

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
імені В. Н. Каразіна

**Кафедра неорганічної хімії**

*До захисту допускаю*



Завідувач кафедри

«13» травня 2023 р. д.х.н., проф. І.М. В'юник

**НЕКОВАЛЕНТНІ ВЗАЄМОДІЇ В БІНАРНИХ СУМІШАХ ВМІМТФСІ З  
ЦИКЛОЕФІРАМИ З ТОЧКИ ЗОРУ ЯВНОЇ СОЛЬВАТАЦІЙНОЇ МОДЕЛІ**

Кваліфікаційна робота магістра

II курсу хімічного факультету

**ПІСКУНОВА ІЛІ ІГОРОВИЧА**

Наукові керівники

к.х.н., професор

Ph. D.



О. М. Калугін

В. А. Коверга

ХАРКІВ 2023

## РЕФЕРАТ

Дипломна робота складається з 57 сторінок, 11 рисунків, 3 таблиць та 3 додатків. Для написання роботи було використано 57 джерела літератури.

**Об'єктом дослідження** є суміші на основі 1-бутил-3-метилімідазолію біс(трифлуорометилсульфоніл)іміду (BmimTFSI) із циклоєфірами: тетрагідрофуран (THF), 1,3-діоксолан (1,3-DIO), 1,4-діоксолан (1,4-DIO).

**Методами дослідження** були методи молекулярної динаміки: SAPT, NCI, QTAİM та NBO.

**Метою дослідження** є встановити наявність водневого зв'язку у системах BmimTFSI з циклоєфірами, провести його кількісний аналіз використовуючи квантово-хімічні методи та виявити як впливає склад суміші на конкуренцію між іонною асоціацією та сольватацією.

У роботі описано дослідження нековалентних іон-іонних та іон-молекулярних взаємодій в сумішах 1-бутил-3-метилімідазолію біс(трифлуорометилсульфоніл)іміду з тетрагідрофураном, 1,3- та 1,4- діоксоланом методами молекулярного моделювання. Нами були досліджені енергетичні та топологічні характеристики сумішей різного складу та їхня залежність від складу суміші та геометричних характеристик системи а також класифіковані міжмолекулярні нековалентні зв'язки за їхніми характеристиками.

**КЛЮЧОВІ СЛОВА:** BmimTFSI, циклоєфіри, іонні рідини, квантово-хімічні розрахунки, SAPT, NCI, QTAİM, NBO.

## ABSTRACT

The diploma project consists of 57 pages, 12 figures, 3 tables and 3 appendixes. 57 sources of literature were used to write the work.

**The object of research** is mixtures based on 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (BmimTFSI) with cycloethers: tetrahydrofuran (THF), 1,3-dioxolane (1,3-DIO), 1,4-dioxolane (1,4-DIO).

**The research methods** are the methods of molecular dynamics, such as: SAPT, NCI, QTAIM and NBO.

**The aim of the study** is to establish the presence of a hydrogen bond in BmimTFSI systems with cycloethers, to accomplish its quantitative analysis using quantum chemical calculations methods, and to find out how the composition of the mixture affects the competition between ion association and solvation.

The paper describes the study of non-covalent ion-ion and ion-molecular interactions in mixtures of 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide with tetrahydrofuran, 1,3- and 1,4-dioxolane using molecular modeling methods. We investigated the energy and topological characteristics of a mixture of different composition and their dependence on the composition of the mixture and the geometric characteristics of the system, as well as classified molecular non-covalent bonds according to their characteristics.

**KEY WORDS:** BmimTFSI, cycloethers, ionic liquids, quantum chemical calculations, SAPT, NCI, QTAIM, NBO.

## ЗМІСТ

|                                                                                                                                         |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| ВСТУП.....                                                                                                                              | 5  |
| 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....                                                                                                              | 7  |
| 1.1. Властивості сумішей іонних рідин з молекулярними розчинниками .....                                                                | 7  |
| 1.2. Методи дослідження нековалентних взаємодій в іон-молекулярних системах.....                                                        | 9  |
| 1.2.1. Молекулярно-динамічне моделювання.....                                                                                           | 10 |
| 1.2.2. Адаптована до симетрії теорія збурень (SAPT).....                                                                                | 13 |
| 1.2.3. Топологія електронної густини за методом нековалентних взаємодій (NCI).....                                                      | 15 |
| 1.2.4. Квантова теорія Атомів в Молекулі (QTAIM).....                                                                                   | 18 |
| 1.2.5. Метод натуральних орбіталей зв'язування (NBO).....                                                                               | 21 |
| 1.3. Концепція явної сольватаційної моделі.....                                                                                         | 23 |
| 2. МЕТОДИКА ОЦІНКИ НЕКОВАЛЕНТНИХ ВЗАЄМОДІЙ В КОМПЛЕКСАХ ВМІМ <sup>+</sup> З TFSI <sup>-</sup> ТА МОЛЕКУЛАМИ ЦИКЛОЕФІРІВ .....           | 25 |
| 2.1. Відбір конфігурацій іон-молекулярних комплексів за результатами молекулярно-динамічного моделювання.....                           | 25 |
| 2.2. Особливості застосування SAPT .....                                                                                                | 26 |
| 2.3. Особливості застосування NCI.....                                                                                                  | 26 |
| 2.4. Особливості застосування QTAIM.....                                                                                                | 26 |
| 2.5. Особливості застосування NBO .....                                                                                                 | 27 |
| 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ .....                                                                                                   | 28 |
| 3.1. Енергетика комплексів ВМІМ <sup>+</sup> ···TFSI <sup>-</sup> та ВМІМ <sup>+</sup> ···L в рамках SAPT ..                            | 28 |
| 3.2. Топологія розподілу електронної густини в комплексах ВМІМ <sup>+</sup> ···TFSI <sup>-</sup> та ВМІМ <sup>+</sup> ···L за NCI ..... | 31 |
| 3.3. Аналіз водневих зв'язків в комплексах ВМІМ <sup>+</sup> ···TFSI <sup>-</sup> та ВМІМ <sup>+</sup> ···L ..                          | 33 |
| 3.4. Енергетика комплексів ВМІМ <sup>+</sup> ···TFSI <sup>-</sup> та ВМІМ <sup>+</sup> ···L в рамках NBO ..                             | 37 |
| ВИСНОВКИ .....                                                                                                                          | 40 |
| СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ .....                                                                                                                 | 41 |
| ДОДАТОК А. Досліджувані системи .....                                                                                                   | 47 |
| ДОДАТОК Б. Вхідні файли розрахунків.....                                                                                                | 48 |
| ДОДАТОК С. Додаткові результати розрахунків .....                                                                                       | 52 |

## ВСТУП

Суміші на основі іонних рідин з додаванням молекулярних розчинників – об'єкт який викликає великий інтерес через їхній комерційний потенціал у різних галузях сучасної хімії. Вони вже показали свою ефективність у таких напрямках як каталіз, електрохімія, хімія матеріалів, фармація, медицина [1-5].

Незважаючи на велику кількість можливих комбінацій складу іонних рідин їхнє широке використання та систематичне дослідження обмежене високою в'язкістю і коштовністю [4-8]. Для полегшення їхнього практичного використання, до чистих іонних речовин додають молекулярні розчинники.

Виявляється, що внесення частки молекулярного розчинника змінює властивості системи саме за рахунок майже повної реорганізації міжмолекулярних контактів, одним з яких є водневий зв'язок [7-12]. Одні з найбільш використовуваних та досліджуваних іонних рідин – іонні рідини на основі катіону імідазолію. Вони отримали широке застосування через їхню стабільність та майже повну змішуваність з молекулярними розчинниками [11, 13-14]

Дослідження міжмолекулярних нековалентних взаємодій в лабораторних умовах приводиться з використанням таких методів як ЯМР, ІЧ, МРН, але їхні результати не можуть в повній мірі пояснити залежність спектральних характеристик сумішей на основі іонних рідин від складу системи. Так, свою ефективність в дослідженні локальних взаємодій показали методи молекулярного моделювання, а саме: поєднання класичного молекулярно-динамічного моделювання та квантово-хімічних обчислень. [11, 13-15].

Експериментальні дослідження показують, що  $C^2-H$  протон в імідазолієвому кільці є дуже рухливим і здатним до утворення міжмолекулярних водневих зв'язків. Саме ця ділянка молекули є найбільш вигідною для міжмолекулярних контактів і спектральні характеристики протону залежить найбільше від складу системи [11, 16-17].

Циклоєфіри є апротонними розчинниками і тому не можуть утворювати водневий зв'язок між собою. Таким чином, система водневих зв'язків суміші на основі іонної рідини, яка містить апротонні розчинники є більш гомогенною порівняно із тією, яка містить, наприклад, спирти [18].

Виходячи із вищезазначеного, в якості **об'єктів дослідження** ми обрали суміші на основі 1-бутил-3-метилімідазолію біс(трифлуорометилсульфоніл)іміду (BmimTFSI) із циклоєфірами: тетрагідрофуран (THF), 1,3-діоксолан (1,3-DIO), 1,4-діоксолан (1,4-DIO)

**Метою дослідження** було встановлення закономірностей впливу складу сумішей BmimTFSI з циклоєфірами та їх молекулярної будови на характер та інтенсивність міжчастинкових взаємодій в цих системах.

Для досягнення цієї мети були сформульовані наступні задачі:

- провести літературний огляд щодо застосування методів молекулярного моделювання, зокрема квантово-хімічних методів, для аналізу нековалентних взаємодій в сумішах іонних та молекулярних рідин;
- за результатами молекулярно-динамічного моделювання об'єктів дослідження провести відбір репрезентативних іон-іонних та іон-молекулярних комплексів для подальшого аналізу;
- виконати аналіз енергетики міжчастинкових взаємодій для відібраних комплексів в рамках адаптованої до симетрії теорії збурень (SAPT) та теорії зв'язку натуральних орбіталей (NBO);
- провести розрахунки топології електронної густини у відповідних комплексах та проаналізувати її в термінах нековалентних взаємодій (NCI) та в рамках теорії Бадера QTAİM.

За результатами нашої роботи:

- було виконано дослідження нековалентних іон-іонних та іон-молекулярних взаємодій в сумішах 1-бутил-3-метилімідазолію біс(трифлуорометилсульфоніл)іміду з тетрагідрофураном, 1,3- та 1,4-діоксоланом методами молекулярного моделювання;
- досліджені енергетичні та топологічні характеристики сумішей різного складу та їхня залежність від складу суміші та геометричних характеристик системи;
- класифіковані міжмолекулярні нековалентні зв'язки за їхніми характеристиками

## 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

### 1.1. Властивості сумішей іонних рідин з молекулярними розчинниками

Іонні рідини (IP) – розплави солей, рідкі за температури нижче 100 °C. Складаються переважно з органічного катіона та неорганічного або органічного аніона. Останнім часом цей клас сполук викликає великий інтерес у науковій спільноті через ряд своїх корисних властивостей. Розвиток цього напрямку показав, що іонні рідини є не тільки «зеленими» аналогами вживаних органічних розчинників, але й унікальними матеріалами, властивості яких можна налаштовувати, обираючи відповідні іони для конкретних потреб. [1, 4] Так вони отримали застосування у таких напрямках як: каталіз, електрохімія, сорбція CO<sub>2</sub>, фармація, медицина та біологія [2-3, 5, 9, 19].

Однак, незважаючи на ряд їхніх унікальних властивостей, використання іонних рідин та їхнє систематичне дослідження у чистому вигляді значно ускладнено. Як широке застосування у промисловості так і дослідження чистих іонних рідин в першу чергу є складним через їхню високу в'язкість [2, 5, 19].

Тим не менш, фізико-хімічні властивості можна оптимізувати, використовуючи їхні комбінації з молекулярними розчинниками. Додавання таких речовин як вода, спирти або інших полярних апротонних розчинників (ацетонітрил, пропіленкарбонат,  $\gamma$ -бутиролактон) значно зменшують їхню в'язкість, що розширює їх практичне застосування.

Однак, додавання різного роду молекулярних розчинників не тільки збільшує плинність іонних рідин, але й повністю змінює структуру суміші. За рахунок появи міжмолекулярних та міжіонних сіток водневих зв'язків, змінюються пов'язані з ними властивості (рис. 1.1): в'язкість, електропровідність та ін [10-13, 15].

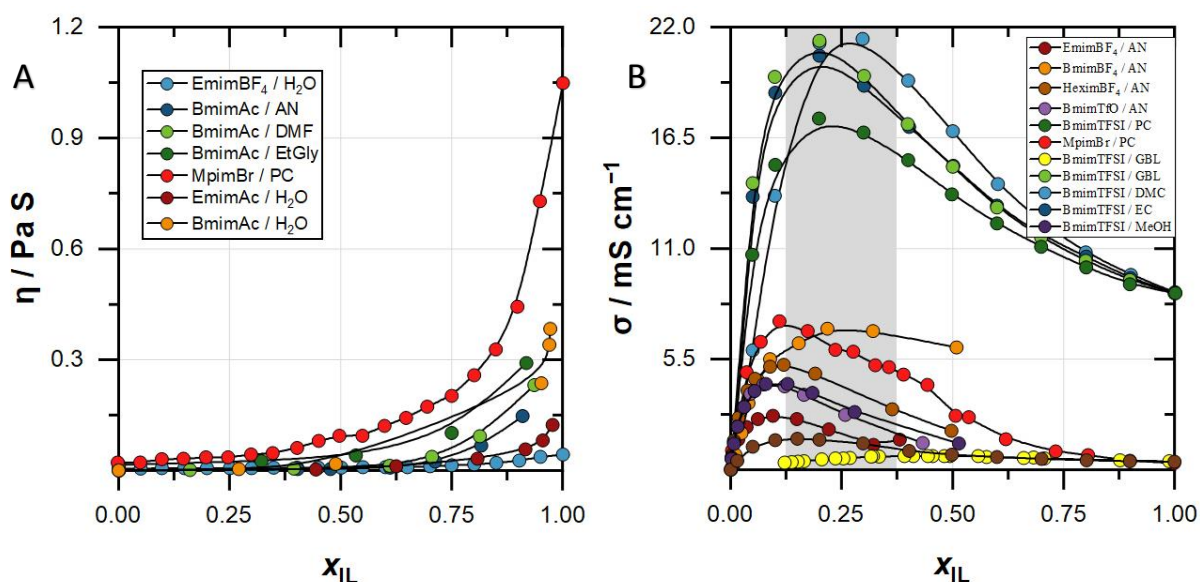


Рис. 1.1. Залежність динамічної в'язкості (A) та електропровідності (B) від складу суміші на основі різних іонних рідин [6, 8, 20].

Одні з найбільш використовуваних та досліджуваних іонних рідин – іонні рідини на основі катіону імідазолію. (рис. 1.2) Вони отримали широке застосування через їхню стабільність та майже повну змішуваність з молекулярними розчинниками. Своїми унікальними властивостями катіон зобов'язаний будові ароматичного кільця: N1 – C2 – N3 частина молекули містить делокалізовану 4-електронну конфігурацію, а C2 атом заряджений позитивно, що робить C2-H «кислий» атом водню добрим донором водневого зв'язку [11, 13-15]. Так, дослідження локальної структури іонних рідин є необхідним етапом для коректного прогнозування властивостей сумішей для обраних потреб.

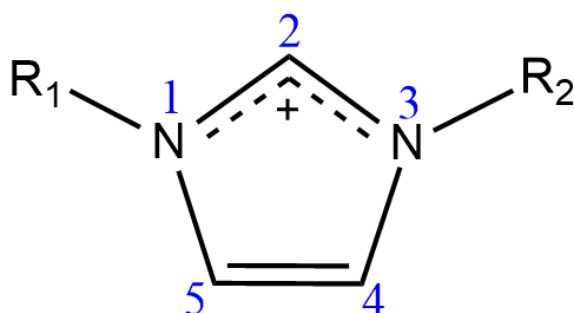


Рис. 1.2. Будова катіону імідазолію

Через велику кількість комбінацій протийонів та молекул розчинника, з практичної точки зору необхідно встановити повну картину залежності макроскопічних властивостей суміші на основі іонних рідин від мікроскопічної структури системи.

Як було описано вище, іонні рідини мають низку важливих властивостей, які відрізняють їх від інших молекулярних розчинників: електропровідність, температурна стабільність, низька горючість та інші. Основна причина цих властивостей полягає у кулоновських катіон-аніонних, катіон-катіонних, аніон-аніонних взаємодіях. Основна задача при налаштуванні властивостей сумішей на основі ІР полягає у вивченні міжіонних взаємодій.

Макроскопічні властивості сумішей на основі іонних рідин, як-от густина та електропровідність, пов'язані зі структурними властивостями суміші. Через велику кількість нековалентних взаємодій, для повного розуміння властивостей речовини досліджують мікроскопічну структуру речовини та її залежність від складу суміші. Спектральні методи (ЯМР, ІЧ, Раман спектроскопії) показали свою ефективність в дослідженні структури та характеру міжіонних взаємодій у іонних рідинах [16, 18, 21].

Дослідження ЯМР показують, що  $C^2-H$  протон в імідазолієвому кільці є найбільш деекранованим [21-22] через позитивність ковалентно зв'язаного з ним атомом карбонус. [14, 17, 23-24] Через таке положення атом гідрогену є дуже рухливим і здатний до утворення міжмолекулярних водневих зв'язків. Саме ця ділянка молекули є найбільш вигідною для міжмолекулярних контактів і хімізсув протону залежить найбільше від міжмолекулярних зв'язків. [16] Хімічний зсув цього атому гідрогену є функцією від величини аніону у ІР. [11, 16-17]

Менш деекранованими є атоми гідрогену у  $C^4-H$  та  $C^5-H$  положенні. Якщо положення біля  $C^2-H$  зайнято, то аніони та молекули розчинника будуть займати положення біля них. Також відмічається взаємодія із атомами гідрогену алкільного радикалу [16-17, 22-25], але ці взаємодії носять порівняно менш важливий характер.

Слабкі взаємодії – значний фактор, що впливає на властивості сумішей іонних рідин. Без детального дослідження міжмолекулярних контактів неможливо дати повну оцінку залежності експериментальних властивостей від складу. Для інтерпретації концентраційної залежності мікроскопічних властивостей на ряду з експериментальними методами широко використовують методи молекулярного моделювання.

1.2. Методи дослідження нековалентних взаємодій в іон-молекулярних системах

Методи молекулярного моделювання прийнято розділяти на 2 категорії за їхньою методологією обчислень. До першої категорії відносяться методи класичного молекулярно-динамічного моделювання, які використовують рівняння руху для відтворення поведінки системи у фазовому просторі. Другі – квантово-хімічні розрахунки, які обчислюють енергетичні властивості та перерозподіл електронної густини досліджуваних молекул. Нижче наведений опис як концепцій методів так і їх застосування у нашій роботі.

### 1.2.1. Молекулярно-динамічне моделювання

Як було зазначено вище, молекулярно-динамічне моделювання – метод молекулярного моделювання здатний не тільки обчислити термодинамічні характеристики системи, але й дати інформацію про локальну структуру системи: параметри міжатомних відстаней, кутів зв'язків та енергетичні критерії.

Методологія молекулярно-динамічного моделювання полягає в тому, щоб змодельовати еволюцію системи у фазовому просторі за допомогою розв'язання рівнянь Ньютона з малим значенням часового кроку для усіх частинок системи. Сукупність координат та імпульсів усіх частинок утворює фазову траєкторію у фазовому просторі. Шляхом усереднення мікроскопічних станів врівноваженої системи вздовж фазової траєкторії за час моделювання, отримують її структурні, енергетичні та динамічні характеристики [26-27]:

$$X^{\text{exp}} = \langle x \rangle_{\tau} = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} x[\mathbf{v}(t), \mathbf{r}(t)] dt \quad (1.1)$$

де,

$X^{\text{exp}}$  – властивість реальної системи, дослідженої експериментально;

$x$  – мікроскопічний параметр системи;

$\tau$  – час моделювання системи;

$\mathbf{v}, \mathbf{r}$  – швидкість та координата  $i$  частинки.

Для успішного моделювання спершу необхідно врівноважити систему. Оскільки початкові положення частинок системи задаються програмою, вони далекі від ідеальної картини, яка відтворює тепловий рух. Тому, перед розрахунком властивостей необхідно запустили моделювання, яке «перемішає» частинки, наблизивши їх до розподілу, подібному до реальної системи.

Для інтегрування рівнянь руху використовують алгоритми, які змінюють швидкість та напрямок руху частинок системи перед кожним наступним часовим кроком, імітуючи тепловий рух частинок. Найбільш використовуваним алгоритмом є алгоритм Верле (leapfrog). Він полягає у тому, щоб змінювати координати і швидкості частинок системи у різних проміжках часу, які накладаються один на одного.

Усього прийнято розрізняти три термодинамічних ансамблі для реалізації моделювання: мікро-канонічний (NVE), канонічний (NVT), ізобарно-ізотермічний (NPT). Для реалізації умов моделювання для цих ансамблів також застосовують алгоритми, які корегують температуру та тиск у системі, вони називаються відповідно термостат і баростат.

Після врівноваження системи можна досліджувати її структурні властивості (при дослідженні залежності макроскопічних властивостей іонних рідин від складу суміші нас цікавить саме структура суміші при визначеній концентрації). Найбільш поширеним методом для аналізу структури при моделюванні є функція радіального розподілу (ФРР).

ФРР описує зміну густини системи як функцію відстані відносно центрального атому. Вона має статистичний характер. При її графічному аналізі можна побачити межі сольватних оболонок обраної молекули та вірогідність розподілу частинки певного сорту відносно центральної молекули:

$$g_{ij}(r) = \frac{\langle \rho_j(n) \rangle}{\langle \rho_j \rangle} = \frac{V}{N} \frac{n_j(r)}{4\pi r^2 \Delta r} \quad (1.2)$$

де,

$V$  – об'єм системи;

$N$  – число частинок сорту  $j$

$n_j$  – кількість частинок сорту  $j$ , які потрапили в область  $\Delta r$  на відстані  $r$  від центрального атому.

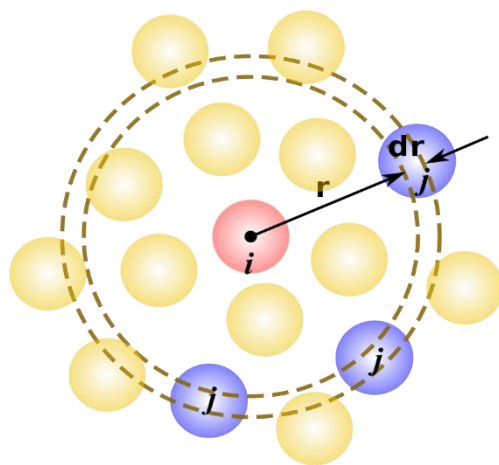


Рис. 1.3. Ілюстрація функції радіального розподілу.

Однак, функція радіального розподілу базується на статистичному відображенні системи і вона не здатна в повній мірі однозначно описати та пояснити природу локальних взаємодій у наближенні першого, другого, третього та дальших сусідів відносно центральної частинки системи. Головна проблема – визначити статистичну функцію, яка характеризує локальні взаємодії з точки зору атому акцептору та частини-донору молекули катіону іонної рідини.

Отже, для правильного розуміння явищ, які відбуваються у межах кількох сусідніх молекул, необхідно користуватися статистичними функціями, які аналізують невеликий об'єм системи. Одна з них – **neighborship approach** або **nearest neighbor approach** – підхід найближчого сусіда [10-11, 28]. Згідно цього підходу, сусідні фрагменти молекули відносно центральної молекули сортуються за наближенням до центрального атому. Для кожної сусідньої молекули  $n$  з атомом  $j$  на відстані  $r$  від центрального атома  $i$  після усереднення за часом моделювання можуть бути визначені окремі функції радіального розподілу [10-12, 28].

Для такого розподілу можна розрахувати середню відстань та величину стандартного відхилення, яке характеризує ширину розподілу відстані між  $n$ -м та центральним атомами:

$$\langle r_{ij}(n) \rangle = \int_0^\infty dr' r' p_{ij}(n, r') \quad (1.3)$$

$$\langle r_{ij}^2(n) \rangle = \int_0^\infty dr' r'^2 p_{ij}(n, r') \quad (1.4)$$

$$\Delta r_{ij}(n) = \left( \langle r_{ij}^2 \rangle - \langle r_{ij} \rangle^2 \right)^{0.5} \quad (1.5)$$

Якщо прослідкувати залежність цих величин від, наприклад, температури, то за допомогою їх значень можна вивести вплив кожної сусідньої молекули на функцію радіального розподілу. Так само можна визначати розподіл повної енергії між центральною та сусідніми молекулами [10-11, 28].

Міжатомні відстані, які отримані підходом найближчого сусіда мають статистичний характер і не містять інформації про реальне положення атому в залежності від складу системи. Тому, для точного відтворення розташування найближчих молекул навколо центрального атома були запропоновані геометричні дескриптори водневого зв'язку, які засновані на радіальному та кутовому описі цих взаємодій [11, 28]. За основу цих дескрипторів взяті атоми C<sup>2,4,5</sup> та H<sup>2,4,5</sup> та їхня відстань до одного найближчого атому акцептору аніону та розчинника. За допомогою цих дескрипторів можна порахувати кут водневого зв'язку, оскільки кут водневого зв'язку є однією з найважливіших його якісних характеристик:

$$\arccos(\langle \text{C-H}\cdots\text{A} \rangle) = \frac{\langle r_{\text{C-H}}^2 \rangle + \langle r_{\text{H}\cdots\text{A}}^2 \rangle - \langle r_{\text{C-A}}^2 \rangle}{2\langle r_{\text{C-H}}^2 \rangle \langle r_{\text{H}\cdots\text{A}}^2 \rangle} \quad (1.6)$$

Дескриптори водневих зв'язків у поєднанні із підходом найближчого сусіда дають змогу відтворити найбільш вірогідне розташування молекули навколо центрального атома за час моделювання.

Вже було зазначено що, саме комбінацією методів молекулярного моделювання та квантових розрахунків можна отримати найбільш повну характеристику досліджуваної системи. За допомогою підходу найближчих сусідів та дескриптори водневого зв'язку отримують вихідні координати системи катіон-аніон-розчинник, які потім застосовуються для квантово-хімічних обчислень. Опис цих методів та їхні принципові підходи описані у наступному розділі цієї роботи.

### 1.2.2. Адаптована до симетрії теорія збурень (SAPT)

Геометричні параметри можуть допомогти для кількісного визначення важливості конкретних водневих зв'язків у міжмолекулярних взаємодіях. Але тільки геометричної складової, як було показано вище, недостатньо для детального опису взаємодій – потрібно аналізувати енергетичну складову. Для цього використовують квантово-механічні методи аналізу енергії розкладанням (quantum mechanical energy decomposition analysis). Ці методи дають змогу проаналізувати енергетичну складову нековалентних [14, 29]

Метод полягає в тому, щоб обчислити класичні потенціали структур шляхом розкладання енергії взаємодії на фізичні складові. Так, наприклад, більшість методів використовують наступний підхід.

Нехай, дано дві молекули А та В, які утворюють димер АВ. Під час їх взаємодії енергетичний стан димеру порівняно з енергетикою двох вихідних молекул змінюється. Таким чином, щоб обчислити загальну енергію взаємодії, енергію розраховують за допомогою супермолекулярного підходу: енергія взаємодії – це різниця між енергією димеру та сумою енергій мономерів [14, 29].

$$\Delta E_{\text{int}}(r_{AB}) = E_{AB}(r_{AB}) - E_A - E_B \quad (1.7)$$

У цього підходу є недолік - неможливо отримати точне значення енергії через суперпозиційну помилку базисного набору (*basis set superposition error – BSSE*). Саме тому для більш точного розрахунку використовують розрахунки методом SAPT (*Symmetry-adapted perturbation theory*).

**Symmetry-adapted perturbation theory** – метод, що дозволяє розрахувати енергію нековалентних взаємодій без розрахунку загальної енергії мономерів та димеру. На додачу він надає детальний аналіз взаємодії, розклавши її на фізичні величини – *decomposition analysis*. Оператор повної енергії системи димеру – Гамільтоніан – поділений на внески кожного мономера та величину енергії взаємодії:

$$H = F_A + W_A + F_B + W_B + V \quad (1.8)$$

де,

$F_{A,B}$  – оператор Фока мономерів;

$W_{A,B}$  – флуктуаційний потенціал мономерів;

$V$  – потенціал взаємодії.

Сума операторів Фока вважається нульовим наближенням гамільтоніану та далі енергія взаємодії оцінюється через теорію збурень величинами  $W_A$ ,  $W_B$  та  $V$ .

Одержані в ході розрахунку величини, як вже було зазначено, розкладаються на різні складові – фізичні величини, які відіграють різну роль в утворенні нековалентного зв'язку: електростатичний, обмінний, індукційний та дисперсійний терми. Електростатичний терми відображають електростатичну взаємодію між

молекулами, обмінний – ефект притягання-відштовхування, індукційний включає в себе ефект поляризації обраного мономера через дипольний момент іншої молекули та дисперсійний терм оцінює взаємодію між двома миттєвими диполями неполярних молекул через рух електронів. [29-33]

$$E_{\text{int}}^{\text{SAPT}} = E_{\text{elec}}^{(10)} + E_{\text{exc}}^{(10)} + E_{\text{ind},r}^{(10)} + E_{\text{exch-ind},r}^{(20)} + E_{\text{disp}}^{(20)} + E_{\text{exch-disp}}^{(20)} + \delta_{\text{HF}}^{(2)} \quad (1.9)$$

У цьому рівнянні індекси  $r$  означають, що у розрахунок включаються ефекти релаксації орбіталей та останній терм ( $\delta_{\text{HF}}^{(2)}$ ) – врахування ефектів індукції більших порядків [29].

### 1.2.3. Топологія електронної густини за методом нековалентних взаємодій (NCI)

Квантово-хімічні методи аналізу енергії розкладання важливі для розуміння того, вклад якої складової у нековалентний зв'язок є найбільшим та чи присутня взагалі міжмолекулярна взаємодія у структурі. Якщо на цьому етапі виявлені такі енергетичні характеристики як електростатичне притягання між молекулами, то є сенс далі аналізувати структуру з метою встановлення характеру локальних взаємодій.

Для локального аналізу використовують квантово-хімічні розрахунки електронної густини та її похідних, як кількісну міру вірогідності знаходження електрону у даній точці простору і, як наслідок, наявності хімічного зв'язку. Для подальшого пояснення необхідно ввести декілька визначень величин, на яких ґрунтуються ці методи.

Електронна густина – це кількісна характеристика явища вірогідності знаходження електрону у певній точці простору  $d\mathbf{r}$  на відстані  $\mathbf{r}$ . Вона визначається через хвильову функцію.

$$\rho(\mathbf{r}) = N \iint |\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d\sigma_1, d\mathbf{x}_1, \dots, d\mathbf{x}_N \quad (1.10)$$

де,

$\mathbf{x}_i$  – вектор просторових координат  $i$ -го електрона;

$\sigma_1$  – вектор спінових координат  $i$ -го електрона [26, 34].

В свою чергу, електронна густина в межах обраної молекули змінюється поступово та для характеристики її розповсюдження вздовж координати існує величина градієнту електронної густини, який є вектором частинних похідних електронної густини 1-го порядку за координатами:

$$\nabla \rho(\mathbf{r}) = \begin{bmatrix} \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial x} \\ \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial y} \\ \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial z} \end{bmatrix} \quad (1.11)$$

Градієнт вказує на напрямок покрокового зростання електронної густини. Для повного уявлення розповсюдження у просторі використовують матрицю частинних похідних другого порядку за координатами:

$$\nabla \nabla^T \rho(\mathbf{r}) = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial z^2} \end{bmatrix} \quad (1.12)$$

Ця матриця називається матриця Гессе. Утворюючи векторне поле, вона описує локальну кривизну електронної густини, як функції від просторових координат у межах молекули [34].

Термодинамічні та транспортні властивості будь-якого молекулярного розчинника та суміші переважно визначаються нековалентними міжмолекулярними взаємодіями. Для того, щоб розуміти взаємодії, які відбуваються локально, потрібно проаналізувати нековалентні міжмолекулярні зв'язки. Існує підхід, який дозволяє якісно визначити наявність нековалентної взаємодії між молекулами. Він називається підхід нековалентних взаємодій (*orig. non-covalent interaction approach – NCI*).

Метод нековалентних взаємодій був запропонований Еріном Р. Джонсоном та ін. у 2010 році як альтернатива методу QTAİM. Далі описані ключові аспекти цього методу [35].

**Non-covalent interaction approach** – метод, який ґрунтується на візуалізації функції електронної густини. В основі лежить величина, який приведений градієнт електронної густини (*orig.* reduced density gradient – RDG). Він включає в себе функцію електронної густини та її похідних і обчислюється за формулою [5, 14-15, 35-36]:

$$s(\mathbf{r}) = \frac{1}{2(3\pi^2)^{1/3}} \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\rho(\mathbf{r})^{4/3}} \quad (1.13)$$

де,

$s(\mathbf{r})$  – функція Reduced Density Gradient (RDG).

$\rho(\mathbf{r})$  – електронна густина;

$\nabla\rho(\mathbf{r})$  – градієнт електронної густини.

Ця функція не має розмірності. Для побудування графіку та одержання зрозумілої візуально сприятливої залежності використовують ще одну величину, яка показує знак лапласіана електронної густини, який визначається виразом: [34]

$$\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = \nabla * \nabla\rho(\mathbf{r}) = \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial z^2} = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 \quad (1.14)$$

де,

$\lambda_i$  – власне значення матриці Гессе.

Під час обчислення отримують 3 власних значення матриці Гессе:  $\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \lambda_3$ . В областях ковалентних взаємодій, гессіан має 1 позитивне та 2 негативних значення. З другого боку, області простору зі стеричними взаємодіями або нековалентними зв'язками знак другого власного значення  $\lambda_2$  буде позитивним. [35, 37]. Тож, завдяки другому власному значенню можна розрізнити нековалентні ( $\lambda_2 > 0$ ) та ковалентні ( $\lambda_2 < 0$ ) взаємодії.

Побудувати значення RDG проти  $\lambda_2$  виявляється недостатнім. Для того, щоб порівняльно оцінити ступінь взаємодії, графік будують проти добутку знаку  $\lambda_2$  на значення електронної густини. Отримані графічні результати інтерпретують наступним чином:

- В області малих негативних значень  $\text{sign}(\lambda_2) * \rho(\mathbf{r})$  та невеликих значень RDG наявні піки можуть характеризувати водневий зв'язок.

- Піки в області малих значень RDG та малих значень  $\text{sign}(\lambda_2) * \rho(\mathbf{r})$  близько нуля показують невелике притягання молекул за рахунок дисперсійних взаємодій.
- Піки в області невеликих позитивних значень  $\text{sign}(\lambda_2) * \rho(\mathbf{r})$  та малих значень RDG показують наявність Ван-дер-Ваальсових взаємодій між фрагментами молекул.

#### 1.2.4. Квантова теорія Атомів в Молекулі (QTAİM)

Метод **Quantum theory atoms in molecules** (QTAİM) – метод для дослідження локальної структури молекули для визначення наявності внутрішньомолекулярних та міжмолекулярних взаємодій. Метод був запропонований Річардом Бадером [34] з метою аналізувати електронну густину у кристалах. Розвиток цього методу був мотивований бажанням застосувати концепцію атомів та міжатомних зв'язків, щоб за допомогою них передбачити та інтерпретувати фізичні властивості матеріалу так само добре, як і хімічні.

QTAİM визначає хімічний зв'язок і структуру хімічної системи на основі топології електронної густини. На додаток до зв'язку, QTAİM дозволяє обчислювати певні фізичні властивості на основі кожного атома, поділивши простір на атомні об'єми, що містять рівно одне ядро, яке діє як локальний аттрактор електронної густини. У QTAİM атом визначається як належна відкрита система, тобто система, яка може ділитися енергією та електронною густиною, яка локалізована в тривимірному просторі [14, 32, 34].

Тобто методологія цього підходу полягає у аналізі хвильової функції, яка є носієм інформації про обрану систему, отриманні інформації про середнє значення величин, які спостерігаються та їхню еволюцію у часі та просторі системи. Це називають також топологічним аналізом густини заряду. Розподіл електронної густини це розподіл вірогідності, який описує характер розподілу електронного заряду в межах реального простору молекули у полі сил тяжіння ядрами атомів. Якщо уявити собі це з морфологічної точки зору, це буде скалярне поле у просторі в межах молекули [14, 21, 34, 36, 38-39].

Електронна густина утворює поле. Характер розповсюдження поля описується першими похідними електронної густини за координатами, тобто утворюють

градієнт. Але є точки простору, в яких перша похідна приймає нульове значення. Це може бути як мінімум або максимум функції, так і сідлова точка. Структуру електронної густини більш наочно представляють векторним полем. Приклад такого поля показаний на рисунку нижче.

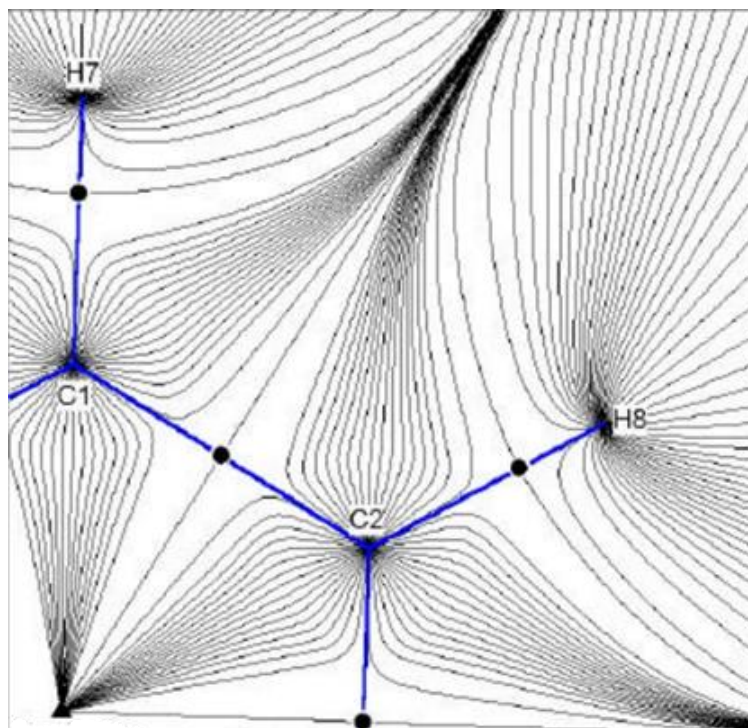


Рис. 1.4. Векторне поле градієнту електронної густини на прикладі фрагменту молекули бензолу [34].

Як добре видно з ілюстрації, векторне поле безперервне в межах молекули. Також є точки, з яких воно виходить та до яких воно напрямлене. Більш того, у цих точках поле  $\nabla\rho(\mathbf{r})$  пропадає. Ці точки називають критичними.

Всього існує 4 типи критичних точок. Вони описують усі можливі структури у молекулі і характеризуються кількістю ненульових значень матриці Гессе та сумою знаків цих величин. Згідно з рівняннями, похідні другого порядку електронної густини за координатами утворюють матрицю Гессе та лапласіан електронної густини. Так, критичні точки (КТ) позначаються рангом  $\omega$  (ненульові значення матриці) та сумою знаків  $\sigma$ :

- 1) (3;-3) КТ: координата атому. Для усіх елементів окрім гідрогену, це значення тотожне з позицією ядра. Ця КТ називається також критична точка атому;

- 2) (3;-1) КТ: точка між двома сусідніми атомами, яка описує зв'язок між ними. Тому вона називається критична точка зв'язку;
- 3) (3;+1) КТ: Зазвичай вона знаходиться у центрі кількох зв'язків, які утворюють ядро – кільцева критична точка;
- 4) (3;+3) КТ: Точка, в якій кілька кілець утворюють клітку і тому вона називається кліткова критична точка.

Як можна побачити, усі критичні точки мають ранг 3. Це обумовлене тим, що у тривимірному просторі електронна густина має три ненульових значення другої похідної за координатами. Ранг – три взаємно ортогональних напрямки від обраної критичної точки.

Таким чином:

- 1) (3;-3) КТ: електронна густина спадає за всіма трьома перпендикулярними напрямками у просторі. Іншими словами – це локальний максимум;
- 2) (3;-1) КТ: густина зростає вздовж напрямку, який поєднує центри атомів та спадає вздовж двох інших перпендикулярних напрямках у площині, ортогональній першому напрямку. Це сідлова точка з максимумом у 2 напрямках та мінімумом у третьому;
- 3) (3;+1) КТ: аналогічно до попередньої, густина зростає вздовж двох напрямків, та спадає вздовж іншого напрямку перпендикулярно попереднім двом;
- 4) (3;+3) КТ: Локальний мінімум електронної густини, що збільшується вздовж 3 напрямків простору.

Для аналізу міжмолекулярних взаємодій використовують метод QTAİM, тому що при наявності міжмолекулярних взаємодій, розповсюдження електронної густини має інший характер, аніж за відсутності взаємодії. Тобто для того, щоб локально дослідити наявність водневого зв'язку, потрібно, щоб між атомами була критична точка зв'язку (3;-1). Насправді, існують випадки, коли навіть наявності критичної точки зв'язку недостатнє для підтвердження цього. Для повної характеристики данні, отримані в ході обчислення методом QTAİM аналізують детальніше [39-42].

Для ковалентного зв'язку, електронна густина у критичній точці зв'язку  $\rho_{BCP}$  зазвичай більша за 0,1 а.о. Наприклад, для C – H  $\rho_{BCP} = 1,1$  а.о. Лапласіан, зазвичай, приймає від'ємні значення. При слабких взаємодіях, таких як, водневі зв'язки, димери інертних газів, іонні системи, значення  $\rho_{BCP}$  дуже мале через взаємне відштовхування двох заповнених електронних оболонок. Але малі значення  $\rho_{BCP}$  не завжди означають відсутність H-зв'язку. Це скоріше свідчить про більш іонний або дисперсійний внесок у зв'язок. Для H-зв'язку лапласіан зазвичай має невелике додатне значення.

Таким чином можна класифікувати водневі зв'язки за їх електронною густиною у критичній точці:

- $\rho_{BCP}$  та  $\nabla^2 \rho_{BCP}$  позитивні – слабкий водневий зв'язок;
- $\rho_{BCP}$  негативна, а  $\nabla^2 \rho_{BCP}$  позитивна – це зв'язок середньої сили;
- $\rho_{BCP}$  та  $\nabla^2 \rho_{BCP}$  від'ємні – сильний водневий зв'язок.

Деякі автори використовують критерій  $|\lambda_1|/\lambda_3$ : Для ковалентних взаємодій це відношення менше за 1, а для нековалентних -  $|\lambda_1|/\lambda_3 > 1$  при від'ємному значенні лапласіана [40, 42].

#### 1.2.5. Метод натуральних орбіталей зв'язування (NBO)

Наявність нековалентних взаємодій, таких як, наприклад, водневий зв'язок, у молекулярному комплексі, або у іонних парах відіграє важливу роль у стабільності цих сполук. За допомогою методу QTAİM можна не тільки отримати інформацію про розподіл електронної густини, але й порахувати енергію зв'язку, використовуючи значення  $\rho_{BCP}$ . Але навіть цей метод не завжди може показати наявність критичної точки зв'язку. Для запобігання таких випадків, використовують метод **Natural Bonding Orbitals** (NBO), який може як підтвердити, так і доповнити результати, отримані методом QTAİM [14, 26].

Як було описано вище, для утворення водневого зв'язку необхідне локальне накопичення електронної густини. Донором електронної густини, зазвичай виступає електронегативний атом. Так, аналіз NBO допомагає зрозуміти природу зв'язку з точки зору донор-акцептор [21, 36, 39, 43-45].

Таблиця 1.1. Залежність сили водневого зв'язку від енергетичних критеріїв

| <b>Сила зв'язку</b><br><b>Критерій</b>                          | <b>Сильний</b>        | <b>Середній</b>              | <b>Слабкий</b>                   |
|-----------------------------------------------------------------|-----------------------|------------------------------|----------------------------------|
| <b>Енергія Н-зв'язку</b><br><b>(кДж/моль)</b>                   | 15-40                 | 4-15                         | <4                               |
| <b>Електронна густина</b>                                       | >0.05                 | 0.02-0.05                    | 0.02-0.002                       |
| <b>Лапласіан</b>                                                | Частіше<br>позитивний | Позитивний або<br>негативний | Позитивний та<br>величиною <0,01 |
| <b><math>E^{(2)}_{n \rightarrow \sigma^*}</math> (кДж/моль)</b> | >150                  | 30-150                       | < 30                             |

В основі розрахунків методом Natural Bonding Orbitals лежить обчислення енергії збурень 2-го порядку –  $E^{(2)}$ . Через значення цієї величини, усі взаємодії між електронами зв'язуючої та незв'язуючої орбіталей можуть бути визначені. Енергія збурень другого порядку стабілізації являє собою ступінь переносу електронів із зайнятих на розпушуючі (пусті) орбіталі, іншими словами – ступінь делокалізації заряду [3, 15, 20]. Визначається за формулою [14, 37, 46-47]:

$$E^{(2)} = \frac{q_i F(i, j)^2}{\varepsilon_i - \varepsilon_j} \quad (1.15)$$

де,

$q_i$  – електронна густина, перенесена від донора до акцептора;

$F(i, j)$  – недіагональні елементи матриці Фока;

$\varepsilon_{i,j}$  – діагональні елементи матриці Фока; [14, 26, 44].

Сама матриця Фока характеризується оператором Фока (фокіаном):

$$\hat{F}(i) = \hat{h}(i) + \sum_{j=1}^{n/2} [2\hat{J}_j(i) - \hat{K}_j(i)] \quad (1.16)$$

де,

$\hat{h}(i)$  – гамільтоніан електрону;

$\hat{J}_j(i)$  – оператор кулоновської взаємодії;

$\hat{K}_j(i)$  – оператор обміну, який визначає обмінну енергію.

У випадку аналізу водневих зв'язків, ідеться про зайняту орбіталь акцептора (зазвичай, неподілена пара електронів) та  $\sigma^*$ -розпушуючу орбіталь А-Н зв'язку. Тому, для кількісної характеристики водневого зв'язку, оцінюють значення  $E^{(2)}_{n \rightarrow \sigma^*}$ . Нижче наведена таблиця для можливої класифікації водневого зв'язку за енергією, електронною густиною та енергією збурень другого порядку [14, 26, 35, 37].

### 1.3. Концепція явної сольватаційної моделі

Для коректного відтворення структури та правильної кількісної оцінки термодинамічних властивостей розчиненої речовини необхідна точна інтерпретація розчинника. На практиці використовувалися 2 моделі опису середовища: явна та неявна сольватаційна моделі [48-49].

Неявна сольватаційна модель (іноді згадується як континуальна сольватація)[49] – метод моделювання, в якому розчинник представляється не як окремі молекули, а як безперервне однорідне середовище. Ця концепція полягає в тому, що розчинник описується не з класичної точки зору, заснованої на електричних полях, а з боку уявлення про дипольні моменти кожної молекули, які утворюють таку колективні властивість як діелектрична проникність.

Цей метод використовують здебільшого для оцінки структурних взаємодій молекули речовини з розчинником, як-от: конформації ДНК, полісахаридів та інших біологічних макромолекул [49-50]. Хоча цей метод є добрим для відтворення ефектів середовища на досліджувану систему, він не враховує перерозподіл електронної густини досліджуваної молекули під впливом молекул розчинника.

З іншого боку, модель явної сольватації розглядають молекули розчинника явно. Така картина більш реалістична, оскільки при застосуванні цієї моделі враховуються специфічні взаємодії та вплив розчинника на розчинену речовину. Але в цієї моделі є свій недолік. Оскільки структура сольватної оболонки центрального катіона є динамічною, явна сольватація не враховує склад сольватної оболонки навколо досліджуваної молекули при варіативності концентрації.

Для розв'язку цієї задачі застосовують кластерний підхід, який показав себе як добрий метод для дослідження іонних рідин, здатний відтворювати не тільки спектри ЯМР ІР під впливом розчинника, але й для твердофазного ЯМР при вивченні поліморфних неорганічних структур [25, 50-51], Принцип такого підходу полягає у

вилученні окремих кластерів необхідного розміру протягом часу моделювання, обчисленні спектрів ЯМР та усередненні отриманих результатів.

Хоча такий метод дає результати найбільш наближені до реальних ЯМР спектрів іонних рідин, він виявляє себе як найбільш дорогий при спробі збільшення рівня теорії, оскільки для повного аналізу одного миттєвого стану системи необхідно усереднити велику кількість конфігурацій.

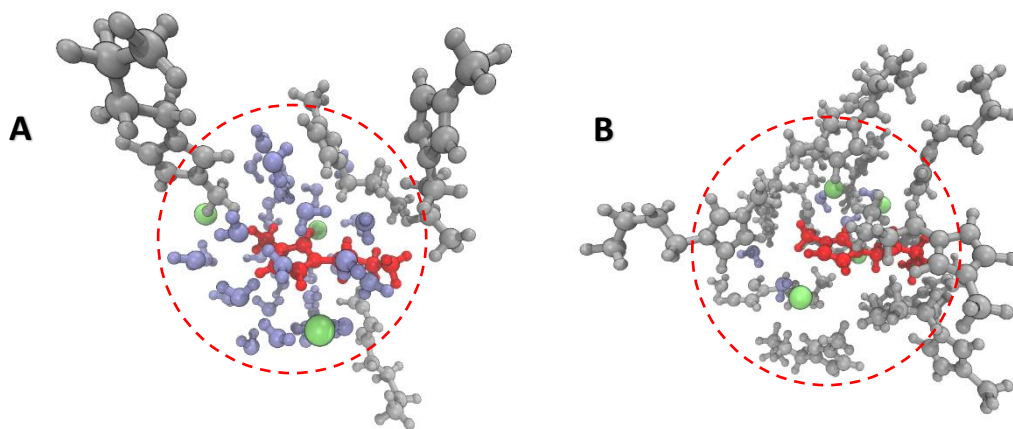


Рис. 2.5. Структура сольватних оболонок катіону при  $x_{IL} = 0.20$  (A),  
 $x_{IL} = 0.80$  (B) .[25]

Підхід явної сольватаційної моделі дозволяє описати усю систему та склад сольватної оболонки катіона за допомогою трьох молекул – репрезентативні компоненти (катіон / аніон / розчинник). При цьому середній кут і відстань між катіоном і протилежною молекулою відповідає їх середньому значенню під час моделювання імітуючи зміну складу системи. Такий варіант проведення розрахунків значно зменшує кількість модельованих частинок і за наявності ресурсів можна поглибити рівень теорії збільшивши точність обчислення міжмолекулярних взаємодій.

## 2. МЕТОДИКА ОЦІНКИ НЕКОВАЛЕНТНИХ ВЗАЄМОДІЙ В КОМПЛЕКСАХ $\text{Bmim}^+$ З $\text{TFSI}^-$ ТА МОЛЕКУЛАМИ ЦИКЛОЕФІРІВ

### 2.1. Відбір конфігурацій іон-молекулярних комплексів за результатами молекулярно-динамічного моделювання

За основу нашого дослідження була взята робота Masahiro Kawano et al., [18] яка описує результати спектральних досліджень (ІЧ, ЯМР, МНР) суміші 1-бутил-3-метилімідазолію біс(трифлуорометилсульфоніл)іміду ( $\text{BmimTFSI}$ ) із циклоєфірами: тетрагідрофуран (THF), 1,3-діоксолан (1,3-DIO), 1,4-діоксолан (1,4-DIO). У цій роботі також проведено МД моделювання цих систем.

Деталі моделювання:

- Gromacs v5.0.7, TRAVIS vJul29, 2022;
- Метод інтегрування: Верле (leapfrog) з часовим кроком ( $\Delta t = 1-2$  фс);
- Термостат: Нозе-Гувер ( $T = 298.2$  К,  $\tau_T = 1$  пс);
- Баростат: Парріселло-Раман ( $p = 1$  атм,  $\tau_p = 1$  пс);
- Електростатичні взаємодії: PME ( $r_{\text{cut}} = 1.35$  нм);
- Модель силового поля: OPLS-AA CL&P ( $q^+q^- = 0.8$ );
- Етапи моделювання:
  - 500 пс (попереднє врівноваження);
  - 1.5 нс (врівноваження);
  - 10 нс (аналіз траєкторії);

За траєкторіями молекулярно-динамічного моделювання, які були виконані у цій роботі, нами був проведений аналіз із використанням підходу найближчого сусіда нами, що дозволило визначити чітку відстань від досліджуваного сайту C2–Н гідрогену імідазолієвого кільця катіону до найближчого електронегативного атома кисню протилежної молекули. За допомогою дескрипторного аналізу водневих зв'язків, відновлено положення протилежної молекули відносно катіону 1-бутил-3-метилімідазолію.

При дослідженні меж сольватної оболонки та розташування найближчого електронегативного атома відносно катіону  $\text{IP}$ , функція радіального розподілу не дає змогу оцінити залежність положення аніону або молекули розчинника від складу суміші відносно  $\text{Bmim}^+$ . Перший максимум ФРР при зміні частки розчинника у

суміші не змінює своє положення. Оскільки підхід найближчого сусіда більш чутливий до складу системи, то із його використанням ми обчислили середню довжину водневого зв'язку за час усього моделювання. Використавши дескрипторний аналіз ми визначили координати атомів молекул аніону та розчинника і відбудували молекули, отримали триплети для досліджуваних систем: катіон / аніон / розчинник.

Було обрано 3 системи на основі 1-бутил-3-метилімідазолію біс(трифлуорометилсульфоніл)іміду (BmimTFSI) із циклоєфірами: тетрагідрофуран (THF), 1,3-діоксолан (1,3-DIO), 1,4-діоксолан (1,4-DIO). Вони були описані у роботі, яка згадувалася вище [18].

Методи, які використовувалися нами для квантово-хімічних обчислень вимагають від розрахунку пари молекул, тому усі системи були поділені на пари катіон-аніон та катіон-розчинник. Для концентраційної залежності було обрано три значення частки IP у суміші: 0.01, 0.5, 0.9. Отже, нами було обрано 18 конфігурацій, які наведені в додатку А.

## 2.2. Особливості застосування SAPT

Аналіз адаптованою до симетрії теорією збурень проводився на рівні теорії функціоналу густини з використанням базису aug-cc-pVTZ у програмі Psi4 v1.4 [52]. Приклад вхідного файлу для програми Psi4 наведений в додатку B1.

## 2.3. Особливості застосування NCI

Аналіз методом NCI був виконаний послідовно: за допомогою програмного пакету Gaussian 16 [53] був отриманий вихідний файл для розрахунків у форматі .wfn, далі обчислення проводилися у програмі MultiWFN [54]. Генерація файлу у Gaussian виконана на рівні Møller–Plesset perturbation theory (MP2) у базисі aug-cc-pVTZ. Приклад вхідного файлу для програми Gaussian наведений в додатку B2.

## 2.4. Особливості застосування QTAIM

Для методу QTAIM розрахунки були проведені аналогічно до методу NCI: вихідний файл отриманий у Gaussian 16 [53] із подальшим обчисленням у програмі MultiWFN. Рівень теорії MP2/aug-cc-pVTZ. Методом QTAIM були визначені критичні точки, їхні характеристики а також була проаналізована залежність

останніх від складу суміші та геометричних характеристик системи. Конфігурації систем із критичними точками наведені у додатку С1.

## 2.5. Особливості застосування NBO

Обчислення теорії зв'язку натуральних орбіталей проводилися у програмному комплексі Gaussian 16 на рівні теорії збурень Møller–Plesset (MP2) у базисі aug-cc-pVTZ.

Далі у роботі наведені результати проведених розрахунків та їх обговорення.

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

#### 3.1. Енергетика комплексів $\text{BMIM}^+\cdots\text{TFSI}^-$ та $\text{BMIM}^+\cdots\text{L}$ в рамках SAPT

Згідно рівняння (1.9) розраховані енергетичні терми міжмолекулярної взаємодії. Залежність енергетичних характеристик від складу суміші ( $\text{IP}\cdots\text{L}$ ) представлені на рисунку 2.6.

На рисунку нижче можна побачити спільну тенденцію для всіх систем: при збільшенні частки іонної рідини у суміші загальна енергія взаємодії катіона з аніоном збільшується за абсолютною величиною, а енергія взаємодії катіона з розчинником, навпаки – зменшується.

Якщо детальніше розглядати окремі терми енергії зв'язку, то особливу увагу треба приділити електростатичній складовій. Цілком очікувано, що при аналізі іонної пари електростатична складова буде домінуючим внеском у енергію зв'язування. Дійсно по відношенню до значення повної енергії електростатичний терм складає  $\sim 90\%$  для міжйонної взаємодії. У випадку пари катіон-аніон внесок електростатичної енергії менше і складає  $\sim 50\%$  від повного значення

Також, на графіку B1, що описує систему  $\text{Bmim}^+\cdots\text{TFSI}^-$  у 1,3-DIO можна помітити, що значення електростатичного терму в області від  $x_{\text{IL}}$  0.01-0.35 змінюється більш стрімко, що не характерно для інших систем. Це може означати, що при високих концентраціях розчинника, його молекули займають більш вигідне положення, аніж молекули інших розчинників і при послабленні сольватації аніон сильно витісняє молекули розчинника від характеристичного сайту  $\text{C}^2\text{--H}$  імідазолієвого кільця.

При аналізі графіків систем  $\text{Bmim}^+\cdots\text{L}$  видно, що у випадку діоксоланів при великих їхніх частках у суміші взаємодія між ними і катіоном обумовлена дисперсійними силами.

Загальна енергія взаємодії зменшується у ряду  $\text{THF} > 1,3\text{-DIO} > 1,4\text{-DIO}$ . У іон-молекулярних системах найбільший внесок в енергію міжмолекулярної взаємодії дає дисперсійний терм, окрім системи з тетрагідрофураном. Це може бути пов'язане з наявністю додаткового атому оксигену в діоксоланах, які знаходяться ближче до алкільного радикала катіону.

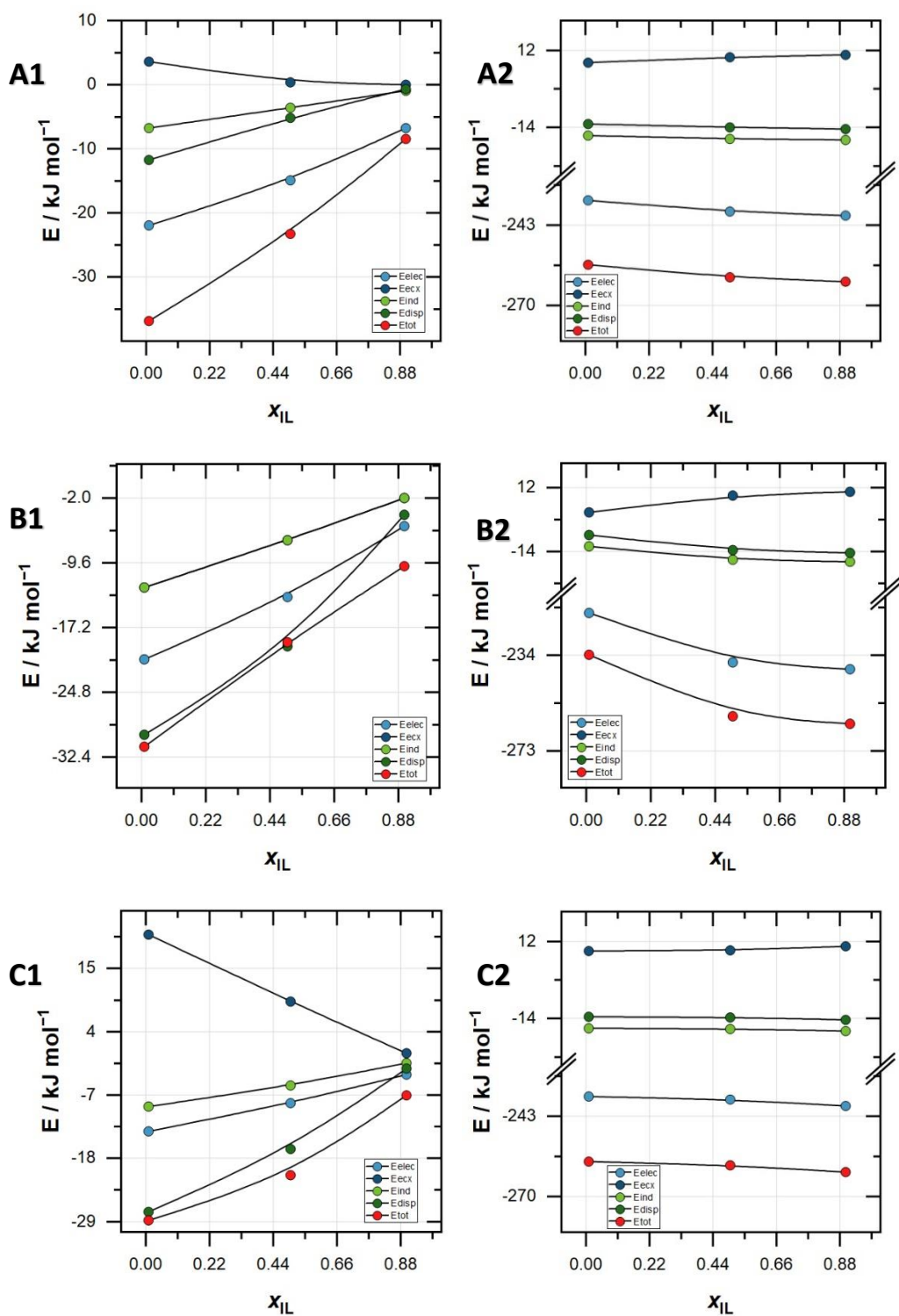


Рис. 2.6. Результати SAPT для систем IP з THF (A), 1,3-DIO (B), 1,4-DIO (C):  
 $\text{Bmim}^+ \cdots \text{MP}$  (1),  $\text{Bmim}^+ \cdots \text{TFSI}^-$  (2)

На рисунку 2.7 представлені графіки залежності енергії взаємодії від відстані між  $\text{C}^2$ -Н атомом гідрогену катіону та оксигеном протилежної молекули.

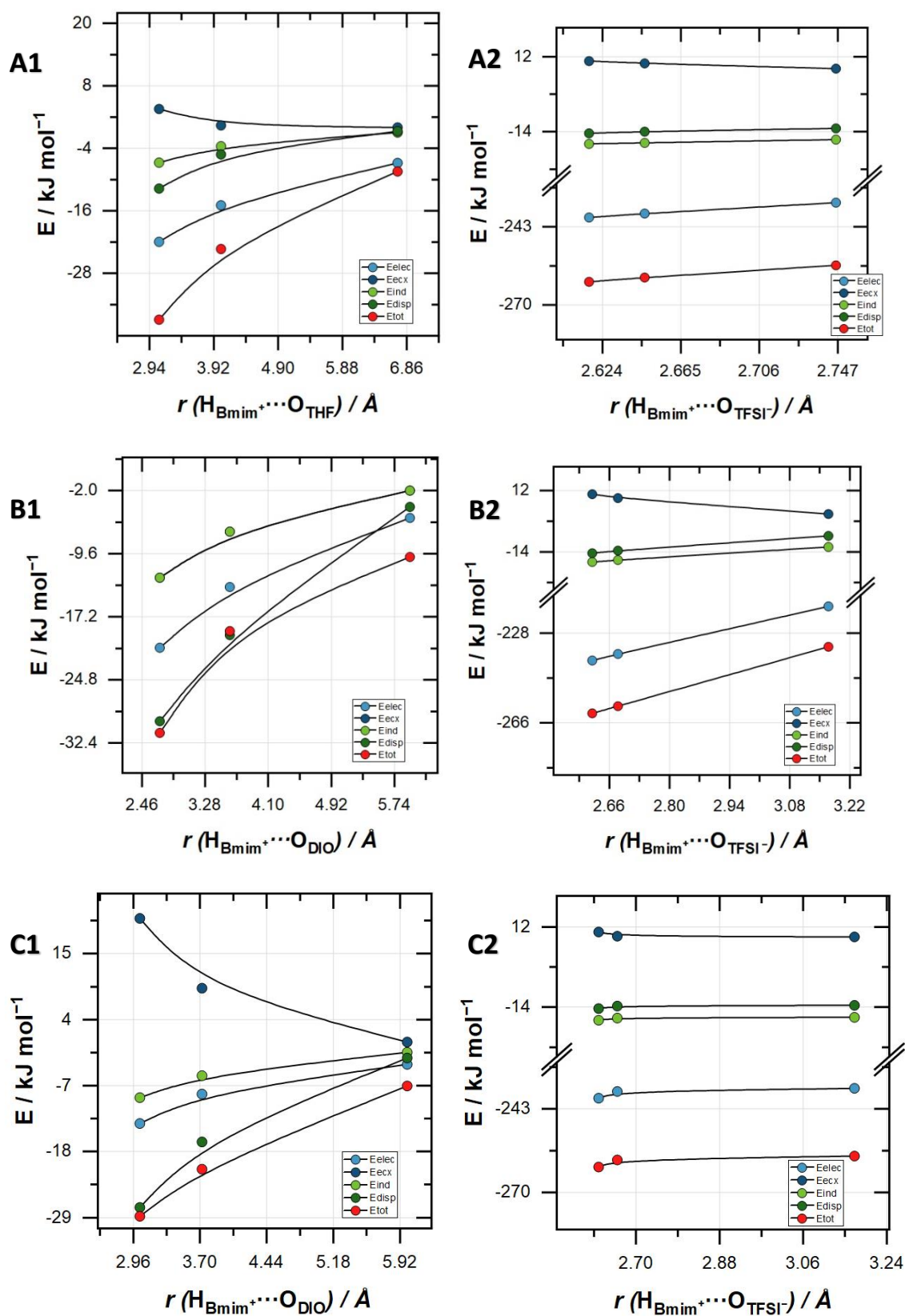


Рис. 2.7. Залежність енергії зв'язку від довжини для систем IP з THF (A), 1,3-DIO (B), 1,4-DIO (C):  $\text{Bmim}^+ \cdots \text{MP}$  (1),  $\text{Bmim}^+ \cdots \text{TFSI}^-$  (2)

Графіки залежності енергії від довжини зв'язку ілюструють закономірну та очікувану тенденцію: зі збільшенням відстані між частинами молекули усі терми енергії взаємодії зменшуються за абсолютною величиною.

За результатами SAPT розрахунків можна стверджувати, що у системах наявна міжмолекулярна взаємодія, яка має нековалентний характер з домінуючою електростатичною складовою. Загальна енергія міжмолекулярної взаємодії залежить від складу суміші: зменшується у іон-молекулярних системах зі зростанням частки IP і, відповідно збільшується у іон-іонних системах. Сила взаємодії зменшується у ряду  $\text{THF} > 1,3\text{-DIO} > 1,4\text{-DIO}$ .

3.2. Топологія розподілу електронної густини в комплексах  $\text{BMIM}^+ \cdots \text{TFSI}^-$  та  $\text{BMIM}^+ \cdots \text{L}$  за NCI

Результати розрахунку залежності функції RDG від добутку знаку другого власного значення матриці Гессе на значення електронної густини представлені на рисунку 2.8.

Як зазначалося у розділі 2 цієї роботи, для якісного визначення водневих зв'язків, нам необхідно звертати увагу на область невеликих негативних значень електронної густини.

Для пари катіон-розчинник, які зображені на графіку синім кольором, для всіх систем присутня загальна тенденція: чіткий пік на графіках, які відповідають  $x_{IL} = 0.01$ , який стає менш вираженим зі збільшенням частки IP у суміші. Для пари катіон-аніон (чорний колір) – навпаки: закономірне посилення інтенсивності піків в області  $\text{sign}(\lambda_2) * \rho(\mathbf{r}) \approx -0,01$  (а.о.) при збільшенні концентрації іонної рідини. Така тенденція на графіках вказує на наступні процеси у суміші: підвищення частки іонної рідини у розчині призводить до посилення міжйонних взаємодій за рахунок послаблення сольватації.

Для системи  $\text{BMIM}^+ \cdots \text{TFSI}^-$  з 1,3- та 1,4- діоксоланами на графіках помітний пік в області  $\text{sign}(\lambda_2) * \rho(\mathbf{r}) \approx 0,025$  (а.о.), який відповідає Ван-дер-Ваальсовим взаємодіям у системі, якого нема у випадку з THF. Це можна пояснити наявністю другого електронегативного атома оксигену у молекулі, який може поляризувати бутильний фрагмент катіону та взаємодіяти з наведеним диполем.

У Додатку С2 представлені ілюстрації ізоповерхонь електронної густини у досліджуваних системах.

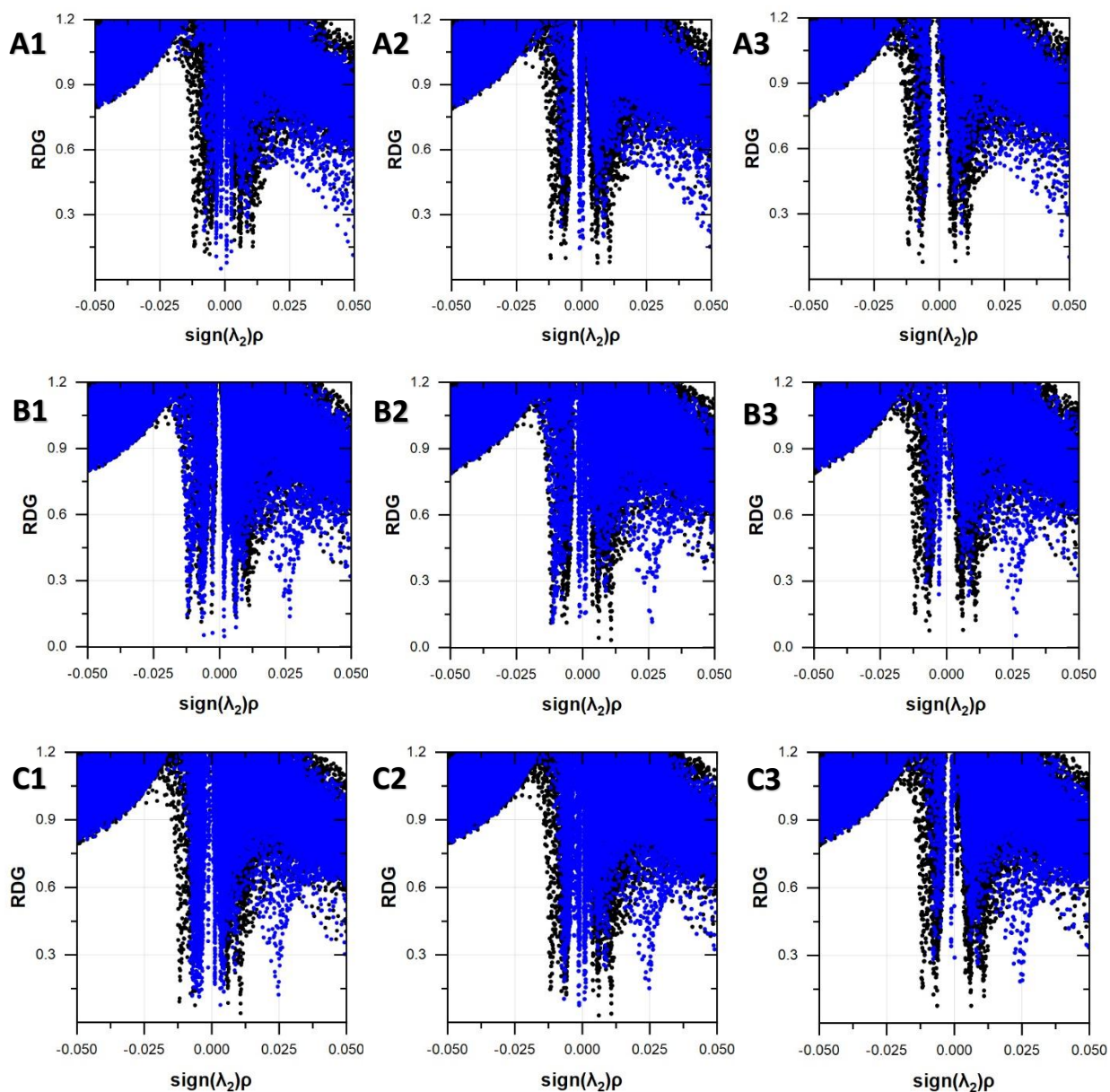


Рис. 2.8. Графіки залежності RDG від  $\text{sign}(\lambda_2) * \rho(r)$ : IP з THF (A), 1,3-DIO (B), 1,4-DIO (C);  $x_{IL} = 0.01$  (1), 0.5(2), 0.9(3); Bmim<sup>+</sup>⋯MP (синій), Bmim<sup>+</sup>⋯TFSI<sup>-</sup> (чорний)

Як свідчить аналіз ізоповерхонь на рисунку C1, у всіх системах при частці іонної рідини більше 0.5, відсутня взаємодія між катіоном і молекулою розчинника. Натомість, збільшення площі ізоповерхні свідчить про збільшення електронної густини і посилення міжіонної взаємодії. Це підтверджує припущення, зроблені на основі графіків функції RDG.

За результатами розрахунків NCI можна зробити низку висновків. У суміші присутні водневі зв'язки, які зі збільшенням частки іонної рідини посилюються у парі катіон-аніон та послаблюються у парі катіон-розчинник. Ці результати підтверджують припущення, які були зроблені за результатами методу SAPT. Для систем катіон-розчинник для 1,3- та 1,4-діоксолану на графіках наявні піки в області  $\rho(r) \approx 0,025$  який утворений завдяки наявності другого атому оксигену.

### 3.3. Аналіз водневих зв'язків в комплексах $\text{Bmim}^+ \cdots \text{TFSI}^-$ та $\text{Bmim}^+ \cdots \text{L}$

QTAİM аналізує системи з точки зору перерозподілу електронної густини та надає інформацію у вигляді критичних точок. Критична точка може бути виявлена при будь-якому типі нековалентних взаємодій, але в цій роботі ми приділили увагу тільки точкам між  $\text{C}^2\text{--H}$  атомом гідрогену імідазолію та найближчим атомом оксигену протилежної молекули. У додатку C1 наведені результати обчислень QTAİM у вигляді критичних точок електронної густини. На рисунку 2.9 наведений приклад конфігурації для іон-іонної та іон-молекулярної системи у 1,4-діоксолані при  $x_{\text{IL}} = 0.5$ .

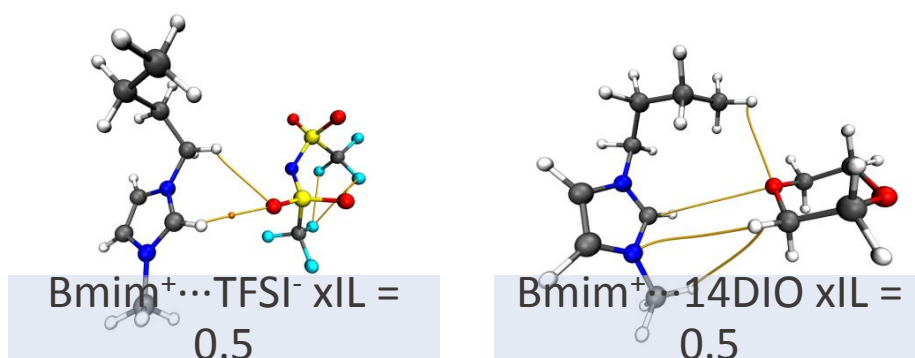


Рис. 2.9. Результати QTAİM для досліджуваних систем.

Слід зазначити, що на рисунках приведені тільки критичні точки (3; -1) для зв'язків  $\text{C}^2\text{--H} \cdots \text{O}$ . Звернувши увагу на рисунки, можна помітити таку закономірність: наявність характерної критичної точки зв'язку має концентраційну залежність. У парі  $\text{Bmim}^+ \cdots \text{TFSI}^-$  критична точка зв'язку присутня на всьому досліджуваному діапазоні концентрацій, в той час як у парі  $\text{Bmim}^+ \cdots \text{MP}$ , критична точка і, як наслідок, зв'язок відсутній вже при частці іонної рідини у суміші  $x_{\text{IL}} = 0,5$ . Треба підкреслити, що для того, щоб сказати при якій частці молекулярного розчинника у суміші зв'язок  $\text{C}^2\text{--H} \cdots \text{O}$  перестає існувати, треба детальніше дослідити систему у діапазоні  $x_{\text{IL}} = 0,2\text{--}0,3$ .

Характеристики критичних точок наведені у таблиці 2.2. Окрім значень електронної густини та лапласіану електронної густини, були обчислені величини енергії зв'язування за двома способами:

1. Емпірична формула, яка пов'язує значення  $\rho_{BCP}$  з енергією зв'язку для незарядженого (2.1) і зарядженого (2.2) комплексів: [55]

$$E_B \approx -223.08 * \rho_{BCP} + 0.7423 \quad (2.1)$$

$$E_B \approx -332.34 * \rho_{BCP} - 1.0661 \quad (2.2)$$

2. Формула Еспіноза: [56]

$$E_E = \frac{V(r_{BCP})}{2} \quad (2.3)$$

Усі отримані значення були занесені у таблицю 2.2.

На рисунку 2.10 представлена залежність характеристик критичних точок від складу суміші та довжини водневого зв'язку.

На одержаних графіках видно підтвердження попередньо зроблених припущень. Зазначимо, що оскільки критичних точок електронної густини зв'язку  $C^2-H \cdots O_{MP}$  для систем з THF та 1,4-DIO при частці іонної рідини 0,5, а у системі з 1,3-DIO при частці 0,9 не було вияв, тому на графіках присутні характеристики лише виявлених міжмолекулярних взаємодій.

Таблиця 2.2. Характеристики критичних точок

| Система/ комплекс |                                         | $\chi_{IL}$ | Параметри критичної точки |                        |                              |                              |
|-------------------|-----------------------------------------|-------------|---------------------------|------------------------|------------------------------|------------------------------|
|                   |                                         |             | $\rho$ / а.у.             | $\nabla^2 \rho$ / а.у. | $E_B$ / kJ mol <sup>-1</sup> | $E_E$ / kJ mol <sup>-1</sup> |
| BmimTFSI-THF      | Bmim <sup>+</sup> ... TFSI <sup>-</sup> | 0.01        | 0,00519                   | 0,02089                | -1.74                        | -3.91                        |
|                   |                                         | 0.5         | 0,00626                   | 0,02533                | -2.74                        | -4.81                        |
|                   |                                         | 0.9         | 0,00664                   | 0,02697                | -3.09                        | -5.16                        |
|                   | Bmim <sup>+</sup> ... THF               | 0.01        | 0,00339                   | 0,01177                | -9.17                        | -2.19                        |
|                   |                                         | 0.5         | -                         | -                      | -                            | -                            |
|                   |                                         | 0.9         | -                         | -                      | -                            | -                            |

Таблиця 2.2. Продовження

| Система/ комплекс  |                                         | $x_{IL}$ | Параметри критичної точки |                       |                                 |                                 |
|--------------------|-----------------------------------------|----------|---------------------------|-----------------------|---------------------------------|---------------------------------|
|                    |                                         |          | $\rho$ / а.у.             | $\nabla^2\rho$ / а.у. | $E_B$ / kJ<br>mol <sup>-1</sup> | $E_E$ / kJ<br>mol <sup>-1</sup> |
| BmimTFSI - 1,3-DIO | Bmim <sup>+</sup> ... TFSI <sup>-</sup> | 0.01     | 0.00209                   | 0.00835               | 1.16                            | -1.37                           |
|                    |                                         | 0.5      | 0.00582                   | 0.02346               | -2.33                           | -4.44                           |
|                    |                                         | 0.9      | 0.00661                   | 0.02687               | -3.06                           | -5.13                           |
|                    | Bmim <sup>+</sup> ... 13DIO             | 0.01     | 0.00672                   | 0.02522               | -13.81                          | -5.24                           |
|                    |                                         | 0.5      | 0.00124                   | 0.00462               | -6.18                           | -0.68                           |
|                    |                                         | 0.9      | -                         | -                     | -                               | -                               |
| Система/ комплекс  |                                         | $x_{IL}$ | Параметри критичної точки |                       |                                 |                                 |
|                    |                                         |          | $\rho$ / а.у.             | $\nabla^2\rho$ / а.у. | $E_B$ / kJ<br>mol <sup>-1</sup> | $E_E$ / kJ<br>mol <sup>-1</sup> |
| BmimTFSI - 1,4-DIO | Bmim <sup>+</sup> ... TFSI <sup>-</sup> | 0.01     | 0.0056                    | 0.0227                | -2.12                           | -4.27                           |
|                    |                                         | 0.5      | 0.0060                    | 0.0243                | -2.49                           | -4.60                           |
|                    |                                         | 0.9      | 0.0066                    | 0.0267                | -3.05                           | -5.08                           |
|                    | Bmim <sup>+</sup> ... 14DIO             | 0.01     | 0.0037                    | 0.0132                | -9.61                           | -2.57                           |
|                    |                                         | 0.5      | -                         | -                     | -                               | -                               |
|                    |                                         | 0.9      | -                         | -                     | -                               | -                               |

В усіх досліджених системах значення електронної густини зв'язку в іонній парі збільшується зі зростанням частки іонної рідини у суміші. Така залежність говорить про посилення міжіонних взаємодій і, відповідно, посилення іонної асоціації порівняно з процесом сольватації. Цікаво відмітити те, що у системі BmimTFSI з 1,3-циклоефіром при  $x_{IL} = 0.01$ , значення електронної густини та лапласіану у парі катіон-розчинник більше, ніж у парі катіон-аніон, чого не можна помітити у системах з іншими циклоефірами. Такі результати можуть бути викликані положенням другого атому оксигену у молекулі розчинника, яке спричиняє посилення міжмолекулярної взаємодії та перерозподіл електронної густини на користь молекули циклоефіру. Така поведінка функції корелює з результатами адаптованою до симетрії теорією збурень, які були описані вище.

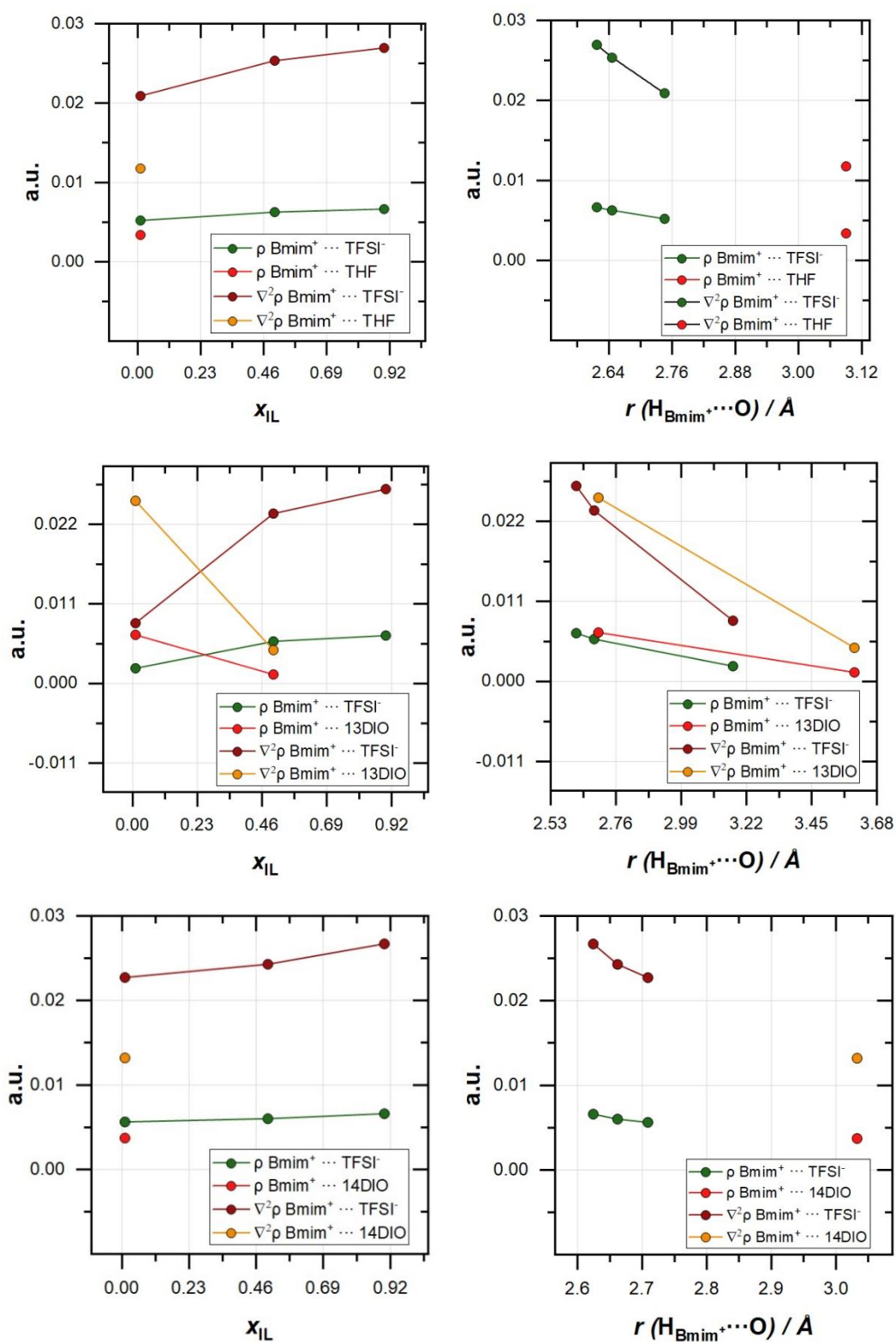


Рис. 2.10. Графіки залежності характеристик критичних точок від складу суміші та довжини зв'язку  $\text{C}^2\text{--H}\cdots\text{O}_\text{L}$ .

Аналогічно до результатів SAPT, отримана методом QTAİM залежність енергетичних характеристик від довжини зв'язку показує їхнє зменшення при збільшенні міжатомної відстані  $\text{C}^2\text{--H}\cdots\text{O}$ .

Стосовно розрахунків енергії зв'язування можна сказати, що значення розраховані емпіричною формулою добре корелюють зі значенням енергій обчисленими за Еспінозою у парі катіон-аніон. Хоча величини відрізняються за абсолютним значенням, вони однаково лінійно зменшуються зі збільшенням частки іонної рідини та збільшуються зі зростанням міжмолекулярної відстані. Цього не можна сказати про систему катіон-молекулярний розчинник: величини  $BE$  та  $BE_E$  для них суттєво відрізняються. Судячи з графіків їхньої залежності від міжмолекулярної відстані, очевидно, що вираз (2.3) краще описує отримані результати, оскільки зберігається лінійна кореляція залежності енергії зв'язування між системами іонна пара та катіон-розчинник.

Як показано в роботах [14] та [57] водневі зв'язки можна класифікувати за силою, залежно від значення електронної густини у критичній точці зв'язку. Спираючись на ці літературні данні ми можемо сказати, що всі утворені водневі зв'язки за значенням електронної густини, лапласіану електронної густини та енергії зв'язування, відносяться до водневих зв'язків слабкої сили.

#### 3.4. Енергетика комплексів $Bmim^+ \cdots TFSI^-$ та $Bmim^+ \cdots L$ в рамках NBO

Метод NBO надає результати у вигляді величини переносу енергії  $E^{(2)}$  як в межах одної молекули, так і між ними. Для нашого дослідження необхідне значення енергії переносу на  $\sigma^*$ -орбіталь  $C^2-H$  катіону  $Bmim^+$  від неподіленої пари електронів атому оксигену протилежної молекули. Результати методу NBO, які були обчислені за формулою (1.15) приведені в таблиці 2.3.

Таблиця 2.3. Результати розрахунків теорією зв'язку натуральних орбіталей

| $BmimTFSI - THF$ | $E^{(2)}_{LP-C2H2} / \text{kJ mol}^{-1}$ |                     |
|------------------|------------------------------------------|---------------------|
| $x_{IL}$         | $Bmim^+ \cdots TFSI^-$                   | $Bmim^+ \cdots THF$ |
| 0.01             | 0.669                                    | -                   |
| 0.5              | 0.962                                    | -                   |
| 0.9              | 1.087                                    | -                   |

Таблиця 2.3. Продовження

| BmimTFSI - 1,3-DIO | $E^{(2)}_{LP-C2H2} / \text{kJ mol}^{-1}$ |                             |
|--------------------|------------------------------------------|-----------------------------|
| $x_{IL}$           | Bmim <sup>+</sup> ... TFSI <sup>-</sup>  | Bmim <sup>+</sup> ... 13DIO |
| 0.01               | 0.293                                    | -                           |
| 0.5                | 0.879                                    | -                           |
| 0.9                | 1.046                                    | -                           |
| BmimTFSI - 1,4-DIO | $E^{(2)}_{LP-C2H2} / \text{kJ mol}^{-1}$ |                             |
| $x_{IL}$           | Bmim <sup>+</sup> ... TFSI <sup>-</sup>  | Bmim <sup>+</sup> ... 14DIO |
| 0.01               | 0.293                                    | 0.293                       |
| 0.5                | 0.962                                    | -                           |
| 0.9                | 1.004                                    | -                           |

Теорія NBO показала наявність енергії переносу, і, як наслідок, водневого зв'язку в усьому діапазоні концентрацій іонної рідини для пари катіон-аніон в усіх досліджуваних системах. З іншого боку, цей метод у системах катіон-МР кількісно виявив тільки один зв'язок для пари BMIM<sup>+</sup>...13DIO при  $x_{IL} = 0.01$ . Залежність енергії збурень від складу та геометричних характеристик у іон-іонних системах наведені на рисунку 2.12

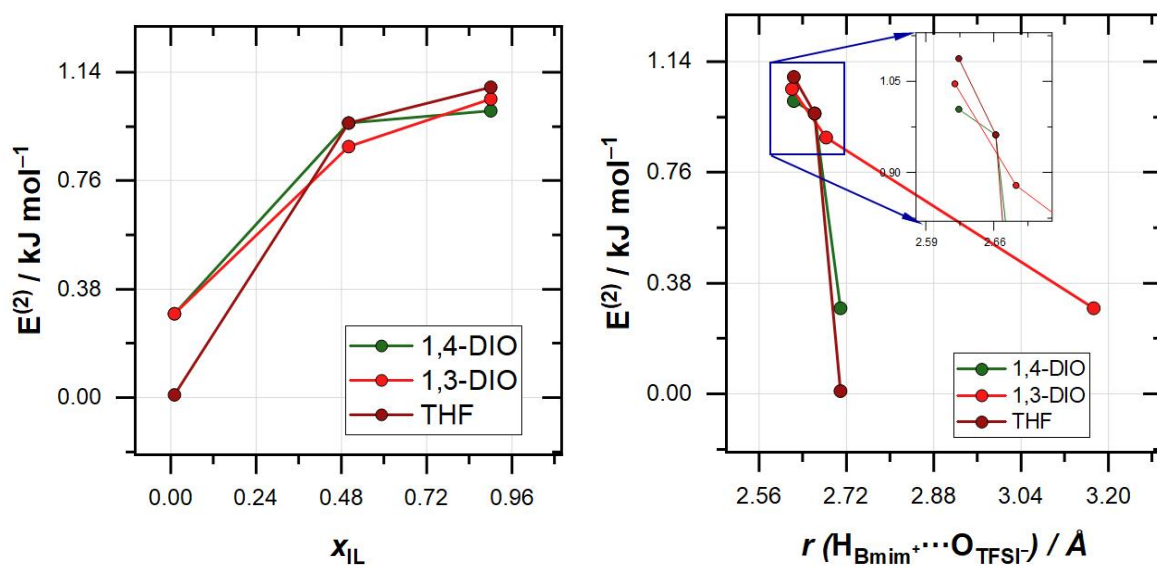


Рис. 2.11. Залежність енергії збурень  $E^{(2)}$  від складу суміші та довжини водневого зв'язку

Зі збільшенням концентрації іонної рідини у суміші, збільшується енергія переносу і посилюється взаємодія між катіоном та аніоном, що вказує на послаблення сольватаційного впливу на іонну асоціацію. Відповідно, енергія переносу послаблюється при збільшенні довжини водневого зв'язку. Такі результати добре узгоджуються із результатами топологічного аналізу (рис. 2.11, 2.12)

Що хотілося б відмітити окремо, для сумішей з THF та 1,4-DIO характер зміни енергії із довжиною зв'язку однаковий і відрізняється від такої залежності у системі з 1,3-DIO. На ділянці  $r = 2.56 - 2.72$  для відстаней, які відповідають системам з  $x_{IL} = 0.01$  і  $0.5$  спостерігається більш стрімкий спад енергії взаємодії. Хоча аналіз NBO не показав взаємодії  $BMIM^+ \cdots 13DIO$  це може бути пов'язано саме з дією молекули розчинника на катіон, що було припущене при обговоренні результатів методів QTAIM та SAPT.

## ВИСНОВКИ

1. Виконано детальне дослідження нековалентних іон-іонних та іон-молекулярних взаємодій в сумішах 1-бутил-3-метилімідазолію біс(трифлуорометилсульфоніл)іміду з тетрагідрофураном, 1,3- та 1,4- діоксоланом методами молекулярного моделювання.

2. За результатами аналізу енергії взаємодії в рамках SAPT встановлено, що найбільший внесок у значення міжмолекулярної взаємодії дає електростатичний терм, який складає близько 90% від повної енергії взаємодії для іон-іонних комплексів та близько 50% від повної енергії взаємодії для іон-молекулярних комплексів.

3. Методом NCI встановлено наявність водневих зв'язків між катіоном та молекулою розчинника та катіоном та аніоном BmimTFSI. Інтенсивність водневих зв'язків суттєво залежить складу суміші. Характеристики критичних точок в рамках методу QTAİM та енергія переносу заряду від донора до акцептора водневого зв'язку, яка отримана методом NBO, вказує на утворення слабких водневих зв'язків.

4. При збільшенні частки іонної рідини у суміші відбувається послаблення зв'язків між катіоном і розчинником і посилення між катіоном і аніоном, що вказує на конкуренцію між іонною асоціацією та сольватацією.

5. Інтенсивність катіон-молекулярних взаємодій слабшає у ряду 1,3-DIO > 1,4-DIO > THF.



## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Smiglak M., Pringle J. M., Lu X., Han L., Zhang S., Gao H., MacFarlane D. R., Rogers R. D. Ionic liquids for energy, materials, and medicine. *Chem. Commun.* **2014**, 50 (66), 9228-9250.
2. Welton T. Ionic liquids in catalysis. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248 (21), 2459-2477.
3. Lewandowski A., Świdorska-Mocek A. Ionic liquids as electrolytes for li-ion batteries—an overview of electrochemical studies. *J. Power Sources* **2009**, 194 (2), 601-609.
4. Rogers R. D., Seddon K. R. Ionic liquids--solvents of the future? *Science* **2003**, 302 (5646), 792-793.
5. Basile A., Bhatt A. I., O'Mullane A. P. Stabilizing lithium metal using ionic liquids for long-lived batteries. *Nature Communications* **2016**, 7 (1), 11794.
6. Fendt S., Padmanabhan S., Blanch H. W., Prausnitz J. M. Viscosities of acetate or chloride-based ionic liquids and some of their mixtures with water or other common solvents. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2011**, 56 (1), 31-34.
7. Figueiredo N. M., Voroshylova I. V., Koverga V. A., Ferreira E. S. C., Cordeiro M. N. D. S. Influence of alcohols on the inter-ion interactions in ionic liquids: A molecular dynamics study. *J. Mol. Liq.* **2019**, 294 111538.
8. Fu Y., Cui X., Zhang Y., Feng T., He J., Zhang X., Bai X., Cheng Q. Measurement and correlation of the electrical conductivity of the ionic liquid [bmim][tfsi] in binary organic solvents. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2018**, 63 (5), 1180-1189.
9. Ramdin M., de Loos T. W., Vlugt T. J. H. State-of-the-art of co2 capture with ionic liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2012**, 51 (24), 8149-8177.
10. Koverga V. A., Korsun O. M., Kalugin O. N., Marekha B. A., Idrissi A. A new potential model for acetonitrile: Insight into the local structure organization. *J. Mol. Liq.* **2017**, 233 251-261.
11. Koverga V. A., Smortsova Y., Miannay F. A., Kalugin O. N., Takamuku T., Jedlovsky P., Marekha B., Cordeiro M. N. D. S., Idrissi A. Distance angle descriptors of the interionic and ion-solvent interactions in imidazolium-based ionic liquid mixtures with aprotic solvents: A molecular dynamics simulation study. *The Journal of Physical Chemistry B* **2019**, 123 (28), 6065-6075.

12. Marekha B. A., Koverga V. A., Chesneau E., Kalugin O. N., Takamuku T., Jedlovszky P., Idrissi A. Local structure in terms of nearest-neighbor approach in 1-butyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids: Md simulations. *J. Phys. Chem. B* **2016**, *120* (22), 5029–5041.
13. Marekha B. A., Kalugin O. N., Bria M., Idrissi A. Probing structural patterns of ion association and solvation in mixtures of imidazolium ionic liquids with acetonitrile by means of relative <sup>1</sup>h and <sup>13</sup>c nmr chemical shifts. *PCCP* **2015**, *17* (35), 23183-23194.
14. Hunt P. A., Ashworth C. R., Matthews R. P. Hydrogen bonding in ionic liquids. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (5), 1257-1288.
15. Marekha B. A., Kalugin O. N., Idrissi A. Non-covalent interactions in ionic liquid ion pairs and ion pair dimers: A quantum chemical calculation analysis. *PCCP* **2015**, *17* (26), 16846-16857.
16. Chen S., Izgorodina E. I. Prediction of <sup>1</sup>h nmr chemical shifts for clusters of imidazolium-based ionic liquids. *PCCP* **2017**, *19* (26), 17411-17425.
17. Chen Z., Tonouchi Y., Matsumoto K., Tsuzuki S., Nagata T., Katahira M., Hagiwara R. Structural evaluation and protium-deuterium exchange in 1-ethyl-3-methylimidazolium halide-ethylene glycol mixtures. *J. Fluorine Chem.* **2020**, *239* 109637.
18. Kawano M., Sadakane K., Iwase H., Matsugami M., Marekha B. A., Idrissi A., Takamuku T. Mixing states of imidazolium-based ionic liquid, [c4mim][tfsi], with cycloethers studied by sans, ir, and nmr experiments and md simulations. *PCCP* **2020**, *22* (9), 5332-5346.
19. Egorova K. S., Gordeev E. G., Ananikov V. P. Biological activity of ionic liquids and their application in pharmaceuticals and medicine. *Chem. Rev.* **2017**, *117* (10), 7132-7189.
20. Jarosik A., Krajewski S. R., Lewandowski A., Radzimski P. Conductivity of ionic liquids in mixtures. *J. Mol. Liq.* **2006**, *123* (1), 43-50.
21. Bilgili S., Atac A., Bardak F. Theoretical and experimental investigation of the spectroscopic features of and interionic interactions in 1-hexyl-3-methylimidazolium chloride, 1-hexyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and 1-hexyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquids. *J. Mol. Liq.* **2020**, *301* 112468.

22. Lengvinaitė D., Klimavičius V., Balevicius V., Aidas K. Computational nmr study of ion pairing of 1-decyl-3-methyl-imidazolium chloride in molecular solvents. *The Journal of Physical Chemistry B* **2020**, 124 10776-10786.
23. Khudozhnikov A. E., Stange P., Golub B., Paschek D., Stepanov A. G., Kolokolov D. I., Ludwig R. Characterization of doubly ionic hydrogen bonds in protic ionic liquids by nmr deuteron quadrupole coupling constants: Differences to h-bonds in amides, peptides, and proteins. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56 (45), 14310-14314.
24. Khudozhnikov A. E., Neumann J., Niemann T., Zaitsau D., Stange P., Paschek D., Stepanov A. G., Kolokolov D. I., Ludwig R. Hydrogen bonding between ions of like charge in ionic liquids characterized by nmr deuteron quadrupole coupling constants—comparison with salt bridges and molecular systems. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58 (49), 17863-17871.
25. Saielli G. Computational nmr spectroscopy of ionic liquids: [c4c1im]cl/water mixtures *Molecules* [Online], 2020.
26. del Olmo L., Morera-Boado C., López R., García de la Vega J. M. Electron density analysis of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid. *J. Mol. Model.* **2014**, 20 (6), 2175.
27. Frenkel D., Smit B. *Understanding molecular simulation*. Academic Press, Inc.: 2001.
28. Koverga V. A., Voroshylova I. V., Smortsova Y., Miannay F.-A., Cordeiro M. N. D. S., Idrissi A., Kalugin O. N. Local structure and hydrogen bonding in liquid  $\gamma$ -butyrolactone and propylene carbonate: A molecular dynamics simulation. *J. Mol. Liq.* **2019**, 287 110912.
29. Szalewicz K. Symmetry-adapted perturbation theory of intermolecular forces. *WIREs Computational Molecular Science* **2012**, 2 (2), 254-272.
30. Garcia J., Podeszwa R., Szalewicz K. Sapt codes for calculations of intermolecular interaction energies. *The Journal of Chemical Physics* **2020**, 152 (18).
31. Goloviznina K., Canongia Lopes J. N., Costa Gomes M., Pádua A. A. H. Transferable, polarizable force field for ionic liquids. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2019**, 15 (11), 5858-5871.

32. González-Veloso I., Figueiredo N. A.-O., Cordeiro M. A.-O. Unravelling the interactions of magnetic ionic liquids by energy decomposition schemes: Towards a transferable polarizable force field. *Molecules* **2021**, 26 (18), 5526.
33. Zhiwei Wu W. D., Yaqin Zhang, Yanlei Wang, Hongyan He. Interaction and mechanism between imidazolium ionic liquids and the zwitterionic amino acid tyr: A dft study. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2021**, 37 (10), 2002021-.
34. F. B. R. Atoms in molecules. *Acc. Chem. Res.* **1985**, 18 9-15.
35. Johnson E. R., Keinan S., Mori-Sánchez P., Contreras-García J., Cohen A. J., Yang W. Revealing noncovalent interactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132 (18), 6498-6506.
36. Kausteklis J., Aleksa V., Iramain M. A., Brandán S. A. Dft and vibrational spectroscopy study of 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate ionic liquid. *J. Mol. Struct.* **2019**, 1175 663-676.
37. Ma J., Yang X., Wang Y., Wang B. Electronic-level insight into the weak interactions of ion pairs in acetate anion-based ionic liquids. *J. Mol. Liq.* **2020**, 303 112668.
38. Jiang Y., Wang Z., Lei Z., Yu G. Structural effects on thermodynamic behavior and hydrogen bond interactions of water–ionic liquid systems. *Chem. Eng. Sci.* **2021**, 230 116186.
39. Kausteklis J., Aleksa V., Iramain M. A., Brandán S. A. Effect of cation-anion interactions on the structural and vibrational properties of 1-buthyl-3-methyl imidazolium nitrate ionic liquid. *J. Mol. Struct.* **2018**, 1164 563-576.
40. Li H., Sun G., Li D., Xi L., Zhou P., Li X., Zhang J., Gao X. Molecular interaction mechanism in the separation of a binary azeotropic system by extractive distillation with ionic liquid. *Green Energy & Environment* **2021**, 6 (3), 329-338.
41. Li H., Zhou P., Zhang J., Li D., Li X., Gao X. A theoretical guide for screening ionic liquid extractants applied in the separation of a binary alcohol-ester azeotrope through a dft method. *J. Mol. Liq.* **2018**, 251 51-60.
42. Hosseini A., Sadeghi Googheri M. S. How cationic and anionic portions of an imidazolium-based ionic liquid interact with molecular liquids: Insights from density functional theory calculations. *J. Mol. Liq.* **2019**, 277 631-640.
43. Roohi H., Khyrkah S. Aggregated ion pairs of [mim+][n(cn)2-]2 ionic liquid: A quantum chemical study in solvents with different dielectric constants. *Computational and Theoretical Chemistry* **2014**, 1037 70-79.

44. Matthews R. P., Welton T., Hunt P. A. Hydrogen bonding and  $\pi$ - $\pi$  interactions in imidazolium-chloride ionic liquid clusters. *PCCP* **2015**, *17* (22), 14437-14453.
45. Yuan P., Zhang T. T., Cai A. F., Cui C. S., Liu H. Y., Bao X. J. Theoretical study on the mechanism of oxidative-extractive desulfurization in imidazolium-based ionic liquid. *RSC Advances* **2016**, *6* (78), 74929-74936.
46. Fatima U., Riyazuddeen, Alam M. J., Ahmad S. Experimental thermophysical properties and dft calculations of imidazolium ionic liquids and 2-butanol mixtures. *Fluid Phase Equilib.* **2020**, *508* 112447.
47. Haddad B., Brandán S. A., Assenine M. A., Paolone A., Villemin D., Bresson S. Bidentate cation-anion coordination in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate supported by vibrational spectra and nbo, aim and sqmff calculations. *J. Mol. Struct.* **2020**, *1212* 128104.
48. Onufriev A. Chapter 7 - implicit solvent models in molecular dynamics simulations: A brief overview. In *Annual reports in computational chemistry*, Wheeler, R. A.; Spellmeyer, D. C., Eds. Elsevier: 2008; Vol. 4, pp 125-137.
49. Roux B., Simonson T. Implicit solvent models. *Biophys. Chem.* **1999**, *78* (1-2), 1-20.
50. Zhang J., Zhang H., Wu T., Wang Q., van der Spoel D. Comparison of implicit and explicit solvent models for the calculation of solvation free energy in organic solvents. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2017**, *13* (3), 1034-1043.
51. Saielli G. Computational spectroscopy of ionic liquids for bulk structure elucidation. *Advanced Theory and Simulations* **2018**, *1* (10), 1800084.
52. Smith D. A.-O., Burns L. A.-O., Simmonett A. A.-O., Parrish R. A.-O., Schieber M. C., Galvelis R. A.-O., Kraus P. A.-O., Kruse H. A.-O., Di Remigio R. A.-O., Alenaizan A. A.-O. X., James A. A.-O., Lehtola S. A.-O., Misiewicz J. A.-O., Scheurer M. A.-O., Shaw R. A.-O., Schriber J. A.-O., Xie Y. A.-O., Glick Z. A.-O., Sirianni D. A.-O., O'Brien J. A.-O., Waldrop J. A.-O. X., Kumar A. A.-O., Hohenstein E. A.-O., Pritchard B. A.-O., Brooks B. R., Schaefer H. F. r. A.-O., Sokolov A. A.-O., Patkowski K. A.-O. X., DePrince A. E. r. A.-O., Bozkaya U. A.-O., King R. A.-O., Evangelista F. A.-O., Turney J. A.-O., Crawford T. A.-O., Sherrill C. A.-O. Psi4 1.4: Open-source software for high-throughput quantum chemistry. *The Journal of Chemical Physics* **2020**, *152* (18), 184108.

53. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Petersson G. A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A. V., Bloino J., Janesko B. G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H. P., Ortiz J. V., Izmaylov A. F., Sonnenberg J. L., Williams, Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V. G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery Jr. J. A., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M. J., Heyd J. J., Brothers E. N., Kudin K. N., Staroverov V. N., Keith T. A., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A. P., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Millam J. M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J. B., Fox D. J. *Gaussian 16 rev. C.01*, Wallingford, CT, 2016.
54. Lu T., Chen F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. *J. Comput. Chem.* **2012**, 33 (5), 580-592.
55. Emamian S., Lu T., Kruse H., Emamian H. Exploring nature and predicting strength of hydrogen bonds: A correlation analysis between atoms-in-molecules descriptors, binding energies, and energy components of symmetry-adapted perturbation theory. *J. Comput. Chem.* **2019**, 40 (32), 2868-2881.
56. Espinosa E., Molins E., Lecomte C. Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 285 170-173.
57. Jeffrey G. A. *An introduction to hydrogen bonding*. Oxford University Press: New York, 1997.

ДОДАТОК А. Досліджувані системи

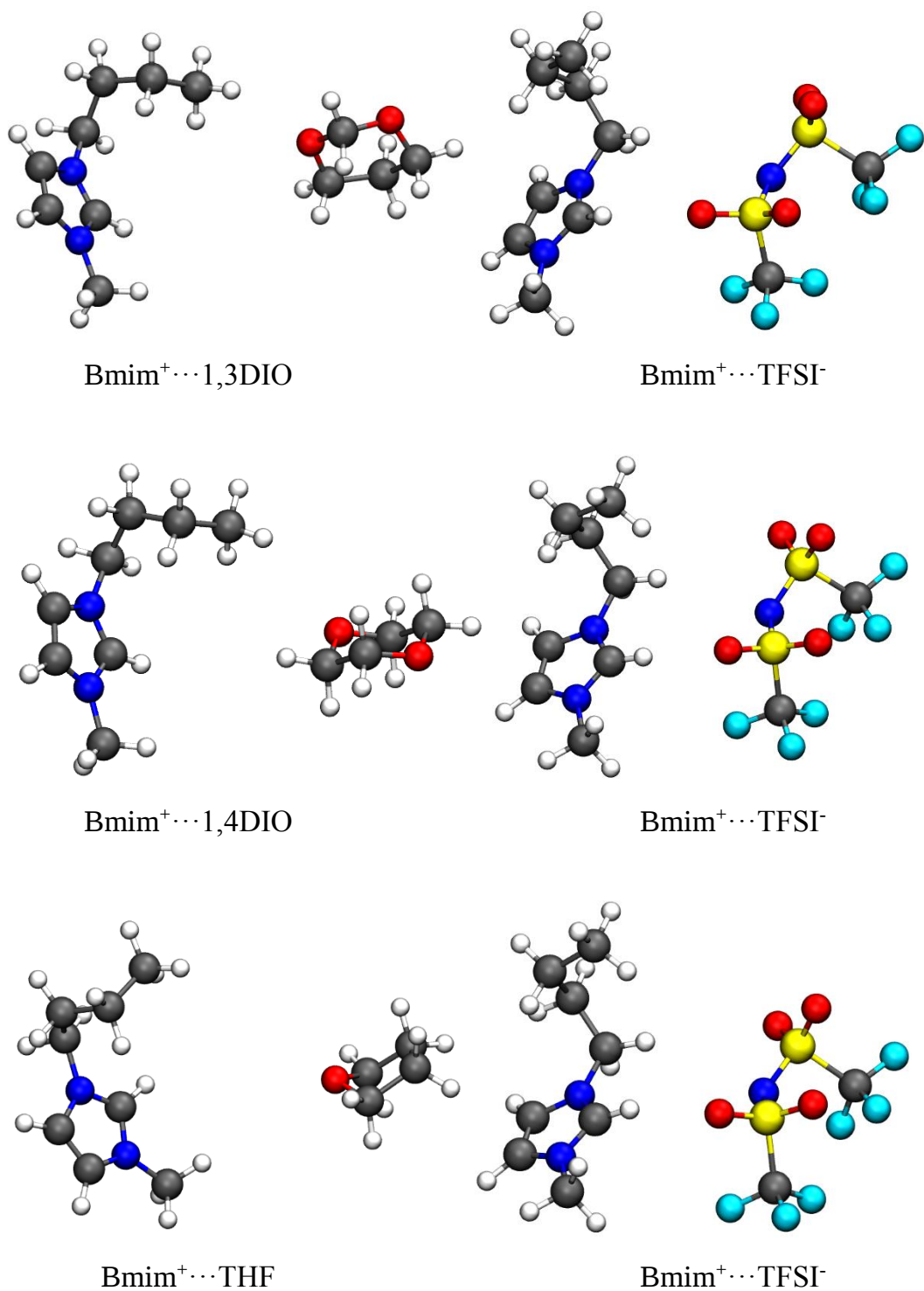


Рис. А.1 Конфігурації досліджуваних систем при  $\chi_{IL} = 0.9$

## ДОДАТОК Б. Вхідні файли розрахунків

### ДОДАТОК Б1. Вхідний файл для програми PSI4

#### Іон-молекулярна система у тетрагідрофурані

# SAPT0

memory 50 Gb

molecule {

+1 1

|   |             |             |             |
|---|-------------|-------------|-------------|
| C | 0.86600000  | -2.44100000 | -0.06000000 |
| C | 1.14300000  | 0.00000000  | 0.00000000  |
| C | 0.36500602  | -3.27901539 | -1.24276593 |
| C | -0.95700000 | -0.67300000 | 0.02200000  |
| C | -0.93400000 | 0.66300000  | -0.06200000 |
| C | 0.68918377  | -2.86111335 | -2.67281511 |
| C | 0.95300000  | 2.42300000  | -0.02700000 |
| C | 2.17433604  | -3.05464473 | -2.97561927 |
| H | 2.22300000  | -0.00500000 | -0.03900000 |
| H | 0.33916956  | -2.76511039 | 0.83994508  |
| H | 1.92909047  | -2.53003433 | 0.12362062  |
| H | -1.73600000 | -1.41800000 | 0.09900000  |
| H | -1.82000000 | 1.28100000  | -0.01700000 |
| H | -0.72540711 | -3.17521243 | -1.17785711 |
| H | 0.40566890  | -4.36427948 | -1.14512179 |
| H | 0.03156270  | -3.45116806 | -3.30452149 |
| H | 0.32017963  | -1.83689193 | -2.64967584 |
| H | 0.12800000  | 3.08800000  | -0.26800000 |
| H | 1.75400000  | 2.45700000  | -0.76600000 |
| H | 1.29200000  | 2.72500000  | 0.96200000  |
| H | 2.87332606  | -2.58982732 | -2.28725402 |
| H | 2.44480220  | -4.11289672 | -3.02123487 |
| H | 2.43286012  | -2.62510752 | -3.94391937 |
| N | 0.36600000  | -1.06600000 | 0.03900000  |
| N | 0.38300000  | 1.07500000  | 0.00000000  |

```

--
0 1
C      2.36140487  2.66881748 -7.59843662
C      3.95560371  2.43323495 -6.12232656
C      3.58135996  2.65244539 -8.51784433
C      4.66482123  2.37457403 -7.47259594
H      1.52385397  2.20017446 -8.12324059
H      3.90236634  3.50438442 -5.93739790
H      4.43347899  1.88411065 -5.30571421
H      2.01696380  3.63647693 -7.22712067
H      3.67977934  1.87029864 -9.27331047
H      5.60089418  2.93378583 -7.51504121
H      4.95289137  1.34573986 -7.66883771
H      3.83786082  3.61684856 -8.96168308
O      2.69873371  1.89548511 -6.47398107
}
set {
    basis aug-cc-pVTZ
    scf_type df
    freeze_core true
}
energy('ssapt0')
E_disp = get_variable('SAPT DISP ENERGY') * psi_hartree2kJmol
E_elst = get_variable('SAPT ELST ENERGY') * psi_hartree2kJmol
E_exch = get_variable('SAPT EXCH ENERGY') * psi_hartree2kJmol
E_ind = get_variable('SAPT IND ENERGY') * psi_hartree2kJmol
E_tot = get_variable('SAPT TOTAL ENERGY') * psi_hartree2kJmol
psi4.print_out("\n")
psi4.print_out(" Summary of SAPT result (kJ/mol)\n")
psi4.print_out(" E_tot E_elst E_exch E_disp E_ind\n")
psi4.print_out("%s %10.3f %10.3f %10.3f %10.3f %10.3f\n" % (E_tot,E_elst,E_exch,E_disp,E_ind))

```

ДОДАТОК Б2. Вхідний файл для програми Gaussian для подальшого розрахунку  
у MultiWFN

Іон-іонна система у 1,3-діоксолані

```
%nprocshared=40

%mem=42GB

%chk=01_Bmim_H2r_13DIO_Oo.chk

# mp2/aug-cc-pvtz out=wfn

x(bmim w/dio) = 0.10 mp2/aug-cc-pvtz

1 1

C      0.86600000 -2.44100000 -0.06000000
C      1.14300000  0.00000000  0.00000000
C      0.36500000 -3.27900000 -1.24300000
C     -0.95700000 -0.67300000  0.02200000
C     -0.93400000  0.66300000 -0.06200000
C      0.68900000 -2.86100000 -2.67300000
C      0.95300000  2.42300000 -0.02700000
C      2.17400000 -3.05500000 -2.97600000
H      2.22300000 -0.00500000 -0.03900000
H      0.33900000 -2.76500000  0.84000000
H      1.92900000 -2.53000000  0.12400000
H     -1.73600000 -1.41800000  0.09900000
H     -1.82000000  1.28100000 -0.01700000
H     -0.72500000 -3.17500000 -1.17800000
H      0.40600000 -4.36400000 -1.14500000
H      0.03200000 -3.45100000 -3.30500000
H      0.32000000 -1.83700000 -2.65000000
H      0.12800000  3.08800000 -0.26800000
H      1.75400000  2.45700000 -0.76600000
H      1.29200000  2.72500000  0.96200000
H      2.87300000 -2.59000000 -2.28700000
H      2.44500000 -4.11300000 -3.02100000
H      2.43300000 -2.62500000 -3.94400000
```

|   |            |             |             |
|---|------------|-------------|-------------|
| N | 0.36600000 | -1.06600000 | 0.03900000  |
| N | 0.38300000 | 1.07500000  | 0.00000000  |
| C | 2.97187131 | -0.10227044 | -7.20049234 |
| C | 4.41830522 | 0.07810687  | -5.39779049 |
| C | 5.21470381 | 0.15275487  | -7.81051322 |
| C | 5.56956640 | -0.18291420 | -6.36253124 |
| H | 2.91298025 | 0.98246068  | -7.19599235 |
| H | 2.06687935 | -0.52804636 | -7.63061373 |
| H | 4.16909126 | 1.12329911  | -5.22757124 |
| H | 5.03703435 | 1.21267633  | -8.01805372 |
| H | 5.96626350 | -0.19092485 | -8.52735022 |
| H | 4.61813501 | -0.24103743 | -4.36891442 |
| H | 5.84694881 | -1.24198441 | -6.36725142 |
| H | 6.41137317 | 0.43092194  | -6.03969913 |
| O | 3.21371398 | -0.46261930 | -5.88049241 |
| O | 3.99768020 | -0.51737293 | -8.02947729 |

/directory/for/output/files/file\_name.wfn

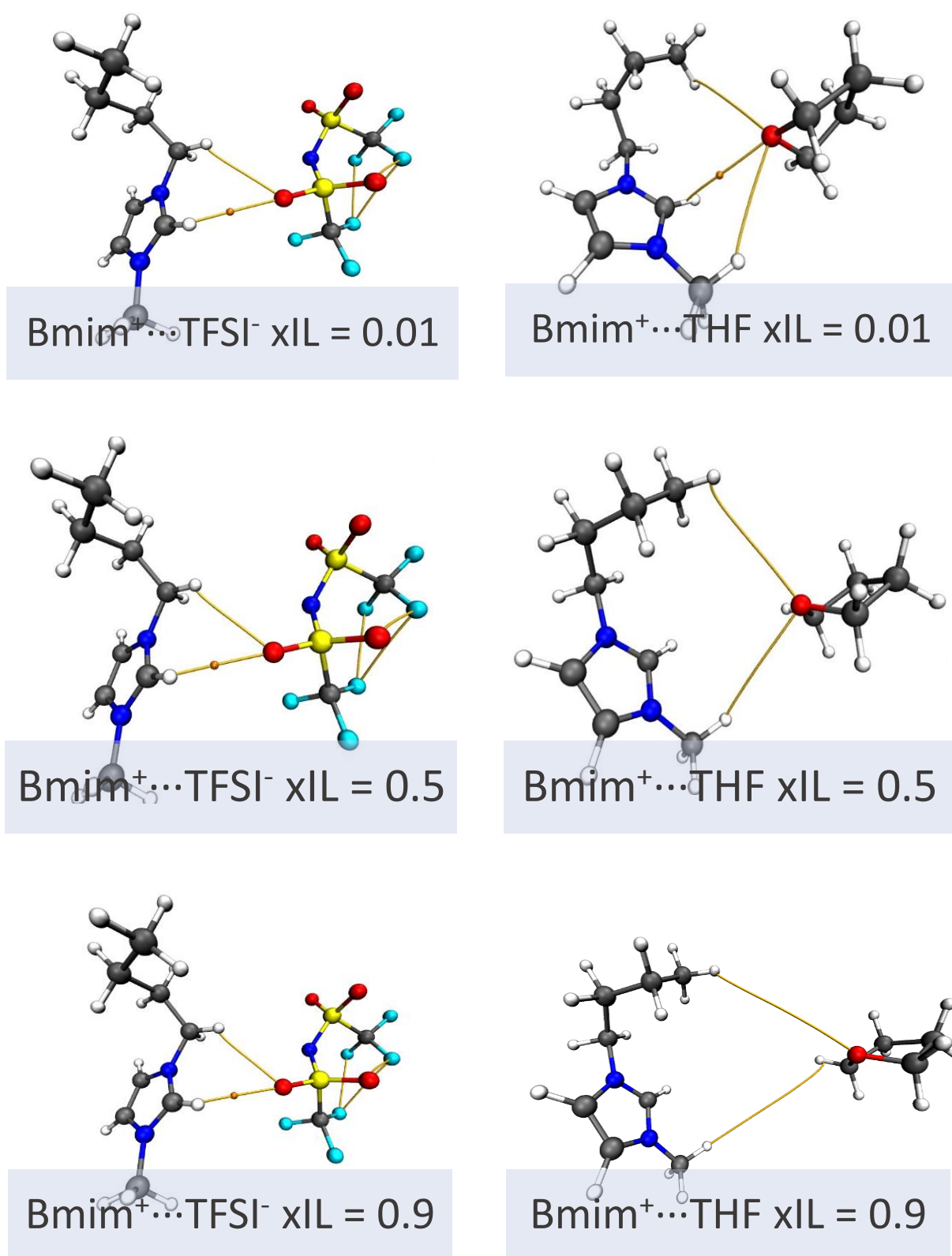
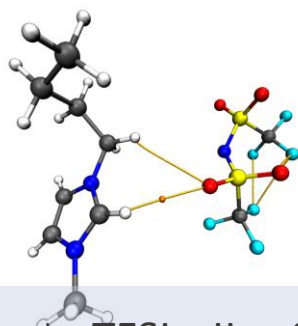
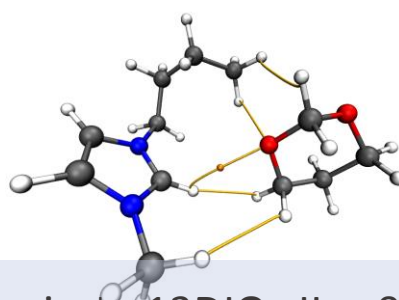


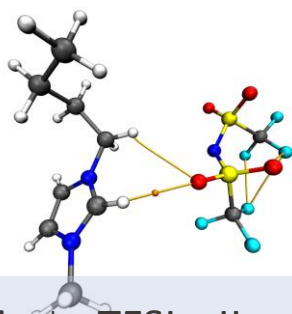
Рис. С.1. Конфігурації систем із критичними точками за результатом аналізу QTAIM



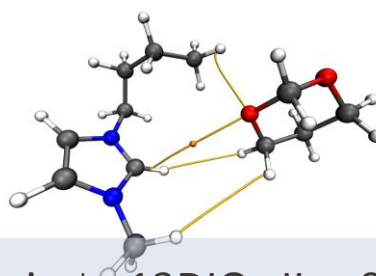
Bmim<sup>+</sup>...TFSI<sup>-</sup> xIL = 0.01



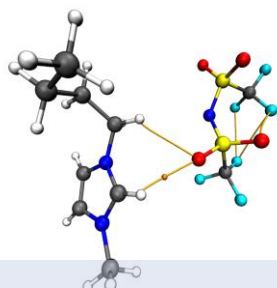
Bmim<sup>+</sup>...13DIO xIL = 0.01



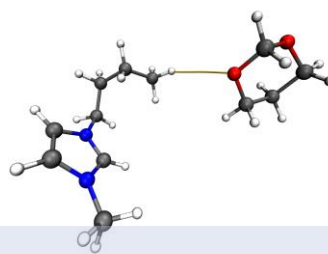
Bmim<sup>+</sup>...TFSI<sup>-</sup> xIL = 0.5



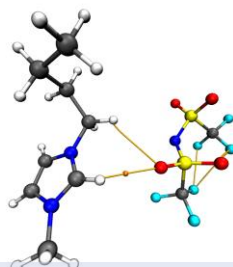
Bmim<sup>+</sup>...13DIO xIL = 0.5



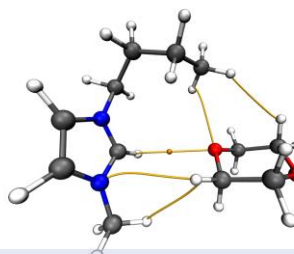
Bmim<sup>+</sup>...TFSI<sup>-</sup> xIL = 0.9



Bmim<sup>+</sup>...13DIO xIL = 0.9



Bmim<sup>+</sup>...TFSI<sup>-</sup> xIL = 0.01



Bmim<sup>+</sup>...14DIO xIL = 0.01

Рис. С.1. (продовження)

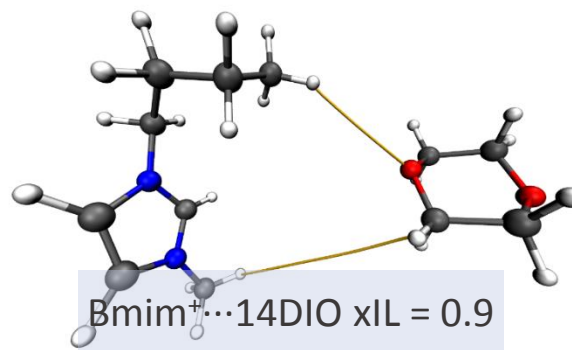
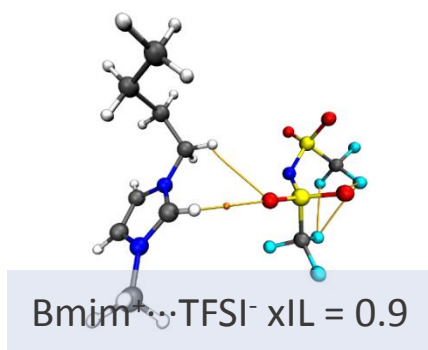
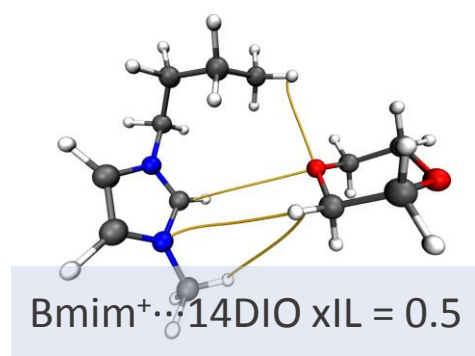
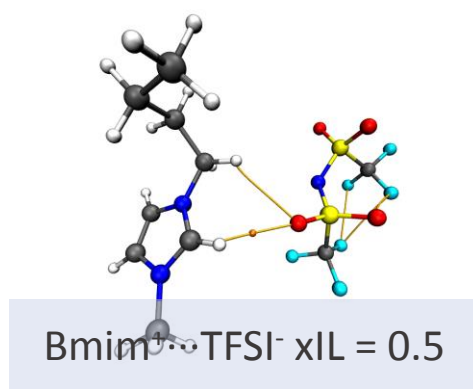


Рис. С.1. (продовження)

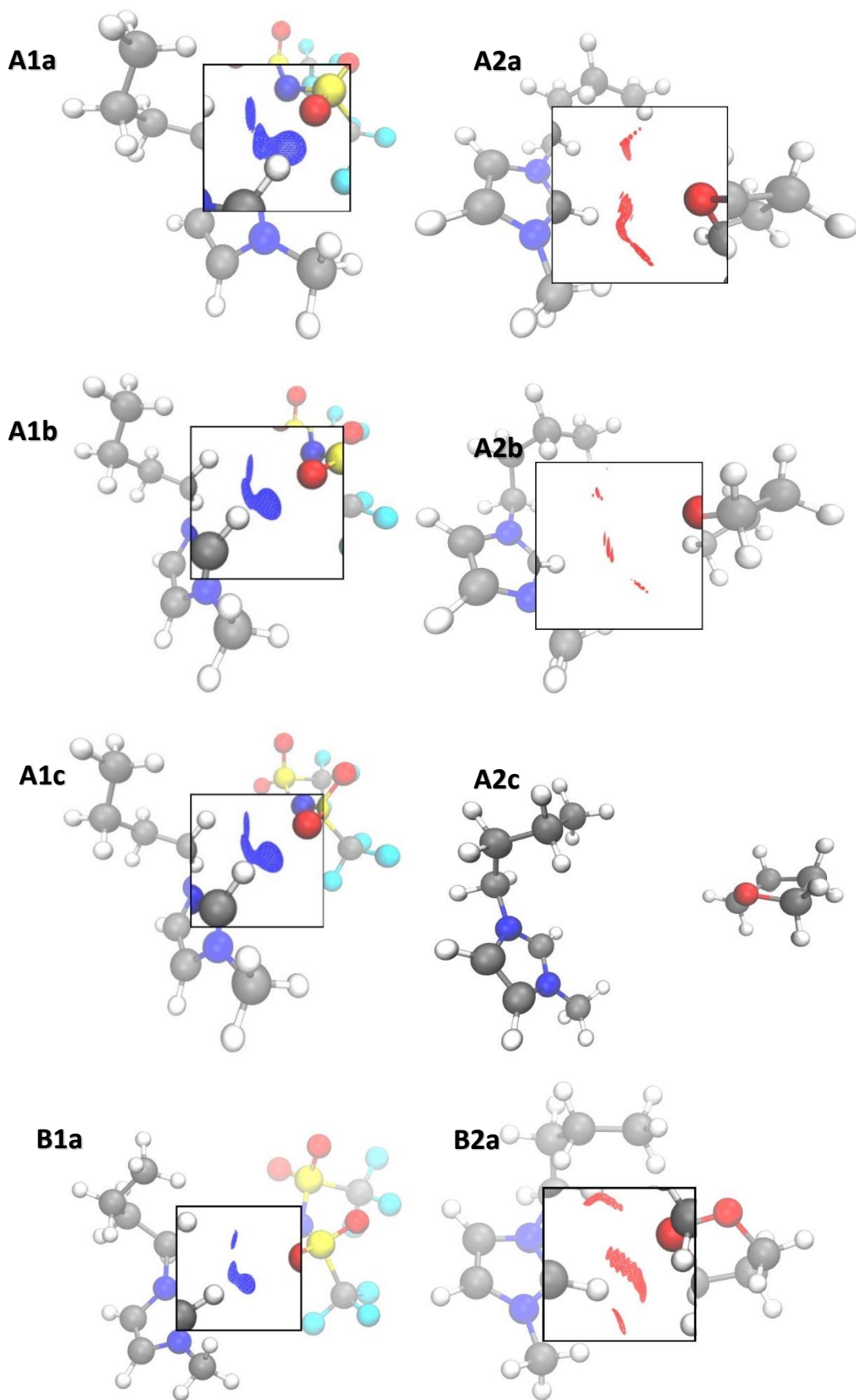


Рис. С.2. Візуалізація ізоповерхонь електронної густини методу NCI.  
 THF (A), 1,3-DIO (B), 1,4-DIO (C): Bmim<sup>+</sup>⋯MP (1), Bmim<sup>+</sup>⋯TFSI<sup>-</sup> (2);  $\chi_L = 0.01$  (a),  
 0.5(b), 0.9(c).

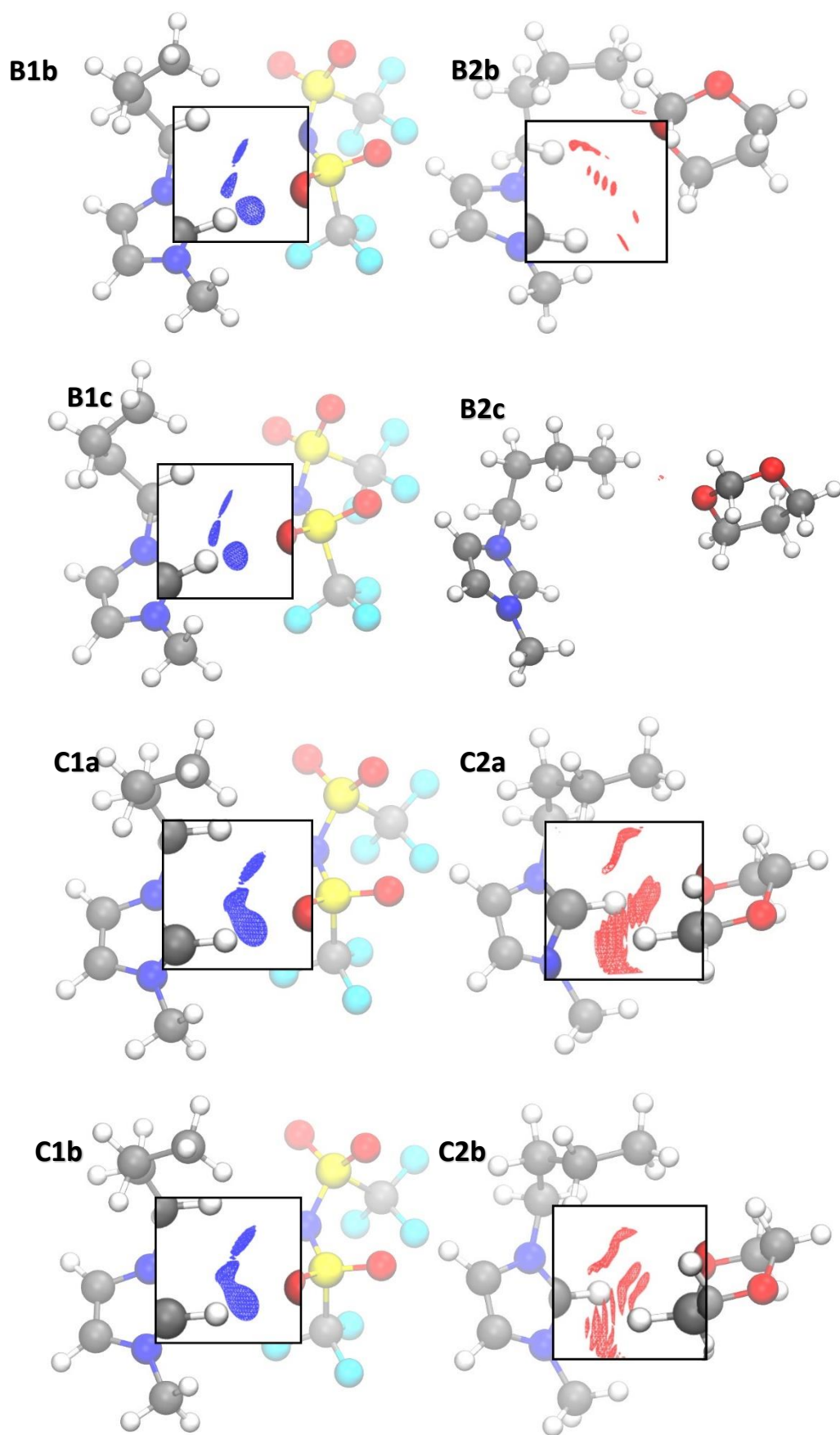


Рис. С.2. (продовження)

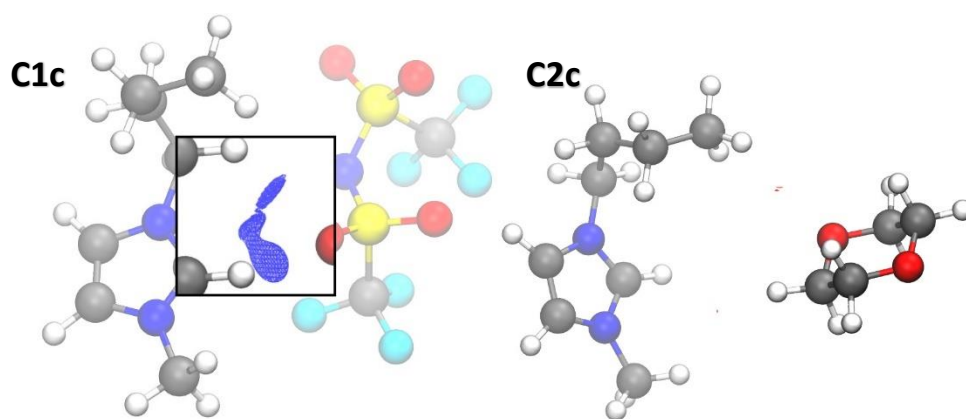


Рис. С.2. (продовження)