

## ФИЗИКО-ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 544.354.5+544.163.2+544.353.2:3

### ПРОБЛЕМЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО И ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ МЕЖЧАСТИЧНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СМЕСЯХ ИМИДАЗОЛИЕВЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ С МОЛЕКУЛЯРНЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

Б. А. Мареха<sup>1,2</sup>, О. Н. Калугин<sup>1</sup>, А. Идрисси<sup>2</sup>, М. Бриа<sup>2</sup>

Рассмотрена стратегия исследования различных типов межчастичных взаимодействий (ион-ионных, ион-молекулярных и межмолекулярных) и явлений (ионная ассоциация и сольватация) в бинарных смесях ионных жидкостей (ИЖ) с молекулярными растворителями. Для исследования локализованных взаимодействий, сопряженных с перераспределением электронной плотности, логично использовать комбинацию спектральных методов (ЯМР, ИК, КР) и квантово-химических расчетов совместно с теорией «Атомы в молекулах» QTAIM. Для изучения ненаправленных многочастичных взаимодействий, статистической микроструктуры и микродинамики, представляется целесообразным комплементарное использование методов рассеяния (рентгеновских лучей и нейтронов), диффузионных методов (ЯМР-диффузия, квазиупругое рассеяние нейтронов) и молекулярно-динамического моделирования.

На примере смесей ИЖ с 1-бутил-3-метилимидазолием и ацетонитрила установлено, что специфические катион-анионные взаимодействия определяются структурой аниона и локализованы на имидазольном кольце катиона. Соотношение коэффициентов самодиффузии катиона и аниона инвертирует с изменением состава и сложным образом связано с ион-ионными ассоциативными равновесиями.

**Ключевые слова:** ионная жидкость, 1-бутил-3-метилимидазолий-катион, молекулярный растворитель, ацетонитрил, ИК и КР-спектроскопия, ЯМР-спектроскопия, квантово-химические расчеты, молекулярно-динамическое моделирование, диффузия.

### Введение

За последнее десятилетие ионные жидкости (ИЖ), которые представляют собой низкотемпературные расплавы солей, превратились из перспективных функциональных материалов в объекты, которые рутинно используются в лабораторной практике и на многотоннажных химических производствах [1-5]. Следует также отметить широкое разнообразие областей применения ИЖ: от растворителей для проведения органических реакций и растворения биополимеров до функциональных материалов на основе магнитных ИЖ. Такой прогресс в масштабах и областях применения ИЖ связан с исключительным набором свойств этих веществ (пренебрежимо низкое давление насыщенных паров, широкий интервал жидкого состояния, термическая и электрохимическая устойчивость и другие), а также колоссальным числом возможных комбинаций противоионов, что позволяет подбирать ИЖ практически под любой заданный набор свойств.

Совокупность существующих представлений об ИЖ и системах на их основе в настоящее время носит главным образом эмпирический характер и не имеет под собой обоснованного теоретического толкования на микроскопическом (атомарном) уровне. В частности, для электрохимических применений, в которых ИЖ являются электролитом-переносчиком заряда, они используются в смесях с молекулярными растворителями, привычными для электрохимии: ацетонитрилом (АН), пропиленкарбонатом (РС),  $\gamma$ -бутиролактоном ( $\gamma$ -BL) и другими [6-10]. Это позволяет, прежде всего, снизить вязкость бинарных систем на основе ИЖ и облегчить практическое обращение с ними (вязкость ИЖ на 1.5-2 порядка выше вязкости молекулярных растворителей). В многочисленных работах [7, 8, 11-13] было показано, что зависимость вязкости бинарных смесей ИЖ-молекулярный растворитель от состава в шкале мольных долей молекулярного растворителя имеет обратный экспоненциальный характер, т.е. резкое увеличение

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

<sup>2</sup> Университет Лилль-1 – Науки и Технологии, Научный городок, Вильнёв д'Аск 59655, Франция

вязкости наблюдается лишь при высоких содержаниях ИЖ. В то же время, зависимость удельной электропроводности таких смесей (ключевой эксплуатационной характеристики, с точки зрения электрохимического применения) от состава обнаруживает максимум в области 10-20 мольных процентов ИЖ [6]. Положение максимума и значение величины электропроводности в нём зависят от природы ИЖ и молекулярного растворителя. Последнее связывают с образованием ионных ассоциатов, как нейтральных, которые не вносят вклад в проводимость раствора, так и крупных заряженных ассоциатов, которые имеют значительно меньшую подвижность по сравнению с индивидуальными ионами [6, 14].

Полноценное понимание этих явлений, необходимое для рационального применения подобных систем на практике, невозможно без детального представления о межчастичных взаимодействиях, характерных для каждого состава бинарной смеси ИЖ-молекулярный растворитель.

В настоящей работе сделана попытка проанализировать основные типы межчастичных взаимодействий в бинарных системах на основе ИЖ и молекулярных растворителей.

Подробно рассмотрены современные экспериментальные методы и методы молекулярного моделирования, используемые для исследования (а) специфических анизотропных взаимодействий в смесях ИЖ с молекулярными жидкостями, связанных с перераспределением электронной плотности, (б) коллективных, в первую очередь, динамических (транспортных) свойств.

Возможности подобного комплементарного подхода продемонстрированы на примере смесей солей 1-бутил-3-метилмидазолия ( $Bmim^+$ ) и ацетонитрила.

### **Межчастичные взаимодействия в смесях ИЖ с молекулярными растворителями**

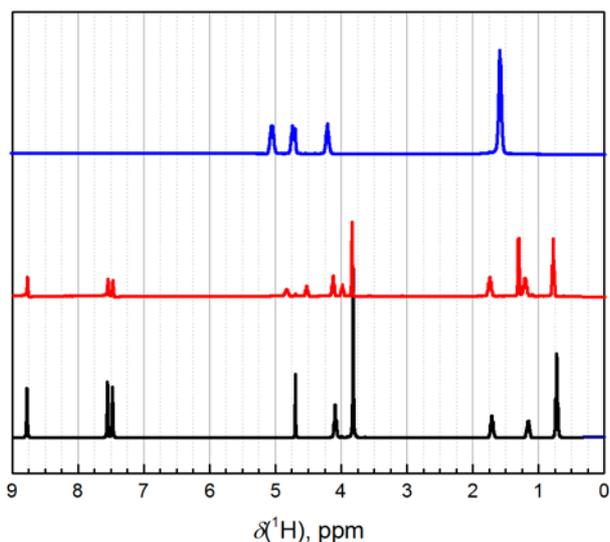
Смеси ИЖ с молекулярными растворителями можно рассматривать как растворы электролитов, структура и свойства которых определяются балансом таких типов взаимодействий, как "катион-анион", "катион-катион" и "анион-анион", которые обуславливают существование ионных ассоциатов и агрегатов высоких порядков типа  $[Cat_n An_m]^{+/0+}$ , а также взаимодействий "катион-растворитель", "анион-растворитель", и "растворитель-растворитель". Специфика бинарных смесей на основе ИЖ в этом контексте заключается в том, что входящие в их состав ионы многоатомны и, как правило, асимметричны, в результате чего упомянутые выше взаимодействия следует рассматривать как анизотропные, подразумевающие преимущественную локализацию на каком-либо молекулярном фрагменте ("взаимодействующем центре" или "сайте"). Другой отличительной особенностью этих систем по сравнению с классическими растворами электролитов является полная смешиваемость ИЖ со многими молекулярными растворителями, что позволяет получать смеси, соответствующие как раствору ИЖ в молекулярном растворителе, так и смеси, соответствующие раствору молекулярного растворителя в ИЖ.

Межчастичные взаимодействия в смесях двух жидкостей различной природы при различных составах этих смесей можно представить как постепенный переход от одной чистой жидкости через раствор второй жидкости в первой к раствору первой жидкости во второй и в итоге к чистой второй жидкости. В таком способе представления проблемы постановка вопроса сводится к следующему: каким составам соответствуют указанные выше области и какие межчастичные взаимодействия являются определяющими в них.

В чистых дипольных апротонных жидкостях основным структурным мотивом является антипараллельная ориентация молекулярных диполей и определяющим взаимодействием принято считать диполь-дипольное, определенный вклад вносят и квадрупольные взаимодействия [15-18].

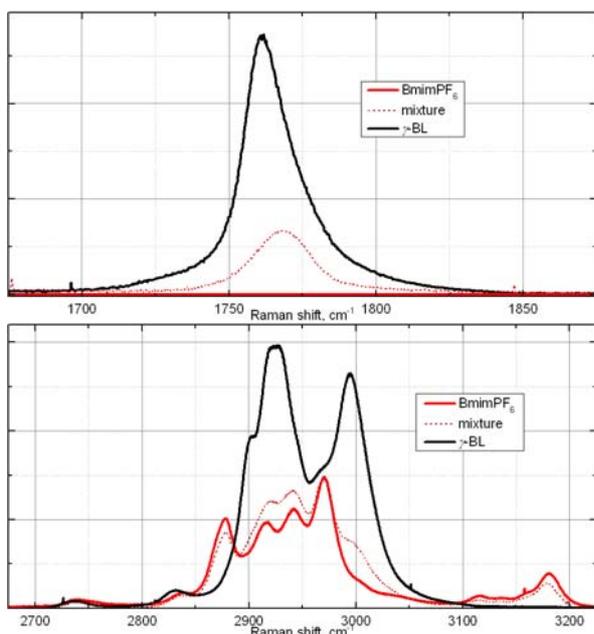
Для чистых ионных жидкостей до настоящего времени нет единого целостного представления об их структуре, в силу косвенной природы применяемых методов. Распространенной является точка зрения, согласно которой в жидком состоянии структура имидазолиевых ИЖ определяется сильными межкатионными кулоновскими взаимодействиями, которые относительно быстро экранируются при удалении от центрального иона (т.е. являются достаточно локальными) [19, 20]. Значительный вклад вносит также трехмерная сетка водородных связей между противоионами, прочность и структура которой определяется природой (поляризуемостью, поляризующим действием, размером и т.д.) аниона [21-23].

Исходя из упомянутых выше представлений о структуре чистых компонентов, для соответствующих смесей можно ожидать два основных явления, в которых может проявляться пере-



**Рис. 1.** Спектры  $^1\text{H}$ -ЯМР для чистых жидкостей BmimTfO (черный) и PC(синий), а также для их эквимольной смеси (красный), полученные при 300 К на приборе Bruker Avance II 400. Смещение сигналов при смешении двух жидкостей по-разному выражено для разных типов сигналов.

методов, позволяющих выявить подобные эффекты следует выделить ЯМР спектроскопию и колебательную спектроскопию (ИК и КР). Метод ЯМР-спектроскопии дает возможность получить информацию об изменении электронного микроокружения каждого химически неэквивалентного ядра (пример изменения спектров  $^1\text{H}$ -ЯМР в зависимости от состава приведен на рис. 1), о взаимном расположении некоторых ядер. Методы колебательной спектроскопии позволяют исследовать изменение характера колебаний молекулярного фрагмента и связанные с



**Рис. 2.** КР-спектры в области валентных колебаний С=О группы (верхний) и валентных колебаний алифатических и ароматических С-Н связей (нижний) для чистых жидкостей BmimPF<sub>6</sub> (красная сплошная линия) и  $\gamma$ -BL (черная сплошная линия), а также для эквимольной смеси (бордовая пунктирная линия).

распределение баланса возможных межчастичных взаимодействий при смене состава. Это ионная ассоциация/агрегация и ионная сольватация. При переходе от чистой ИЖ к чистому растворителю эти явления можно толковать как постепенное разрушение крупных ионных агрегатов (базовых структурных единиц чистых ИЖ) на меньшие, вплоть до ионных пар, и в очень разбавленных растворах полная диссоциация на "свободные" ионы. Взаимодействие растворителя с ИЖ можно представить комбинацией двух вкладов: специфического (проявление локализованных межчастичных взаимодействий) и неспецифического (ион-дипольного и дисперсионного).

Явления ионной ассоциации и сольватации на микроскопическом уровне проявляются в перераспределении электронной плотности на соответствующих сайтах взаимодействия, а следовательно и в изменении соответствующих силовых констант. Среди известных в настоящее время экспериментальных Явления ионной ассоциации и сольватации на микроскопическом уровне проявляются в перераспределении электронной плотности на соответствующих сайтах взаимодействия, а следовательно и в изменении соответствующих силовых констант. Среди известных в настоящее время экспериментальных методов исследования микроокружения каждого химически неэквивалентного ядра (пример изменения спектров  $^1\text{H}$ -ЯМР в зависимости от состава приведен на рис. 1), о взаимном расположении некоторых ядер. Методы колебательной спектроскопии позволяют исследовать изменение характера колебаний молекулярного фрагмента и связанные с этим изменения дипольного момента/поляризуемости/силовых констант, изменения в микроокружении сигнальных молекулярных фрагментов (примеры изменения КР спектров для колебаний в молекулярных фрагментах, вовлеченных в межчастичные взаимодействия, в зависимости от состава бинарной смеси ИЖ-молекулярный растворитель приведены на рис. 2).

Рассматриваемые два явления также находят отражение в "статистической" микроструктуре таких бинарных смесей, особенно в микроструктуре ионной подсистемы. Так, можно ожидать упорядоченное распределение противоионов в структуре ионных ассоциатов при высоких значениях степени ассоциации, а также упорядоченную ориентацию молекул растворителя вблизи ионов в случае специфической ионной сольватации. В настоящий момент экспериментально исследовать "статистическую" микроструктуру на различных временных и пространственных масштабах можно лишь при помощи дифракционных методов (различные методы дифракции рентгеновских лучей и нейтронов), недос-

татком которых является дороговизна и труднодоступность, а также сложность обработки экспериментальных данных. В то же время эти методы являются единственными "прямыми" методами исследования микроструктуры конденсированных сред в терминах пространственных корреляционных функций, например, функций радиального распределения.

Важную информацию об изменении характера межчастичных взаимодействий при изменении состава рассматриваемых бинарных смесей способны дать методы, характеризующие микроскопическую динамику и коэффициенты переноса (электропроводность, вязкость, коэффициент диффузии). Упомянутые в предыдущих абзацах методы можно назвать "структурными", поскольку они не учитывают в явном виде движение создающих сигнал частиц. В то же время информация об относительной скорости перемещения тех или иных частиц в совокупности с представлением о том, в состав каких надмолекулярных образований входят эти частицы, может являться достаточной базой для построения модели определяющих межчастичных взаимодействий и соответствующей микроструктуры. Среди современных экспериментальных методов, изучающих диффузию в конденсированных средах на микроскопическом уровне, следует выделить ЯМР-диффузометрию (NMR-diffusometry, DOSY) и квазиупругое рассеяние нейтронов (QENS) [24-32]. Оба этих метода сопряжены как со сложностями в обработке экспериментальных данных, так и с методическими сложностями в постановке эксперимента.

Несмотря на широкий набор экспериментальных подходов, направленных на выявление особенностей межчастичных взаимодействий в бинарных смесях ИЖ с молекулярными растворителями, как было указано выше, большинство из них являются косвенными методами, которым присущи определенные сложности в интерпретации. Современные методы *молекулярного моделирования* способны разрешить эти проблемы, а также дополнить картину данными, недоступными для экспериментальных методов. С точки зрения рассматриваемых явлений, эффектов и систем, комплементарными к предложенным экспериментальным методам, несомненно, следует назвать *квантово-химические расчеты*, сопряженные с современными методами анализа распределения электронной плотности, а также методы *молекулярно-динамического (МД) моделирования*.

Квантово-химические методы позволяют охарактеризовать распределение электронной плотности в стационарных состояниях (как правило, в энергетических минимумах) без привлечения упрощений и модельных соображений. Получаемые таким образом результаты можно интерпретировать в рамках различных теорий, среди которых особого внимания заслуживает квантовая теория «Атомов в молекулах» (QTAIM) [33, 34], как наиболее теоретически обоснованная и обладающая достаточной долей наглядности. Ограничением являются условия (как правило, при температуре абсолютного нуля и без влияния эффектов среды), а также размер систем, которые можно исследовать в таком подходе на современных вычислительных ресурсах — это молекулярные и небольшие надмолекулярные образования.

Методы молекулярно-динамического моделирования позволяют исследовать системы большего размера (тысячи и более атомов), а также при конечной температуре с явным учетом теплового движения на протяжении времени "наблюдения" (сотни пикосекунд — десятки наносекунд), тем самым позволяя накапливать информацию, усредненную по ансамблю частиц. В случае квантового молекулярно-динамического моделирования возможно даже максимально теоретически обоснованно учесть все эффекты взаимодействия, но вычислительная стоимость этого метода накладывает значительные ограничения на размеры изучаемых систем и доступные времена моделирования (сотни атомов, десятки пикосекунд). В классическом МД моделировании при упрощении описания взаимодействий далеко не всегда удается достигнуть времен моделирования, соответствующих реальным экспериментальным временам наблюдения.

### **Бинарные системы на основе $\text{Bmim}^+$ в ацетонитриле: пример комплементарного применения экспериментальных и теоретических методов исследования**

Как свидетельствует литературный обзор, ИЖ на основе  $\text{Bmim}^+$  с анионами тетрафторобората ( $\text{BF}_4^-$ ), гексафторофосфата ( $\text{PF}_6^-$ ), трифторометилсульфоната ( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{TfO}^-$ ) и бис(трифторометилсульфонил)имида ( $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ ,  $\text{TFSI}^-$ ) рассматриваются как одни из наиболее перспективных для разработки и оптимизации современных накопителей электрической энергии (литий-ионные аккумуляторы [7, 9, 35-37] и суперконденсаторы [6, 38-43]). Выбор

ацетонитрила как растворителя обусловлен его широким применением в электрохимии [44], а также тем фактом, что в смесях ИЖ с АН наблюдается существенный рост удельной проводимости [45], способствующий практическому применению указанных ИЖ. Структурные формулы молекулярного растворителя и ионов, составляющих использованные ИЖ, приведены на рис. 4.

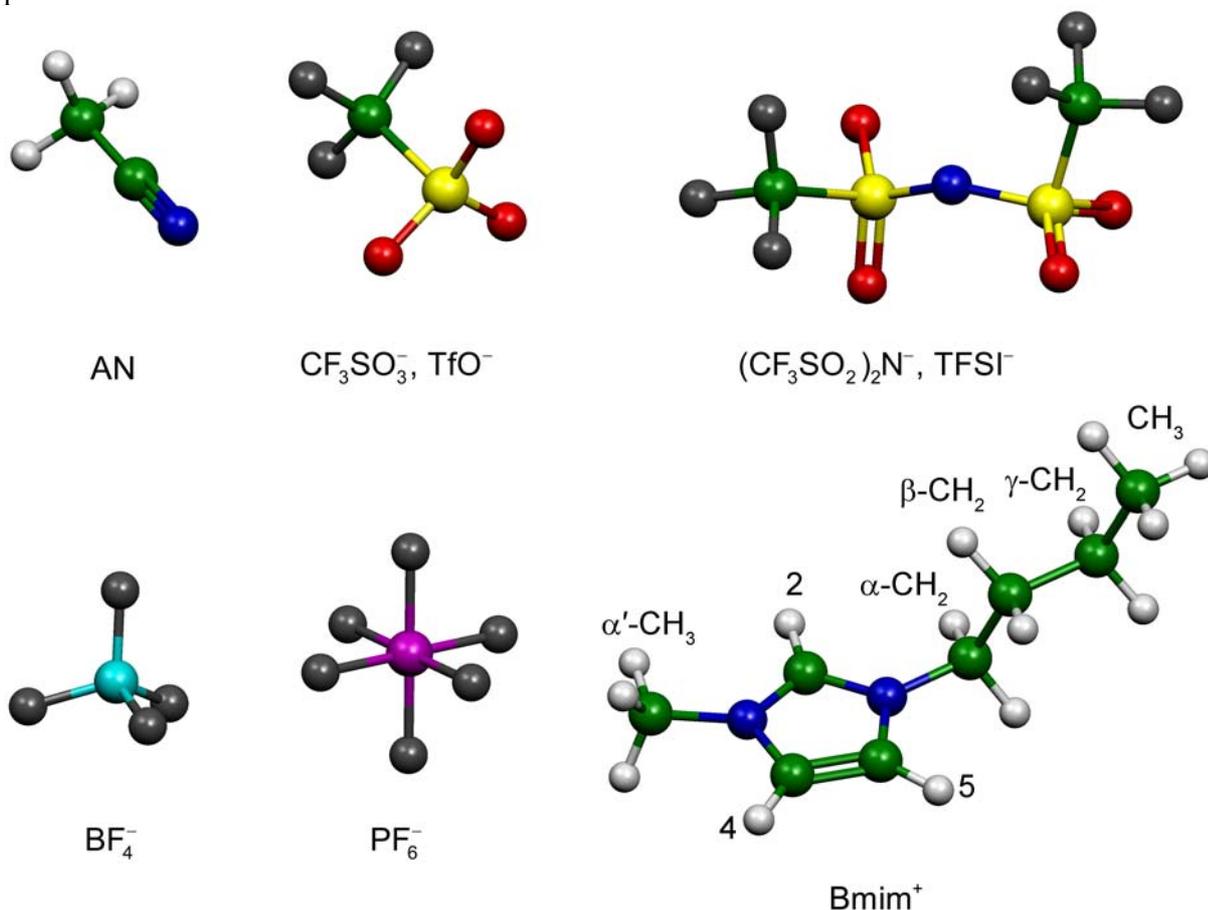
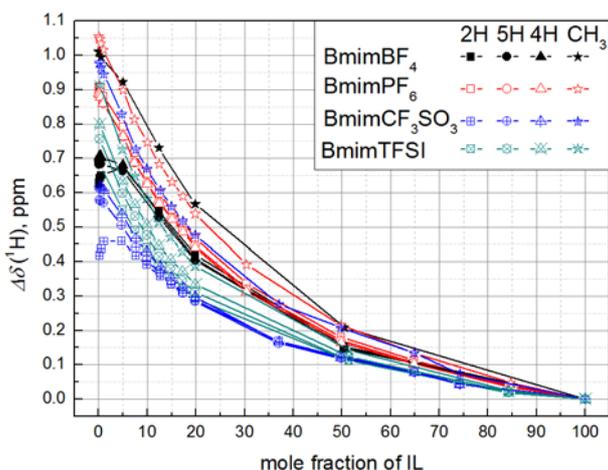


Рис. 4. Структурные формулы и условные обозначения групп атомов объектов исследования.

Как видно из рисунка 5, при разбавлении всех ИЖ растворителем химические сдвиги всех групп протонов монотонно увеличиваются. При этом монотонный ход этого изменения соблюдается вплоть до очень низких концентраций (~ 1 мольн. %, что примерно соответствует молярной концентрации 0.01 моль дм<sup>-3</sup>) для ионных жидкостей BmimTFSI и BmimPF<sub>6</sub>, тогда как для BmimTfO и для BmimBF<sub>4</sub> в случае кольцевых протонов наблюдается насыщение и даже экстремум (особенно заметно для сигналов 2H).

Этот эффект можно объяснить, если предположить, что в самой разбавленной части исследованного концентрационного диапазона определяющим явлением является диссоциация наименьших ионных ассоциатов (ионных пар) на "свободные ионы", причем для BmimTfO и BmimBF<sub>4</sub> это сопряжено с разрывом слабых водородных связей между имидазольными атомами водорода и электроотрицательными атомами аниона. Характер зависимостей на рисунке 5 показывает, что в случае BmimTfO эти взаимодействия практически полностью локализованы у атома 2H, тогда как для BmimBF<sub>4</sub> они примерно равнозначны для всех атомов имидазольного кольца, но преимущественно локализованы у атома 2H.



**Рис. 5.** Концентрационная зависимость изменений (по отношению к чистым ИЖ) химических сдвигов сигналов некоторых групп протонов катиона  $\text{Bmim}^+$  в смесях ИЖ с AN

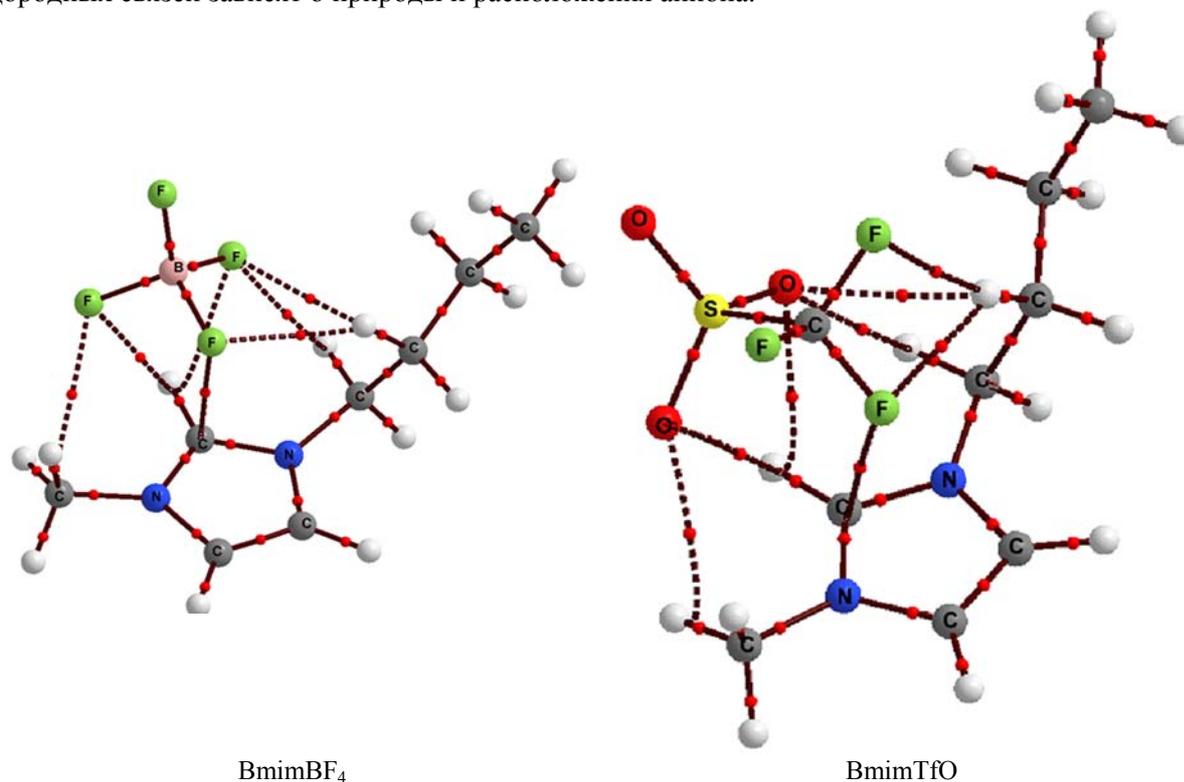
$\text{BF}_4^-$  может образовывать водородные связи со всеми имидазолиевыми протонами и близлежащими алкильными протонами. Модель для асимметричного аниона  $\text{TfO}^-$  предполагает, что сульфатная группа локализована у протона 2H, а трифторметильная группа может занимать различные положения над кольцом и в результате образовывать слабые водородные связи с  $\alpha\text{-CH}_2$  и  $\alpha'\text{-CH}_3$  протонами. В случае  $\text{BmimTFSI}$  и  $\text{BmimPF}_6$  никаких межионных контактов типа H-F не наблюдается даже при такой высокой концентрации, где можно ожидать наличие значительного количества ионных ассоциатов (как минимум ионных пар). Таким образом, для последних двух ИЖ можно ожидать очень низкую степень ассоциации даже в достаточно концентрированных растворах или же время жизни данных ассоциатов слишком мало, чтобы соответствующие эффекты были зафиксированы методом ЯМР.

**Таблица 1.** Качественные результаты  $^1\text{H}\text{-}^{19}\text{F}$  NOESY эксперимента для смесей ИЖ с AN состава 12.5 мольн. % ИЖ ( $\sim 1.7$  моль  $\text{дм}^{-3}$ )

ИЖ	Тип протона			
	2H	4H	5H	$\alpha\text{-CH}_2/\alpha'\text{-CH}_3$
$\text{BmimBF}_4$	"средний контакт"			
$\text{BmimPF}_6$	-			
$\text{BmimTfO}$	-			"средний контакт"

Совокупность приведенных выше экспериментальных результатов можно подкрепить результатами квантово-химических расчетов оптимальной геометрии изолированных ионных пар соответствующих ИЖ, а также анализом соответствующего распределения электронной плотности в рамках подхода QTAIM (рис. 6). Во всех оптимизированных структурах ионных пар анион располагается вблизи имидазолиевого кольца. В случае симметричных и/или крупных анионов с диффузным распределением электронной плотности конфигурации с различным расположением аниона (вблизи атомов 2,4,5, над и под кольцом) достаточно близки по энергиям и могут наблюдаться в достаточном количестве при комнатной температуре. Напротив, небольшие или асимметричные анионы с локализованным отрицательным зарядом дают единственную энергетически выгодную конфигурацию, в которой наиболее отрицательно заряженные атомы располагаются в непосредственной близости от атома 2H [46-48]. В терминах теории QTAIM существуют общепринятые критерии образования слабых водородных связей [49]: наличие критической точки связи, значение электронной плотности в которой находится в пределах 0.002-0.035 а.е., а лапласиана электронной плотности – в пределах 0.024-0.139 а.е., увеличение заряда атома водорода и общий перенос заряда между донором и акцептором. Природа таких водородных связей определяется как преимущественно электростатическая. Для всех рассматриваемых ИЖ по результатам QTAIM-анализа наблюдаются слабые водородные связи

между атомами водорода имидазолевого кольца, а также прилегающих алкильных атомов водорода и электроотрицательными атомами противоионов. Количество и прочность этих водородных связей зависят от природы и расположения аниона.

VmimBF<sub>4</sub>

VmimTfO

**Рис. 6.** Молекулярные графы, полученные в результате QTAИМ анализа [50], для наиболее энергетически выгодных структур VmimBF<sub>4</sub> и VmimTfO, рассчитанных на уровне теории M06-2x/aug-cc-pVDZ в программном пакете Gaussian 09 [51]. Пути водородных связей показаны пунктиром, а критические точки связей – маленькими красными сферами.

Метод ЯМР позволяет также исследовать диффузию молекулярных образований, содержащих магнитно активные ядра. Так нами для смесей VmimPF<sub>6</sub> с AN была исследована диффузия анионов (по наблюдаемому ядру <sup>31</sup>P), а также катиона и растворителя (по наблюдаемому ядру <sup>1</sup>H). Концентрационная зависимость коэффициентов диффузии всех этих частиц достаточно хорошо описывается экспоненциальной функцией в шкале мольных долей ИЖ, однако больший интерес представляет анализ концентрационных зависимостей относительных коэффициентов диффузии, представленный на рис. 7. Отчетливо видно, что данная зависимость для пары растворитель-катион имеет два различных "концентрационных режима" – вплоть до мольной доли ИЖ 20% данное соотношение коэффициентов диффузии не зависит от состава, т.е. движение катионов и молекул растворителя замедляется одинаково при увеличении содержания ИЖ, тогда как в концентрированных растворах это соотношение монотонно возрастает, т.е. движение катиона замедляется в значительно большей степени. Имеющиеся в наличии данные о диффузии аниона не позволяют сделать аналогичный вывод о скорости его диффузии по отношению к растворителю.

Интересно отметить, что в разбавленных растворах анион движется быстрее катиона ( $D(\text{PF}_6^-)/D(\text{Vmim}^+) > 1$ ), что согласуется с их относительными размерами в соответствии с законом Стокса, тогда как в концентрированных растворах и в чистых ИЖ катион движется быстрее аниона. Одним из возможных объяснений данного поведения таких систем, которое также высказывалось в литературе [52], является то, что в концентрированных растворах и в чистых ИЖ основными структурными единицами являются крупные ионные агрегаты, в том числе и заряженные. Среди последних преобладают отрицательно заряженные – обогащенные анионами, тогда как катионы преимущественно входят в состав меньших агрегатов или существуют в "свободном" виде. В результате в наблюдаемую диффузию аниона при таких составах смесей

основной вклад вносит диффузия крупных ионных агрегатов, которые в силу своих значительных размеров и массы движутся медленнее образований, обогащенных катионами.

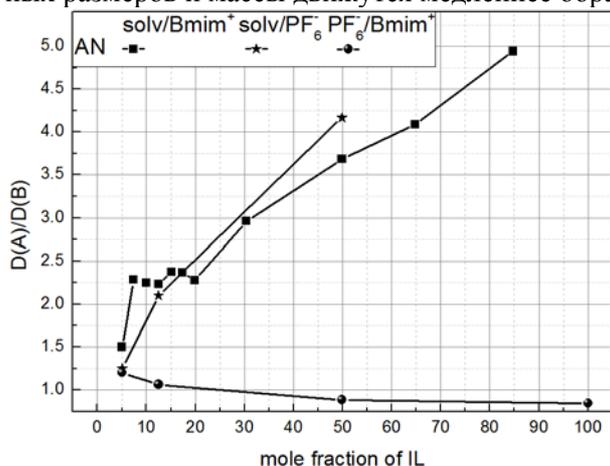


Рис. 7. Концентрационная зависимость отношения коэффициентов диффузии частиц различного типа в смесях BmimPF<sub>6</sub> с AN

В данной работе приведены лишь избранные результаты комплементарного применения различных экспериментальных и теоретических подходов к поставленной проблеме. Среди упомянутых во второй части, но не затронутых в примерах методов остались методы колебательной спектроскопии, молекулярно-динамического моделирования и различные методы рассеяния.

Смеси имидазолиевых ИЖ с молекулярными растворителями достаточно давно изучаются методами ИК и КР спектроскопии [53-60], однако эти исследования преимущественно сфокусированы на смесях ИЖ с водой и другими водородносвязанными жидкостями. Следует также отметить, что наблюдаемые спектрально эффекты весьма незначительны и выводы о том, связано ли

наблюдаемое спектральное изменение с появлением новой полосы или с простым сдвигом исходных полос, невозможны без привлечения таких современных методов анализа спектральных данных, как анализ главных компонент (PCA), двумерная корреляционная спектроскопия и родственных им методов [53, 59, 60].

Как было упомянуто выше, методы квантовой молекулярной динамики чрезвычайно ресурсозатратны, что делает их практически неприменимыми к данным системам с учетом их очень медленной релаксации [61, 62]. В то же время на уровне классического молекулярно-динамического моделирования существует обширная научная дискуссия о необходимости и способе учета поляризации и снижения эффективного заряда ионов [45, 63-68]. Таким образом, даже существующие результаты классического моделирования смесей имидазолиевых ИЖ с AN следует трактовать с оглядкой на все допущения, использованные при построении модели взаимодействий.

Методы рассеяния, в силу дороговизны и сложности организации эксперимента, не так часто применялись к ИЖ и их смесям с молекулярными растворителями [24, 69-71]. Как правило, данные работы используют метод малоуглового рассеяния нейтронов (SANS) и фокусируются на смесях, в которых при некоторых составах наблюдаются микрогетерогенности. Работ, в которых была бы исследована непосредственно микроструктура и динамика частиц в таких системах, нам неизвестно. С другой стороны, такой мощный метод исследования микродинамики частиц как квазиупругое рассеяние нейтронов (QENS) мог бы дать чрезвычайно ценную информацию о характерных временных шкалах трансляционного и вращательного движения различных типов частиц (ионов и молекул).

## Выводы

На основании детального анализа характера межчастичных взаимодействий в бинарных смесях ИЖ с молекулярными растворителями сформулирована стратегия исследования подобного рода систем, позволяющая получать достоверную информацию как об анизотропных специфических взаимодействиях, так и о неспецифических универсальных ион-ионных и ион-молекулярных взаимодействиях. В основу стратегии положена идея о комплементарном использовании экспериментальных методов и методов молекулярного моделирования.

В данной работе на примере смесей солей 1-бутил-3-метилимидазолия с AN показана возможность комплементарного применения экспериментальных и теоретических методов (методов молекулярного моделирования) для изучения межчастичных взаимодействий и их влияния на свойства этих смесей в зависимости от состава.

В частности показано, что катион-анионные взаимодействия определяются природой аниона и локализованы на имидазольном кольце катиона. При этом сольватационные эффекты носят скорее неспецифический характер как для катиона, так и для аниона.

Диффузия катиона и аниона при изменении состава изменяются по-разному, концентрационные диапазоны различных диффузионных режимов не соответствуют концентрационным диапазонам различных ассоциатов.

### Литература / References

1. Hallett J. P., Welton T. Room-temperature ionic liquids: solvents for synthesis and catalysis. 2 // *Chem. Rev.* – 2011. – V. 111. Iss. 5. – P. 3508-3576.
2. Torimoto T., Tsuda T., Okazaki K. I., Kuwabata S. New frontiers in materials science opened by ionic liquids // *Adv. Mater.* – 2010. – V. 22. Iss. 11. – P. 1196-1221.
3. Olivier-Bourbigou H., Magna L., Morvan D. Ionic liquids and catalysis: recent progress from knowledge to applications // *Appl. Catal., A: General.* – 2010. – V. 373. Iss. 1-2. – P. 1-56.
4. Giernoth R. Task-specific ionic liquids // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2010. – V. 49. Iss. 16. – P. 2834-2839.
5. Patel D. D., Lee J.-M. Applications of ionic liquids // *Chem. Rec.* – 2012. – V. 12. Iss. 3. – P. 329-355.
6. Stoppa A., Hunger J., Buchner R. Conductivities of binary mixtures of ionic liquids with polar solvents // *J. Chem. Eng. Data.* – 2009. – V. 54. Iss. 2. – P. 472-479.
7. Wang H., Liu S., Huang K., Yin X., Liu Y., Peng S. BMIMBF<sub>4</sub> ionic liquid mixtures electrolyte for Li-ion batteries // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2012. – V. 7. Iss. 2. – P. 1688-1698.
8. Rizzuto A. M., Pennington R. L., Sienerth K. D. Study of the BMIM-PF<sub>6</sub>: acetonitrile binary mixture as a solvent for electrochemical studies involving CO<sub>2</sub> // *Electrochim. Acta.* – 2011. – V. 56. Iss. 14. – P. 5003-5009.
9. Chagnes A., Diaw M., Carré B., Willmann P., Lemordant D. Imidazolium-organic solvent mixtures as electrolytes for lithium batteries // *J. Power Sources.* – 2005. – V. 145. Iss. 1. – P. 82-88.
10. Trivedi S., Sarkar A., Pandey S. Solvatochromic absorbance probe behavior within 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate + propylene carbonate: preferential solvation or solvent-solvent interaction? // *Chem. Eng. J.* – 2009. – V. 147. Iss. 1. – P. 36-42.
11. Wang J., Tian Y., Zhao Y., Zhuo K. A volumetric and viscosity study for the mixtures of 1-n-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid with acetonitrile, dichloromethane, 2-butanone and N, N - dimethylformamide // *Green Chem.* – 2003. – V. 5. Iss. 5. – P. 618-622.
12. Li W., Zhang Z., Han B., Hu S., Xie Y., Yang G. Effect of water and organic solvents on the ionic dissociation of ionic liquids // *J. Phys. Chem. B.* – 2007. – V. 111. Iss. 23. – P. 6452-6456.
13. Zafarani-Moattar M. T., Majdan-Cegincara R. Viscosity, density, speed of sound, and refractive index of binary mixtures of organic solvent + ionic liquid, 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate at 298.15 K // *J. Chem. Eng. Data.* – 2007. – V. 52. Iss. 6. – P. 2359-2364.
14. Stoppa A., Hunger J., Hefter G., Buchner R. Structure and dynamics of 1-N-alkyl-3-N-methylimidazolium tetrafluoroborate + acetonitrile mixtures // *J. Phys. Chem. B.* – 2012. – V. 116. Iss. 25. – P. 7509-7521.
15. Wright D., El-Shall M. S. Monte Carlo simulation of acetonitrile clusters [CH<sub>3</sub>CN]<sub>N</sub>, N=2–256: melting transitions and even/odd character of small clusters (N=2–9), heat capacities, density profiles, fractal dimension, intracuster dimerization, and dipole orientation // *J. Chem. Phys.* – 1994. – V. 100. Iss. 5. – P. 3791-3802.
16. Cabaleiro-Lago E. M., Hermida-Ramón J. M., Peña-Gallego A., Martínez-Núñez E., Fernández-Ramos A. Intermolecular interactions and cooperative effects in acetonitrile clusters. An ab initio molecular orbital study // *J. Mol. Struct. – THEOCHEM.* – 2000. – V. 498. Iss. 1-3. – P. 21-28.
17. Mennucci B., da Silva C. O. A quantum mechanical strategy to investigate the structure of liquids: the cases of acetonitrile, formamide, and their mixture // *J. Phys. Chem. B.* – 2008. – V. 112. Iss. 22. – P. 6803-3813.

18. Nigam S., Majumder C. Growth pattern and electronic properties of acetonitrile clusters: a density functional study // *J. Chem. Phys.* – 2008. – V. 128. Iss. 21. – P. 214307.
19. Angenendt K., Johansson P. Ionic liquid structures from large density functional theory calculations using mindless configurations // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – V. 114. Iss. 48. – P. 20577-20582.
20. Tokuda H., Tsuzuki S., Susan M. A. B. H., Hayamizu K., Watanabe M. How ionic are room-temperature ionic liquids? An indicator of the physicochemical properties // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – V. 110. Iss. 39. – P. 19593-19600.
21. Avent A. G., Chaloner P. A., Day M. P., Seddon K. R., Welton T. Evidence for hydrogen bonding in solutions of 1-ethyl-3-methylimidazolium halides, and its implications for room-temperature halogenoaluminate(III) ionic liquids // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1994. – 23. – P. 3405-3413.
22. Bonhôte P., Dias A.-P., Papageorgiou N., Kalyanasundaram K., Grätzel M. Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts // *Inorg. Chem.* – 1996. – V. 35. Iss. 5. – P. 1168-1178.
23. Consorti C. S., Suarez P. A. Z., de Souza R. F., Burrow R. A., Farrar D. H., Lough A. J., Loh W., da Silva L. H. M., Dupont J. Identification of 1,3-dialkylimidazolium salt supramolecular aggregates in solution // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – V. 109. Iss. 10. – P. 4341-4349.
24. Aoun B., Goldbach A., Gonzalez M. A., Kohara S., Price D. L., Saboungi M.-L. Nanoscale heterogeneity in alkyl-methylimidazolium bromide ionic liquids // *J. Chem. Phys.* – 2011. – V. 134. Iss. 10. – P. 104509.
25. Triolo A., Mandanici A., Russina O., Rodriguez-Mora V., Cutroni M., Hardacre C., Nieuwenhuyzen M., Bleif H.-J., Keller L., Ramos M. A. Thermodynamics, structure, and dynamics in room temperature ionic liquids: the case of 1-butyl-3-methyl imidazolium hexafluorophosphate ([bmim][PF<sub>6</sub>]) // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – V. 110. Iss. 42. – P. 21357-21364.
26. Russina O., Beiner M., Pappas C., Russina M., Arrighi V., Unruh T., Mullan C. L., Hardacre C., Triolo A. Temperature dependence of the primary relaxation in 1-hexyl-3-methylimidazolium bis{(trifluoromethyl)sulfonyl}imide // *J. Phys. Chem. B.* – 2009. – V. 113. Iss. 25. – P. 8469-8474.
27. Mamontov E., Luo H., Dai S. Proton dynamics in N,N,N',N'-tetramethylguanidinium bis(perfluoroethylsulfonyl)imide protic ionic liquid probed by quasielastic neutron scattering // *J. Phys. Chem. B.* – 2008. – V. 113. Iss. 1. – P. 159-169.
28. Kofu M., Someya T., Tatsumi S., Ueno K., Ueki T., Watanabe M., Matsunaga T., Shibayama M., Sakai V. G., Tyagi M., Yamamuro O. Microscopic insights into ion gel dynamics using neutron spectroscopy // *Soft Matter.* – 2012. – V. 8. Iss. 30. – P. 7888-7897.
29. Hoarfrost M. L., Tyagi M., Segalman R. A., Reimer J. A. Proton hopping and long-range transport in the protic ionic liquid [Im][TFSI], probed by pulsed-field gradient NMR and quasi-elastic neutron scattering // *J. Phys. Chem. B.* – 2012. – V. 116. Iss. 28. – P. 8201-8209.
30. De Roche J., Gordon C. M., Imrie C. T., Ingram M. D., Kennedy A. R., Lo Celso F., Triolo A. Application of complementary experimental techniques to characterization of the phase behavior of [C16mim][PF<sub>6</sub>] and [C14mim][PF<sub>6</sub>] // *Chemistry of Materials.* – 2003. – V. 15. Iss. 16. – P. 3089-3097.
31. Aoun B., González M. A., Ollivier J., Russina M., Izaola Z., Price D. L., Saboungi M.-L. Translational and reorientational dynamics of an imidazolium-based ionic liquid // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2010. – V. 1. Iss. 17. – P. 2503-2507.
32. Triolo A., Russina O., Arrighi V., Juranyi F., Janssen S., Gordon C. M. Quasielastic neutron scattering characterization of the relaxation processes in a room temperature ionic liquid // *J. Chem. Phys.* – 2003. – V. 119. Iss. 16. – P. 8549-8557.
33. Bader R. F. W. A quantum theory of molecular structure and its applications // *Chem. Rev.* – 1991. – V. 91. Iss. 5. – P. 893-928.
34. Bader R. F. W. Atoms in molecules // *Acc. Chem. Res.* – 1985. – V. 18. Iss. 1. – P. 9-15.
35. Umebayashi Y., Mitsugi T., Fukuda S., Fujimori T., Fujii K., Kanzaki R., Takeuchi M., Ishiguro S.-I. Lithium ion solvation in room-temperature ionic liquids involving bis(trifluoromethanesulfonyl) imide anion studied by Raman spectroscopy and DFT calculations // *J. Phys. Chem. B.* – 2007. – V. 111. Iss. 45. – P. 13028-13032.
36. Chagnes A., Allouchi H., Carré B., Lemordant D. Thermal analysis of  $\gamma$ -butyrolactone + 1 butyl-3-methyl-imidazolium ionic liquids mixtures // *Solid State Ionics.* – 2005. – V. 176. Iss. 15-16. – P. 1419-1427.

37. Angenendt K., Johansson P. Ionic liquid based lithium battery electrolytes: charge carriers and interactions derived by density functional theory calculations // *J. Phys. Chem. B.* – 2011. – V. 115. Iss. 24. – P. 7808-7813.
38. Huang J., Sumpter B. G., Meunier V. A universal model for nanoporous carbon supercapacitors applicable to diverse pore regimes, carbon materials, and electrolytes // *Chem. Eur. J.* – 2008. – V. 14. Iss. 22. – P. 6614-6626.
39. Noda A., Hayamizu K., Watanabe M. Pulsed-Gradient Spin-Echo <sup>1</sup>H and <sup>19</sup>F NMR Ionic Diffusion Coefficient, Viscosity, and Ionic Conductivity of Non-Chloroaluminate Room-Temperature Ionic Liquids // *J. Phys. Chem. B.* – 2001. – V. 105. Iss. 20. – P. 4603-4610.
40. Shim Y., Kim H. J. Nanoporous carbon supercapacitors in an ionic liquid: a computer simulation study // *ACS Nano.* – 2010. – V. 4. Iss. 4. – P. 2345-2355.
41. Singh R., Monk J., Hung F. R. A computational study of the behavior of the ionic liquid [BMIM+][PF6-] confined inside multiwalled carbon nanotubes // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – V. 114. Iss. 36. – P. 15478-15485.
42. Feng G., Qiao R., Huang J., Dai S., Sumpter B. G., Meunier V. The importance of ion size and electrode curvature on electrical double layers in ionic liquids // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – V. 13. Iss. 3. – P. 1152.
43. Merlet C., Rotenberg B., Madden P. A., Taberna P.-L., Simon P., Gogotsi Y., Salanne M. On the molecular origin of supercapacitance in nanoporous carbon electrodes // *Nature Materials.* – 2012. – V. 11. Iss. 4. – P. 306-310.
44. Izutsu K. *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions.* – Weinheim: John Wiley & Sons, 2010. – 432 p.
45. Chaban V. V., Voroshylova I. V., Kalugin O. N., Prezhdo O. V. Acetonitrile boosts conductivity of imidazolium ionic liquids // *J. Phys. Chem. B.* – 2012. – V. 116. Iss. 26. – P. 7719-7727.
46. Hunt P. A., Kirchner B., Welton T. Characterising the electronic structure of ionic liquids: an examination of the 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ion pair // *Chem. Eur. J.* – 2006. – V. 12. Iss. 26. – P. 6762-6775.
47. Hunt P. A., Gould I. R. Structural characterization of the 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ion pair using ab initio methods // *J. Phys. Chem. A.* – 2006. – V. 110. Iss. 6. – P. 2269-2282.
48. Kirchner B. Ionic liquids from theoretical investigations, in *Topics in Current Chemistry / Ionic Liquids.* – Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2010. – P. 213-262.
49. Koch U., Popelier P. L. A. Characterization of C-H-O hydrogen bonds on the basis of the charge density // *J. Phys. Chem.* – 1995. – V. 99. Iss. 41. – P. 9747-9754.
50. Keith T. A. AIMAll (Version 10.05.04). 2010.
51. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H. P., Izmaylov A. F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J. L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J. A. J., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J. M., Klene M., Knox J. E., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Zakrzewski V. G., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Dapprich S., Daniels A. D., Farkas O., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cioslowski J., Fox D. J. *Gaussian 09, Revision B.01.* 2010.
52. Chen W.-T., Hsu W.-Y., Lin M.-Y., Tai C.-C., Wang S.-P., Sun I. W. Isolated BMI+ cations are more than isolated PF6- anions in the room temperature 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate (BMI-PF6) ionic liquid // *J. Chin. Chem. Soc.* – 2010. – V. 57. Iss. 6. – P. 1293-1298.
53. López-Pastor M., Ayora-Cañada M. J., Valcárcel M., Lendl B. Association of methanol and water in ionic liquids elucidated by infrared spectroscopy using two-dimensional correlation and multivariate curve resolution // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – V. 110. Iss. 22. – P. 10896-10902.
54. Buffeteau T., Grondin J., Danten Y., Lassègues J.-C. Imidazolium-based ionic liquids: quantitative aspects in the far-infrared region // *J. Phys. Chem. B.* – 2010. – V. 114. Iss. 22. – P. 7587-7592.

55. Umebayashi Y., Jiang J.-C., Lin K.-H., Shan Y.-L., Fujii K., Seki S., Ishiguro S.-I., Lin S. H., Chang H.-C. Solvation and microscopic properties of ionic liquid/acetonitrile mixtures probed by high-pressure infrared spectroscopy // *J. Chem. Phys.* – 2009. – V. 131. Iss. 23. – P. 234502.
56. Garcia H. C., de Oliveira L. F. C., Nicolau B. G., Ribeiro M. C. C. Raman spectra of acetonitrile in imidazolium ionic liquids // *J. Raman Spectrosc.* – 2010. – V. 41. Iss. 12. – P. 1720-1724.
57. Andanson J.-M., Jutz F., Baiker A. Supercritical CO<sub>2</sub>/ionic liquid systems: what can we extract from infrared and raman spectra? // *J. Phys. Chem. B.* – 2009. – V. 113. Iss. 30. – P. 10249-10254.
58. Singh T., Kumar A. Cation–anion–water interactions in aqueous mixtures of imidazolium based ionic liquids // *Vib. Spectrosc.* – 2011. – V. 55. Iss. 1. – P. 119-125.
59. Zhang L., Xu Z., Wang Y., Li H. Prediction of the solvation and structural properties of ionic liquids in water by two-dimensional correlation spectroscopy // *J. Phys. Chem. B.* – 2008. – V. 112. Iss. 20. – P. 6411-6419.
60. Aleksa V., Kausteklis J., Klimavicius V., Gdaniec Z., Balevicius V. Raman and NMR spectroscopy study of liquid crystalline ionogel phase in ionic liquid/H<sub>2</sub>O mixtures: the states of water // *J. Mol. Struct.* – 2011. – V. 993. Iss. 1–3. – P. 91-96.
61. Spickermann C., Thar J., Lehmann S. B. C., Zahn S., Hunger J., Buchner R., Hunt P. A., Welton T., Kirchner B. Why are ionic liquid ions mainly associated in water? A Car–Parrinello study of 1-ethyl-3-methyl-imidazolium chloride water mixture // *J. Chem. Phys.* – 2008. – V. 129. Iss. 10. – P. 104505.
62. Marekha B. A., Kalugin O. N., Idrissi A., Trachevskii V. V. Microscopic structure of ion pairs formed by [Bmim+BF<sub>4</sub>-] and [Bmim+TfO-] // *Book of abstracts of 'Molecular association in fluid phases and at fluid interfaces. EMLG/JMLG Annual Meeting 2012'*. – Eger, Hungary, 5-9 September, 2012. – P. 39.
63. Maginn E. J. Atomistic simulation of the thermodynamic and transport properties of ionic liquids // *Acc. Chem. Res.* – 2007. – V. 40. Iss. 11. – P. 1200-1207.
64. Wu X., Liu Z., Huang S., Wang W. Molecular dynamics simulation of room-temperature ionic liquid mixture of [bmim][BF<sub>4</sub>] and acetonitrile by a refined force field // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2005. – V. 7. Iss. 14. – P. 2771-2779.
65. Chaban V. Polarizability versus mobility: atomistic force field for ionic liquids // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – V. 13. Iss. 35. – P. 16055-16062.
66. Chaban V. V., Prezhdo O. V. A new force field model of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid and acetonitrile mixtures // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – V. 13. Iss. 43. – P. 19345-19354.
67. Chaban V. V., Voroshylova I. V., Kalugin O. N. A new force field model for the simulation of transport properties of imidazolium-based ionic liquids // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – V. 13. Iss. 17. – P. 7910-7920.
68. Chaban V., Voroshylova I. V., Kalugin O. The phenomenological account for electronic polarization in ionic liquid // *ECS Trans.* – 2011. – V. 33. Iss. 28. – P. 43-55.
69. Shimomura T., Fujii K., Takamuku T. Effects of the alkyl-chain length on the mixing state of imidazolium-based ionic liquid-methanol solutions // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2010. – V. 12. Iss. 38. – P. 12316-12324.
70. Singh T., Kumar A. Aggregation behavior of ionic liquids in aqueous solutions: effect of alkyl chain length, cations, and anions // *J. Phys. Chem. B.* – 2007. – V. 111. Iss. 27. – P. 7843-7851.
71. Takamuku T., Honda Y., Fujii K., Kittaka S. Aggregation of imidazolium ionic liquids in molecular liquids studied by small-angle neutron scattering and NMR // *Anal. Sci.* – 2008. – V. 24. Iss. 10. – P. 1285-1290.

*Поступила в редакцию 14 июня 2012 г.*

Б. А. Мареха, О. М. Калугін, А. Ідріссі, М. Бріа. Проблеми експериментального та теоретичного дослідження міжчастинкових взаємодій у сумішах імідазолієвих іонних рідин з молекулярними розчинниками.

Розглянуто стратегію дослідження різних типів міжчастинкових взаємодій (іон-іонних, іон-молекулярних та міжмолекулярних) та явищ (іонна асоціація та сольватація) у бінарних сумішах іонних рідин (ІР) з молекулярними розчинниками. Для дослідження локалізованих взаємодій, спряжених з перерозподілом електронної густини, логічно використовувати комбінацію спектральних методів (ЯМР, ІЧ, КР) та квантово-хімічних розрахунків сумісно з теорією "Атоми в молекулах" QТАІМ. Для вивчення ненаправлених багаточастинкових взаємодій, статистичної мікроструктури та мікродинаміки, вбачається доцільним комплексне використання методів розсіяння (рентгенівських променів та нейтронів), дифузійних методів (ЯМР-дифузія, квазіпружне розсіяння нейтронів) та молекулярно-динамічного моделювання.

На прикладі сумішей ІЖ з 1-бутил-3-метилімідазолієм та ацетонітрила встановлено, що специфічні катіон-аніонні взаємодії визначаються структурою аніона та локалізовані на імідазолієвому кільці катіона. Співвідношення коефіцієнтів самодифузії катіона та аніона інвертує зі зміною складу та складним чином пов'язане з іон-іонними асоціативними рівновагами.

**Ключові слова:** іонна рідина, 1-бутил-3-метилімідазолій-катіон, молекулярний розчинник, ацетонітрил, ІЧ та КР-спектроскопія, ЯМР-спектроскопія, квантово-хімічні розрахунки, молекулярно-динамічне моделювання, дифузія.

B. A. Marekha, O. N. Kalugin, A. Idrissi, M. Bria. Problems of experimental and theoretical investigation of interparticle interactions in mixtures of imidazolium ionic liquids with molecular solvents.

A strategy to investigate various types of interparticle interactions (ion-ion, ion-molecular and intermolecular ones) and phenomena (ionic association and solvation) in binary mixtures of ionic liquids (ILs) with molecular solvents is discussed. In order to study localized interactions coupled with electron density redistribution it is reasonable to use a combination of spectral methods (NMR, IR, Raman) and quantum chemical calculations together with 'Atoms in molecules' theory QТАІМ. To examine nondirectional multiparticle interactions, statistical microstructure and microdynamics it seems reasonable to use in a complementary way scattering methods (X-rays and neutrons), diffusion methods (NMR-diffusion, quasi-elastic neutron scattering) and molecular dynamics simulation.

By the example of mixtures of ILs with 1-butyl-3-methylimidazolium and of acetonitrile it has been found that specific cation-anion interactions are determined by the structure of anion and are localized at imidazolium ring of cation. Ratio of self-diffusion coefficients of cation and anion is inverted as the composition changes and it depends in a complex manner on ion-ion association equilibria.

**Key words:** ionic liquid, 1-butyl-3-methylimidazolium cation, molecular solvent, acetonitrile, IR and Raman spectroscopy, NMR spectroscopy, quantum chemical calculations, molecular dynamics simulations, diffusion.

Kharkov University Bulletin. 2012. № 1026. Chemical Series. Issue 21 (44).