M. Brehm, B. Kirchner. TRAVIS – A free analyzer and visualizer for Monte Carlo and molecular dynamics trajectories // J. Chem. Inf. Model. – 2011. – Vol. 51. No. 8. – P. 2007-2023.
33. P. A. Hunt, B. Kirchner, T. Welton. Characterising the electron structure of ionic liquids: an examination of the 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ion pair // Chem. Eur. J. – 2006. – Vol. 12. No. 26. – P. 6762-6775.
34. K. Dong, S. Zhang, D. Wang, X. Yao. Hydrogen bonds in imidazolium ionic liquids // J. Phys. Chem. A. – 2006. – Vol. 110 No. 31. – P. 9775-9782.

Поступила в редакцию 11 августа 2014 г.

В. А. Коверга, Б. А. Мареха, А. Идриси, О. Н. Калугин. Конкуренция ионной ассоциации та сольватации в сумішах BmimPF₆ з γ -бутиролактоном.

Методом класичного молекулярно-динамічного моделювання досліджено міжмолекулярні та іон-молекулярні взаємодії у бінарних сумішах гексафторофосфату 1-бутил-3-метилімідазолію, BmimPF₆, з γ -бутиролактоном, γ -БЛ. За допомогою функції просторового розподілу вивчена найближча координаційна сфера імідазолієвого кільця катіону Bmim⁺. Встановлено, що з ростом вмісту BmimPF₆ у суміші відбувається поступове заміщення молекул розчинника поблизу найбільш позитивного атома водню імідазолієвого кільця на аніони PF₆⁻, що може бути інтерпретовано у термінах конкуренції сольватации та іонної асоциации за участю Bmim⁺.

Ключові слова: гексафторофосфат 1-бутил-3-метилімідазолій, γ -бутиролактон, молекулярно-динамічне моделювання, функція просторового розподілу, іонна асоциация, сольватация.

V. A. Koverga, B. A. Marekha, A. Idrissi, O. N. Kalugin. Competition of ion association and solvation in mixtures of BmimPF₆ with γ -butyrolactone.

Intermolecular and ion-molecular interaction in binary mixtures of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate, BmimPF₆, with γ -butyrolactone, γ -BL, have been investigated by classical molecular dynamics simulation. A nearest co-ordination sphere of the imidazolium ring of cation Bmim⁺ was investigated in terms of the spatial distribution function. It was found that increasing BmimPF₆ content in the mixture leads to a gradual substitution of solvent molecules situated near the most positive hydrogen atom of imidazole ring by the anions PF₆⁻, that was interpreted in terms of competition of solvation and ion association with participation of Bmim⁺.

Key words: 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate, γ -butyrolactone, molecular dynamics simulation, spatial distribution function, ion association, solvation.

Kharkov University Bulletin. 2014. № 1136. Chemical Series. Issue 24 (47).