

УДК 544.354+543.424.2

МЕЖЧАСТИЧНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СМЕСЯХ [BmIm][PF₆] С γ -БУТИРОЛАКТОНОМ

В. А. Коверга¹, Б. А. Мареха^{1,2}, О. Н. Калугин¹, А. Идриси²

С использованием спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) в сочетании с методами квантовой химии исследованы межмолекулярные и ион-молекулярные взаимодействия в бинарных смесях гексафторофосфата 1-бутил-3-метилимидазолия, [BmIm][PF₆], с γ -бутиролактоном, γ -БЛ. Установлено, что КР-спектры в области валентных колебаний C=O группы γ -БЛ (~ 1770 см⁻¹) в зависимости от концентрации могут быть представлены двумя или тремя вкладками, которые относятся к колебаниям мономеров и димеров молекул растворителя, а также молекул, сольватирующих катион ионной жидкости. Результаты анализа в области C-H колебаний имидазольного кольца катиона [BmIm]⁺ (~ 3000 - 3200 см⁻¹) показывают отсутствие значимых концентрационных изменений в положении индивидуальных полос. Это может быть интерпретировано в терминах конкурирующего взаимодействия соответствующих атомов водорода с анионом [PF₆]⁻ и карбонильной группой молекулы растворителя.

Ключевые слова: гексафторофосфат 1-бутил-3-метилимидазолия, γ -бутиролактон, КР-спектры, квантово-химические расчеты, межчастичные взаимодействия.

Введение

Ионные жидкости (ИЖ) представляют собой низкотемпературные расплавы солей, в состав которых входит объемный органический катион и, чаще всего, многоатомный неорганический анион [1], являются перспективным классом функциональных материалов, нашедшим широкое применение в химической практике и технологии. Особенности строения ИЖ определяют их уникальные свойства (широкий интервал жидкого состояния, низкое давление насыщенных паров, термическая устойчивость, высокая вязкость и полярность и др. [2-6]), что делает их одновременно востребованными для многих областей применения: от растворителей в органическом синтезе [7-9] до реакционных сред для биологических процессов [10].

Однако, несмотря на ряд уникальных свойств ИЖ, их широкое повсеместное применение затруднено, прежде всего, из-за высокой вязкости чистых ИЖ (значение вязкости при комнатной температуре лежит в диапазоне от 10 мПа до 500 мПа [4, 11]). Поэтому в химической технологии, в частности, для разработки и оптимизации электрохимических накопителей энергии, ИЖ почти всегда применяются в смесях с диполярными апротонными растворителями (ДАР), такими как ацетонитрил, пропиленкарбонат, γ -бутиролактон (γ -БЛ) и др., что позволяет снизить вязкость ИЖ и увеличить электропроводность смеси.

Многие практически важные макроскопические свойства (электропроводность, вязкость и др.) в системах ДАР-ИЖ обуславливаются совокупностью межчастичных взаимодействий, которые определяют особенности микроскопической структуры и динамики. На микроскопическом уровне эти особенности для систем ДАР-ИЖ интерпретируются как отражение явлений ионной и межмолекулярной ассоциации, а также сольватации [12]. Исходя из этого, для эффективного использования подобных систем и возможности прогнозирования изменения их макроскопических свойств как функций состава смеси и природы составляющих компонент необходимо детальное микроскопическое представление о доминирующих межчастичных взаимодействиях.

В данной работе с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) в сочетании с методами квантовой химии (DFT) исследованы основные типы межчастичных взаимодействий в бинарных смесях гексафторофосфата 1-бутил-3-метилимидазолия [BmIm][PF₆] с γ -

¹ Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина, пл. Свободы 4, Харьков 61022, Украина

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

© В. А. Коверга, Б. А. Мареха, О. Н. Калугин, А. Идриси, 2013

бутиролактоном (γ -БЛ). Целью настоящей работы было установление взаимосвязи между характером и интенсивностью межмолекулярных и ион-молекулярных взаимодействий и их проявлением в колебательных спектрах в исследуемых системах. Структурные формулы исследуемых соединений представлены на рисунке 1 вместе с нумерацией соответствующих атомов.

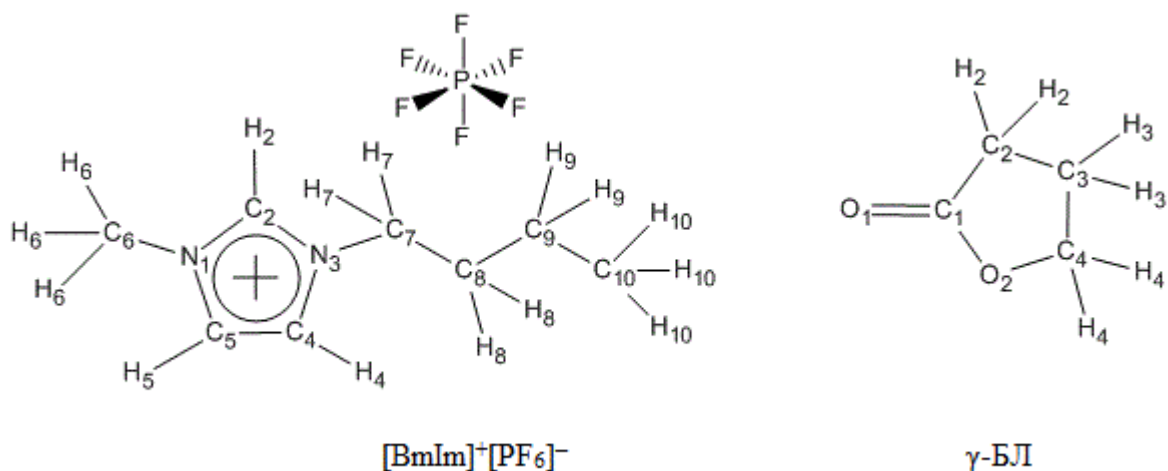


Рисунок 1. Структурные формулы [BmIm]⁺[PF₆]⁻ и γ -БЛ.

Методы исследования

КР-спектры объемных образцов (помещенных в герметичные 2-х мл флаконы из прозрачного стекла) были получены при комнатной температуре (24 ± 1 °C) на спектрометре LabRam HR visible, оснащенный конфокальным микроскопом (использовался объектив с 10-кратным увеличением), в геометрии обратного рассеяния в диапазоне $50\text{--}3500\text{ см}^{-1}$.

Возбуждение осуществлялось He-Ne лазером ($\lambda = 632.81\text{ нм}$). Сигнал КР поступал на ПЗУ-детектор (1024×256 пикселей) через дифракционную решетку (1800 штрихов/мм), давая разрешение конечного спектра $\sim 0.25\text{ см}^{-1}$. Точность измерения длин волн контролировали перед каждой серией измерений по стандартному образцу кремния (520.7 см^{-1}). Спектры записывались за одно сканирование со временем накопления 5 минут на одну ориентацию дифракционной решетки (покрывает спектральный диапазон $\sim 400\text{ см}^{-1}$), что позволяло максимально полезно использовать чувствительность детектора и снизить фоновый шум.

Для подтверждения отнесения наблюдаемых экспериментально полос различным модельным молекулярным структурам были выполнены квантово-химические расчеты с использованием программного пакета Gaussian 09W [13]. Ранее γ -БЛ исследовался различными методами квантовой химии [14–18], и было показано, что уровень теории, сочетающий функционал плотности B3LYP и валентно-расщепленный базисный набор с поляризационными орбиталями 6-31G(d), является достаточным для установления основных спектральных и структурных характеристик молекулы γ -БЛ и различных молекулярных ассоциатов. Для каждой исследованной структуры был выполнен расчет оптимальной геометрии и частот нормальных колебаний в гармоническом приближении. Все структуры не имели мнимых колебательных частот, что подтверждает их принадлежность к минимумам на соответствующих поверхностях потенциальной энергии. Для приведения рассчитанных значений частот к экспериментальным использован масштабирующий множитель 0.961 [19–21].

Учет эффектов среды произведен в рамках модели самосогласованного реактивного поля (Self-Consistent Reaction Field, SCRF) [22]. Одним из вариантов SCRF является классическая модель Онзагера [23], согласно которой рассматривается взаимодействие общего дипольного момента исследуемой системы, помещенной в сферическую полость, с окружающим ее диэлектрическим континуумом с заданной диэлектрической проницаемостью (ДП). Согласно литературным данным [15], ДП для γ -БЛ равна 41.63 при 25 °C.

Для расчета ионной пары [BmIm]⁺[PF₆]⁻ использован гибридный функционал M06-2X [24] с базисным набором 6-31++G(d). Данный функционал был специально параметризован для эф-

фективного учета слабых межмолекулярных взаимодействий на значительных расстояниях, что в сочетании с базисным набором, содержащим, диффузные орбитали на всех атомах обеспечивает адекватное описание всех особенностей взаимодействия в структуре ионной пары. Также произведен расчет [BmIm]⁺ на уровне теории B3LYP/6-31G(d).

Результаты и их обсуждение

Квантово-химический расчет молекулы γ -бутиролактона

Спектральные полосы жидкого γ -БЛ, особенно в области валентных колебаний полярных групп (C=O, C–O), как показано в литературе [13, 15, 26], достаточно чувствительны как к изменению полярности окружающей среды, так и к межмолекулярным и ион-молекулярным взаимодействиям.

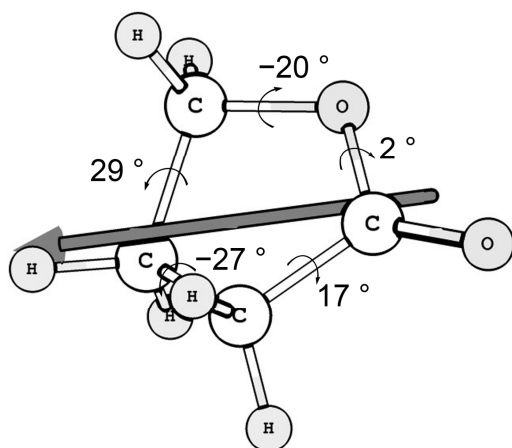


Рисунок 2. Молекулярная структура γ -БЛ в вакууме по результатам квантово-химического расчета на уровне теории B3LYP/6-31G(d). Направление вектора дипольного момента показано прямой стрелкой. Приведенные значения двугранных углов относятся к эндоциклическим связям.

Выполненные расчеты молекулы γ -БЛ на уровне теории B3LYP/6-31G(d) показывают, что вектор дипольного момента лежит практически в плоскости квазипланарного кольца (Рис. 2). Такая ориентация дипольного момента способствует эффективной упаковке молекул в жидкой фазе с образованием молекулярных ассоциатов с антипараллельной ориентацией диполей. В связи с этим следует также учитывать большие отрицательные заряды на атомах кислорода в полярных C=O и C–O группах, создающие условия для участия в образовании слабых межмолекулярных водородных связей с метиленовыми группами соседних молекул. Действительно, расчет димера молекулы растворителя в вакууме (Рис. 3) показывает образование межмолекулярных водородных связей C–H...O как с эфирным, так и с карбонильным атомами кислорода. Предпочтительным является образование таких связей с карбонильным атомом кислорода, несущим более отрицательный

заряд. Так в структуре наиболее устойчивой найденной конфигурации димера γ -БЛ длины водородных связей с карбонильным атомом кислорода равны 2.532 и 2.732 Å (сумма соответствующих ван-дер-Ваальсовских радиусов составляет 2.6–2.75 Å), тогда как для связи с эфирным атомом кислорода длина связи составляет 2.866 Å, что следует скорее признать как близкий контакт.

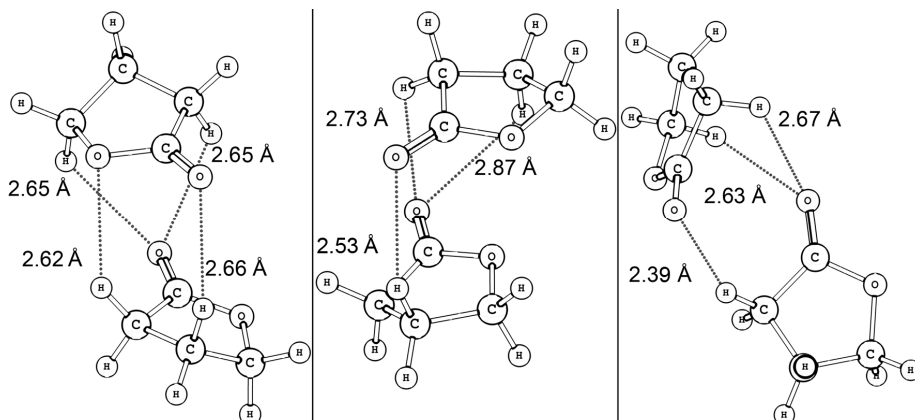


Рисунок 3. Наиболее устойчивые конфигурации молекулы димера γ -БЛ, рассчитанной на уровне теории B3LYP/6-31G(d) в вакууме.

Установлено, что молекулы γ -БЛ образуют димеры с тремя устойчивыми конфигурациями (рис. 3), с разницей в энергии образования 1.58 и 2.63 кДж/моль по отношению к минимальной, соответственно. С учетом того, что разница в энергиях образования димеров сопоставима с тепловой энергией (RT), в жидком γ -БЛ возможно сосуществование всех установленных конфигураций и, соответственно, можно ожидать появления лишь одной дополнительной спектральной полосы.

Учет эффектов полярной среды растворителя осуществлялся в рамках модели Онзагера. Целью такого расчета было создание электростатического эквивалента поля межмолекулярных сил, и результаты которого могли бы содержать как макроскопические, так и микроскопические характеристики молекул среды. Анализ изменения колебательных частот с учетом эффектов среды также был выполнен для мономера и димера молекулы растворителя (табл. 1). Учет эффектов среды для γ -БЛ приводит к сдвигу частоты колебания в низкочастотную область для C=O группы на ~ 30 см^{-1} . В области C–H валентных колебаний сдвиг осуществляется в высокочастотную область на ~ 9 см^{-1} . Примечательно, что для димера эффект среды практически незначим (C–H область валентных колебаний), при этом образование дипольного ассоциата приводит к низкочастотному сдвигу колебания C=O группы, как и эффект среды.

Наличие двух вкладов в экспериментальных спектральных контурах рассмотренных колебаний следует ожидать лишь при значительной разности рассчитанных значений колебательных частот мономеров и димеров. Минимальная разность колебательных частот, предположительно, должна составлять ~ 7 см^{-1} .

Таблица 1. Положения максимумов валентных колебаний C=O и C–H молекулы γ -БЛ по результатам эксперимента и квантово-химических расчетов.

B3LYP/6-31G(d)				Экспери- мент	Тип валентных колебаний
Вакуум		Среда (модель Онзагера)			
Мономер	Димер	Мономер	Димер		
1816	1777	1783	1776	1761.00	C ₁ =O ₁ *
	1796			1771.20	C ₁ =O ₁
	2937			2900.20	2-CH ₂ сим. *
	2941				4-CH ₂ сим.*
2938	2953	2943	2938	2916.94	3-CH ₂ сим.
	2963				2-CH ₂ сим.
2945	2971	2953	2954	2929.26	4-CH ₂ сим.
	2973				3-CH ₂ сим.*
2958	3007	2967	2972	2942.14	3-CH ₂ асим.
	3013				3-CH ₂ асим.*
3005	3023	3018	3008	2966.22	2-CH ₂ асим.
	3025				3,4-CH ₂ асим.*
3015	3029	3022	3022	2881.46	3,4-CH ₂ асим.
	3040				2-CH ₂ асим.*
3024		3030	3030	2993.31	
				3036.70	

* спектральные частоты, отвечающие, предположительно, ассоциированным молекулам γ -БЛ

Квантово-химический расчет ионной пары гексафторофосфата 1-бутил-3-метилимидазолия

Расчет колебательных частот $[\text{BmIm}]^+[\text{PF}_6]^-$ производился для предварительно оптимизированной ионной пары в вакууме на уровне теории M06-2X/6-31++G(d). Выбранная комбинация функционал электронной плотности и базисного набора позволяет эффективно учесть слабые дальнедействующие взаимодействия, а именно слабые водородные связи между атомами водородо-имидазолиевого кольца [28-30], а также прилегающих алкильных атомов водорода и электроотрицательными атомами противоионов (рис. 4). Прочность этих водородных связей зависит от природы и расположения аниона ИЖ [31-33].

Анализ рассчитанной структуры ИЖ подтверждают локализацию аниона в непосредственной близости от атома 2Н.

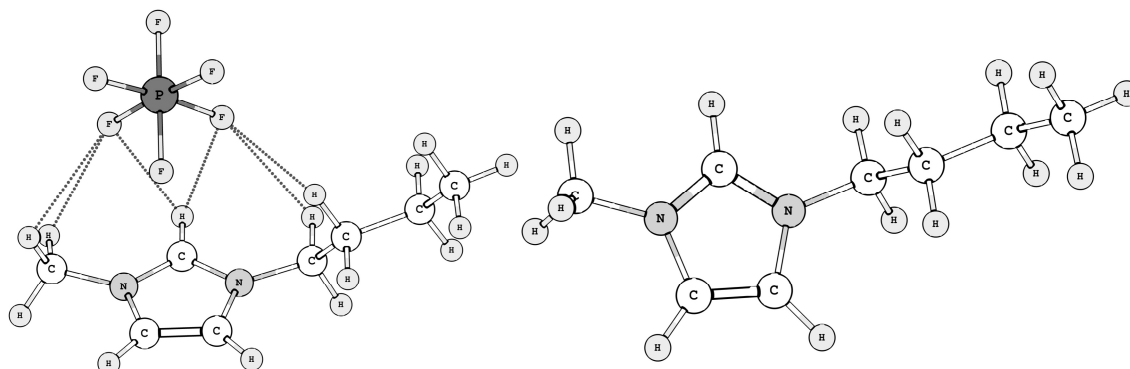


Рисунок 4. Молекулярные структуры [BmIm]⁺[PF₆]⁻ и [BmIm]⁺, рассчитанные на уровне M06-2X/6-31++G(d) и B3LYP/6-31G(d), соответственно. Водородные связи H...F показаны пунктиром. Соответствующие расстояния лежат в пределах 2.57-2.81 Å

Принимая во внимание многочисленные литературные данные [28-30, 34-36] об отсутствии вклада аниона в область 2800-3200 см⁻¹, целесообразно исследовать смещение спектральных полос катиона и комплекса ионной пары, в зависимости от уровня теории. Оптимизация и расчет колебательных частот катиона ИЖ был произведен на уровне теории B3LYP/6-31G(d). Из таблицы 2 видно, что смещение в высокочастотную область спектральных частот для B3LYP составляет ~26 см⁻¹; для уровня теории M06-2X – ~174 см⁻¹.

Таблица 2. Положения максимумов валентных колебаний С-Н катиона [BmIm]⁺ по результатам эксперимента и квантово-химических расчетов.

[BmIm] ⁺ B3LYP/ 6-31G(d)	[BmIm] ⁺ [PF ₆] ⁻ M06-2X/ 6-31++G(d)	Эксперимент	Тип колебания
2918	3056	2871.70	8,9-CH ₂ сим.
2928	3073	2879.80	10-CH ₃ сим.
2937	3084	2894.90	8-CH ₂ сим., пропил НСН сим.
2946	3089	2916.10	9-CH ₂ асим., Et НСН асим.
2969	3112	2937.10	7-CH ₂ сим., 8,9-CH ₂ асим.
2974	3118	2944.60	6-CH ₃ сим.
2975	3129	2947.40	7-CH ₂ сим., пропил НСН асим.
3000	3145	2970.70	10-CH ₃ асим., 8,9-CH ₂ асим.
3015	3153	2987.80	10-CH ₃ асим.
3025	3182	3004.10	7-CH ₂ асим.
3055	3212	3025.40	6-CH ₃ асим.
3070	3223	3114.90	6-CH ₃ асим.
3177	3309	3137.10	4,5-СН ароматические асим.
3182	3328	3158.60	4,5-СН ароматические асим.
3193	3367	3181.00	2-СН ароматические

Анализ экспериментальных КР-спектров

Наиболее часто для интерполяции пиков, составляющих колебательный спектр, используют функцию Фойгта (1),

$$I(v) = \frac{a_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-v^2)}{\left(\frac{(v_{\frac{1}{2}}^{Lorentz})^2}{2(v_{\frac{1}{2}}^{Gauss})^2} + \left(\frac{v - v_{max}}{\sqrt{2}v_{\frac{1}{2}}^{Gauss}} - v \right)^2 \right)^2} dv}{\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-v^2)}{\left(\frac{(v_{\frac{1}{2}}^{Lorentz})^2}{2(v_{\frac{1}{2}}^{Gauss})^2} + v^2 \right)^2} dv} \quad (1)$$

где a_0 – амплитуда; $\nu_{\max}$ – частота максимума (положение), см^{-1} ; $\nu_{\frac{1}{2}}^{\text{Gauss}}$ – гауссова полуширина пика, см^{-1} ; $\nu_{\frac{1}{2}}^{\text{Lorentz}}$ – лоренцева полуширина пика, см^{-1} . Функция Фойгта представляет собой интегральную свертку функций Гаусса и Лоренца. В настоящей работе разложение экспериментальных полос на индивидуальные компоненты производили с помощью программного пакета PeakFit версии 4.12.

Основываясь на том, что экспериментальная кривая представляет собой суперпозицию отдельных спектральных линий, а также на результатах квантово-химических расчетов, произведено разложение выбранных участков спектров, соответствующих чистому молекулярному растворителю (табл. 1) и бинарной смеси ИЖ-молекулярный растворитель в диапазоне концентраций 0.6-4.2 моль/ дм^3 (табл. 2).

C=O и C-H колебания молекулы растворителя

Анализ формы спектральной полосы в области валентных колебаний C=O-группы молекулы γ -БЛ показывает наличие вкладов мономеров и димеров во всем исследованном концентрационном диапазоне (рис.5, таблица 1). Начиная с мольной доли ИЖ более 30% появляется новая полоса в более высокочастотной области ($\sim 1775 \text{ см}^{-1}$), которую можно отнести к молекулам γ -БЛ, вовлеченным во взаимодействие с катионом ИЖ (рис. 5).

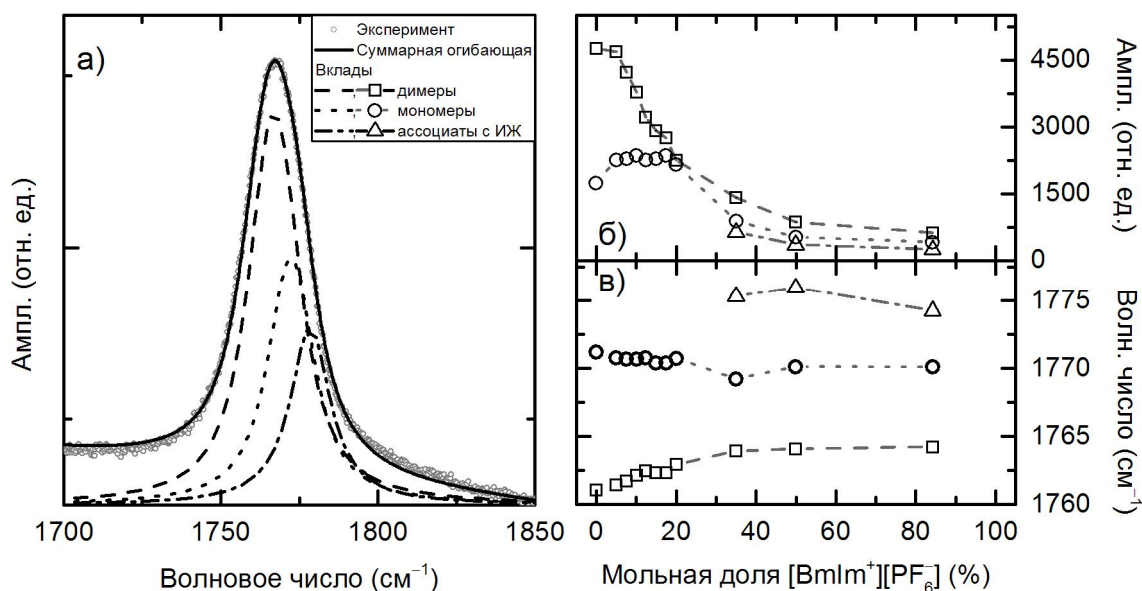


Рисунок 5. Пример разложения КР-спектра смеси γ -БЛ/[BmIm]⁺[PF₆]⁻ на индивидуальные составляющие в области валентных колебаний карбонильной группы γ -БЛ (а); концентрационные зависимости амплитуд (б) и волновых чисел (в) индивидуальных вкладов.

Разложение спектра чистого растворителя в области C–H валентных колебаний (табл. 1) предполагает наличие девяти индивидуальных полос. По результатам квантово-химического расчета можно заметить, что только для валентных колебаний 3-CH₂-группы наблюдается заметное смещение ($\Delta\nu \sim 15 \text{ см}^{-1}$) частот при переходе от мономера к димеру. Таким образом, в экспериментальном спектре только для этого колебания можно предположить наличие двух вкладов (рис. 6).

Анализ концентрационных зависимостей показывает закономерное падение амплитуды спектральных полос γ -БЛ с ростом мольной доли ИЖ, при этом сдвиг частот пренебрежимо мал. Таким образом, метиленовые группы молекулы растворителя оказываются нечувствительны к межмолекулярным и ион-молекулярным взаимодействиям в исследуемой бинарной смеси.

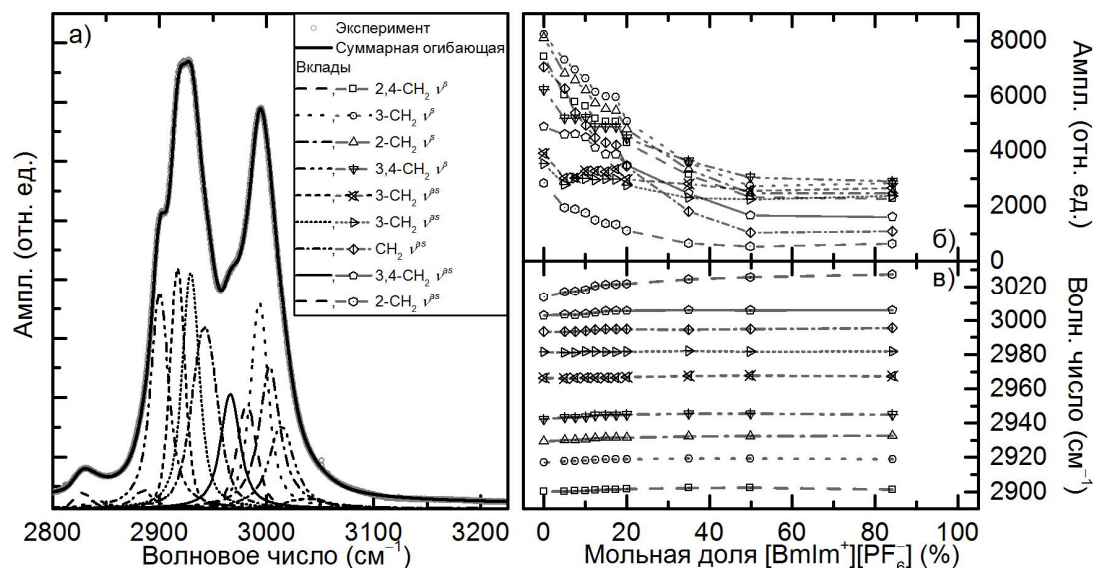


Рисунок 6. Пример разложения КР-спектра γ -БЛ в области валентных С-Н колебаний на индивидуальные составляющие (а); концентрационные зависимости амплитуд (б) и волновых чисел (в) соответствующих вкладов в спектрах смесей γ -БЛ/ $[BmIm]^+[PF_6]^-$.

С-Н колебания катиона $[BmIm]^+$

Учитывая данные, полученные из квантово-химических расчетов (табл. 2), экспериментальный спектр ИЖ в области валентных колебаний С-Н включает в себя пятнадцать индивидуальных полос (рис. 7). Особое внимание было уделено спектральным полосам с участием 2,4,5-СН ароматических валентных колебаний катиона $[BmIm]^+$ ($\sim 3000-3200\text{ см}^{-1}$). Исходя из результатов анализа концентрационных изменений в области валентных С=О колебаний молекулы γ -БЛ можно было бы ожидать заметных сдвигов в положении полос С-Н колебаний имидазольного кольца $[BmIm]^+$. Как и в случае γ -БЛ, анализ концентрационных зависимостей параметров спектральных полос ИЖ показывает закономерное возрастание амплитуды с повышением мольной доли $[BmIm]^+[PF_6]^-$ при этом сдвиг частот 4,5- и 2-Н ароматических валентных колебаний практически не наблюдается. Отсутствие существенных изменений, наблюдаемых в эксперименте (рис. 7), является следствием конкуренции за соответствующие атомы водорода со стороны анионов $[PF_6]^-$ и карбонильной группы молекул растворителя по механизму образования слабых водородных связей.

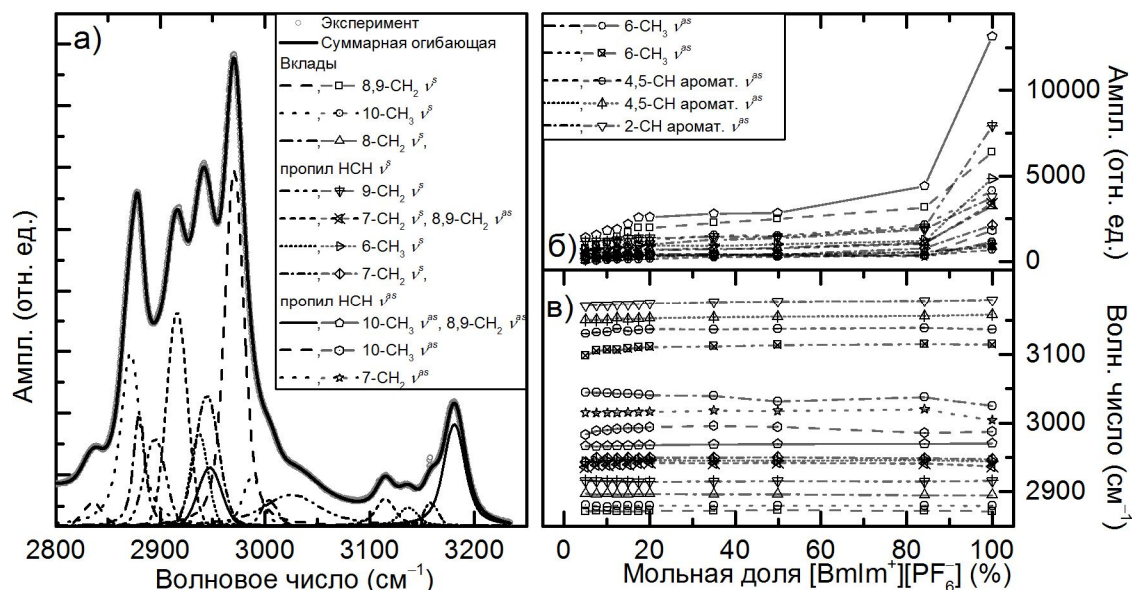


Рисунок 7. Пример разложения КР-спектра $[BmIm][PF_6]$ в области валентных С-Н колебаний на индивидуальные составляющие (а); концентрационные зависимости амплитуд (б) и волновых чисел (в) соответствующих вкладов в спектрах смесей γ -БЛ/ $[BmIm]^+[PF_6]^-$.

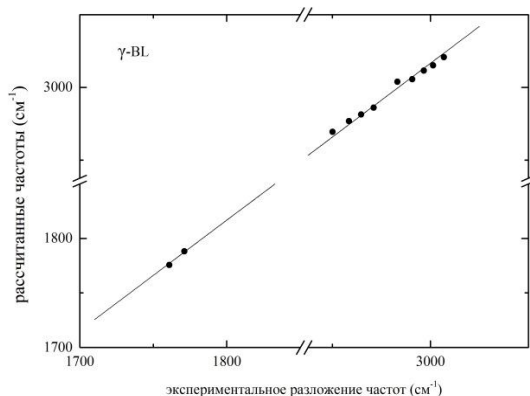
Валидация процедуры разложения экспериментальных спектров на индивидуальные полосы

Рисунок 8. Корреляция колебательных частот γ -БЛ, полученных из разложения на индивидуальные полосы и из квантово-химических расчетов для С=О и С–Н валентных колебаний.

Для оценки правильности разложения экспериментальных спектров на индивидуальные полосы на примере γ -БЛ была построена зависимость положений максимумов полос, полученных из квантово-химических расчетов, от соответствующих экспериментальных величин (таблица 1, рис. 8). Из представленной корреляции видно, что рассчитанные значения спектральных частот хорошо согласуются с экспериментальным разложением как в области С=О так и С–Н валентных колебаний. Коэффициент корреляции для B3LYP/6-31G(d) и экспериментальных данных составляет 0.999. Этот результат подтверждает не только правильность процедуры выделения индивидуальных полос, но и корректность их

отношения к соответствующим молекулярным колебаниям. Тангенс угла наклона соответствующей прямой близок к единице, что подтверждает разумность использования масштабирующего множителя при сравнении экспериментальных колебательных частот с результатами квантово-химических расчетов в гармоническом приближении.

Выводы

Методом КР-спектроскопии проведено исследование межмолекулярных и ион-молекулярных взаимодействий в бинарной смеси [BmIm][PF₆]- γ -БЛ во всей области составов. Для детальной интерпретации экспериментальных спектров в области С=О и С–Н колебаний выполнены квантово-химические расчеты индивидуальных молекул γ -БЛ и их димеров в вакууме и в среде растворителя в рамках модели самосогласованного реактивного поля.

Результаты DFT расчета показывают возможность образования трех стабильных конфигураций димера γ -БЛ с плоскопараллельной ориентацией молекул друг относительно друга и антипараллельной диполь-дипольной корреляцией. Показано, что катион-анионные взаимодействия локализованы на имидазолиевом кольце катиона, в частности, в положении 2-Н.

Разложение экспериментальных полос на индивидуальные компоненты производили с использованием функции Фойгта, представляющей собой интегральную свертку функций Гаусса и Лоренца.

Анализ спектральных полос С=О валентных колебаний (~ 1770 см⁻¹) показывает наличие двух (молярная доля ИЖ < 30%) и трех (молярная доля ИЖ > 30%) типов молекул γ -БЛ, которые относятся к мономерам, димерам и ион-молекулярным образованиям.

Спектральные полосы γ -БЛ и [BmIm]⁺ в области С–Н валентных колебаний (2800-3200 см⁻¹) мало меняются с изменением состава исследуемой смеси, что объяснено конкуренцией межмолекулярной ассоциации ИЖ и сольватацией катиона молекулами растворителя.

Литература

1. Выгодский Я. С., Лозинская Е. И., Шаплов А. С. Синтез полимеров в ионных жидкостях // Рос. хим. ж. (Ж.Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева) – 2004. – Т. XLVIII, № 6. – с. 40-50.
2. Кустов Л. М., Васина Т. В., Ксенофонов В. А. Ионные жидкости как каталитические среды // Рос. хим. ж. (Ж.Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева) – 2004. – Т. XLVIII, № 6. – с. 13-35.
3. Hallett J. P., Welton T. Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis. 2. // Chem. Rev. – 2011. – Vol. 111. No. 5. – P.3508-3576.

4. Enders F., Zein El Abedin S. Air and water stable ionic liquids in physical chemistry // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2006. – Vol. 8. No. 18. – P. 2101-2116.
5. Galiński M., Lewandowski A., Stepniak I. Ionic liquids as electrolytes // *Electrochim. Acta.* – 2006. – Vol. 51. No. 26. – P. 5567-5580.
6. Marsh K. N., Boxall J. A., Lichtenhaler R. Room temperature ionic liquids and their mixtures – a review // *Fluid Phase Equil.* – 2004. – Vol. 219. No. 1. – P. 93-98.
7. Ionic liquids as green solvents. Progress and prospects [ed.: R. D. Rogers, K. R. Seddon]. – Washington, DC: American Chemical Society, 2003. – 616 p.
8. Martins M. A. P., Frizzo C. P., Moreira D. N., Zanatta N., Bonacorso H. G. Ionic liquids in heterocyclic synthesis // *Chem. Rev.* – 2008. – Vol. 108, No. 6. – P. 2015-2050.
9. Ionic liquids in synthesis/ [ed.: T. Welton, P. Wasserscheid, 2nd ed.] – Weinheim: VCH-Wiley, 2007. – 776 p.
10. Liu Q., Janssen M. H. A., van Rantwijk F., Sheldon R. A. Room-temperature ionic liquids that dissolve carbohydrates in high concentrations // *Green Chem.* – 2005. – Vol. 7, No. 1. – P. 39-42.
11. Jacquemim J., Husson P., Padua A. A. H., Majer V. Density and viscosity of several pure and water-saturated ionic liquids // *Green Chem.* – 2006. – Vol. 8. No. 2. – P. 172-180.
12. Мареха Б.А., Калугин О.Н., Идриси А., Бриа М. Проблемы экспериментального и теоретического исследования межчастичных взаимодействий в смесях имидазольевых ионных жидкостей с молекулярными растворителями // *Вісн. Харк. нац. унів.* – 2012. – № 1026. Сер. Хім. Вип. 21 (44). – с. 134-146.
13. 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.
14. Hesse S., Suhm M. A. On the low volatility of cyclic esters: an infrared spectroscopy comparison between dimers of γ -butyrolactone and methyl propionate // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2009. – Vol. 11. No. 47. – P. 11157-11170.
15. Aparicio S., Alcalde R. Characterization of two lactones in liquid phase: an experimental and computational approach // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2009. – Vol. 11. No. 30. – P. 6455-6467.
16. Marsia M., Rey R. Computational study of γ -butyrolactone and Li⁺/ γ -butyrolactone in gas and liquid phases // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – Vol. 108. No. 46. – P. 17992-18002.
17. McDermott D. P. Vibrational assignments and normal-coordinate analyses of γ -butyrolactone and 2-pyrrolidinones // *J. Phys. Chem.* – 1986. – Vol. 90. No. 12. – P. 2559-2574.
18. Ikezawa Y., Atobe K. In situ FTIR spectra at the Pt electrode/ γ -butyrolactone solution interface // *Electrochimica Acta.* – 2011. – Vol. 56. No. 20. – P. 7078-7083.
19. Jensson P. A. Deconvolution with application in spectroscopy. – London: Academic Press., 1984. – 245 p.
20. Wong M. W. Vibrational frequency prediction using density functional theory // *Chem. Phys. Lett.* – 1996. – Vol. 256. No. 4-5. – P. 391-399.
21. Scott A. P., Radom L. Harmonic vibrational frequencies: an evaluation of Hartree-Fock, Møller-Plesset, quadratic configuration interaction interaction, density functional theory, and semiempirical scale factors // *J. Phys. Chem.* – 1996. – Vol. 100. No. 41. – P. 16502-16513.
22. Wong M. W., Wiberg K. B., Frisch M. J. Solvent effects. 3. Tautomeric equilibria of formamide 2-pyridone in gas phase and solution. An ab initio SCRF study // *J. Am. Chem. Soc.* – 1992. – Vol. 114. No. 5. – P. 1645-1652.
23. Foresman J. B., Keith T. A., Wiberg K. B., Snoonian J., Frisch M. J. Solvent effects 5. The influence of cavity shape, truncation of electrostatics, and electron Correlation on ab initio reaction field calculations // *J. Phys. Chem.* – 1996. – Vol. 100. No. 40. – P. 16098-16104.

24. Zhao Y., Truhlar D. G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals // *Theor. Chem. Acc.* – 2007. – Vol. 120. No. 1-3. – P. 215-241.
25. Wang J., Xuan X., Lu J., Pei N., Mo Y. A Vibrational spectroscopic study of ion solvation and association in lithium perchlorate/ γ -butyrolactone electrolyte // *Zeitschrift für Physikalische Chemie.* – 2001. – Vol. 215. No. 4. – P. 437-446.
26. Breneman C. M., Wiberg K. B. Determining atom-centered monopoles from molecular electrostatic potentials. The need for high sampling density in formamide conformational analysis // *J. Comput. Chem.* – 1990. – Vol. 11, No. 3. – P. 361-373.
27. Berg R. W. Raman spectroscopy and ab-initio model calculations on ionic liquids // *Monatshefte für Chemie.* – 2007. – Vol. 138. No. 1045. – P. 1045-1075.
28. Talaty E. R., Raja S., Storhaug V. J., Dölle A., Carper W. R. Raman and infrared spectra and ab initio calculations of C2-4MIM imidazolium hexafluorophosphate ionic liquids // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – Vol. 108. No. 35. – P. 13177-13184.
29. Jeon Y., Sung J., Seo C., Lim H., Cheong H., Kang M., Moon B., Ouchi Y., Kim D. Structures of ionic liquids with different anions studied by infrared vibration spectroscopy // *J. Phys. Chem. B.* – 2008. Vol. 112. No. 15. – P. 4735-4740.
30. Bonhôte P., Dias A.-P., Papageorgiou N., Kalyanasundaram K., Grätzel M. Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts // *Inorg. Chem.* – 1996. – Vol. 35. No. 5. – P. 1168-1178.
31. 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., Dupon J. Identification of 1,3-dialkylimidazolium salt supramolecular aggregates in solution // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – Vol. 109, Iss. 10, – P. 4341-4349.
32. 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. Phys. Chem. B.* – 2006. – Vol. 110. No. 39. – P. 19593-19600.
33. Katsyuba S. A., Zvereva E. E., Vidiš A., Dyson P. Application of density functional theory and vibrational spectroscopy toward the rational design of ionic liquids // *J. Phys. Chem. A.* – 2007. – Vol. 111. No. 2. – P. 352-370.
34. Heimer N. E., Del Sesto R. E., Meng Z., Wilkes J. S., Carper W. R. Vibrational spectra of imidazolium tetraborate ionic liquids // *J. Mol. Liq.* – 2006. – Vol. 124. No. 1-3. – P. 84-95.
35. Holomb R., Martinelli A., Albinsson I., Lassegues J. C., Johansson P., Jacobsson P. Ionic liquid structure: the conformational isomerism in 1-butyl-3-methyl-imidazolium tetrafluoroborate ([bmim][BF₄]) // *J. Raman Spectrosc.* – 2008. – Vol. 39. No. 7. – P. 793-805.

References

1. Vygodskiy Ya. S., Lozinskaya Ye. I., Shaplov A. S. // *Ros. khim. zh. (Zh. Ros. khim. ob-va im. D. I. Mendeleeva)* – 2004. – Vol. XLVIII, № 6. – P. 40-50. [<http://www.chem.msu.su/rus/jvho/2004-6/40.pdf>] [in Russian]
2. Kustov L. M., Vasina T. V., Ksenofontov B. A. // *Ros. khim. zh. (Zh. Ros. khim. ob-va im. D. I. Mendeleeva)* – 2004. – Vol. XLVIII, № 6. – P. 13-35. [<http://www.chem.msu.su/rus/jvho/2004-6/13.pdf>] [in Russian]
3. Hallett J. P., Welton T. Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis. 2. // *Chem. Rev.* – 2011. – Vol. 111. No. 5. – P.3508-3576.
4. Enders F., Zein El Abedin S. Air and water stable ionic liquids in physical chemistry // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2006. – Vol. 8. No. 18. – P. 2101-2116.
5. Galiński M., Lewandowski A., Stepniak I. Ionic liquids as electrolytes // *Electrochim. Acta.* – 2006. – Vol. 51. No. 26. – P. 5567-5580.
6. Marsh K. N., Boxall J. A., Lichtenthaler R. Room temperature ionic liquids and their mixtures – a review // *Fluid Phase Equil.* – 2004. – Vol. 219. No. 1. – P. 93-98.
7. Ionic liquids as green solvents. Progress and prospects [ed.: R. D. Rogers, K. R. Seddon]. – Washington, DC: American Chemical Society, 2003. – 616 p.

8. Martins M. A. P., Frizzo C. P., Moreira D. N., Zanatta N., Bonacorso H. G. Ionic liquids in heterocyclic synthesis // *Chem. Rev.* – 2008. – Vol. 108, No. 6. – P. 2015-2050.
9. Ionic liquids in synthesis/ [ed.: T. Welton, P. Wasserscheid, 2nd ed.] – Weinheim: VCH-Wiley, 2007. – 776 p.
10. Liu Q., Janssen M. H. A., van Rantwijk F., Sheldon R. A. Room-temperature ionic liquids that dissolve carbohydrates in high concentrations // *Green Chem.* – 2005. – Vol. 7, No. 1. – P. 39-42.
11. Jacquemim J., Husson P., Padua A. A. H., Majer V. Density and viscosity of several pure and water-saturated ionic liquids // *Green Chem.* – 2006. – Vol. 8, No. 2. – P. 172-180.
12. Marekha B. A., Kalugin O. N., Idrissi A., Bria M. // *Visn. Khark. nac. univ.* – 2012. – № 1026. Ser. Him. Iss. 21 (44). – P. 134-146. [ISSN 2220-6371026 (print), ISSN 2220-6396 (online), <http://chembull.univer.kharkov.ua/archiv/2012/11.pdf>] [in Russian]
13. 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.
14. Hesse S., Suhm M. A. On the low volatility of cyclic esters: an infrared spectroscopy comparison between dimers of γ -butyrolactone and methyl propionate // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2009. – Vol. 11, No. 47. – P. 11157-11170.
15. Aparicio S., Alcalde R. Characterization of two lactones in liquid phase: an experimental and computational approach // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2009. – Vol. 11, No. 30. – P. 6455-6467.
16. Marsia M., Rey R. Computational study of γ -butyrolactone and Li⁺/ γ -butyrolactone in gas and liquid phases // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – Vol. 108, No. 46. – P. 17992-18002.
17. McDermott D. P. Vibrational assignments and normal-coordinate analyses of γ -butyrolactone and 2-pyrrolidinones // *J. Phys. Chem.* – 1986. – Vol. 90, No. 12. – P. 2559-2574.
18. Ikezawa Y., Atohe K. In situ FTIR spectra at the Pt electrode/ γ -butyrolactone solution interface // *Electrochimica Acta.* – 2011. – Vol. 56, No. 20. – P. 7078-7083.
19. Jansson P. A. Deconvolution with application in spectroscopy. – London: Academic Press., 1984. – 245 p.
20. Wong M. W. Vibrational frequency prediction using density functional theory // *Chem. Phys. Lett.* – 1996. – Vol. 256, No. 4-5. – P. 391-399.
21. Scott A. P., Radom L. Harmonic vibrational frequencies: an evaluation of Hartree-Fock, Møller-Plesset, quadratic configuration interaction interaction, density functional theory, and semiempirical scale factors // *J. Phys. Chem.* – 1996. – Vol. 100, No. 41. – P. 16502-16513.
22. Wong M. W., Wiberg K. B., Frisch M. J. Solvent effects. 3. Tautomeric equilibria of formamide 2-pyridone in gas phase and solution. An ab initio SCRF study // *J. Am. Chem. Soc.* – 1992. – Vol. 114, No. 5. – P. 1645-1652.
23. Foresman J. B., Keith T. A., Wiberg K. B., Snoonian J., Frisch M. J. Solvent effects 5. The influence of cavity shape, truncation of electrostatics, and electron Correlation on ab initio reaction field calculations // *J. Phys. Chem.* – 1996. – Vol. 100, No. 40. – P. 16098-16104.
24. Zhao Y., Truhlar D. G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals // *Theor. Chem. Acc.* – 2007. – Vol. 120, No. 1-3. – P. 215-241.
25. Wang J., Xuan X., Lu J., Pei N., Mo Y. A Vibrational spectroscopic study of ion solvation and association in lithium perchlorate/ γ -butyrolactone electrolyte // *Zeitschrift fur Physikalische Chemie.* – 2001. – Vol. 215, No. 4. – P. 437-446.
26. Breneman C. M., Wiberg K. B. Determining atom-centered monopoles from molecular electrostatic potentials. The need for high sampling density in formamide conformational analysis // *J. Comput. Chem.* – 1990. – Vol. 11, No. 3. – P. 361-373.

27. Berg R. W. Raman spectroscopy and ab-initio model calculations on ionic liquids // Monatshefte für Chemie. – 2007. – Vol. 138. No. 1045. – P. 1045-1075.
28. Talaty E. R., Raja S., Storhaug V. J., Dölle A., Carper W. R. Raman and infrared spectra and ab initio calculations of C2–4MIM imidazolium hexafluorophosphate ionic liquids // J. Phys. Chem. B. – 2004. – Vol. 108. No. 35. – P. 13177-13184.
29. Jeon Y., Sung J., Seo C., Lim H., Cheong H., Kang M., Moon B., Ouchi Y., Kim D. Structures of ionic liquids with different anions studied by infrared vibration spectroscopy // J. Phys. Chem. B. – 2008. Vol. 112. No. 15. – P. 4735-4740.
30. Bonhôte P., Dias A.-P., Papageorgiou N., Kalyanasundaram K., Grätzel M. Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts // Inorg. Chem. – 1996. – Vol. 35. No. 5. – P. 1168-1178.
31. 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., Dupon J. Identification of 1,3-dialkylimidazolium salt supramolecular aggregates in solution // J. Phys. Chem. B. – 2005. – Vol. 109, Iss. 10, – P. 4341-4349.
32. 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. Phys. Chem. B. – 2006. – Vol. 110. No. 39. – P. 19593-19600.
33. Katsyuba S. A., Zvereva E. E., Vidiš A., Dyson P. Application of density functional theory and vibrational spectroscopy toward the rational design of ionic liquids // J. Phys. Chem. A. – 2007. – Vol. 111. No. 2. – P. 352-370.
34. Heimer N. E., Del Sesto R. E., Meng Z., Wilkes J. S., Carper W. R. Vibrational spectra of imidazolium tetraborate ionic liquids // J. Mol. Liq. – 2006. – Vol. 124. No. 1-3. – P. 84-95.
35. Holomb R., Martinelli A., Albinsson I., Lassegues J. C., Johansson P., Jacobsson P. Ionic liquid structure: the conformational isomerism in 1-butyl-3-methyl-imidazolium tetrafluoroborate ([bmim][BF₄]) // J. Raman Spectrosc. – 2008. – Vol. 39. No. 7. – P. 793-805.

Поступила в редакцію 24 октября 2013 г.

В. А. Коверга, Б. А. Мареха, О. Н. Калугин, А. Идриси. Міжчастинкові взаємодії в сумішах [BmIm][PF₆] з γ -бутиролактоном.

Із застосуванням спектроскопії комбінаційного розсіювання (КР) у сполученні з методами квантової хімії досліджено міжмолекулярні та іон-молекулярні взаємодії в бінарних сумішах гексафторофосфату 1-бутил-3-метилімідазолію, [BmIm][PF₆], з γ -бутиролактоном, γ -БЛ. Установлено, що КР-спектри в області валентних коливань C=O групи γ -БЛ ($\sim 1770\text{ см}^{-1}$) в залежності від концентрації можуть бути представлені двома або трьома вкладками, які відносяться до коливань мономерів та димерів молекул розчинника, а також молекул, сольватуючих катіон іонної рідини. Результати аналізу в області C-H коливань імідазольного кільця катіону [BmIm]⁺ ($\sim 3000\text{-}3200\text{ см}^{-1}$) вказують на відсутність значущих концентраційних змін у положенні індивідуальних смуг. Це може бути інтерпретовано в термінах конкуруючої взаємодії відповідних атомів Гідрогену з аніоном [PF₆]⁻ та карбонільною групою молекули розчинника.

Ключові слова: гексафторофосфат 1-бутил-3-метилімідазолію, γ -бутиролактон, КР-спектри, квантово-хімічні розрахунки, міжчастинкові взаємодії.

V. A. Koverga, B. A. Marekha, O. N. Kalugin, A. Idrissi. Interparticle interactions in mixtures of [BmIm][PF₆] with γ -butyrolactone.

Intermolecular and ion-molecular interactions in binary mixtures of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate, [BmIm][PF₆], with γ -butyrolactone, γ -BL, were studied using Raman spectroscopy combined with quantum-chemical techniques. It was established that Raman spectra in the region of C=O group stretching vibrations ($\sim 1770\text{ cm}^{-1}$) depending on the concentration could be modeled with two or three contributions which are related to the vibrations of the solvent molecule monomers and dimers, as well as to the molecules solvating cation of the ionic liquid. The results of analysis in the region of C-H stretching vibrations of the imidazolium ring of [BmIm]⁺ cation ($\sim 3000\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$) point out the absence of significant

concentration-induced changes in the positions of individual bands. This finding can be interpreted in terms of competing interaction of the corresponding hydrogen atoms with [PF₆]⁻ anion and with carbonyl group of the solvent molecule.

Key words: 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate, γ-butyrolactone, Raman spectra, quantum-chemical calculations, interparticle interactions.

Kharkov University Bulletin. 2013. № 1085. Chemical Series. Issue 22 (45).