

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

До захисту допускаю



Завідувач кафедри

« 16 » травня 2024 р. к.х.н., доц. М.М.

Волобуєв

**МІЖЧАСТИНКОВІ ВЗАЄМОДІЇ ТА КОЛИВАЛЬНІ СПЕКТРИ
В ІОН-МОЛЕКУЛЯРНИХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВІ
ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДУ**

Кваліфікаційна робота магістра

II курсу хімічного факультету

**НОВОСЕЛЬЦЕВА ІВАНА
МИКОЛАЙОВИЧА**

Науковий керівник
к.х.н., професор



О. М. Калугін

Науковий консультант
пров. інженер



А. С. Батрак

ХАРКІВ 2024

РЕФЕРАТ

Дипломну роботу викладено на 65 сторінках, вона містить 28 рисунків, 13 таблиць, 4 формули, використано 82 літературних джерел.

Об'єктом дослідження є суміші на основі 1-бутил-3-метилімідазолію тетрафтороборату (BmimBF_4) та ацетату (BmimOAc) із диметилсульфоксидом.

Методами дослідження були метод ІЧ-спектроскопії та квантово-хімічні розрахунки.

Метою роботи було встановлення закономірностей впливу складу бінарних сумішей іонних рідин BmimBF_4 та BmimOAc з DMSO на інтенсивність міжчастинкових взаємодій за участю поліатомних полярних груп молекул розчинника та іонів.

Для вирішення поставлених задач були отримані ІЧ спектри диметилсульфоксиду, а також розчинів BmimBF_4 та BmimOAc у ньому в певному діапазоні концентрацій.

В роботі досліджено ІЧ-спектри сумішей BmimBF_4 та BmimOAc з DMSO за кімотною температурою з концентраціями 0.2703, 0.7401, 1.3208, 2.5070, 3.1346, 3.6762 моль/дм³ для BmimOAc та 0.2122, 0.6556, 1.1412, 1.8035, 2.1121, 2.7109 моль/дм³ для BmimBF_4 .

За результатами проведеного кількісного аналізу смуг валентних коливань SO групи DMSO, CH групи імідазольного кільця та інших функціональних груп були встановлені особливості іон-молекулярних та іон-іонних взаємодій в досліджуваних системах.

Ключові слова: BmimBF_4 , BmimOAc , ІЧ-спектри, функція Фойгта.

ABSTRACT

The graduate work is laid out on 65 pages, it contains 28 figures, 13 tables, 4 formulas, 82 literary sources are used.

The object of the research is mixtures based on 1-butyl-3-methylimidazolium tetraphotoroborate (BmimBF_4) and acetate (BmimOAc) with dimethylsulfoxide.

The research methods were IR spectroscopy and quantum chemical calculations.

The aim of the work was to establish the laws of influence of the composition of binary mixtures of ionic liquids BmimBF_4 and BmimOAc with DMSO on the intensity of interparticle interactions involving polyatomic polar groups of solvent molecules and ions.

To solve the problems, IR spectra of dimethylsulfoxide, as well as solutions of BmimBF_4 and BmimOAc in it in a certain concentration range, were obtained.

The work investigated the IR spectra of mixtures of BmimBF_4 and BmimOAc with DMSO at room temperature with concentrations of 0.2703, 0.7401, 1.3208, 2.5070, 3.1346, 3.6762 mol/dm³ for BmimOAc and 0.2122, 0.6556, 1.1412, 1.8035, 2.1121, 2.7109 for BmimBF_4 .

Due to the quantitative analysis of the bands of valence vibrations of the SO group of DMSO, the CH group of the imidazole ring and other functional groups, certain regularities were established due to concentration dependences.

Keywords: BmimBF_4 , BmimOAc , IR-spectra, Voigt function.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	6
1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....	8
1.1 ІЧ спектроскопія як метод дослідження міжчастинкових взаємодій в рідкій фазі.....	8
1.2 Коливальні спектри DMSO.....	9
1.3 Коливальні спектри IP та їх сумішей з молекулярними рідинами.....	13
2 МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ОБРОБКИ СПЕКТРАЛЬНИХ ДАНИХ...	16
2.1 Методика Фур'є ІЧ-НПВО експерименту.....	16
2.2 Вибір моделі коливальних спектрів DMSO, BF_4^- , OAc^- та Vmim^+	18
2.3 Математична обробка спектральних даних.....	25
3 РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ.....	29
3.1 Коливальні спектри сумішей VmimOAc та VmimBF_4 з DMSO в області валентних коливань SO.....	29
3.2 Коливальні спектри сумішей VmimBF_4 з DMSO в області валентних коливань BF_4^-	38
3.3 Коливальні спектри сумішей VmimOAc з DMSO в області ножничних коливань OAc^-	43
3.4 Коливальні спектри сумішей VmimOAc та VmimBF_4 з DMSO в області валентних коливань -CH.....	45
ВИСНОВКИ.....	58
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ.....	59

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ ТА ТЕРМІНІВ

ІЧ спектри	Спектри інфрачервоного поглинання
МЧВ, ММВ, ІМВ	Міжчасткові, міжмолекулярні и йон-молекулярні взаємодії
DMSO	Диметилсульфоксид
$I, \nu, \nu_{\max}, \nu_{1/2}$	Інтенсивність, частота, частота положення максимуму піка та його напівширина
$Q_{\alpha i}$	i-нормальна координата коливання α молекули
$\chi(G)$	Сукупність характеристик повного приводимого коливального представлення молекули

ВСТУП

Іонні рідини, як новий клас хімічних сполук, являють собою солі великих, багатоатомних, як правило, органічних, катіонів і багатоатомних аніонів. Нині у літературі описано величезний перелік сфер застосування іонних рідин. На особливу увагу заслуговують такі сфери як переробка целюлози та електрохімічні іонні рідини, як новий клас хімічних сполук являють собою солі великих, багатоатомних, як правило, органічних, катіонів та багатоатомних аніонів. Для ефективного використання іонних рідин у більшості сфер застосування потрібен прогноз властивостей цих систем. Тому важливою проблемою фізикохімії подібних систем є дослідження на молекулярному рівні міжчасткових взаємодій у подібних системах. З іншого боку, така група об'єктів як диметилсульфоксид та його електролітні розчини знаходять широке застосування в біохімії, медицині та органічній хімії як системи з низкою унікальних властивостей, схожих з такими для природних рідин організму людини.

Метою роботи було встановлення закономірностей впливу складу бінарних сумішей бутилметилімідазолій тетрафтороборату (BmimBF_4) та бутилметилімідазолій ацетату (BmimOAc) з диметилсульфоксидом (DMSO) на характер та інтенсивність міжчастинкових взаємодій за участю найбільш «кислих» атомів водню імідазольного кільця Bmim^+ та полярних груп розчинника та аніона

Задачі які були поставлені для досягнення даної мети:

- Експериментально дослідити ІЧ-спектри чистих компонентів (BmimBF_4 , BmimAc та DMSO) та їх сумішей.
- Провести розкладання піків характеристичних коливань на індивідуальні смуги.
- Провести квантовохімічні розрахунки коливальних спектрів індивідуальних частинок.
- Провести порівняльний аналіз концентраційних залежностей кількісних характеристик індивідуальних смуг.
- Виявити особливості міжчастинкових взаємодій в сумішах DMSO з BmimBF_4 та BmimOAc .

Для вирішення поставлених задач були отримані ІЧ спектри диметилсульфоксиду, а також розчинів VmimBF_4 та VmimOAc у ньому у певному діапазоні концентрацій.

Об'єктами дослідження були чисті іонні рідини VmimBF_4 , VmimOAc та їх розчини з DMSO. Для дослідження були розгляденуті валентні коливання групи SO молекули DMSO, CH імідазольного кільця та карбонільної групи COO ацетат іону.

Експериментальні дані були отримані провідним інженером кафедри неорганічної хімії Батрак Анастасією Сергіївною на кафедрі неорганічної хімії з використання інфрачервоного спектрометра з Фур'є-перетворюванням Thermo Scientific Nicolet iS5 в режимі неповного внутрішнього відбиття.

1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 ІЧ спектроскопія як метод дослідження міжчастинкових взаємодій в рідкій фазі

ІЧ спектроскопія як метод дослідження може давати інформацію, як про внутрішньомолекулярні, так і міжмолекулярні взаємодії. Коли з їх допомогою вивчаються розчини електролітів, можна розрізняти зміну спектральних характеристик, обумовлених зміною властивостей іонів, властивостей молекул розчинника в «об'ємі» і ПСО іона (зміна часів релаксації).

Дослідження методом ІЧ спектроскопії дозволяє вивчати взаємодії та динамічну поведінку на мікроскопічному рівні. Молекулярне оточення конкретного іона або молекули розчинника (часто навіть окремої функціональної групи) може селективно досліджуватися шляхом вибору відповідних налаштувань, наприклад, сканування області спектра, що містить смуги валентних коливань відповідної групи [5]. У цьому відношенні спектроскопічні виміри суттєво відрізняються від термодинамічних, які відображають усі взаємодії у розчині в інтегральному вигляді. Обидві групи методів, однак, дуже інформативні та взаємно доповнюють одна одну в тому сенсі, що спектроскопія повинна мати можливість надавати пояснення для значень та трендів термодинамічних величин та МЧВ на молекулярному рівні.

МЧВ можна розділити на універсальні та специфічні. До перших відносяться ван-дер ваальсові взаємодії, які властиві всім без винятку молекулам і середня дія яких можна описати як вплив середовища на всю молекулу. Специфічні взаємодії (наприклад, електростатична, донорно-акцепторна, у тому числі водневий зв'язок), навпаки, діють лише між певними частинками (іонами, молекулами), певними групами молекул, обурюють в основному ці групи і відсутні, якщо цих груп немає. Формули різних типів ван-дер ваальсових взаємодій (диполь-дипольної, індукційної, дисперсійної) описують взаємодію пари молекул. У рідині потрібно врахувати вплив всіх молекул середовища, іонів на цю молекулу або іон.

Найбільш просто спостерігається і найкраще дослідженим проявом ван-дер ваальсових взаємодій є зсув ліній ІЧ-поглинання або КР [6]. Для неполярних речовин,

коли відіграють роль переважно дисперсійні взаємодії, частота рідини завжди виявляється менше, ніж у газі. Зрушення в бік низьких частот можна розуміти як збільшення ефективної маси осцилятора, моделлю якого апроксимується поведінка молекули в класичній теорії, в результаті зв'язку з оточенням. Що стосується полярних молекул, таких як АН або DMSO, то у них у бік низьких частот завжди зміщуються тільки валентні коливання (зв'язків CN і S=O відповідно). Деформаційні коливання можуть збільшувати, так і зменшувати частоту при переході газ-рідина. Це, мабуть, залежить від форми коливань.

1.2 Коливальні спектри DMSO

На сьогоднішній день проведено велику кількість спектроскопічних досліджень, присвячених вивченню структури та динаміки молекул розчинника, структури електролітних розчинів та динаміки іонної сольватації та асоціації для такого розчинника та DMSO. Найчастіше для дослідження згаданих характеристик використовували ІЧ спектроскопію через різноманітність та інформативність одержуваних даних та інших причин. Проте низку інших спектроскопічних методів також представлено.

Особлива увага до диметилсульфоксиду пояснюється тим, що сам розчинник, його водні та інші розчини виявляють унікальні властивості та широко використовуються в органічній хімії, біохімії, промисловості та медицині. Незважаючи на численні дослідження, механізми, що призводять до унікальних властивостей, остаточно не зрозумілі. Саме дослідженню таких механізмів та фізичних явищ та властивостей, що стоять за ними присвячено більшість робіт, де DMSO та його розчини досліджуються спектроскопічними методами.

Вихідною роботою для розуміння ІЧ спектрів DMSO є фундаментальна робота Форела та Транквіля [45] (1970р.). У ній систематизовані данні щодо кількості та симетрії коливань, дозволених в ІЧ, на основі тодішніх уявлень співвіднесені експериментальні частоти коливань в обох спектрах для кристалічного, рідкого та твердого DMSO (і дейтерованого DMSO).

Кожна молекула DMSO PCO катіону, очевидно, координується атомом кисню, через те, що саме на ньому зосереджено негативний заряд молекули. Отже, валентні

коливання групи S=O є найбільш чутливими до присутності та природи катіонів у розчині. Однак згоди щодо розкладання та віднесення смуг у складному контурі коливання S=O ($\sim 1050 \text{ см}^{-1}$) досі немає.

Так Форел і Транквіль [45] повідомляють про виділення в складному контурі коливання S=O (ІЧ спектр рідкого DMSO) 3 піку, які співвідносили наступним чином: $\sim 1022 \text{ см}^{-1}$ - симетричні деформаційні паралельні коливання CH₃-групи; $\sim 1044 \text{ см}^{-1}$ і $\sim 1058 \text{ см}^{-1}$ - валентні коливання S=O м. DMSO у різних станах.

У своїх роботах Састрі та Сінг [37, 38] знімали КР спектри DMSO та ін., розкладали складний контур "широкої" смуги на 4 гаусові смуги і приписували: $\sim 1025 \text{ см}^{-1}$ - коливання S = O в лінійному димері/ланцюжковому полімері;

$\sim 1040 \text{ см}^{-1}$ - синфазні коливання S = O м. DMSO в циклічному димері;

$\sim 1058 \text{ см}^{-1}$ - антифазні коливання S = O м. DMSO в циклічному димері;

$\sim 1070 \text{ см}^{-1}$ - коливання S = O мономерних молекул.

Ряд робіт Фосета з співробітниками також присвячений дослідженню ІЧ спектрів DMSO, розчинів електролітів у ньому, та його у різних розчинниках [42, 43, 44]. У першій роботі цієї тематики [42] досліджено ІЧ спектри простого та дейтерованого DMSO та їх розчинів у 23 органічних розчинниках різної полярності. Для дейтерованого DMSO в області валентних коливань S=O спостерігалось 3 напіврозділені піки з частотами $\sim 1008 \text{ см}^{-1}$, $\sim 1030 \text{ см}^{-1}$, $\sim 1059 \text{ см}^{-1}$. Однак, припускаючи наявність смуги $\sim 1044 \text{ см}^{-1}$, на яку дейтерування не наклало свій відбиток, автори розклали цей спектр на 4 лоренцеві смуги, так само як і спектр чистого DMSO, для якого співвіднесення смуг було наступним:

$\sim 1013 \text{ см}^{-1}$ - деформаційні перпендикулярні 2 коливання CH₃-групи;

$\sim 1027 \text{ см}^{-1}$ - деформаційні паралельні 3 коливання CH₃-групи;

$\sim 1044 \text{ см}^{-1}$ - коливання S = O м. DMSO в деякому асоціаті;

$\sim 1058 \text{ см}^{-1}$ - коливання S = O мономерних молекул.

Також було визначено, що залежно від молекулярного оточення частота коливань S=O мономеру змінюється. Зокрема встановлена практично лінійна залежність між акцепторною здатністю органічного розчинника та зазначеним зсувом лінії.

У наступній роботі [43] Фосетом та колегами були вивчені ІЧ спектри DMSO та його розчини в АН на предмет виявлення специфічних взаємодій та структур асоціатів. Було показано, що утворюються переважно димерні асоціати DMSO. На підставі різних підходів та додаткових даних визначено константи димеризації та інші кількісні характеристики комплексоутворення. Т.ч. коливання $\sim 1044 \text{ см}^{-1}$ - коливання S = O м. DMSO в циклічному димері.

Остання робота [44] була присвячена дослідженню іонної асоціації у DMSO нітратів лужних металів (Li, Na, K). Розрахунок констант освіти та енергій Гіббса освіти контактних іонних пар здійснювався щодо зміни коливань нітрогрупи. Що було значно простіше, ніж виділяти зміни коливання S=O.

Тут варто сказати про роботу Ванга із співробітниками [2]. Вони вивчали КР спектри сумішей DMSO з АН та таких же сумішей з NaBF_4 та ін суміші. В результаті, по-перше, на підставі літературного огляду та власних даних дійшли висновку про наявність 3х фойгтових смуг в області коливань S=O у чистому DMSO:

$\sim 1031 \text{ см}^{-1}$ - коливання CH_3 -групи;

$\sim 1044 \text{ см}^{-1}$ - коливання S = O м. DMSO в циклічному димері;

$\sim 1057 \text{ см}^{-1}$ - коливання S = O мономерних молекул.

Специфічний підхід Перелигіна з співробітниками [18], які на підставі власних спектрів DMSO та його розчинів у CCl_4 та уявлень Састрі та Сінга зробили висновок про співвіднесення 4х фойгтових піків наступним чином:

$\sim 1027 \text{ см}^{-1}$ – коливання S=O у лінійному димері/ланцюжковому полімері;

$\sim 1044 \text{ см}^{-1}$ - синфазні коливання S = O м. DMSO в циклічному димері; $\sim 1058 \text{ см}^{-1}$ - антифазні коливання S = O м. DMSO в циклічному димері; $\sim 1072 \text{ см}^{-1}$ - коливання S = O мономерних молекул.

На відміну від робіт Састрі та Сінга [37, 38] полягає лише у виборі форми смуг спектру, на які розкладається складний контур, та підходом до чисельної інтерпретації отриманих даних.

Робота Мартенса з колегами [40], проте, також враховувала сукупності робіт попередників. У ній досліджувалися КР спектри рідкого та твердого простого та

дейтерованого DMSO. Для рідкого простого DMSO було прийнято наступне рішення про співвідношення 3х фойгтових піків:

- ~1026 cm^{-1} - синфазні коливання $\text{S} = \text{O}$ м. DMSO в циклічному димері;
- ~1042 cm^{-1} - антифазні коливання $\text{S} = \text{O}$ м. DMSO в циклічному димері;
- ~1058 cm^{-1} - коливання $\text{S} = \text{O}$ мономерних молекул.

Далі, в роботі Альвса та Антунеса [49], в якій аналізувалися КР спектри чистого DMSO та його сумішей з формамідом, зроблено оригінальний підхід до інтерпретації 4х лоренцевих смуг, виданих програмою оптимізації спектра:

- ~1029 cm^{-1} - валентні коливання CH_3 -групи;
- ~1044 cm^{-1} – коливання $\text{S}=\text{O}$ у лінійному димері, ланцюжковому полімері;
- ~1056 cm^{-1} - коливання $\text{S} = \text{O}$ м. DMSO в циклічному димері;
- ~1066 cm^{-1} - коливання $\text{S} = \text{O}$ мономерних молекул.

Додатково слід зазначити, що валентне коливання $\text{C}-\text{H}$ (~3000 cm^{-1}) особливо чутливе до природи аніону та не чутливе до природи катіону. Охтаки і співробітники [41] використали цей привід для розрахунку координаційних чисел аніонів за КР спектрами, а свої висновки підтвердили також дослідженням УФ дифракції розчинів галогенідів літію в DMSO.

Отже, у літературі відсутня повну згоду щодо співвіднесення смуг у сфері валентних коливань $\text{S}=\text{O}$ і навіть їх кількості, тобто. це питання залишається відкритим, а якщо так, то й динамічні характеристики, які можна витягти з ВКФ, одержуваних з головних повносиметричних коливань молекули досі не досліджені. Більше того, зміни цієї смуги під впливом електролітів чисельно не досліджено через складність такого обліку. Крім того, політермічні дослідження дуже рідкісні.

Отже, представляє науковий інтерес методом ІЧ спектроскопії досліджувати політермічну зміну динаміки молекул у рідкій фазі, а також розчини електролітів. Причому первинна вимога для такого дослідження – на підставі літературних даних скласти реалістичну модель спектра (число та форма смуг) поблизу коливання $\text{S}=\text{O}$ та випробувати її, отримавши фізичну картину у широкому діапазоні температур та концентрацій.

1.3 Коливальні спектри іонних рідин та їх сумішей з молекулярними розчинниками

Вібраційна спектроскопія досить давно використовується для вивчення іонних рідин. Надійний розподіл частот коливань потрібний для того, щоб використовувати ІЧ-спектроскопію як корисний інструмент для розуміння молекулярних конформацій, міжмолекулярних взаємодій, водневих зв'язків тощо. Високосиметричні структури неорганічних аніонів дозволяють більш прямолінійно розподіляти частоти коливань порівняно з іонними рідинами, що утворюють органічні катіони.

На даний момент накопичено досить багато знань про те, як частоти коливань аніонів залежать від заряду та розміру катіонів, фазового переходу тверда речовина-рідина, температури та розведення в розчинниках з різною діелектричною проникністю. Частота коливань розтягуючого руху простого аніона зменшується, коли катіон замінюється іншим із меншою поляризаційною здатністю (тобто співвідношення між зарядом та іонним радіусом катіона).[69] З точки зору механічних моделей кульок і пружин,[70,71] коливальний зсув частоти в конденсованій фазі є тонким балансом між міжмолекулярними силами тяжіння та відштовхування, які сприяють, відповідно, негативному та позитивному зсуву порівняно з частотою коливань вільних частинок. Сам факт того, що частоти коливань аніонів зростають із силою взаємодії з катіонами, вказує на роль короткодійних сил відштовхування на осциляторі зонда.

Іонні рідини демонструють багату феноменологію різних фаз (наприклад, кристалічної, склоподібної, переохолодженої та надпресованої рідини), яких одна й та сама система може досягти залежно від швидкості зміни термодинамічного стану. Коливальна спектроскопія допомогла виявити структурні зміни, що супроводжують фазові переходи. Більшість цих досліджень проводилися при змінній температурі при атмосферному тиску або при змінному тиску при кімнатній температурі. Залежність частот коливань від температури та тиску, форм смуг і відносної інтенсивності в спектрах комбінаційного розсіювання та ІЧ-спектрах дає змогу зрозуміти конформацію іонів або локальне середовище, яке відчують іони в різних фазах. Ранні дослідження вібраційної спектроскопії використовували кристалічну структуру для висновку про структуру рідкої фази до того, як експерименти з рентгенівськими променями та

розсіюванням нейтронів використовувалися для вивчення безпосередньо іонних рідин у нормальній рідкій фазі.

Привабливою особливістю хімії іонної рідини є можливість тонкого налаштування властивостей шляхом правильного поєднання катіонів та аніонів або змішування різних іонних рідин. З точки зору коливальної спектроскопії, суміші іонних рідин з іншими іонними рідинами, молекулярними розчинниками, іонами, полімерами тощо можуть служити модельними системами для розуміння складного балансу міжмолекулярних взаємодій, що визначають властивості розчинника та структуру рідини. За допомогою коливальної спектроскопії досліджено велику кількість систем. Підхід до надання фізично значущої інтерпретації спектральним змінам у надлишковій спектроскопії комбінаційного розсіювання зазвичай вимагає еталонного спектру. У надлишковій спектроскопії відхилення експериментального спектру суміші від ідеального відповідника, який є середньозваженим спектром чистих зразків, може надати хімічну інформацію про взаємодії в суміші.

Суміші іонних рідин з молекулярними розчинниками використовувалися для дослідження міжмолекулярних взаємодій і структури, транспортних властивостей, фазових переходів і надлишкових термодинамічних властивостей.[72] Вібраційна спектроскопія може розглядати структурні особливості, такі як нанорозмірна сегрегація[73], властивості розчинника та полярність іонної рідини[74], та міжмолекулярні взаємодії, наприклад, роль, яку відіграє водневий зв'язок. Метанол, етанол, етиленгліколь, диметилсульфоксид і вода є одними з найбільш часто досліджуваних молекулярних розчинників у розчинах іонних рідин.

Водневі зв'язки в еквімолярних сумішах іонних рідин досліджували Фуміно та інші[75] за допомогою дальньої ІЧ-спектроскопії. Ці автори провели дослідження іонних рідин на основі імідазолію з систематичним метилюванням в імідазолієвому кільці, зберігаючи той самий аніон $[NTf_2]^-$ [75], а також суміш іонних рідин з тим самим катіоном триетиламонію та аніонами метилсульфату та трифлату. Основне припущення в цей підхід полягає в адитивності спектрів різних іонних рідин, питання, яке обговорювалося в основному з використанням спектроскопії ефекту Керра з оптичним гетеродинним детектуванням, індукованого Раманом,[76] а також з використанням

дальньої[75] та середньої[77] інфрачервоної спектроскопії. Ча та Кім[77] розглянули ІЧ-смуги, що належать модам $\gamma(\text{CH})$, $\nu(\text{C}^2\text{--H})$ та $\nu_{\text{as}}(\text{C}^{4,5}\text{--H})$ для вивчення ефектів водневих зв'язків через координацію аніонів у сумішах регулярний або C^2 -дейтерований катіон $[\text{C}_4\text{Clim}]^+$ з різними аніонами Cl^- , I^- , $[\text{BF}_4]^-$ та $[\text{NTf}_2]^-$. Якби адитивність була справедливою, спектр суміші був би сумою спектрів чистих рідин, зважених за концентрацією. Узгодженість між фактичним спектром суміші та спектром, змодельованим концентрацією для речовин які вони досліджували, вказує на те, що взаємодії катіон-аніон істотно не змінюються при змішуванні.

2.1 Методика Фур'є ІЧ-ППВВ експерименту

Для отримання ІЧ-спектрів готувалися чисті йонні рідини, розчинник та їх розчини. Спектри реєструвалися на приладі Nicolet iS5 з роздільною здатністю 4.0, діафрагмою – 100, числом сканів проби – 32, рівнем інтерполяції – 2, та числом точок у скані – 12415. Частота лазера 15798.0 cm^{-1} . У якості світловідділювача використовувався KBr. Дослідження розчинів та отримання спектрів проводилося провідним інженером кафедри неорганічної хімії Харківського національного університету ім. В. Н. Каразіна А. С. Батрак.

Іонну рідину BmimOAc (чистота за ВЕРХ 99%) було придбано в BLDpharm (Шанхай, Китай), а BmimBF₄ (чистота за ВЕРХ 99,7%) у Tokyo Chemical Industry Co., LTD (Токіо, Японія), DMSO було придбано в ТОВ «Allhim» (Харків, Україна). Іонні рідини були попередньо висушені під вакуумом у гарячій ванні з ультразвуком. DMSO переганяли при ~ 333 К під вакуумом над оксидом барію. Залишковий вміст води в DMSO не перевищував 0.05% за титруванням за Карлом Фішером. Бінарні суміші BmimOAc+DMSO та BmimBF₄+DMSO готували за масою.

В таблиці 2.1 наведено склад розчинів BmimOAc+DMSO та Bmim BF₄+DMSO в таблиці 2.2.

Таблиця 2.1 Склад розчинів BmimOAc+DMSO для ІЧ експериментів

name	m, mol/kg	$\chi(\text{BmimOAc})$	c, mol/dm ³
sol 1	0.270	0.022	0.298
sol 2	0.740	0.064	0.826
sol 3	1.321	0.123	1.497
sol 5	2.507	0.280	2.927
sol 6	3.135	0.393	3.717
sol 7	3.676	0.514	4.417

Таблиця 2.2 Склад розчинів BmimBF₄+DMSO для ІЧ експериментів

name	m, mol/kg	χ (BmimBF ₄)	c, mol/dm ³
sol 1	0.212	0.017	0.233
sol 2	0.656	0.057	0.729
sol 3	1.141	0.107	1.281
sol 5	2.112	0.240	2.422
sol 6	2.711	0.354	3.149
sol 7	3.218	0.480	3.777

Результати вимірювання ІЧ експериментів наведені на рис. 2.1 (BmimOAc + DMSO) та рис. 2.2 (BmimBF₄+DMSO).

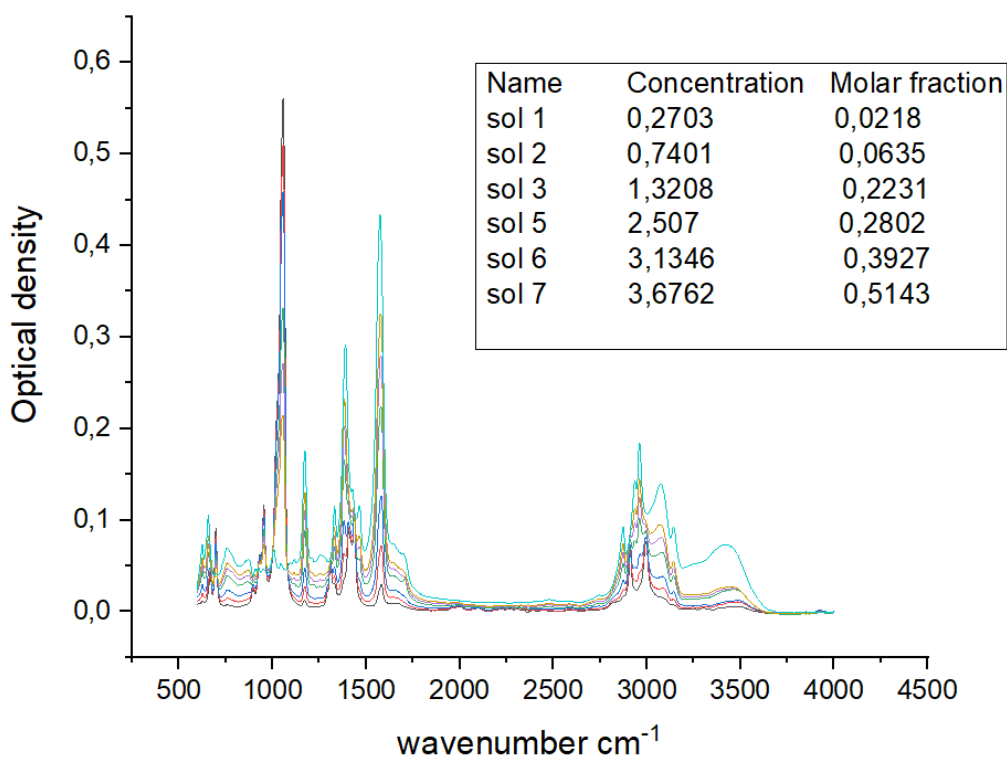


Рис. 2.1 Коливальні спектри розчинів BmimOAc+DMSO в діапазоні 600-4000 см⁻¹.

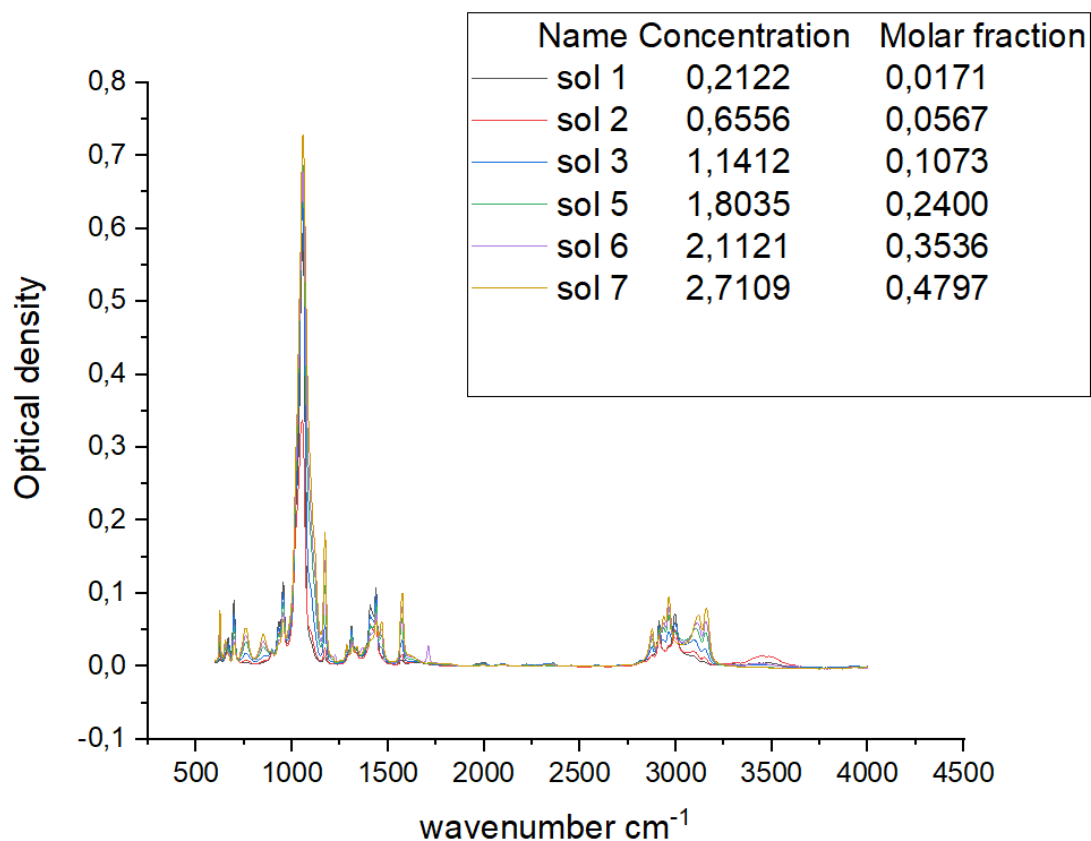


Рис. 2.2 Коливальні спектри розчинів BmimBF₄+DMSO в діапазоні 600-4000 см⁻¹

1.

2.2 Вибір моделі коливальних спектрів

DMSO

За результатами літературного огляду було показано, що для отримання інформації про динаміку молекул DMSO в розчинах "широкої" смуги валентних коливань S=O необхідно вирішити завдання про співвіднесення смуг і побудови моделі спектра в навколишній спектральній області. Нагадаємо, що молекула DMSO має 24 коливання (2х типів симетрії: 13A' (симм.) та 11A''(антисимм.)). Усі вони активні в ІЧ спектрах.

Аналіз для вирішення цієї проблеми почнемо з порівняння даних та підходів Форела & Транквіля (Ф&Т) [45] та Фосета [42, 43, 44]. По-перше, у роботі Форела та Транквіля було переконливо доведено співвідношення симетричних перпендикулярних

($\nu = \sim 953 \text{ cm}^{-1}$) та паралельних ($\nu = \sim 1022 \text{ cm}^{-1}$) деформаційних коливань CH_3 групи. Для цього використовувалося порівняння з відповідними коливаннями молекул $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ та $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$ (різниця частот між коливаннями близька). Ці дані підтверджувалися КР спектрами в газовій фазі.

Цим фактом, певне, знехтував Фосет, так як він при обробці спектра поставив для оптимізації в області $1000\text{-}1030 \text{ cm}^{-1}$ 2 смуги. Причина цього, ймовірно, у тому, що він приписав пік $\sim 1030 \text{ cm}^{-1}$ в спектрі дейтерованого DMSO до коливань CH_3 -групи і окремо ввів смугу $\sim 1044 \text{ cm}^{-1}$ при розкладанні в спектр, вважаючи, що коливання $\text{S}=\text{O}$ у дейтерованому димері дорівнюють таким у звичайному димері.

Отже, керуючись даними дослідження дейтерованого DMSO [42, 45], укладаємо лише три піку закладені в "широкому" піку ($\nu = 1000\text{-}1070 \text{ cm}^{-1}$). При цьому віднесення піків

$\sim 1027 \text{ cm}^{-1}$ – симетричні (A') деформаційні ножичні коливання CH_3 -групи; $\sim 1044 \text{ cm}^{-1}$ – коливання $\text{S}=\text{O}$ м. DMSO в циклічному асоціаті;

не викликає сумнівів, як і $\sim 1057 \text{ cm}^{-1}$ піка – коливань мономерів, з урахуванням відомостей про те, що ця смуга може зміщуватися в синю область залежно від акцепторної сили розчинника, і при цьому збільшуватися в інтенсивності порівняно з коливаннями CH_3 -групи рахунок руйнування асоціатів.

Так само варто відзначити роботу Ванга з колегами [2] які, зробили такий самий висновок про розподіл і співвіднесення смуг у складному піку.

Bmim⁺

Більшість досліджень, пов'язаних з коливальною спектроскопією сумішей імідазолієвих ІР з молекулярними розчинниками, зосереджені на області розтягування кільця $\text{C}-\text{N}$ [32]. Цей спектральний діапазон виявився інформативним і в нашому випадку.

Інші спектроскопічні дослідження дейтерованих при C2 RmimX ІР [53,111,127] стверджували, що розтягнення C^2-H має сприяти частині профілю розтягування кільця $\text{C}-\text{N}$ з найнижчим хвильовим числом, оскільки це місце переважного для зв'язування Н і, отже, має найбільше червоне зміщення. У цій частині профілю з низьким хвильовим числом також очікуються деякі незначні внески від Н-зв'язаних з аніоном коливань

$C^{(4,5)}-H$. [111] Джонсон та ін., [127] навпаки, припустили, що залишкові піки в цій області після дейтерування $EmimBF_4$ на C_2 можуть походити від комбінації розтягнень кільця на $\sim 1570\text{ cm}^{-1}$.

Проте обидві групи визнали, що компонент з високим хвильовим числом при 3170 cm^{-1} залишається незмінним після дейтерування і, таким чином, не містить значних внесків від валентної вібрації C^2-H . [111,127] *Ab initio* розрахунки та криогенні ІЧ-спектри малих іонних кластерів $EmimBF_4$ [127] показали, що значне червоне зміщення спектральних схем C^2-H , нетипове для іонних рідин, відбувається в малих аніонних кластерах. Однак катіонні та більші аніонні кластери більш підходять для відтворення акуратного ІЧ-спектру іонних рідин. Було відмічено, що в цих кластерах спектральний внесок C^2-H за своєю природою охоплює ширший діапазон хвильових чисел, ніж очікується від спричиненого кластером м'якого червоного зсуву. В іншому недавньому дослідженні пару смуг при 3120 cm^{-1} було пов'язано з резонансом Фермі між коливанням розтяжки C^2-H та обертоном деформації кільця на основі ангармонічних розрахунків для $RmimTFSI$, тоді як частина з високим хвильовим числом профілю розтягування кільця $C-H$ (спостереження при 3160 cm^{-1} в ІЧ-випромінюванні) пов'язана з симетричними та антисиметричними розтягуваннями $C^{(4,5)}-H$. [128] Триваюча дискусія щодо зв'язку H -іонного з'єднання та резонансу Фермі ще не була узгоджена. Тим не менш, останні дослідження з цього питання, які використовують ІЧ-спектроскопію $EmimTFSI$ як окремих іонних пар у нанокрапельках гелію [129], припускають, що обидва ефекти сприяють складній широкій частині з низьким хвильовим числом кільця $C-H$, який відноситься до режиму розтягування C^2-H . Молекулярна динаміка *ab initio* з використанням функціоналу густини з поправкою на дисперсію [131,132] показала, що незважаючи на те, що спектральні внески, що походять від фрагмента C^2-H , виявляються при дещо нижчих хвильових числах, вони охоплюють досить широкий діапазон, сильно перекриваючи $C^{(4,5)}-H$ внески. Тим не менш, нижчі внески хвильового числа профілю розтягування C^2-H домінують міцно зв'язаними конфігураціями. Це також підтверджується прогресивним червоним зміщенням внесків кільця $C-H$ зі збільшенням основності аніонів. [131] Останнє спостереження визнають обидві групи, які ініціювали дискусію. [133,134]

Ацетат (CH_3COO^-)

Оцтова кислота є однією з найпростіших структур, у яких можна знайти ацетат. Як зазначав у своїй роботі Медхет[79] характерною смугою ацетатної групи є розтягування $\text{C}=\text{O}$, яка з'являється при 1709 cm^{-1} у газовій фазі розчину. Така сама смуга $\text{C}=\text{O}$ отримана при 1788 cm^{-1} для оцтової кислоти в газовій фазі[78]. Ацетатну групу досліджено у випадку мономеру оцтової кислоти. У той самій роботі[79], Медхет та колеги дійшли до висновку, що з розрахованих частот вищі інтенсивності відповідають смугам деформації OCO , CH_3 , розтягування $\text{C}-\text{O}$ і, нарешті, розтягування $\text{C}=\text{O}$, з частотами смуг $682,16\text{ cm}^{-1}$, $1002,36\text{ cm}^{-1}$, $1216,97\text{ cm}^{-1}$ і $1855,35\text{ cm}^{-1}$ відповідно. Більша інтенсивність відповідає характерній смузі $\text{C}=\text{O}$, що тягнеться при $1855,35\text{ cm}^{-1}$.

ІЧ-спектри та спектри комбінаційного розсіювання $[\text{C2C1im}][\text{CH}_3\text{COO}]$ та $[\text{C4C1im}][\text{CH}_3\text{COO}]$ обговорювалися Томасом та ін.[80] та Кабако та ін., [81] відповідно. Іто та Бернштейн[82] обговорили ІЧ-спектри та спектри комбінаційного розсіювання водних розчинів форміату, оксалату та ацетату; Віднесення мод $\nu_s(\text{COO})$ і $\nu_{as}(\text{COO})$ в іонних рідинах $[\text{CnC1im}][\text{CH}_3\text{COO}]$ є громіздким через перекривання смуг кільцевих мод імідазолію в тому самому спектральному діапазоні. Велика кількість робіт стосується коливальних спектрів ацетату в лужних солях і комплексах металів[82]. Однак пряме порівняння з частотами, що спостерігаються в іонних рідинах, непросте, оскільки частоти $[\text{CH}_3\text{COO}]^-$ дуже чутливі до координації. Крім того, теоретичні розрахунки для $[\text{CnC1im}]^+$ та $[\text{CH}_3\text{COO}]^-$ у газовій фазі можуть призвести до перенесення протона та утворення N-гетероциклічного карбену. Це вважається важливим кроком у процесі поглинання CO_2 , але іонне середовище в рідкій фазі стабілізує іони[82]. Теоретичним інструментом, використаним Томасом та ін.[80], було моделювання молекулярної динаміки ab initio 36 пар $[\text{C2C1im}] + -[\text{CH}_3\text{COO}]^-$, тоді як Кабако та ін., [81] виконані розрахунки DFT/B3LYP кластера, що складається з двох пар

іони $[\text{C4C1im}]^+ - [\text{CH}_3\text{COO}]^-$. Щоб ідентифікувати смуги $[\text{CH}_3\text{COO}]^-$, корисно порівняти коливальні спектри рідин на основі ацетату та інших іонних рідин з тим самим катіоном. Кабако та ін., [82] порівнювали ІЧ-спектри та спектри комбінаційного розсіювання $[\text{C4C1im}][\text{CH}_3\text{COO}]$, $[\text{C4C1im}][\text{BF}_4]$ і $[\text{C4C1im}][\text{PF}_6]$. Смуги Рамана при

1334 cm^{-1} і 1567 cm^{-1} , приписані Томасом та ін.[80] ацетат-аніону, насправді належать до імідазолієвих кільцевих мод.

Модель коливань для BF_4^-

Якщо розглядати аніон тетрафтороборат то варто зазначити роботу Городін та ін.[58] Вони припустили, що октаедрична симетрія аніона $[\text{PF}_6]^-$ порушується в іонній рідині $[\text{C4C1im}]^+ [\text{PF}_6]^-$, оскільки повністю симетричний режим розтягування (A_{1g}), який є ІЧ-неактивним на основі O_h точкова група ізолюваного $[\text{PF}_6]^-$, фактично спостерігається в ІЧ-спектрі. Аналогічний ефект було виявлено Кацюбою та ін.[54], які спостерігали смугу $[\text{BF}_4]^-$, що відповідає моді $\nu_s (A_1)$ в ІЧ-спектрі $[\text{C2C1im}][\text{BF}_4]$. У випадку $[\text{C4C1im}][\text{PF}_6]$, навіть незважаючи на те, що $\nu_s(A_{1g})$ спостерігається в ІЧ-спектрі, не спостерігалось зняття виродження аніонних смуг в ІЧ-спектрах[58]. Тому Городін та ін.[58] запропонували що $[\text{PF}_6]^-$ зберігає квазіоктаедричну симетрію в іонній рідині. Було знайдено моду $\nu_s(F_2) [\text{BF}_4]^-$ у вигляді широкої смуги з максимумом при 1062 cm^{-1} в ІЧ-спектрі $[\text{C4C1im}][\text{BF}_4]$. Навпаки, Холломб та ін.[99] виявили, що мода $\nu_s(F_2)$ розпадається на три піки (1015, 1033 і 1045 cm^{-1}) в ІЧ-спектрі $[\text{C4C1im}][\text{BF}_4]$.

Додатково, для більш надійного віднесення індивідуальних смуг, нами були проведені квантовохімічні розрахунки молекули DMSO, аніонів BF_4^- , OAc^- так катіону Bmim^+ в газовій фазі. Частоти відповідних внутрішньо-молекулярних коливань молекули DMSO, аніонів BF_4^- , OAc^- так катіону Bmim^+ були наведені в таблицях 2.3, 2.4, 2.5, 2.6 відповідно:

Таблиця 2.3 Квантовохімічні розрахунки для катіону Bmim⁺

Mode	Frequency, cm ⁻¹	Frequency', cm ⁻¹	Intensity
1	74.56	71.58	0,13
2	83.11	79.79	0,00
3	91.61	87.95	0,70
4	108.84	104.49	0,15
5	189.93	182.33	3,90
6	236.75	227.28	0,56
7	247.02	237.14	0,31
8	266.73	256.06	0,01
9	308.51	296.17	0,09
10	373.36	358.43	0,39
11	474.03	455.07	1,44
12	630.44	605.22	0,96
13	632.22	606.93	2,01
14	637.95	612.43	18,42
15	745.43	715.61	8,67
16	749.27	719.30	17,35
17	759.30	728.93	8,74
18	808.25	775.92	7,68
19	831.28	798.03	28,45
20	866.83	832.16	0,00
21	920.73	883.90	0,38
22	967.36	928.67	0,36
23	1030.64	989.41	0,80
24	1039.71	998.12	0,78
25	1048.01	1006.09	0,94
26	1063.80	1021.25	1,10
27	1111.04	1066.60	4,05
28	1134.03	1088.67	15,52
29	1138.35	1092.82	5,47
30	1160.57	1114.15	0,00
31	1176.95	1129.87	108,26
32	1191.78	1144.11	0,66
33	1273.62	1222.68	0,35
34	1280.32	1229.11	16,68

Mode	Frequency, cm ⁻¹	Frequency', cm ⁻¹	Intensity
35	1310.56	1258.14	1.89
36	1340.76	1287.13	9.11
37	1343.25	1289.52	0.34
38	1352.88	1298.76	2.70
39	1377.96	1322.84	11.87
40	1413.58	1357.04	8.80
41	1427.51	1370.41	3.70
42	1444.51	1386.73	2.03
43	1451.16	1393.11	11.90
44	1480.33	1421.12	5.38
45	1507.54	1447.24	15.35
46	1517.89	1457.17	0.90
47	1521.93	1461.05	4.42
48	1528.62	1467.48	2.77
49	1529.60	1468.42	10.63
50	1532.19	1470.90	11.44
51	1541.68	1480.01	2.59
52	1618.24	1553.51	61.34
53	1622.78	1557.87	16.18
54	3032.93	2911.61	4.88
55	3044.52	2922.74	22.00
56	3055.76	2933.53	25.91
57	3067.38	2944.68	0.07
58	3085.72	2962.29	7.86
59	3087.25	2963.76	16.58
60	3095.39	2971.57	5.28
61	3121.73	2996.86	36.76
62	3135.73	3010.30	11.52
63	3138.17	3012.64	17.58
64	3178.32	3051.19	0.40
65	3194.09	3066.33	0.48
66	3304.15	3171.98	14.27
67	3320.57	3187.75	18.88
68	3330.46	3197.24	14.58

Таблиця 2.4 Квантовохімічні розрахунки для BF_4^- .

Mode	Frequency, cm^{-1}	Frequency', cm^{-1}	Intensity
1	336.89	323.41	0.00
2	336.89	323.41	0.00
3	501.38	481.32	2.93
4	501.38	481.32	2.93
5	501.38	481.32	2.93
6	741.47	711.81	0.00
7	1052.12	1010.04	455.68
8	1052.12	1010.04	455.68
9	1052.12	1010.04	455.68

Таблиця 2.5 Квантовохімічні розрахунки для OAc^-

Mode	Frequency, cm^{-1}	Frequency', cm^{-1}	Intensity
1	423.22	406.29	1.12
2	589.33	565.76	4.62
3	627.71	602.60	4.21
4	865.73	831.10	70.04
5	997.38	957.48	3.33
6	1033.06	991.74	8.12
7	1336.92	1283.44	34.53
8	1377.48	1322.38	246.28
9	1499.26	1439.29	6.69
10	1512.60	1452.10	0.30
11	1755.69	1685.46	422.43
12	2998.83	2878.88	45.06
13	3058.32	2935.99	82.10
14	3082.13	2958.84	93.53

Таблиця 2.6 Квантовохімічні частоти коливань для DMSO

Mode	Frequency, cm ⁻¹	Frequency', cm ⁻¹	Intensity
1	183.01	175.69	0.00
2	230.87	221.64	0.50
3	283.33	272.00	0.62
4	295.69	283.86	7.12
5	359.69	345.30	7.52
6	634.90	609.50	10.04
7	665.01	638.41	20.40
8	904.81	868.62	2.15
9	944.47	906.69	5.86
10	972.02	933.14	12.84
11	1038.60	997.06	22.89
12	1102.37	1058.28	111.44
13	1346.92	1293.04	0.78
14	1370.38	1315.56	6.51
15	1471.06	1412.22	9.37
16	1484.20	1424.83	3.06
17	1488.80	1429.25	0.46
18	1506.79	1446.52	19.98
19	3060.39	2937.97	4.62
20	3062.72	2940.21	19.98
21	3156.77	3030.50	0.04
22	3160.91	3034.47	14.37
23	3168.70	3041.95	3.30
24	3169.20	3042.43	4.76

2.3 Математична обробка даних

Основним етапом під час математичної обробки ІЧ-спектрів даних є вибір аналітичної форми спектральної лінії. Частіше за все для інтерполяції піків, які складають спектр, використовують наступні функції: функція Гаусса, функція Лоренці, та дві функції Фойгта, які відрізняють тим, що одна з них використовує гауссову напівширину піку, а інша ще й лоренцеву.

Функція Гаусса (Gaussian [Amplitude])

$$I(\nu) = a_0 \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\nu - \nu_{\max}}{\nu_{\frac{1}{2}}^{\text{Gauss}}} \right)^2 \right] \quad (2.1)$$

де a_0 – амплітуда;

$\nu_{\max}$ - частота максимуму (положення), cm^{-1} ;

$\nu_{\frac{1}{2}}^{\text{Gauss}}$ - гауссова напівширина піку, cm^{-1} .

Функція Лоренца (Lorentzian [Amplitude])

$$I(\nu) = \frac{a_0}{1 - \left(\frac{\nu - \nu_{\max}}{\nu_{\frac{1}{2}}^{\text{Lorentz}}} \right)^2} \quad (2.2)$$

де a_0 – амплітуда;

$\nu_{\max}$ - частота максимуму (положення), cm^{-1} ;

$\nu_{\frac{1}{2}}^{\text{Lorentz}}$ - лоренцева напівширина піку, cm^{-1} ;

Функція Гауса краще інших з високою точністю описує апаратний контур лінії, який виникає за рахунок інструментальних оптичних та електричних ефектів, які відносяться до неідеальності оптичної конструкції та специфіки функції відгуку спектрометра, але через це виникає розширення спектральних ліній. Це важливо враховувати під час обробки експериментальних піків. Розширення ліній спектру молекул газової фази можна пояснити із принципу Гейзенберга та часом життя енергетичних станів. Відповідно до цього принципу невизначенність в енергії зворотно пропорційна невизначенності у часі знаходження молекули у певному енергетичному стані, а через це ми приходимо до невизначенності в ширині. Саме це підштовхує нас до лоренцевої форми лінії. Варто зазначити, що що уширення коливальних ліній може бути за рахунок випадкової модуляції дипольного моменту молекули, і якщо припустити, що статистичні властивості обурюючого шуму для кожної молекули однакові, то кожна молекула поглинає, або випромінює, одну і ту саму лінію лоренцевої форми. Але це не вірно для конденсовані фази, якщо молекули мають великий дипольний момент, локалізований на окремій функціональній групі. Молекули, які знаходяться поруч такої групи, будуть знаходитися у іншому середньому полі, ніж сусіди які далі від групи. За рахунок цього різні сусіди будуть мати різні частотні зсуви і різні положення ліній в спектрі. Сукупність положень окремих ліній, які відповідають локальному оточенню, створюють контур полоси, яку ми бачимо. Таку полосу називають нерівномірно уширеною, а її не можна розкласти на елементарні

лінії, навідміну від рівномірно уширеної лоренцевої. Можна було б на цьому зупинитися, але через те що оточення змінюється, через поступального броунівського руху молекула змінює локальне оточення. Через це і змінюється частота поглинання або випромінювання. Проще кажучи, кожен пік є сукупністю, строго математичною та інтегральною, усіх функції, які вносять вклад в уширення коливально-обертального переходу. Через це, ми і обрали функцію Фойгта, яка є інтегральною сукупністю лоренціана та гауссіана.

Функція Фойгта (Voigt [Amplitude])

$$I(\nu) = \frac{a_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-\nu'^2)}{\gamma^2 + \left(\frac{\nu - \nu_{\max}}{\nu_{\frac{1}{2}}^{Gauss}} - \nu' \right)^2} d\nu'}{\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-\nu'^2)}{\gamma^2 + \nu'^2} d\nu'} \quad (2.3)$$

де a_0 – амплітуда;

$\nu_{\max}$ - частота максимуму (положення), см^{-1} ;

$\nu_{\frac{1}{2}}^{Gauss}$ - гауссова напівширина піку, см^{-1} ;

γ - параметр форми піку.

Функції Фойгта (Voigt [Amplitude, Gaussian/Lorentzian Width])

$$I(\nu) = \frac{a_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-\nu'^2)}{\frac{(\nu_{\frac{1}{2}}^{Lorentz})^2}{2(\nu_{\frac{1}{2}}^{Gauss})^2} + \left(\frac{\nu - \nu_{\max}}{\sqrt{2}\nu_{\frac{1}{2}}^{Gauss}} - \nu' \right)^2} d\nu'}{\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-\nu'^2)}{\frac{(\nu_{\frac{1}{2}}^{Lorentz})^2}{2(\nu_{\frac{1}{2}}^{Gauss})^2} + \nu'^2} d\nu'} \quad (2.4)$$

де a_0 – амплітуда;

$\nu_{\max}$ - частота максимуму (положення), см^{-1} ;

$\nu_{\frac{1}{2}}^{Gauss}$ - гауссова напівширина піку, см^{-1} ;

$\nu_{\frac{1}{2}}^{Lorentz}$ - лоренцева напівширина піку, см^{-1} ;

Далі переходимо до етапу обробки даних для розчинів. Враховуючи той факт, що в усіх трьох спектральних областях які ми обрали велика кількість полум, а відповідно і велика кількість параметрів для оптимізації, то обробку кожного спектру провводили в декілька етапів.

3.1 Коливальні спектри сумішей BmimOAc та BmimBF₄ з DMSO в області валентних коливань SO

На рисунку 3.1 наведено валентні коливання SO та валентні коливання BF області 850-1150 см⁻¹.

Як видно на спектрі (рис 3.1) спостерігається зміна інтенсивності спектрів коливання зі зміною концентрації, деформація форми смуг. На жаль, у суміші BmimBF₄ валентні коливання BF і SO накладаються один на одного, що ускладнює їх кількісний аналіз.

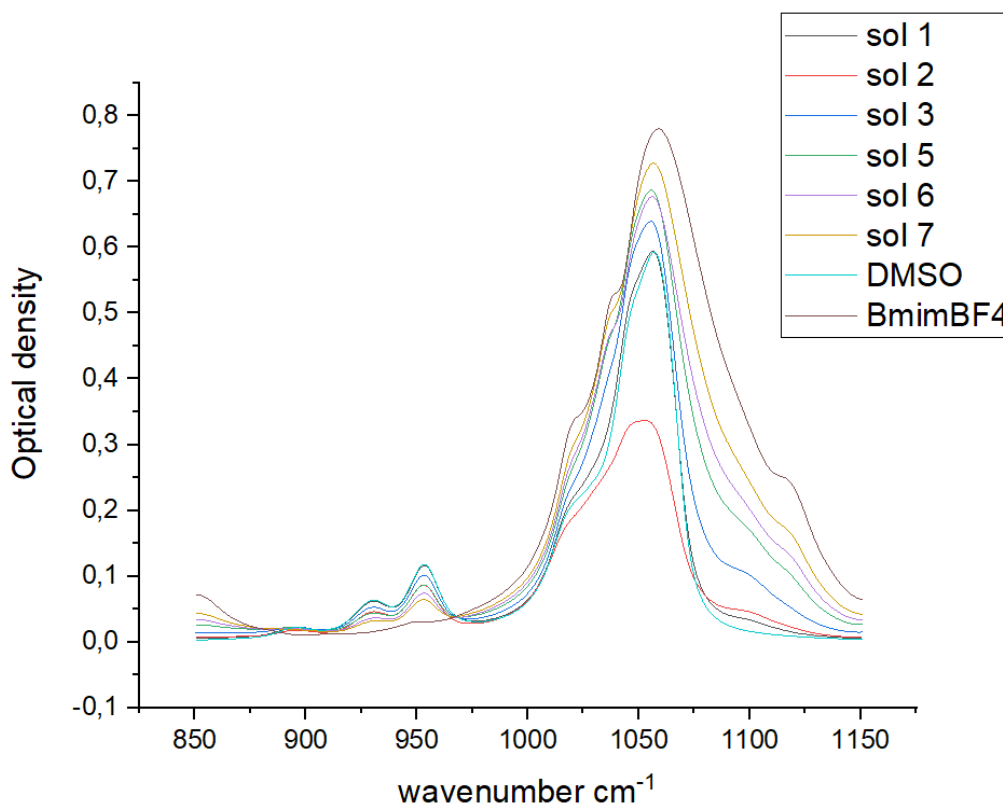


Рис. 3.1 Коливальний спектр суміші BmimBF₄ з DMSO в області 850-1150 см⁻¹.

Можна припустити, що коливання димеру SO в розчинах з іонною рідиною є суперпозицією димерної смуги та смуги взаємодії SO з СН імідазольного кільця. Смуга димера накладається на смугу взаємодії катіона з розчинником і вона порівняна з

взаємодією в чистому розчиннику, що видно з рис. 3.2. Результати розкладання спектрів в даній області на індивідуальні смуги зазначені в таблиці 3.1

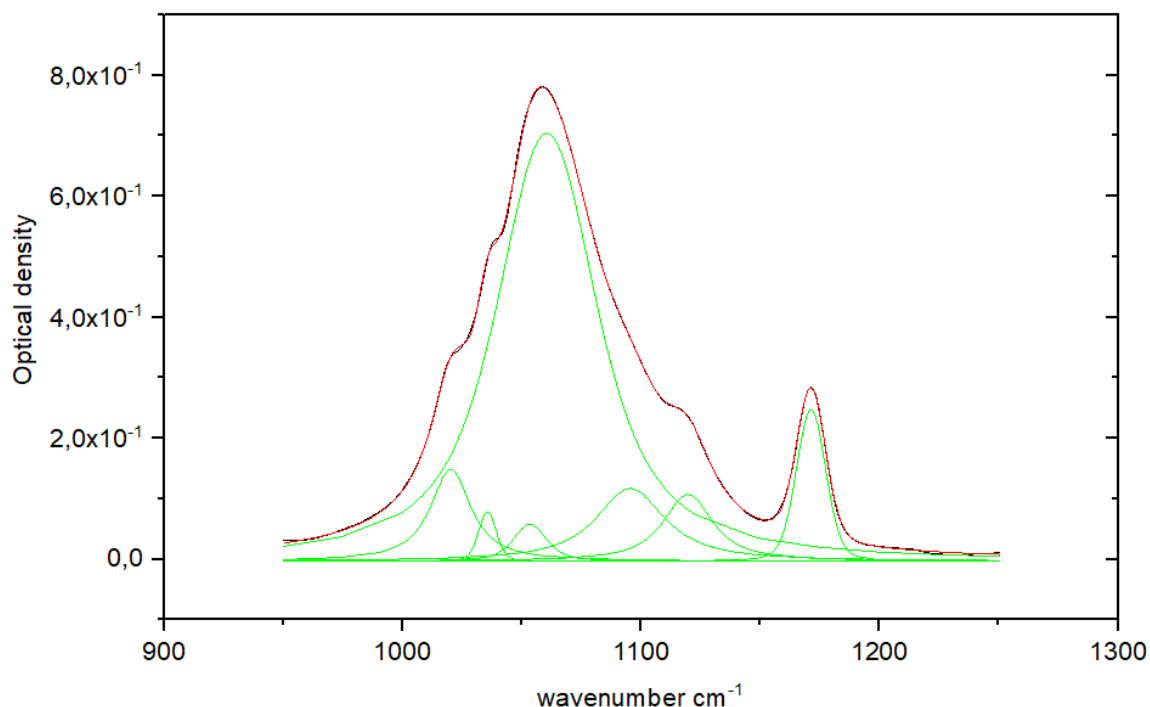


Рис. 3.2 Розкладання на індивідуальні смуги розчину BmimBF₄ з DMSO з концентрацією 1,8035 в області 900-1150 см⁻¹.

Таблиця 3.1 Характеристики смуг SO Для розчинів Bmim BF₄⁻ + DMSO в області коливань 850-1150 см⁻¹

Коли- вання		DMSO	Sol1	Sol2	Sol3	Sol5	Sol6	Sol7
SO ди- мер	$\bar{\nu}_{\max}$	1047.5 ±0.2	1048.7 ±0.3	1049.3 ±1.1	1047.3 ±0.1	1034.2 ±0.1	1034.3 ±0.1	1035.2 ±0.1
	A	11.9±0.3	16.0±0.5	11.8±0.9	5.3±0.8	1.5±0.1	1.2±0.1	0.8±0.5
	$\bar{\nu}_{1/2}$	21.4±0.2	23.9±0.4	33.9±0.9	16.6±1.0	13.2±0.5	11.3±0.5	9.4±0.4
SO моно- мер	$\bar{\nu}_{\max}$	1060.4 ±0.1	1061.1 ±0.2	1060.3 ±0.1	1058.9 ±0.3	1054.8 ±0.1	1055.4 ±0.1	1056.6 ±0.1
	A	7.4±0.2	5.5±0.3	2.7±1.8	16.4±0.5	35.5±0.6	43.7±0,9	48.0±0.5
	$\bar{\nu}_{1/2}$	16.4 ±0.1	15.0±0.2	18.8±6.1	23.0±0.1	36.6±0.2	42.0±0,4	44.4±0.3

Як видно на спектрі, спостерігається зміна інтенсивності спектрів коливання зі зміною концентрації, деформація форми смуг. На жаль, у суміші BmimBF_4 валентні коливання BF і SO накладаються один на одного, що ускладнює їх кількісний аналіз. Це підтверджує концентраційна залежність на рис. 3.3.

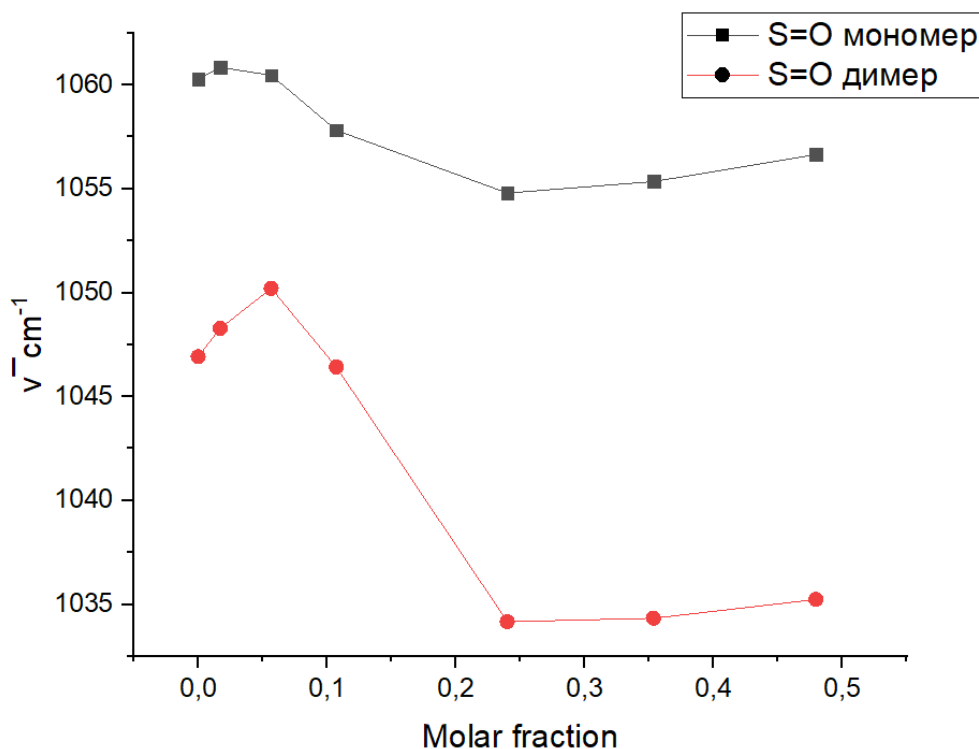


Рис. 3.3 Залежність оптичної густини від концентрації розчинів BmimBF_4 з DMSO для смуг SO .

Саме тому область коливань SO ми досліджували лише у серії розчинів BmimOAc з DMSO , де немає перекривань коливань. На рис 3.4 зображений загальний коливальний спектр усіх досліджуваних розчинів та чистих рідин в області коливань SO .

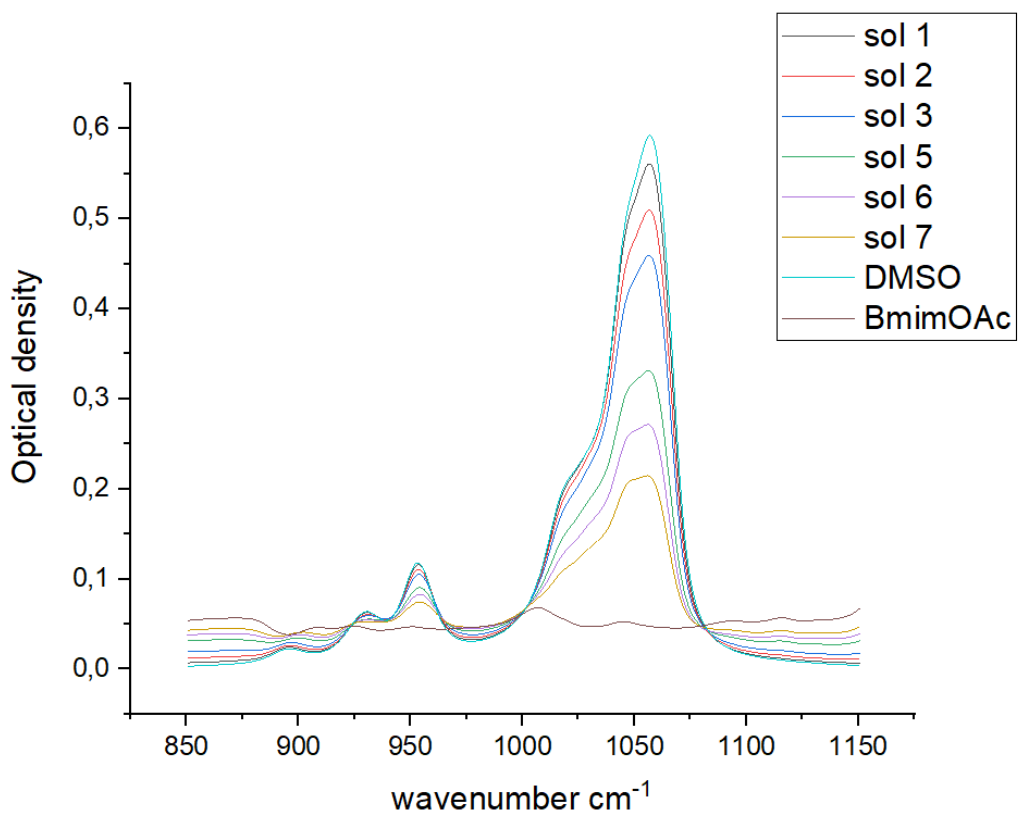


Рис. 3.4 Коливальний спектр суміші BmimOAc з DMSO в області 850-1150 cm^{-1}

Для підтвердження попередньо заначеної гіпотези про накладання смуг коливання BF_4^- на коливання SO нижче представлений результат розкладання на індивідуальні смуги розчину BmimOAc з DMSO з концентрацією 3,1350 моль/л (рис. 3.5).

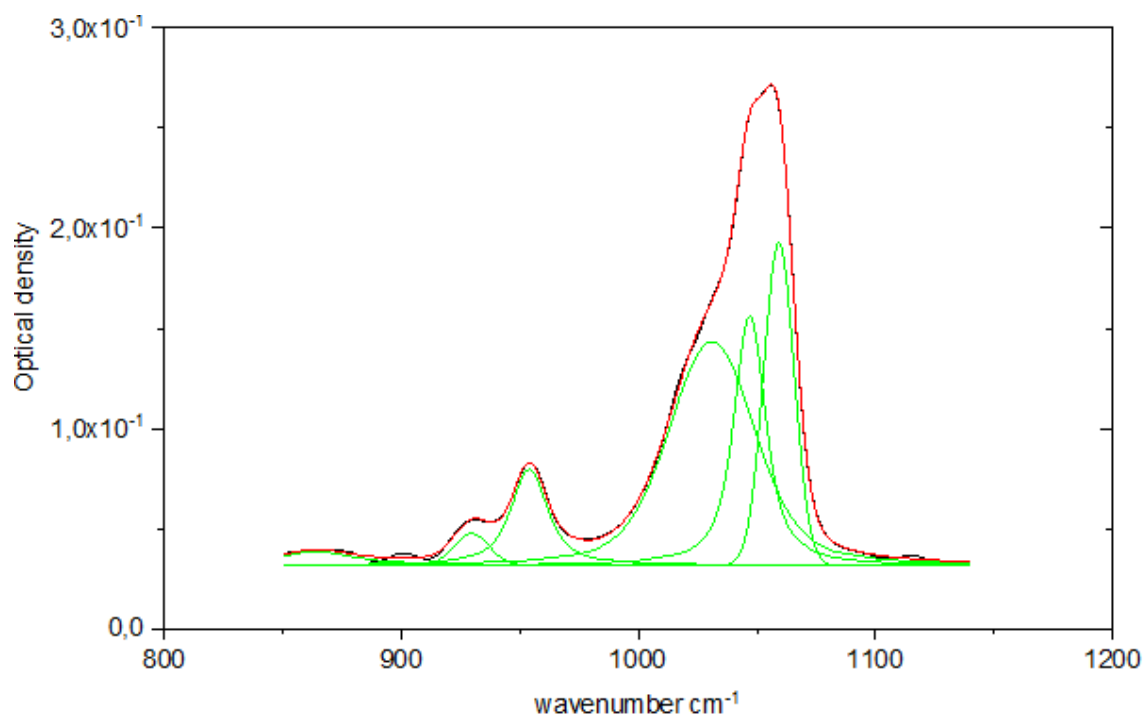


Рис. 3.5 Розкладання на індивідуальні смуги розчину BmimOAc з DMSO з концентрацією 3,1350 в області 900-1150 cm^{-1} .

У ході розкладу смуг для чистого DMSO та в суміші BmimOAc з DMSO в даній області були отримані результати, наведені у таблиці 3.2.

На рис. 3.6 можна побачити, що положення смуг димеру та мономеру майже не змінюються, або змінюються несуттєво, тому це ще раз підтверджує перевагу вибору системи BmimOAc з DMSO в порівнянні з системою BmimBF₄ з DMSO для дослідження саме цих коливань.

Таблиця 3.2 Залежність параметрів положення, висоти на напівширини на напіввисоти піків від концентрації суміші BmimOAc з DMSO.

Peak		DMSO	Sol 1	Sol 2	Sol 3	Sol 5	Sol 6	Sol 7
1	$\bar{\nu}_{\max}$	1059.0 ± 0.1	1060.9 ± 0.1	1061.3 ± 0.1	1060.6 ± 0.2	1059.9 ± 0.1	1061.3 ± 0.1	1059.5 ± 0.1
	A	9.8 ± 0.2	6.9 ± 0.3	6.1 ± 0.5	4.5 ± 0.2	3.4 ± 0.1	0.9 ± 0.2	1.6 ± 0.0
	$\bar{\nu}_{1/2}$	18.6 ± 0.1	15.9 ± 0.1	7.8 ± 0.3	15.1 ± 0.2	14.7 ± 0.2	11.4 ± 0.6	13.9 ± 0.1
2	$\bar{\nu}_{\max}$	1045.0 ± 0.1	1047.9 ± 0.2	1048.7 ± 0.2	1047.8 ± 0.3	1047.9 ± 0.2	1051.0 ± 0.1	1047.7 ± 0.1
	A	10.0 ± 0.4	10.3 ± 0.5	8.6 ± 1.0	9.9 ± 0.3	1.9 ± 0.1	4.7 ± 0.2	2.6 ± 0.2
	$\bar{\nu}_{1/2}$	19.2 ± 0.4	20.9 ± 0.4	21.9 ± 0.7	21.7 ± 0.3	14.4 ± 0.3	23.6 ± 0.4	17.5 ± 0.4
3	$\bar{\nu}_{\max}$	1022.8 ± 0.2	1023.9 ± 0.2	1024.1 ± 0.4	1024.1 ± 0.2	1034.4 ± 0.4	1027.5 ± 0.5	1030.1 ± 0.6
	A	6.0 ± 0.2	7.9 ± 0.2	8.1 ± 0.4	6.2 ± 0.2	8.1 ± 0.2	5.0 ± 0.1	4.5 ± 0.2
	$\bar{\nu}_{1/2}$	31.1 ± 0.4	31.2 ± 0.3	31.1 ± 0.5	31.5 ± 0.3	45.2 ± 0.5	37.6 ± 0.8	45.4 ± 0.7
4	$\bar{\nu}_{\max}$	953.0 ± 0.1	953.5 ± 0.1	953.4 ± 0.1	953.6 ± 0.1	953.8 ± 0.1	953.9 ± 0.1	953.9 ± 0.1
	A	3.1 ± 0.1	2.7 ± 0.1	2.6 ± 0.1	2.4 ± 0.1	1.7 ± 0.1	1.1 ± 0.1	0.9 ± 0.0
	$\bar{\nu}_{1/2}$	18.6 ± 0.2	17.1 ± 0.2	17.7 ± 0.2	18.1 ± 0.2	18.5 ± 0.2	17.8 ± 0.3	18.7 ± 0.2
5	$\bar{\nu}_{\max}$	928.6 ± 0.2	929.3 ± 0.1	929.3 ± 0.1	929.4 ± 0.1	929.5 ± 0.2	929.9 ± 0.3	929.1 ± 0.1
	A	1.0 ± 0.1	1.1 ± 0.1	0.7 ± 0.1	0.6 ± 0	0.3 ± 0	0.2 ± 0	0.2 ± 0.0
	$\bar{\nu}_{1/2}$	17.0 ± 0.6	18.5 ± 0.4	18.0 ± 0.3	17.9 ± 0.4	16.1 ± 0.5	16.2 ± 0.7	18.2 ± 0.5
6	$\bar{\nu}_{\max}$	895.9 ± 0.6	895.5 ± 0.5	896.7 ± 0.7	896.9 ± 0.5	897.0 ± 0		
	A	0.3 ± 0.1	0.5 ± 0.1	0.5 ± 0.1	0.4 ± 0	0.06 ± 0		
	$\bar{\nu}_{1/2}$	19.6 ± 1.9	22.2 ± 1.7	24.8 ± 2.1	24.3 ± 0	17.0 ± 0		

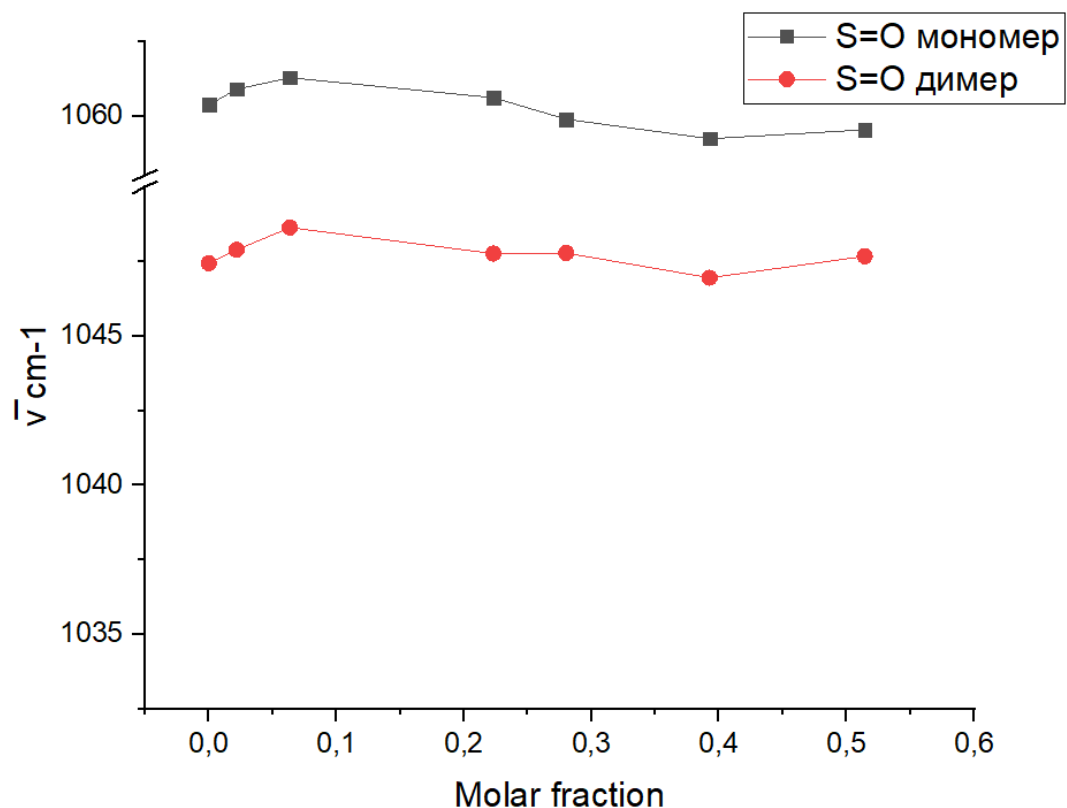


Рис. 3.6 Залежність частот смуг коливань SO від мольної долі в розчина BmimOAc з DMSO.

Після отримання кількісних характеристик коливань ми всеж-таки визначали залежність кількісних характеристик піків від концентрації розчинів, а саме залежність положення від концентрації – рис 3.6, залежність максимальної висоти від концентрації розчинів – 3.7, та залежність Залежність напівширини на напіввисоту піку від концентрації розчинів – 3.8.

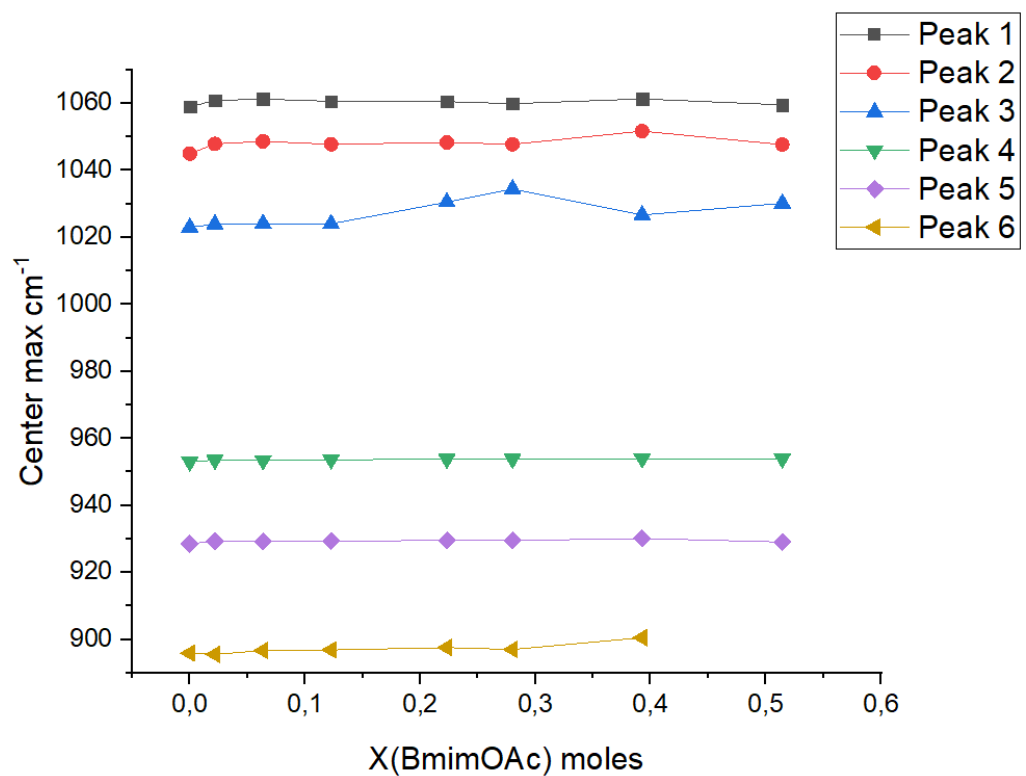


Рис. 3.6 Залежність положення смуг від концентрації розчинів BmimOAc з DMSO.

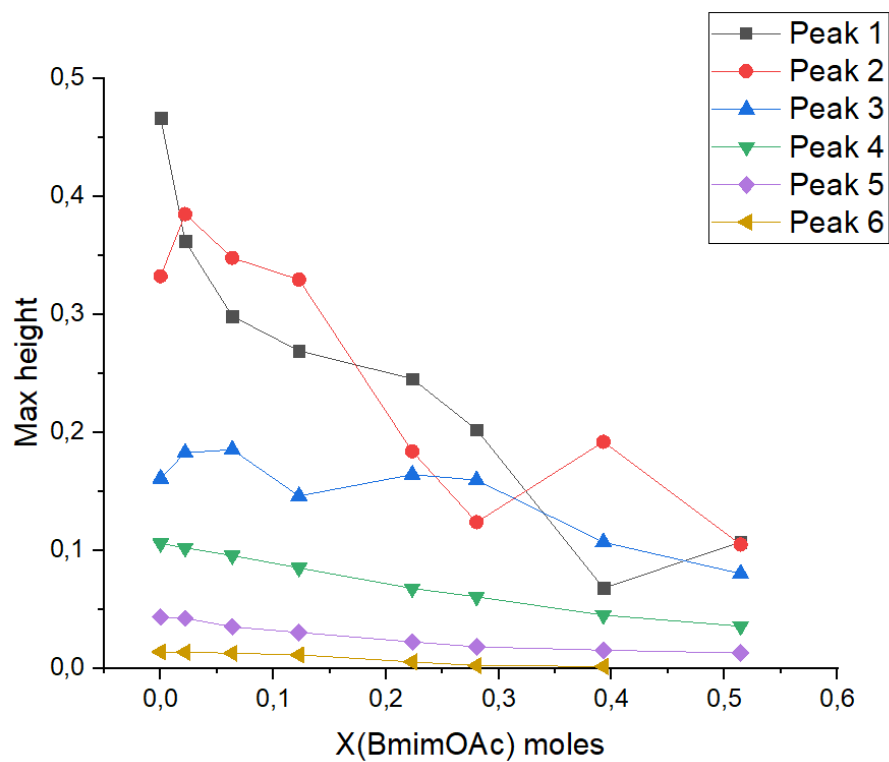


Рис. 3.7 Залежність максимальної висоти від концентрації розчинів BmimOAc з DMSO.

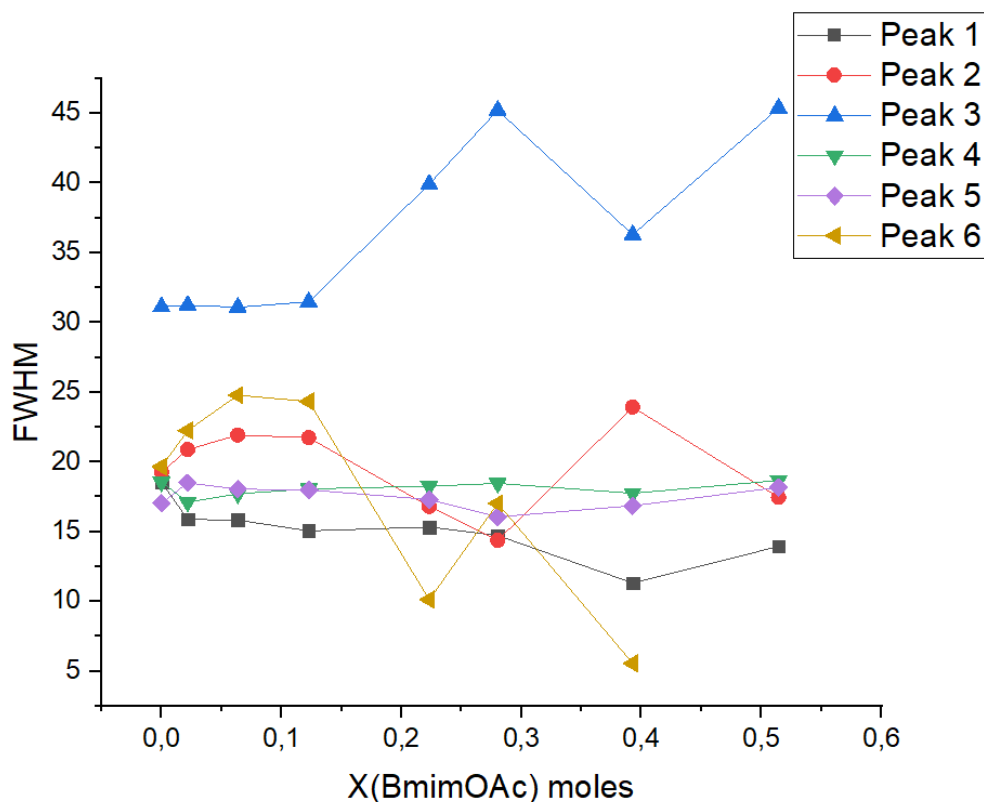


Рис. 3.8 Залежність напівширини на напіввисоту піку від концентрації розчинів BmimOAc з DMSO.

Попередні результати, в основному показують, що взаємодія молекул DMSO одна з одною або з оточення в полярному середовищі, практично заміщається взаємодія з іонною рідиною, тому значних змін спектральних параметрів смуг не спостерігається в тому числі SO мономерної та димерної смуги, проте нами було виявлено наступне явище: якщо інтенсивність смуг пронормувати на інтенсивність смуг СН коливання, вважаючи, що СН₃ коливання мало включені в іон-іонні, іон-молекулярні взаємодії, що підтверджується практично постійним значенням коливань інших трьох смуг (рис 3.9).

Зменшення інтенсивності може свідчити про те, що суттєво змінюється коефіцієнт молярного погашення внаслідок суттєвої зміни оточення з молекулярного на іонне оточення.

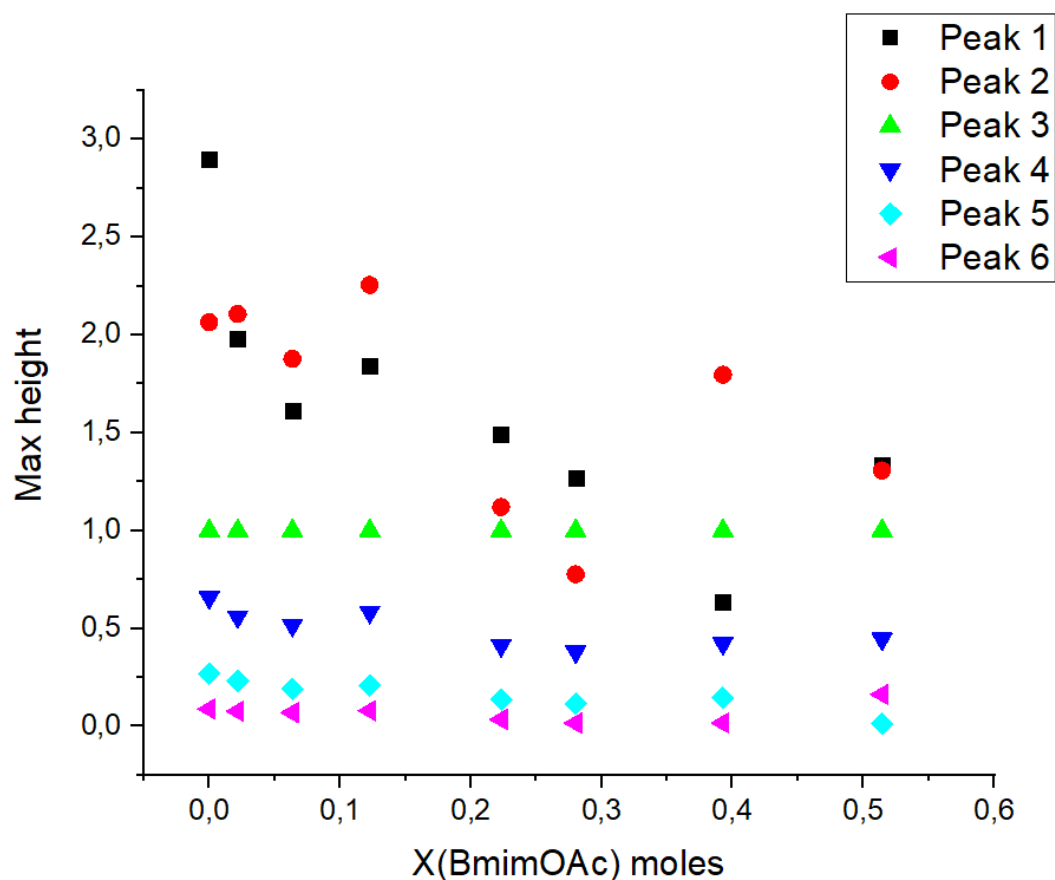


Рис. 3.9 Залежність нормалізованої максимальної висоти від концентрації розчинів BmimOAc з DMSO.

3.2 Коливальні спектри сумішей BmimBF₄ з DMSO в області валентних коливань BF₄⁻

Згідно з квантовохімічними розрахунками, зазначеними в таблиці аніон BF₄⁻ має коливання області ~ 753 см⁻¹ та в області ~ 1050 см⁻¹. У попередньому розділі ми визначили, що коливання в області ~ 1050 см⁻¹ дуже важко ідентифікувати через перекривання з коливаннями SO. Через це аналіз коливань BF₄⁻ проводився лише в області ~ 753 см⁻¹. На рис. 3.11 зображені коливальні спектри чистих BmimBF₄, DMSO та їх розчинів області коливань BF₄⁻ і з нього видно, що в данній області немає коливань DMSO, та положення центрів смуг візуально практично незмінне, тому обрали цю область для дослідження коливань BF₄⁻.

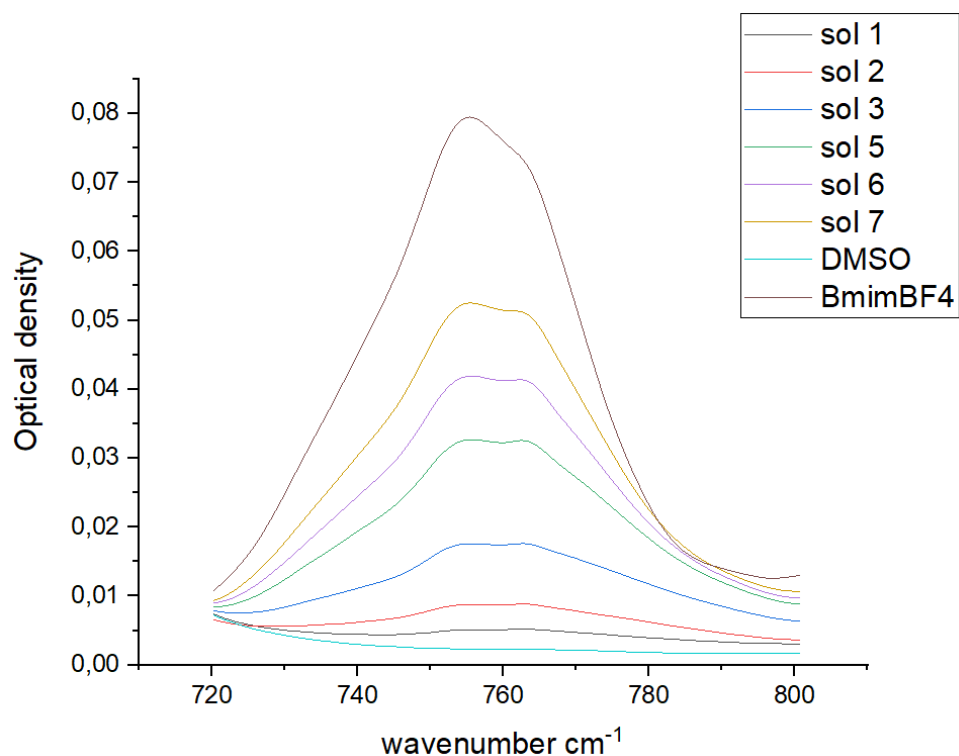


Рис. 3.11 Коливальний спектр чистих BmimBF₄, DMSO та їх розчинів в області коливань BF₄⁻.

Під час розкладання на індивідуальні смуги чистого BmimBF₄ (рис 3.12) було ідентифіковано три смуги які відповідають симетричним валентним коливанням BF₄⁻.

Після розкладання всієї серії розчинів на індивідуальні смуги було побудовано залежність положення центрів смуг від концентрації розчинів (рис. 3.13, таблиця 3). З отриманої залежності можна зробити висновок, що через те, що положення піків практично незмінне, валентні коливання BF₄⁻ не залучені до міжчастинкових взаємодій, чого не можна точно сказати про коливання в області ~ 1050 cm⁻¹ через велику складність їх ідентифікації.

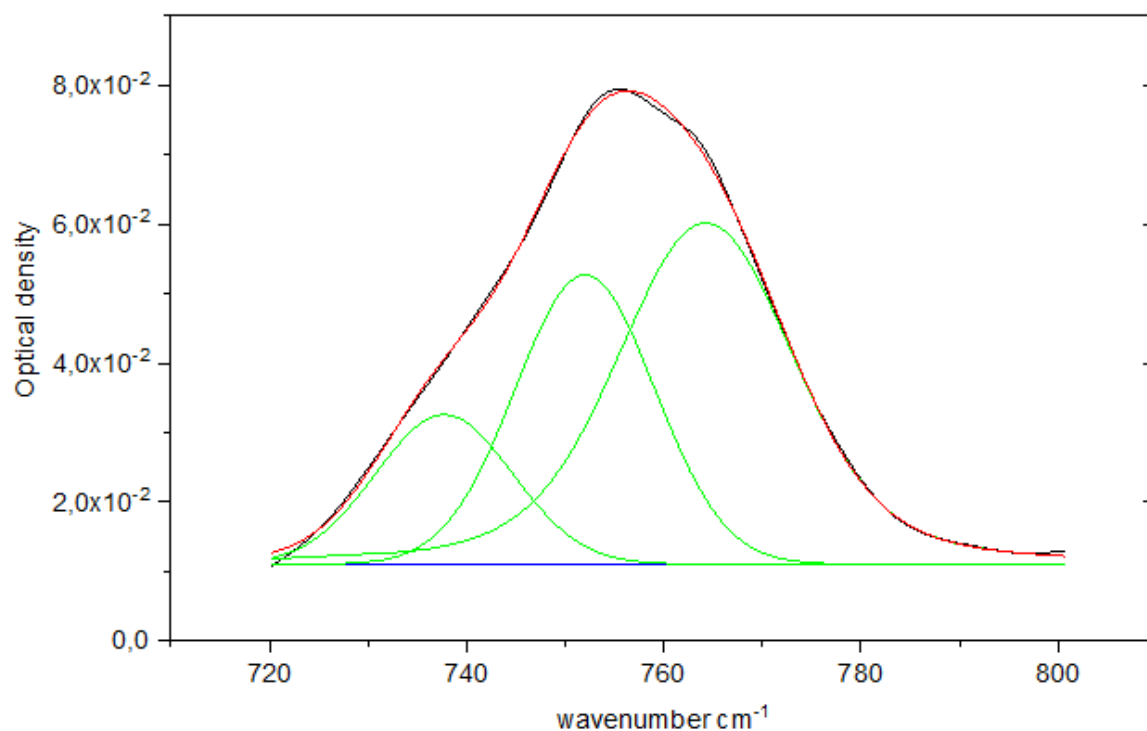


Рис. 3.12 Розкладання на індивідуальні смуги чистого BmimBF₄ в області ~ 753 см⁻¹.

Таблиця 3.3 Характеристики смуг BF₄⁻ для розчинів Bmim BF₄⁻ + DMSO в області коливань 720-800 см⁻¹

Концентрація		1.1412	1.8035	2.1121	2.7109	
Мольна доля		0.1073	0.24	0.3536	0.4797	1
		Sol3	Sol5	Sol6	Sol7	BmimBF ₄
BF ₄ ⁻	$\bar{\nu}_{\max}$	738.4±0.7	738.4±0.4	738.7±0.4	738.9±0.9	737.7±1.4
	A	0.026±0.006	0.065±0.001	0.1±0.01	0.2±0.1	0.4±0.1
	$\bar{\nu}_{1/2}$	14.6±1.3	14.6±0.9	17.7±0.9	18.2±1.7	16.4±2.5
BF ₄ ⁻	$\bar{\nu}_{\max}$	752.7±0.2	752.5±0.3	752.8±0.2	752.8±0.2	752.0±0.9
	A	0.049±0.002	0.19±0.05	0.4±0.1	0.6±0.2	0.7±0.3
	$\bar{\nu}_{1/2}$	15.7±2.2	16.07±1.83	17.6±1.0	17.1±2.7	16.7±2.6
BF ₄ ⁻	$\bar{\nu}_{\max}$	763.0±0.9	763.06±0.7	764.4±0.3	764.2±0.6	764.3±2.2
	A	0.33±0.02	0.69±0.05	1.4±0.1	1.6±0.2	1.3±0.3
	$\bar{\nu}_{1/2}$	32.2±1.3	31.9±0.9	31.0±0.8	27.6±2.5	21.2±1.7

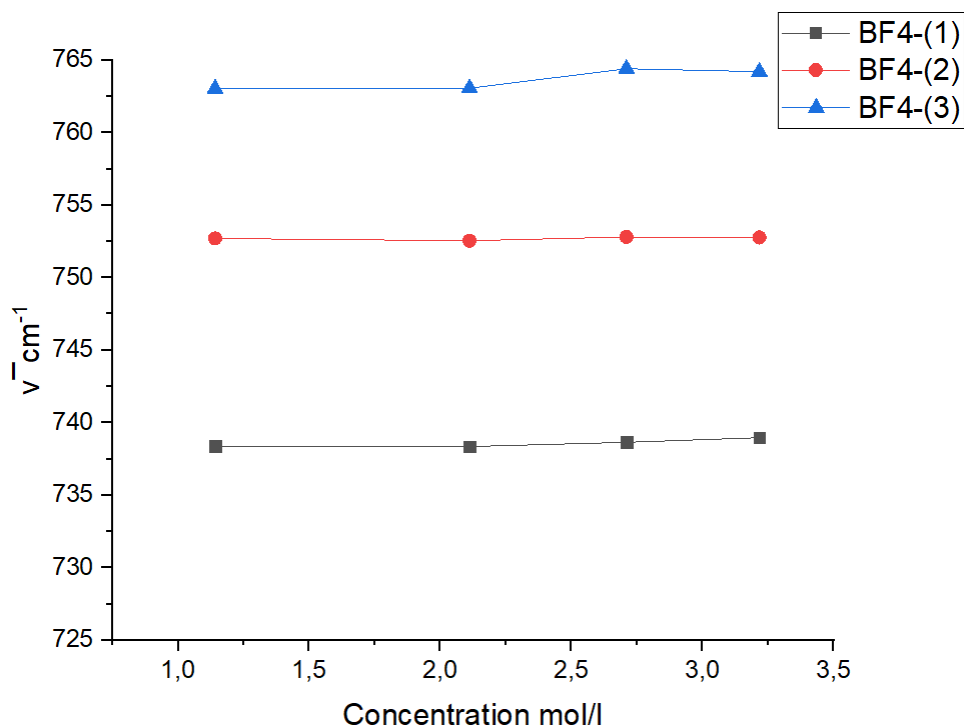


Рис. 3.13 Залежність положення центрів смуг в області валентних коливань BF_4^- від концентрації для всієї серії розчинів.

У ході розкладання на індивідуальні полоси спектр чистого BmimBF_4 (рис. 3.7) були отримані 6 смуг. Смуга з центром $1057.5307 \text{ cm}^{-1}$ відповідає антисиметричному коливанню B-F. Зі зменшенням концентрації іонної рідини за рахунок додавання розчинника, смуги коливань B-F та S=O накладаються один на одну і це ускладнює їх ідентифікацію та кількісне визначення. Як відомо, в даній області, зі збільшенням концентрації DMSO, полоси накладаються один на одну через те, що коливання $\sim 1044 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 1056 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 1064 \text{ cm}^{-1}$. Це піки S=O валентних коливань мономера, димера та в цикличному асоціаті.

Для даних смуг були отримані значення положення піку, відношення напівширини до напіввисота та інтенсивність, що зазначено в таблиці 3.2.

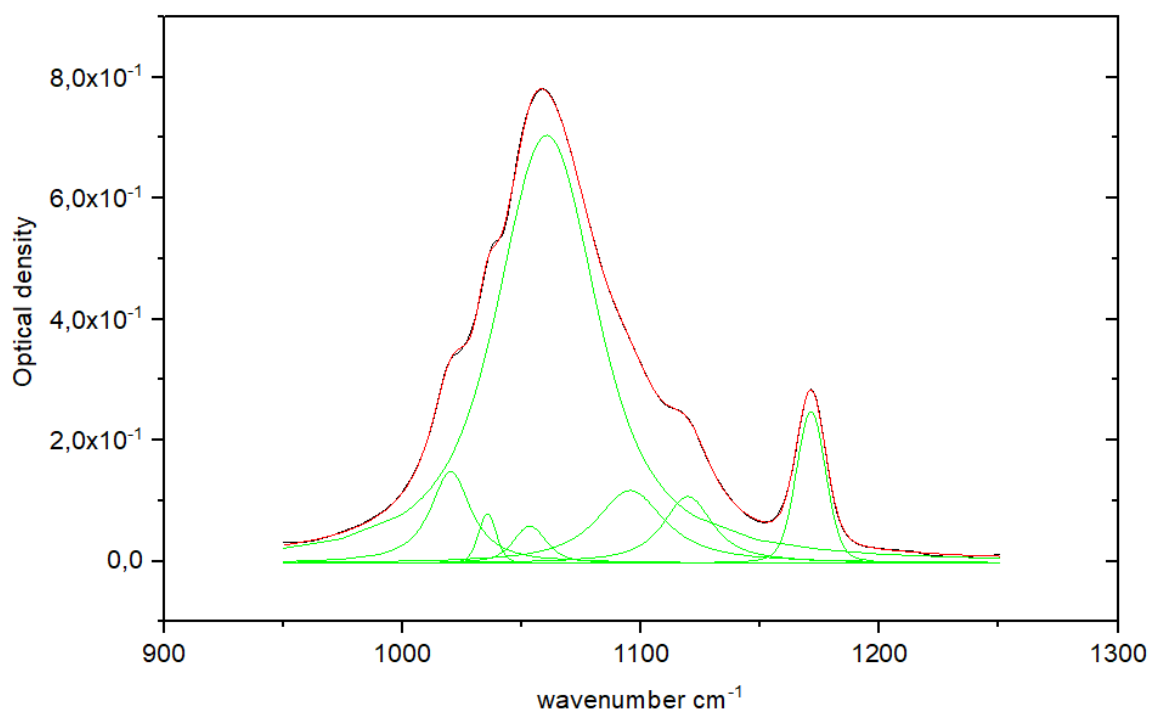


Рис. 3.10 Розклад на індивідуальні смуги чистого BmimBF₄ в області 850-1250 см⁻¹.

Таблиця 3.2 Результати розкладу на індивідуальні смуги чистого BmimBF₄ в діапазоні 850-1150 см⁻¹

Peak Index	Peak Type	Area Intg	$\bar{\nu}_{1/2}$	Max Height	$\bar{\nu}_{\max}$	Area IntgP
1	Voigt	4.5	20.4	0.15	1020.2	6.7
2	Voigt	0.8	8.9	0.08	1035.6	1.3
3	Voigt	1.3	16.4	0.06	1053.4	1.9
4	Voigt	46.5	50.2	0.71	1060.6	69.1
5	Voigt	5.9	34.84	0.12	1095.5	8.9
6	Voigt	3.9	24.9	0.11	1119.7	5.9
7	Voigt	4.2	14.5	0.25	1171.3	6.2

Цікавим є отримання шости смуг, виключаючи смугу під номером 7, які за нашим припущенням можна віднести всіх чотирьох коливань BF через зняте виродження BF₄, саме тому ми вважаємо, що ці коливання це коливання нееквівалентних BF зв'язків.

3.3 Коливальні спектри сумішей BmimOAc з DMSO в області ножничних коливань OAc⁻

Інтригуючим результатом, виявленим при аналізі, було твердження, що у випадку ацетату ці піки відносяться до симетричних та асиметричних коливань ацетату[68], однак у порівнянні зі спектром BF₄, фактично це переконання є хибним і ці два піки ~1400 см⁻¹ та ~1450 см⁻¹ можна було б віднести до коливань імідазольного кільця, але якщо більш детально розглянути спектр, та уважно порівняти спектри обох чистих іонних рідин та розчинника, то можна зробити висновок, що ці два піки відносяться до DMSO, а піком який відноситься до ацетату можна вважати пік ~1380 см⁻¹. На спектрі (рис. 3.8) явно видно, що зі зміною складу змінюється як інтенсивність, а й смуга зрушується в область низьких частот.

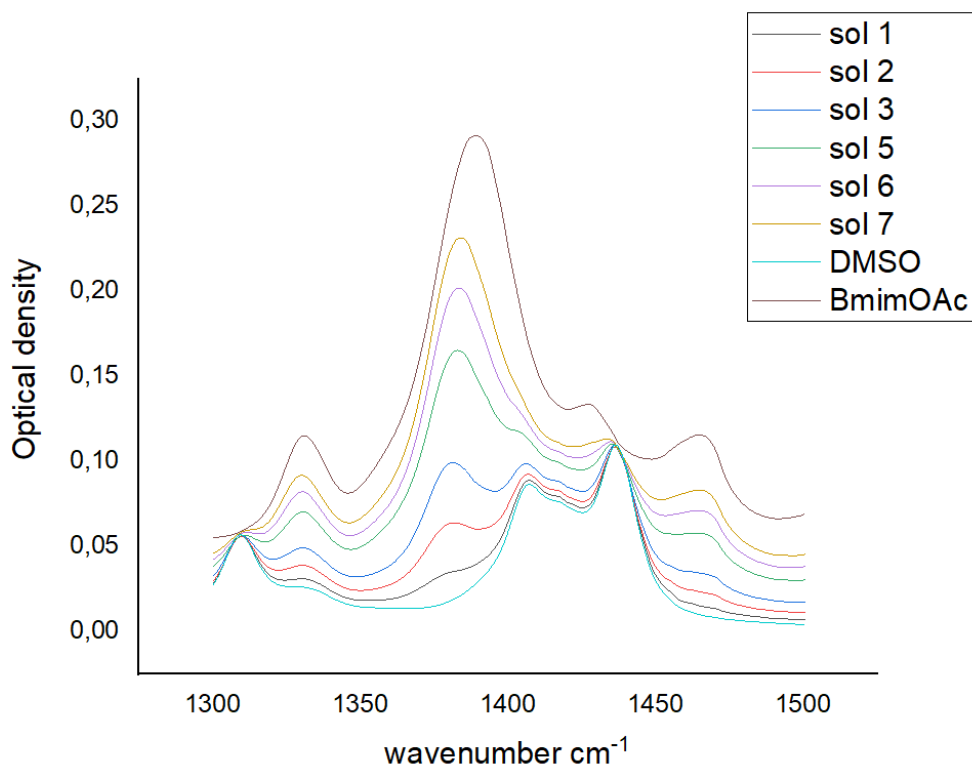


Рис. 3.14 Коливальний спектр суміші BmimOAc з DMSO в області 1300-1500 см⁻¹.

За побудованими концентраційними залежностями видно, що з розведенням положення піку зміщується в область менших частот рис. 3.15, через це можна зробити

припущення, що ацетат іон утворює слабкі водневі зв'язки з метильними групами диметилсульфоксиду.

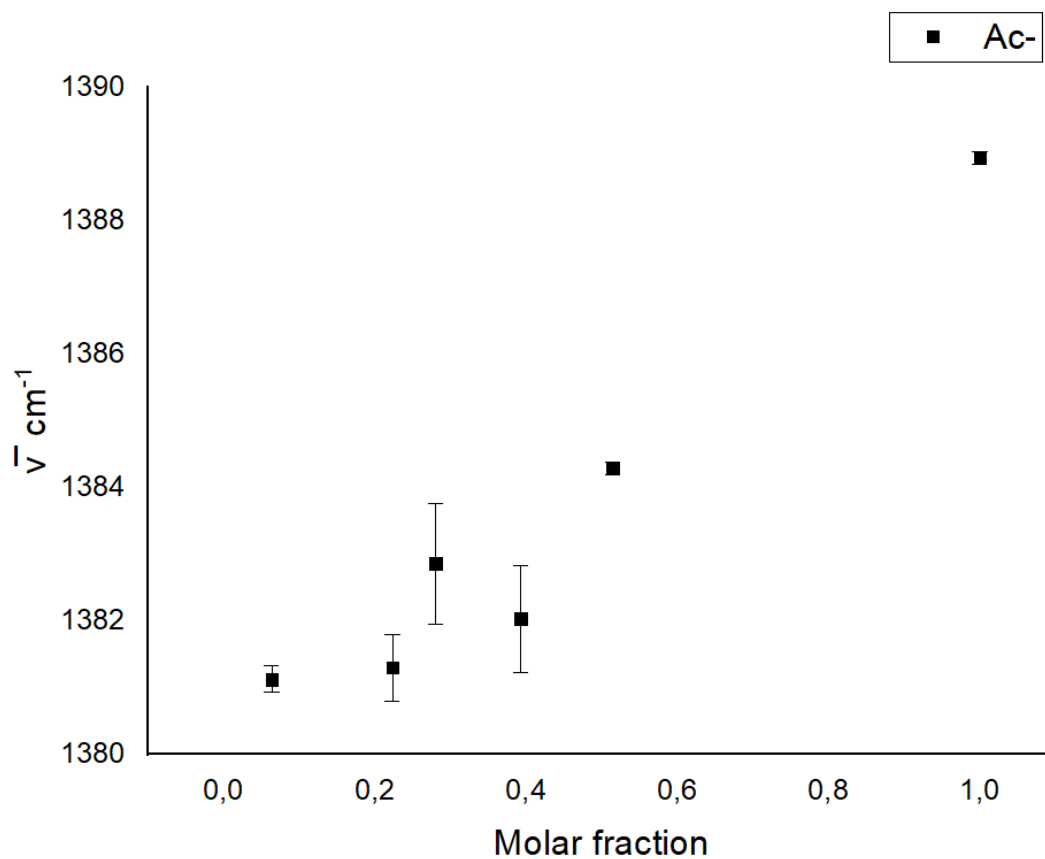


Рис 3.15 Залежність положення піків BmimOAc від мольної долі розчинів.

Таблиця 3.4 Характеристика смуги OAc⁻

Концентрація		0.7401	1.3208	2.507	3.1346	3.6762	
Мольна доля		0.0635	0.2231	0.2802	0.3927	0.5143	1
		Sol 2	Sol 3	Sol 5	Sol 6	Sol 7	BmimOAc
OAc ⁻	$\bar{\nu}_{\max}$	1381.1 ±0.2	1381.3 ±0.5	1382.9 ±0.9	1382.0 ±0.8	1384.3 ±0.1	1388.9 ±0.1
	A	0.9±0.1	1.7±0.3	2.7±0.5	2.4±0.8	8.9±0.5	0.62±0.1
	$\bar{\nu}_{1/2}$	22.8±0.6	22.1±0.8	23.2±1.1	21.7±0.9	31.4±0.7	13.8±0.6

3.4 Коливальні спектри сумішей VmimOAc та VmimBF_4 з DMSO в області валентних коливань -CH імідазольного кільця.

Як для VmimBF_4 так і для VmimOAc особлива увага приділялася області коливань C-H імідазольного кільця: $2800\text{-}3300\text{ см}^{-1}$. В цій області можна детально прослідкувати вплив міжчастинкових взаємодій в системах іонна рідина – полярний розчинник. За результатами, які зазначені у третьому розділі можна зазначити, що в системі VmimOAc з диметилсульфоксидом чітко виражені коливання C-H імідазольного кільця, які розтягуються зі зменшенням концентрації іонної рідини в бік низьких частот, та смуги стають більш ширшими. Для розчинів VmimBF_4 з DMSO зберігається та сама закономірність але уширення смуг є не таким гладким як в системі з ацетатом.

Найважливіший результат, який ми можемо ідентифікувати, крім коливань C-H це те, що в системі з ацетатом смуги є більш широкими та зрушеними в область низьких частот, що явно вказує на інтенсивнішу взаємодію з аніоном, а широка смуга вказує на утворення водневого зв'язку, навідміну до системи з VmimBF_4 (рис. 3.18). Таким чином, можна констатувати, що в чистій іонній рідині VmimOAc і в розчинах з DMSO зберігаються досить міцні водневі зв'язки між катіоном і аніоном (рис. 3.17).

На рис. 3.19 та 3.20 представлений розклад на індивідуальні полоси для чистого VmimBF_4 в областях $2800\text{-}3000\text{ см}^{-1}$ та $3000\text{-}3200\text{ см}^{-1}$. Цікавим фактом є те, що розділення області $2800\text{-}3200\text{ см}^{-1}$ спостерігається лише для чистого VmimBF_4 , а для його розчинів з DMSO це розділення унеможлиблює ідентифікацію смуг, але про це буде написано далі.

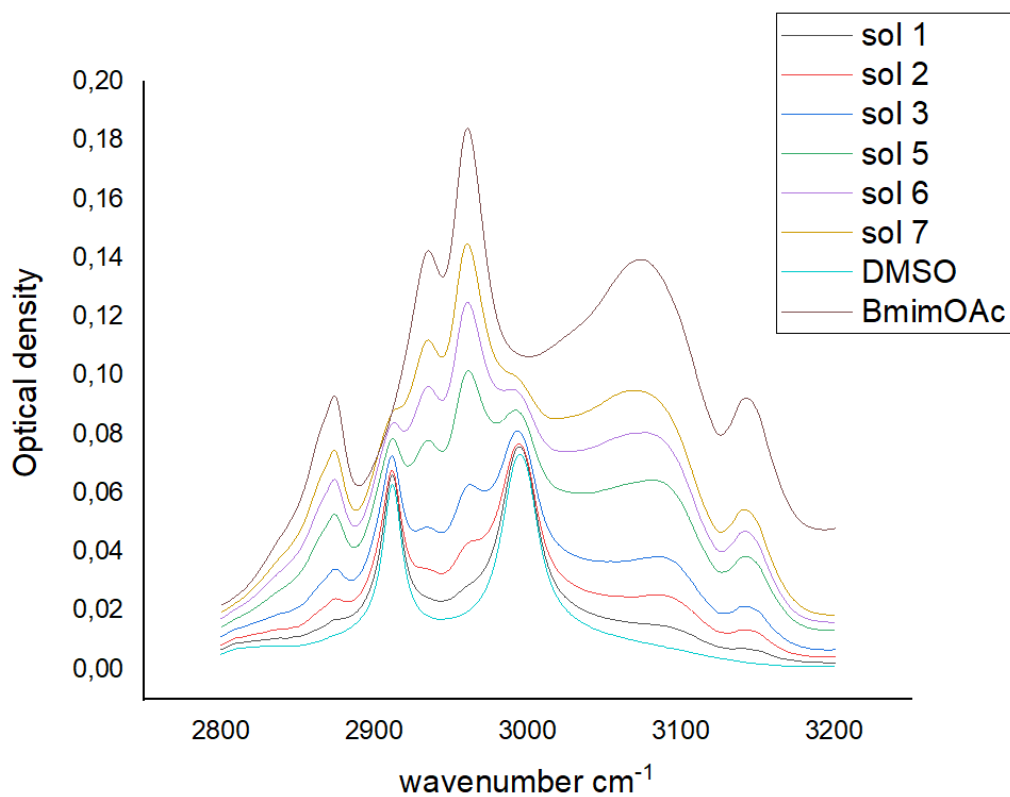


Рис. 3.17 Коливальний спектр суміші BmimOAc з DMSO в області 2800-3300 cm^{-1} .

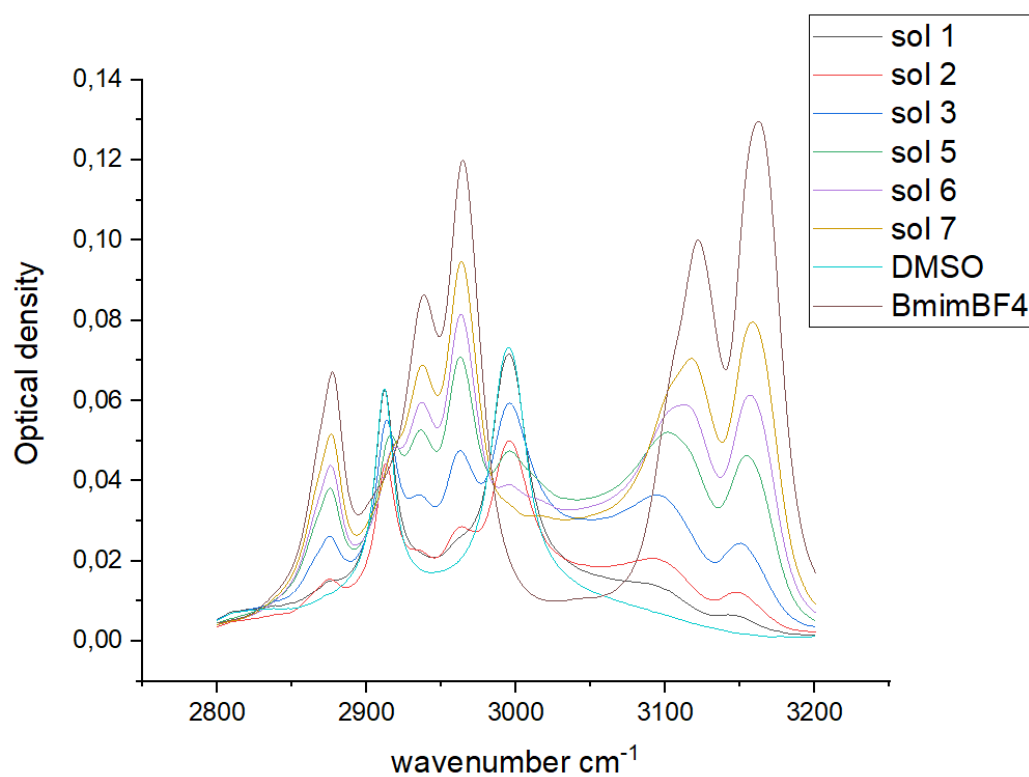


Рис. 3.18 Коливальний спектр суміші BmimBF₄ з DMSO в області 2800-3300 cm^{-1} .

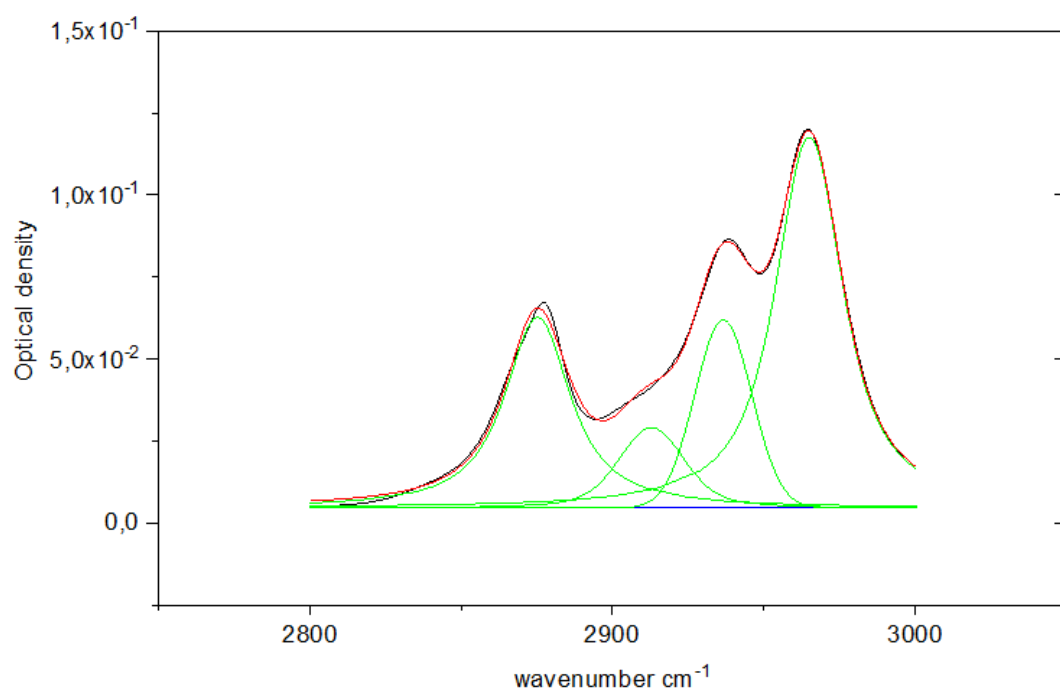


Рис. 3.19 Розклад на індивідуальні смуги чистого BmimBF₄ в області 2800-3000 см⁻¹.

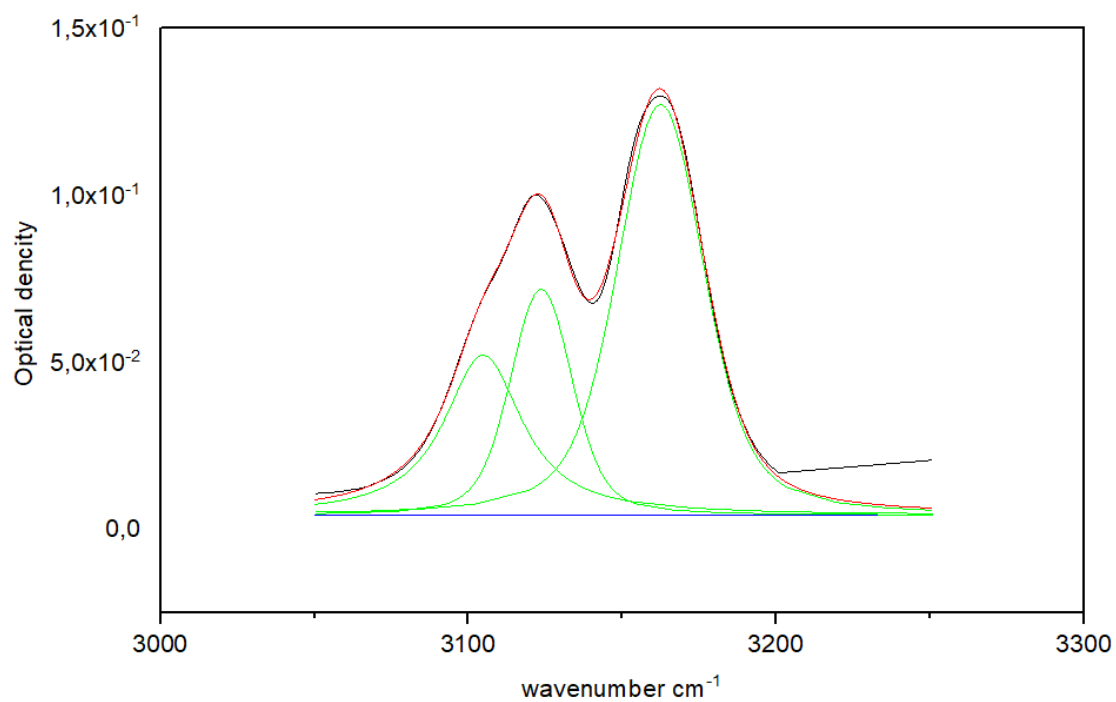


Рис. 3.19 Розклад на індивідуальні смуги чистого BmimBF₄ в області 2800-3000 см⁻¹.

У ході розкладу на індивідуальні полоси були виявлені 7 смуг, які відповідають певним коливанням С-Н імідазольного кільця та іншим С-Н коливанням. Можна припустити, що смуга з центром 3104.9 см^{-1} відповідає коливанню $\text{C}^2\text{-Н}$ імідазольного кільця, 3123.7 см^{-1} відповідає асиметричним коливанням $\text{C}^{4,5}\text{-Н}$, 3162.5 см^{-1} – симетричне коливання $\text{C}^{4,5}\text{-Н}$ імідазольного кільця. Результати розкладення зазначені в таблиці 3.5.

Таблиця 3.5 Розклад смуги чистого VmimBF_4 на індивідуальні смуги в області $3000\text{-}3300\text{ см}^{-1}$

Peak Index	Peak Type	Area Intg	$\bar{\nu}_{1/2}$	Max Height	$\bar{\nu}_{\max}$	Area IntgP
1	Voigt	1.98771	30.43016	0.0478	3104.86447	22.58596
2	Voigt	1.89772	23.73037	0.06747	3123.73764	21.56345
3	Voigt	4.9152	33.43992	0.12272	3162.53597	55.85059

Важливо зазначити, що зі зменшенням концентрації іонної рідини можна прослідкувати внесок валентних алкільних коливань С-Н. Зі зменшенням концентрації іонної рідини в суміші смуги зсуваються в область низьких частот та стають ширші, що можна побачити на рис. 3.20.

Саме цей ефект унеможливорює розділення навпіл цієї області, як це було зроблено для чистого VmimBF_4 , тому саме для розчинів всі смуги в цій області ідентифікувалися разом.

Розкладення на індивідуальні смуги в цій області проводилися для обох систем, щоб порівняти і визначити взаємодії С-Н імідазольного кільця з аніонами та розчинником. Ми окремо досліджували області $2800\text{-}3000\text{ см}^{-1}$ та $3000\text{-}3200\text{ см}^{-1}$.

В таблиці 3.6 зазначені результати розкладання серії розчинів VmimBF_4 з DMSO в області $2800\text{-}3000\text{ см}^{-1}$.

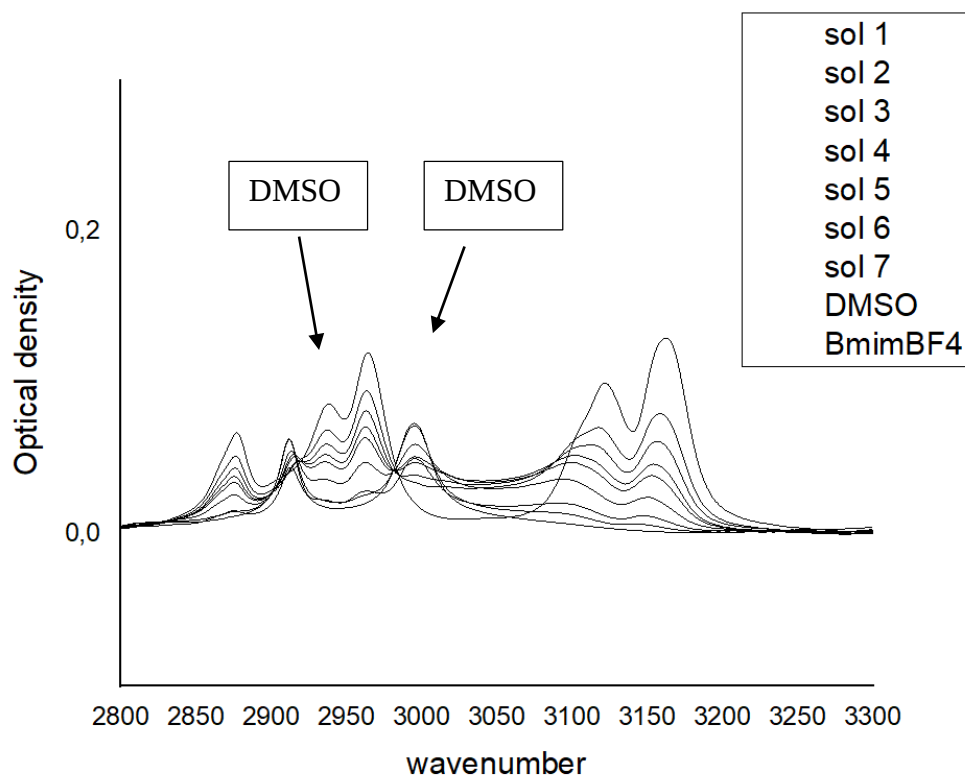


Рис. 3.20 Коливальний спектр суміші BmimBF₄ з DMSO в області 2800-3300 см⁻¹.

Таблиця 3.6 Таблиця коливань СН для серії розчинів BmimBF₄ з DMSO в області 2800-3000 см⁻¹

Концентрація		0.6556	1.1412	1.8035	2.1121	2.7109	
Мольна доля		0.0567	0.1073	0.24	0.3536	0.4797	1
		Sol 2	Sol 3	Sol 5	Sol 6	Sol 7	BmimBF ₄
CH	$\bar{\nu}_{\max}$	2873.9 ±0.2	2873.3±0.1	2873.3 ±0.1	2873.8 ±0.1	2876.2 ±0.2	2875.2 ±0.1
	A	0.6±0.1	0.8±0.1	1.17±0.01	1.4±0.01	2.0±0.2	2.29±0.03
	$\bar{\nu}_{1/2}$	34.4±1.5	32.7±0.4	28.7±0.3	27.9±0.2	29.2±1.5	26.1±0.3
CH	$\bar{\nu}_{\max}$	2935.4 ±0.2	2935.9±0.2	2936.4 ±0.1	2937.6 ±0.3	2937.1 ±0.4	2936.7 ±0.2
	A	0.7±0.1	0.9±0.1	1.1±0.1	0.8±0.3	1.2±0.2	1.35±0.04
	$\bar{\nu}_{1/2}$	39.9±1.8	28.5±0.8	24.7±0.5	20.3±3.2	20.6±1.4	22.2±0.4
CH	$\bar{\nu}_{\max}$	2962.2 ±0.2	2962.3±0.1	2962.9 ±0.1	2963.1 ±0.3	2963.2 ±0.5	2965.1 ±0.1
	A	0.7±0.1	0.7±0.1	1.4±0.1	2.1±0.5	2.8±0.3	4.45±0.03
	$\bar{\nu}_{1/2}$	21.1±0.5	21.5±0.4	22.4±0.2	25.1±1.7	25.4±0.6	26.2±0.2

З отриманих даних були побудована концентраційна залежність мольної долі розчинів від положення смуг (рис. 3.21)

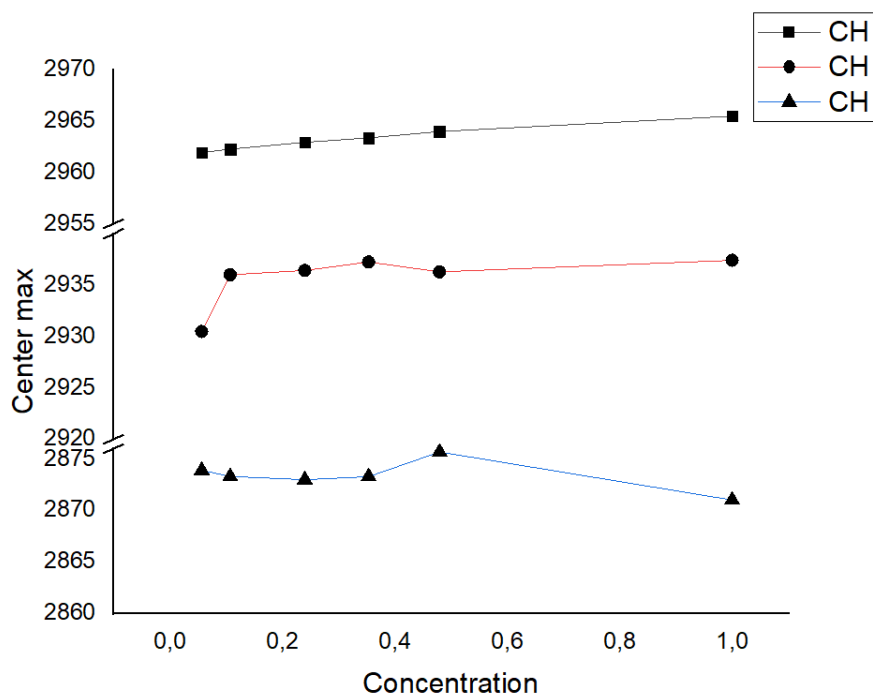


Рис. 3.21 Залежність положення смуг від мольної долі розчинів BmimBF₄ з DMSO в області 2800-3000 см⁻¹.

В таблиці 3.7 зазначені результати розкладання серії розчинів BmimOAc з DMSO в області 2800-3000 см⁻¹.

Таблиця 3.7 результати розкладання серії розчинів BmimOAc з DMSO в області 2800- 3000 см⁻¹

Концентрація	0.2703	0.7401	1.3208	2.507	3.1346	3.6762	
Мольна доля	0.0218	0.0635	0.2231	0.2802	0.3927	0.5143	1
		Sol 2	Sol 3	Sol 5	Sol 6	Sol 7	BmimOAc
C-H	$\bar{\nu}_{\max}$	2871.0 ±0.5	2871.6 ±0.8	287.19 ±0.5	2871.8 ±0.3	2871.2 ±0.3	2870.7±0.1
	A	0.43 ±0.01	0.46 ±0.02	0.47 ±0.04	0.56 ±0.03	0.8±0.2	1.05±0.03
	$\bar{\nu}_{1/2}$	22.9 ±1.4	22.9±1.3	22.9±1.5	22.4±0.9	20.8±1.1	21.1±0.1
C-H	$\bar{\nu}_{\max}$	2935.7 ±0.5	2934.6 ±1.3	2934.1 ±0.4	2933.2 ±0.5	2932.7 ±0.3	2931.8±0.1
	A	0.8±0,1	1.08	1.2±0.4	0.8±0.5	0.65	3.2±0.1

			± 0.01			± 0.09	
	$\bar{\nu}_{1/2}$	21.3. ± 3.5	23.2 ± 1.8	24.5 ± 3.8	18.5 ± 3.4	17.9 ± 1.1	32.7 ± 0.7
C-H	$\bar{\nu}_{\max}$	2961.1 ± 0.5	2960.5 ± 0.7	2961.1 ± 0.3	2960.3 ± 0.6	2959.8 ± 0.2	2961.88 ± 0.06
	A	0.6 ± 0.3	0.8 ± 0.3	1.7 ± 0.2	3.2 ± 1.0	3.0 ± 0.5	3.6 ± 0.2
	$\bar{\nu}_{1/2}$	27.6 ± 0.5	23.3 ± 0.4	23.9 ± 1.1	30.1 ± 4.7	27.4 ± 2.0	24.1 ± 0.4

За даними отриманими з розкладання смуг були побудовані концентраційні залежності положення центрів смуг від мольної долі (рис. 3.21) та залежність положення центрів від концентрації (рис. 3.22).

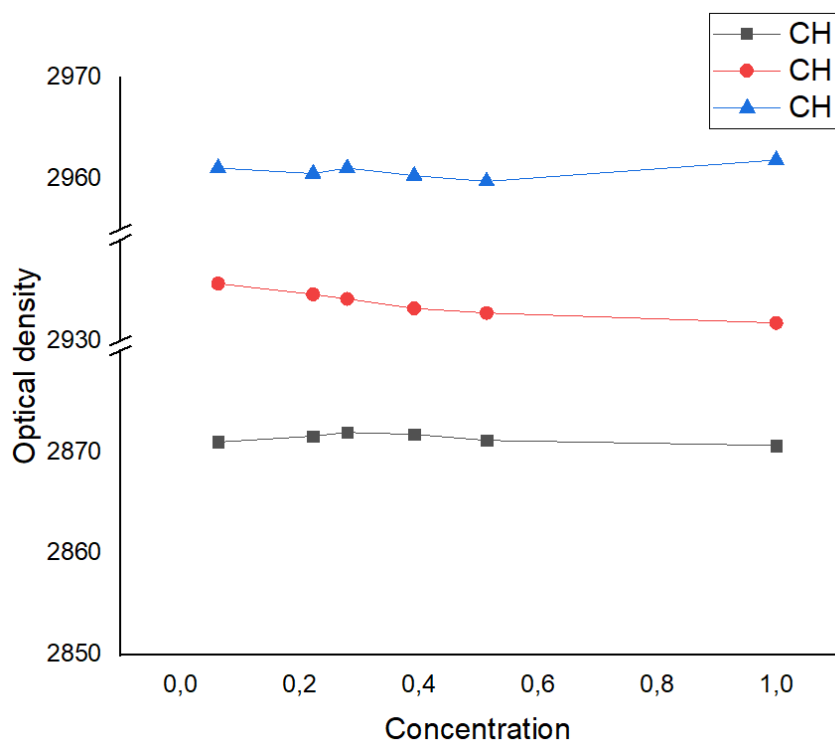


Рис. 3.21 Залежність положення коливань CH в області коливань імідазольного кільця від мольної долі в системі VmimOAc з DMSO.

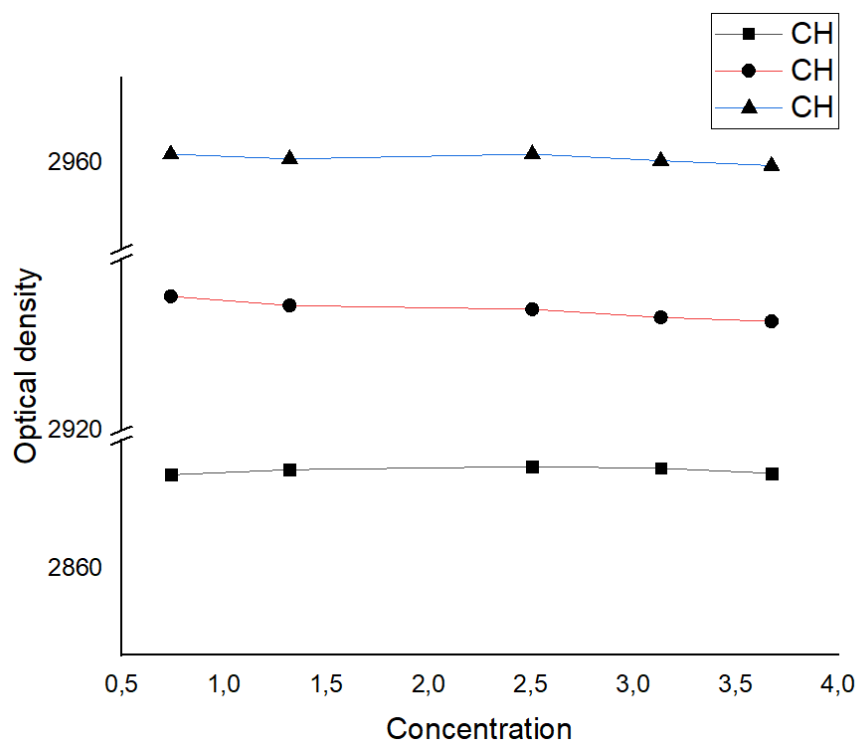


Рис. 3.21 Залежність положень коливань СН в області коливань імідазольного кільця від молярної концентрації в системі BmimOAc з DMSO.

Можна зазначити, що судячи зі зміни положення піків, якої практично немає, бутильні СН коливання не залучені до міжчастинкових взаємодій як в системі DMSO з BmimOAc так і з BmimBF₄. Більш цікавою є область 3000-3200 см⁻¹. Результати розкладання на індивідуальні смуги зазначені в таблиці 3.8.

Таблиця 3.8 результати розкладання серії розчинів BmimOAc з DMSO в області 3000-3200 см⁻¹

Концентрація		1.3208	2.507	3.1346	3.6762	
Молярна доля		0.2231	0.2802	0.3927	0.5143	1
		Sol 3	Sol 5	Sol 6	Sol 7	BmimOAc
CH	$\bar{\nu}_{\max}$	304.9±2.2	3022.8±1.2	3019.4±1.7	3020.7±1.3	3019.3±0.3
	A	0.6±0.1	3.2±0.3	4.6±0.4	5.2±0.9	4.9±0.3
	$\bar{\nu}_{1/2}$	41.4±4.4	78.2±0.8	73.6±0.4	76.3±0.9	79.6±1.4
CH	$\bar{\nu}_{\max}$	3088.1±0.7	3086.7±0.6	3080.2±0.3	3083.9±0.7	3079.6±0.4
	A	2.3±0.1	2.8±0.2	4.6±0.1	4.4±0.4	6.1±0.1
	$\bar{\nu}_{1/2}$	59.0±1.4	62.3±0.8	68.2±0.4	68.1±0.8	69.2±2.4
CH	$\bar{\nu}_{\max}$	3145.7±0.4	3146.2±0.3	3144.8±0.2	3146.1±0.2	3146.53±0.16
	A	0.17±0.01	0.6±0.2	0.71±0.06	0.91±0.04	0.92±0.02
	$\bar{\nu}_{1/2}$	20.4±1.2	26.2±0.1	25.2±0.9	26.3±0.7	25.9±0.6

За отриманими результатами були побудовані концентраційні залежності положення смуг від мольної долі (рис. 3.22) та різниці положення смуг від мольної долі (рис. 3.23), для більшої наглядності.

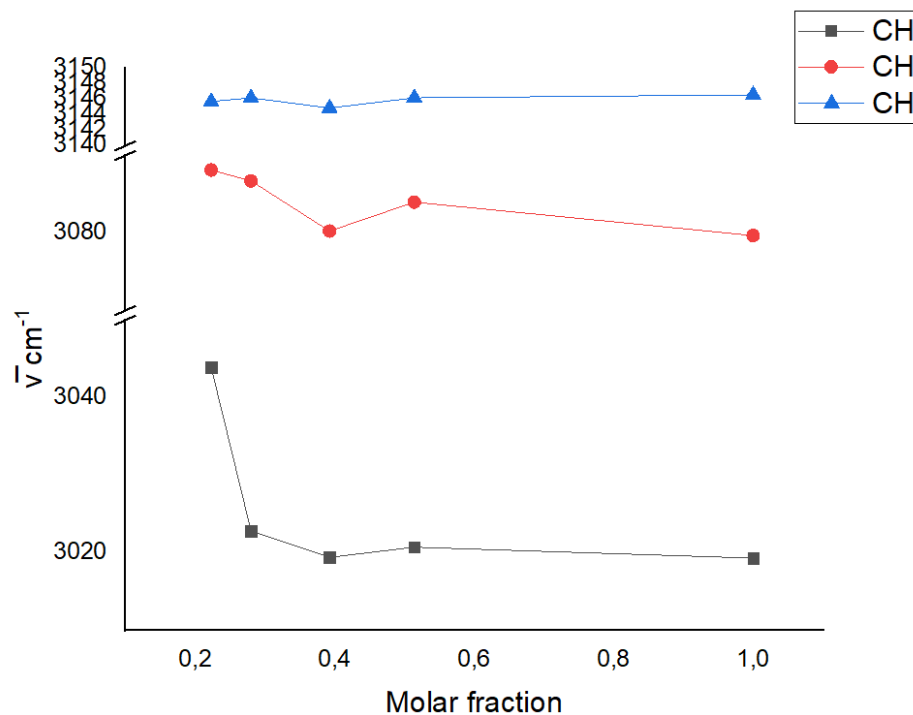


Рис. 3.22 Залежність положення смуг від мольної долі для СН коливань в області 3000-3200 cm^{-1} для систем BmimOAc з DMSO.

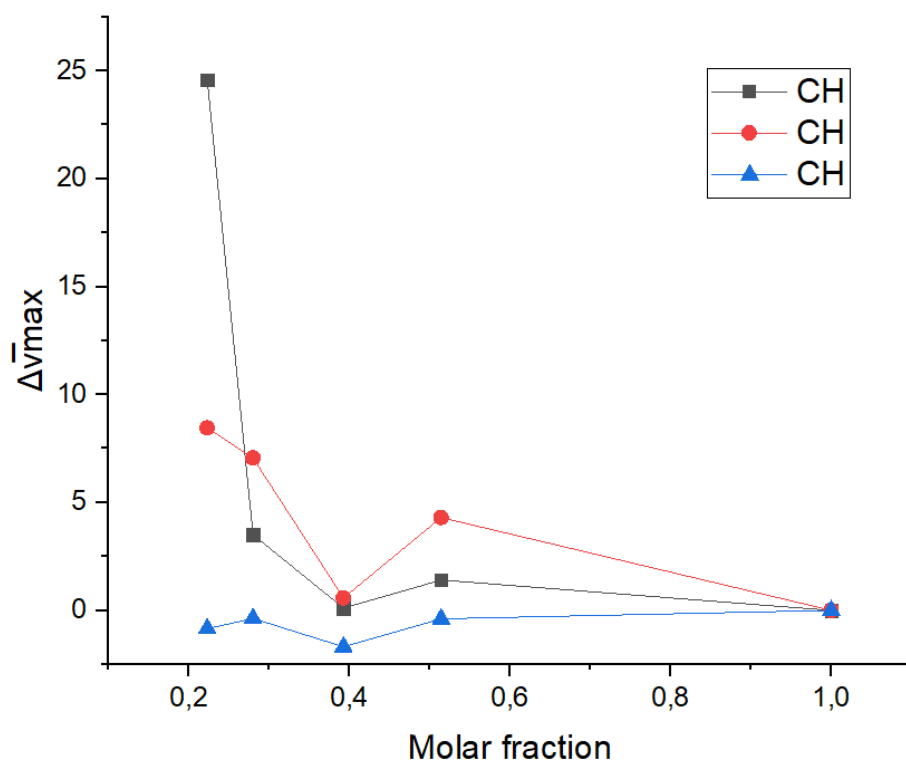


Рис. 3.22 Залежність різниці положення смуг від мольної долі для СН коливань в області 3000-3200 cm^{-1} для систем BmimOAc з DMSO.

Результати розкладання на індивідуальні смуги в даній області для розчинів BmimBF₄ зазначені в таблиці 3.9.

За отриманими результатами була побудована залежність положення центрів смуг від мольної долі розчинів BmimBF₄ з DMSO (рис. 3.23)

Таблиця 3.9 результати розкладання серії розчинів BmimBF₄ з DMSO в області 3000-3200 см⁻¹

Концентрація		0.6556	1.1412	1.8035	2.1121	2.7109	
Мольна доля		0.0567	0.1073	0.24	0.3536	0.4797	1
		Sol 2	Sol 3	Sol 5	Sol 6	Sol 7	BmimBF ₄
CH	$\bar{\nu}_{\max}$	3047.3 ±2.5	3045.2 ±1.3	3038.4 ±2.8	3064.5 ±5.4	3084.4 ±1.1	
	A	1.2±0.1	1.9±0.2	2.9±0.5	2.2±1.6	0.74 ±0.18	
	$\bar{\nu}_{1/2}$	88.4±7.2	87.6±4.2	94.0±6.7	76.6±4.0	41.7±2.1	
CH	$\bar{\nu}_{\max}$	3093.3 ±4.1	3096.3 ±0.6	3104.1 ±0.3	3104.7 ±0.5	3104.4 ±1.9	3104.9 ±0.7
	A	0.5±0.2	1.2±0.5	2.9±0.3	2.5±0.2	1.4±0.2	2.2±0.1
	$\bar{\nu}_{1/2}$	57.1±5.2	46.6±5.3	58.5±1.8	46.2±3.6	30.3±1.9	30.4±0.7
CH	$\bar{\nu}_{\max}$	3110.3 ±2.7	3115.8 ±0.4	3121.3 ±0.2	3121.7 ±0.2	3122.1 ±3.6	3123.7 ±0.3
	A	0.13 ±0.01	0.15 ±0.01	0.10 ±0.06	0.6±0.1	1.0±0.3	1.9±0.1
	$\bar{\nu}_{1/2}$	33.4±3.7	26.3±2.0	24.8±0.3	24.0±1.9	23.7±2.3	23.7±0.5
CH	$\bar{\nu}_{\max}$	3150.1 ±2.1	3151.8 ±0.5	3157.6 ±0.2	3158.7 ±0.2	3158.8 ±1.1	3162.5 ±0.2
	A	0.30 ±0.06	0.7±0.2	1.13 ±0.03	1.7±0.2	3.2±0.10	5.14 ±0.07
	$\bar{\nu}_{1/2}$	32.7 ±1.10	34.4±1.5	28.9±0.3	32.8±0.6	35.7±2.4	33.4±0.3

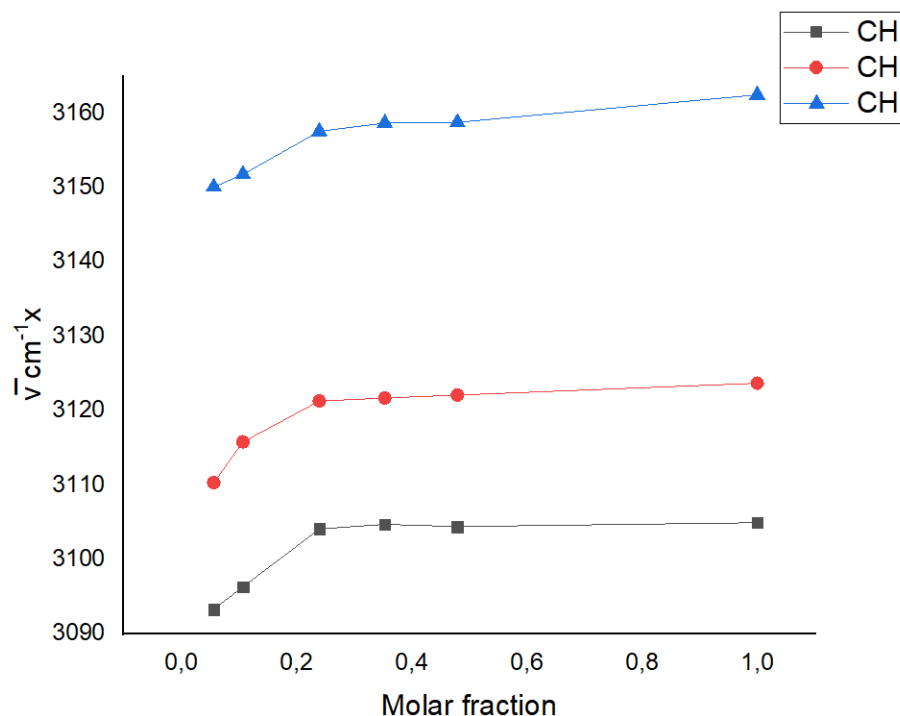


Рис. 3.23 Залежність положення смуг від мольної долі для СН коливань в області 3000-3200 cm^{-1} для систем VmimBF₄ з DMSO.

Отже, проаналізувавши обидві області для всіх розчинів та чистих рідин, розклавши їх на індивідуальні смуги, ми прийшли до певних висновків. Виходячи з результату можна зазначити, що положення коливання C²-H в системі з VmimOAc на декілька cm^{-1} менші ніж в системі з VmimBF₄, це в свою чергу свідчить про те, що взаємодія СН з VmimOAc сильніша ніж СН з VmimBF₄. Також по побудованим концентраційним залежностям можна зробити висновок про те, що взаємодія C-H імідазольного кільця по силі порівнянна з взаємодією C-H з S=O, через те, що ацетат утворює сильніші водневі зв'язки ніж розчинник.

В свою чергу зв'язки S=O з C²-H сильніші ніж з BF₄, що видно по зростанню частоти коливання піку з розведенням.

Також цікавим результатом є те, що C(2)-H більш залучений до йон-йонних взаємодій ніж C^{4,5}-H.

Інтригуючим моментом є утворення нових смуг в області 2900-3100 cm^{-1} з розведенням розчинів. Приклад зазначений на рис 3.24

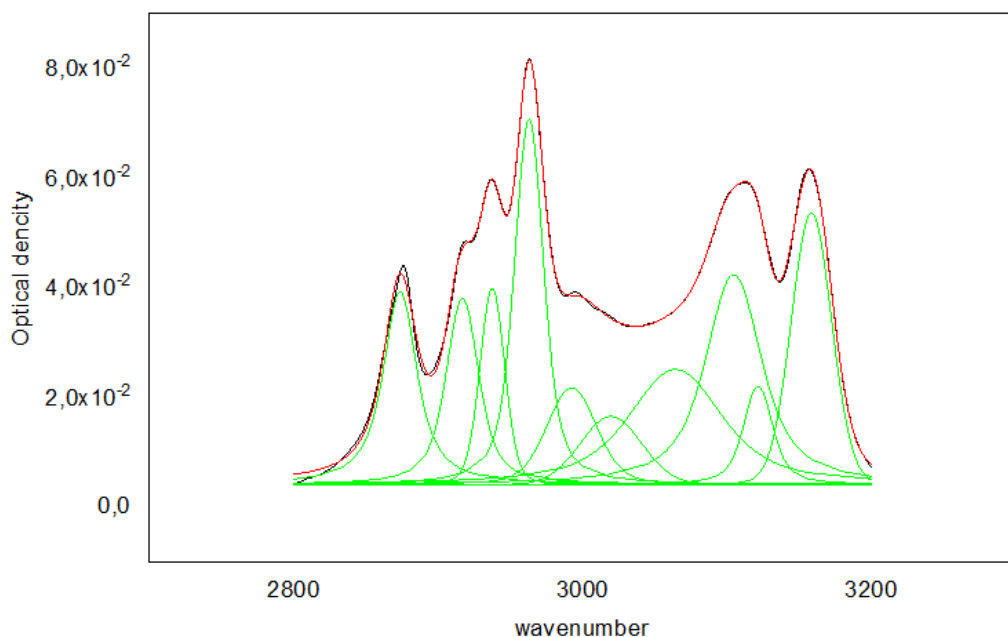


Рис. 3.24 Коливальний спектр розчину VmimBF₄ з DMSO з концентрацією 2,1121 моль/дм³ в області 2800-3200 см⁻¹.

Варто зазначити, що в системі VmimOAc з DMSO ці смуги не з'являється, що свідчить про специфічну взаємодію в системі VmimBF₄ з DMSO. Це і є та причина за якою розділяти ці області для розкладення на індивідуальні смуги, як для чистого VmimBF₄ є неможливим.

ВИСНОВКИ

1. Виконано дослідження міжчастинкових йон-йонних та йон-молекулярних взаємодій в системах VmimBF_4 з DMSO та VmimOAc з DMSO за допомогою ІЧ-спектроскопії.
2. За результатами аналізу концентраційних залежностей положення валентних коливань C-H груп імідазольного кільця встановлено, що $\text{C}^2\text{-H}$ більш залучена до слабких водневих зв'язків з молекулами DMSO та протийонів BF_4^- та OAc^- .
3. По положення піків для коливання $\text{C}^2\text{-H}$ імідазольного кільця можна зробити висновок, що VmimOAc вступає в більш сильні взаємодії ніж VmimBF_4 через те, що положення піків VmimOAc на декілька cm^{-1} менші ніж у VmimBF_4 .
4. По закономірності зміни положенню піків C-H імідазольного кільця видно, що $\text{C}^2\text{-H}$ більш залучений до йон-йонних взаємодій ніж $\text{C}^{4-5}\text{-H}$.
5. Взаємодія BF_4^- з гідрогенами імідазольного кільця слабкіша ніж взаємодія S=O з гідрогенами імідазольного кільця.
6. Взаємодія OAc^- з гідрогенами імідазольного кільця порівнянна з взаємодією S=O з гідрогенами імідазольного кільця, тобто ацетат утворює більш міцні водневі зв'язки.



СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Burger K. Solvation, ionic, and complex formation reactions in non-aqueous solvents: Experimental methods for their investigation. Budapest: Akadémiai Kiadó, 1983. 268 p.
2. Xuan X., Wang J., Zhao Y., & Zhang H. FT-Raman spectroscopic evidences for the preferential solvation of sodium tetrafluoroborate in acetonitrile-based mixed solvents. *Spectrochim. Acta* **2005**, 62A(3), 500-505.
3. Chandra A., & Patey G.N. Solvation dynamics in electrolyte solutions. *J. Chem. Phys.* **1994**, 100(2), 1552.
4. Kabish G., & Kalman E. Spectroscopic approaches to the study of ionic solvation. *Chem. Phys. Solv. Part B* **1986**, 705, 1-20.
5. Sundholm G. (1987). In situ raman and IR spectroscopy in electrochemistry. *Finn Chem. Lett.*, 105-107.
6. Yu Z. Liquid Redox Electrolytes for Dye-Sensitized Solar Cells : doctoral thesis. **2012**.
7. Progress on Electrolytes Development in Dye-Sensitized Solar Cells / H. Iftikhar et al. *Materials*. **2019**. Vol. 12, no. 12. P. 1998.
8. Fini G., Mirone P., & Patella P. Solvent effects on Raman band intensities. *J. Mol. Spectroscopy*. **1968**, 28(2), 144-160.
9. Katsyuba S. A., Grimme S. Structure and intermolecular interactions in ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bromide and its aqueous solutions investigated by vibrational spectroscopy and quantum chemical computations. *Journal of Computational Chemistry*. **2024**.
10. Gordon R.G. Molecular motion and the moment analysis of molecular spectra. II. Rotational Raman effect. *J. Chem. Phys.* **1964**, 40(7), 1973-1985.
11. Gordon R.G. Molecular motion and the moment analysis of molecular spectra. III. Infrared spectra. *J. Chem. Phys.* **1964**, 41(6), 1819-1829.
12. Gordon R.G. Molecular motion in infrared and Raman spectra. *J. Chem. Phys.* **1965**, 43(4), 1307-1312.
13. Shimizu H. Time-Correlation Function of Molecular Random Motion and Shape of Spectral Bands. *J. Chem. Phys.* **1965**, 43(7), 2453-2465.

14. Nafie L.A., & Peticolas M.L. Reorientation and vibrational relaxation as line broadening factors in vibrational spectroscopy. *J. Chem. Phys.***1972**, 57(8), 3145-3155.
15. Broekaert J.A.C. (1990). Spektroskopie für Chemiker: Perspectives in Modern Chemical Spectroscopy. Hrsg. von D.L. Andrews, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 325 S., 187 Abb., 15 Tab., kart. DM58,-. ISBN 0-387-52218-2. Nachrichten aus Chemie, Technik und Laboratorium, 38(12), 1525–1526.
16. Synthesis, NMR, IR, Raman spectra and DFT calculations of 1-octyl-1,4-diazabicyclo [2.2.2] octan-1-ium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide / B. Haddad et al. *Journal of Molecular Structure*. **2023**. P. 135792.
17. Mahmood R. Y., Kareem A. A., Polu A. R. Synthesis and Characterization of Polyaniline / [BMIM][BF₄] Polyionic Liquid by Interfacial Polymerization. *Iraqi Journal of Science*. **2024**. P. 4325–4335.
18. Ganesh I. BMIM-BF₄ RTIL: Synthesis, Characterization and Performance Evaluation for Electrochemical CO₂ Reduction to CO over Sn and MoSi₂ Cathodes. *C – Journal of Carbon Research*. **2020**. Vol. 6, no. 3. P. 47.
19. Agieienko V., Harifi-Mood A. R., Buchner R. Cooperative dynamics and speciation in deep eutectic solvent + DMSO mixtures. *Journal of Molecular Liquids*. **2021**. Vol. 331. P. 115790.
20. Hashimoto S., Ohba T., & Ikawa S. Infrared and molecular dynamics study of reorientational relaxation of liquid acetonitrile. *Chem. Phys.* **1989**, 138(1), 63-69.
21. Guillot B., Marteau P., & Obrio J. Investigations of very fast motions in electrolyte solutions by far infrared spectroscopy. *J. Chem. Phys.* **1990**, 93(9), 6148-6164.
22. Janz G.J. Studies of ionic association with raman laser spectroscopy. *J. Electroanal. Chem.***1971**, 29, 107-126.
23. Breuillar-Alliot C., & Soussen-Jacob J.. Etude des mouvements moleculaires en milieu liquide a partir du profil des bandes de vibration dans l'infrarouge et de fonctions de correlation I. Acetonitrile. *Mol. Phys.***1974**, 28(4), 905-920.
24. Arnold K.E., Yarwood J., Price A.H. Studies of molecular motions and interactions in acetonitrile. VIII. Microwave and far-infrared spectra and reorientation relaxation times for the liquid and for the carbon tetrachloride solutions. *Mol. Phys.* **1983**., 48(3), 451-469.

25. The structural and hydrogen bonding properties of ionic liquid–co-solvent binary mixtures: The distinct behaviors of two anions / R. Zhao et al. *Physical Chemistry Chemical Physics*. **2023**.
26. Bartoli F.J., & Litovitz T.A. Raman scattering: orientational motions in liquids. *J. Chem. Phys.* **1972**, 56(1), 413-425.
27. Loewenschuss A., & Yellin N. On the secondary structure of some acetonitrile vibrational bands. *Spectrochim. Acta*, 31A(3), 207-212.
28. Loewenschuss A., & Yellin N. More on the secondary structure of some vibrational bands of acetonitrile. *Spectrochim. Acta*, 32A(5), 1249.
29. Fini G., & Mirone P. Short-range orientation effects in dipolar aprotic liquids – III. Intermolecular coupling of vibrations in sulfoxides, sulfones, nitriles and other compounds. *Spectrochim. Acta*, 32A(3), 625-629.
30. Fini G., & Mirone P. Research note: on the secondary structure of some acetonitrile vibrational bands. *Spectrochim. Acta*, 32A(2), 439-440.
31. Loring J.S., Fawcett W.R. Ion-solvent interactions in acetonitrile solutions of lithium, sodium, and tetraethylammonium perchlorate using attenuated total reflectance FTIR spectroscopy. *J. Phys. Chem.* **1999**, 103A(19), 3608-3617.
32. Fawcett W.R., Mollner A.K., Brooksby P.A., Loring J.S., Bako I., Palinkas G. Ion-solvent interactions in acetonitrile solutions of lithium iodide and tetrabutylammonium iodide. *J. Phys. Chem.* **2004**, 108A(16), 3344-3349.
33. Alía J.M., Edwards H.G.M., Moore J. Solvation of Ag⁺ ions in some nitriles; a Fourier transform Raman spectroscopic study. *Spectrochimica Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.* **1995**, 51(12), 2039–2056.
34. Jamroz D., Stangret J., Lindgren J. An infrared spectroscopic study of the preferential solvation in water-acetonitrile mixtures. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115(14), 6165-6168.
35. Parker F.W., Nielsen A.H., Fletcher W.H. The infrared absorption spectrum of methyl cyanide vapour. *J. Mol. Spectrosc.* **1957**, 1(2), 107-123.
36. Suzuki I., Nakagawa J., Fujiyama T. Vibration-rotation spectrum of methyl cyanide – analysis of ν_2 and $\nu_3+\nu_4$ bands. *Spectrochim. Acta*, 33A(6/7), 689-698.

37. Sastry M.I.S., Singh S. Self-association of dimethyl sulphoxide and its dipolar interactions with water: Raman spectral studies. *Journal of Raman Spectroscopy*, **1984**, 15(2), 80–85.
38. Sastry M.I.S., Singh S. Raman spectral studies of solutions of alkali metal perchlorates in dimethyl sulfoxide and water. *Canadian Journal of Chemistry*, **1985**, 63(7), 1351–1356.
39. Jones D.R., Andersen H.C., Pecora R. Infrared and raman studies of rotational correlation functions in liquids. *Chem. Phys.* **1975**, 9(3), 339-358.
40. Raman spectroscopy of dimethyl sulphoxide and deuterated dimethyl sulphoxide at 298 and 77 K / W.N. Martens et al. *Journal of Raman Spectroscopy*, **2002**, 33(2), 84–91.
41. The structure of solvated halide ions in dimethyl sulfoxide studied by Raman spectroscopy and X-ray diffraction / Wakabayashi K., Maeda Y., Ozutsumi K., & Ohtaki H. *J. Molecular Liquids*, **2004**, 110(1-3), 43-50.
42. Fawcett R.W., Kloss A.A. Solvent-induced frequency shifts in the infrared spectrum of dimethyl sulfoxide in organic solvents. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100(6), 2019-2024.
43. Fawcett R.W., Kloss A.A. Attenuated total reflection Fourier-transform IR spectroscopic study of dimethyl sulfoxide self-association in acetonitrile solutions. *J. Chem. Soc.* **1996**, *Faraday Trans.*, 92(18), 3333-3337.
44. Fawcett R.W., Kloss A.A.. ATR-FTIR studies of ionic solvation and ion-pairing in dimethyl sulfoxide solutions of the alkali metal nitrates. *J. Chem. Soc.* **1998**, *Faraday Trans.*, 94(11), 1587-1591.
45. Forel M.T., Tranquille M. Spectres de vibration du dimethylsulfoxyde et du dimethylsulfoxyded6. *Spectrochim. Acta*, 26A(5), 1023-1034.
46. Kristiansson O. et al.. A structural study of the hydrated and the dimethylsulfoxide, N,N'-dimethylpropyleneurea, acetonitrile, pyridine and N,N-dimethylthioformamide solvated nickel(II) ion in solution and solid state. *Inorganica Chimica*, **2003 Acta**, 344, 15–27.
47. Lundberg D. et al.. A structural study of the hydrated and the dimethylsulfoxide, N,N'-dimethylpropyleneurea, and N,N-dimethylthioformamide solvated iron(II) and iron(III) ions in solution and solid state. *Inorganica Chimica*, **2007,Acta**, 360(6), 1809–1818.

48. Rosdahl J., Persson I., Kloo L., & Stahl K. On the solvation of the mercury(I) ion. A structural, vibration spectroscopic and quantum chemical study. *Inorganica Chimica, 2004, Acta*, 357(12), 2624–2634.
49. Alves W.A., & Antunes O.A.C. Lewis acid–base adducts: A quantitative Raman analysis of formamide and dimethylsulfoxide mixtures. *Spectrochimica, 2007, Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 67(3-4), 847–851.
50. Yamada T., Mizuno M. Infrared and Terahertz Spectroscopic Investigation of Imidazolium, Pyridinium, and Tetraalkylammonium Tetrafluoroborate Ionic Liquids. *ACS Omega. 2022*.
51. Hall B. S., Barnett Y. A., Crofts J. J., Chuzhanova N. Identification of novel genes associated with longevity in *Drosophila melanogaster* - a computational approach.
52. Broekaert J.A.C. (1990). Spektroskopie für Chemiker: Perspectives in Modern Chemical Spectroscopy. Hrsg. von D.L. Andrews, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 325 S., 187 Abb., 15 Tab., kart. DM58,-. ISBN 0-387-52218-2. *Nachrichten aus Chemie, Technik und Laboratorium*, 38(12), 1525–1526.
53. Hollas M.J. (2004). Modern Spectroscopy (Fourth edition). West Sussex: Wiley.
54. Bagchi B., Chandra A. Polarisation relaxation, dielectric dispersion and solvation dynamics in dense dipolar liquids. *J. Chem. Phys.* **1989**, 90(12), 7338-7348.
55. Roy S., Komath S., & Bagchi B.. Molecular theory of ultrafast solvation in liquid acetonitrile. *J. Chem. Phys.* **1993**, 99(4), 3139-3142.
56. Evans M., Evans G.J., Coffey W.T., & Grigolini P. (1982). Molecular dynamics and theory of broad band spectroscopy. John Wiley & Sons.
57. Evans G.J.. Cooperative behaviour in liquids. *J. Chem. Soc., 1983, Faraday Trans. II*, 79(4), 547-558.
58. Onthong U. et al.. Molecular dynamics simulation of lithium iodide in liquid dimethylsulfoxide. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, 401(1), 217–222.
59. Maroncelli M.. Computer simulations of solvation dynamics in acetonitrile. *J. Chem. Phys.* **1991**, 94(3), 2084-2103.
60. Kovacs H., & Laaksonen A.. Molecular dynamics simulation and NMR study of water-acetonitrile mixtures. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113(15), 5596-5605.

61. Kirillov S.A.. Markovian Frequency Modulation in Liquids. Analytical Description and Comparison with the Stretched Exponential Approach. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 202(6), 459-463.
62. Kirillov S.A.. Time-correlation functions from band-shape fits without Fourier transform. *Chem. Phys.* **1999**, Letters, 303, 37-42.
63. Rothschild W.G., & Perrot M.. Site percolation and Vogel–Fulcher behavior on picosecond time scales in concentrated electrolytes: Raman spectra of aqueous solutions of LiSCN and KSCN. *J. Chem. Phys.* **1988**, 89(10), 6454-6460.
64. Help for PeakFit v4.12 for Windows.- SeaSolve Software Inc.- 2003.
65. Jansson P.A. (1984). Deconvolution with application in spectroscopy. London: Academic Press.
66. Synthesis, NMR, IR, Raman spectra and DFT calculations of 1 - octyl - 1,4 - diazabicyclo [2.2.2] octan - 1 - iumbis(trifluoromethylsulfonyl)imide / B. Haddad et al. *Journal of MolecularStructure.* **2023**. P. 135792.
67. Bongiorno S., Arisi I., Ceccantoni B., Rossi C., Cresta C., Castellani S., Forgione I., Rinalducci S., Muleo R., Prantera G. Apple Polyphenol Diet Extends Lifespan, Slows down Mitotic Rate and Reduces Morphometric Parameters in *Drosophila Melanogaster*: A Comparison between Three Different Apple Cultivars
68. Paschoal V.H., Faria L.F.O., Ribeiro M.C.C. Vibrational Spectroscopy of Ionic Liquids. *Chemical Reviews*, **2017**, 117(10), 7053–7112.
69. Kirillov S.A.. Interactions and Picosecond Dynamics in Molten Salts: A Review with Comparison to Molecular Liquids. *J. Mol. Liq.* **1998**, 76, 35–95.
70. Benson, A. M.; Drickamer, H. G.. Stretching Vibrations in Condensed Systems: Especially Bonds Containing Hydrogen. *J. Chem. Phys.* **1957**, 27, 1164–1174.
71. Buckingham, A. D.. Solvent Effects in Vibrational Spectroscopy. Trans. *Faraday Soc.* **1960**, 56, 753–760.
72. Abe, H. et al.. Polymorphs in Room-Temperature Ionic Liquids: Hierarchical Structure, Confined Water and Pressure-Induced Frustration. *J. Mol. Liq.* **2015**, 210, 200–214.

73. Pal, A. et al. Volumetric, Ultrasonic and Spectroscopic (FT-IR) Studies for the Binary Mixtures of Imidazolium Based ILs with 1,2-propanediol. *Fluid Phase Equilib.* **2016**, *411*, 66–73.
74. Köddermann, T. et al.. The Association of Water in Ionic Liquids: A Reliable Measure of Polarity. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 3697–3702.
75. Fumino, K. et al.. The Influence of Hydrogen Bonding on the Physical Properties of Ionic Liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 14064–14075.
76. Xiao, D. et al.. Nanostructural Organization and Anion Effects on the Temperature Dependence of the Optical Kerr Effect Spectra of Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B*, **2007**, *111*, 4669–4677.
77. Cha, S.; Kim, D.. Anion Exchange in Ionic Liquid Mixtures. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 29786–29792.
78. Chao, J.; Zwolinski, B. J. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1978**, *7*, 363–377.
79. Ibrahim, M., & Koglin, E.. Vibrational spectroscopic study of acetate group. *Acta Chimica Slovenica*, **2004**, *51*(3), 453-460.
80. Thomas, M. et al. Simulating the Vibrational Spectra of Ionic Liquid Systems: 1-Ethyl-3-methylimidazolium acetate and its Mixtures. *J. Chem. Phys.* **2014**, *141*, 024510.
81. Cabaco, M. I. et al. Carbon Dioxide in 1-Butyl-3-methylimidazolium Acetate. I. Unusual Solubility Investigated by Raman Spectroscopy and DFT Calculations. *J. Phys. Chem. A*, **2012**, *116*, 1605–1620.
82. Ito, K.; Bernstein, H. J. The Vibrational Spectra of the Formate, Acetate, and Oxalate Ions. *Can. J. Chem.* **1956**, *34*, 170–178.