

УДК: 547-38; 001.891.57; 544.353.2; 544.142.4

СТРУКТУРА МЕЗИЛАТОВ ПРОПИЛ-, ДИПРОПИЛ- И ТРИПРОПИЛАММОНΙΑ ПО ДАННЫМ МЕТОДА МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

© 2024 г. И. В. Федорова^{а, *}, М. А. Крестьянинов^а, Л. П. Сафонова^а

^аИнститут химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

*e-mail: fiv@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 10.07.2023

После доработки 10.07.2023

Принята к публикации 03.11.2023

С использованием метода молекулярной динамики исследованы особенности формирования микроструктуры ионных жидкостей на основе мезилат аниона и катионов аммония, имеющих в составе различное число пропильных групп. Проанализированы структурные изменения жидкости при изменении размера катиона. Рассчитаны вероятности образования водородных связей между катионом и анионом и средние числа водородных связей. Рассмотрено влияние сольватационных эффектов на предсказанные ранее квантово-химическим методом структурные модели ионных жидкостей.

Ключевые слова: молекулярно-динамическое моделирование, сольватация, водородная связь, ионные жидкости.

DOI: 10.31857/S0044453724040085, EDN: QEZCOS

Протонные ионные жидкости (ПИЖ) относятся к подклассу ионных жидкостей и представляют собой сильно ионизированные вещества с температурой плавления ниже 100 °С [1–3]. Физико-химические свойства ионных жидкостей в значительной степени определяются химической природой, строением и взаимодействием анионов и катионов [4–10]. Водородные связи в ПИЖ относят к наиболее важным типам взаимодействий, поскольку ввиду своей силы и направленности они вносят определяющий вклад в образование определенной структуры жидкости, влияя тем самым на их физико-химические свойства. Мерой силы водородных связей является ее энергия, E_{BC} . Оценка энергии водородной связи между катионом и анионом, в общем случае, является доступной и легко извлекаемой величиной из квантово-химического расчета одиночных ионных пар, как простейших единиц ПИЖ. Этим обстоятельством во многом обусловлен значительный интерес к изучению данных соединений посредством различных квантово-химических подходов, основанных на геометрическом анализе, орбитальном приближении NBO, анализе

распределения электронной плотности QTAIM и NCI [11–18]. Водородные связи в ПИЖ (называемые также “doubly ionic H-bonds” [6] или “Z-bonds” [19]) отличаются от классических водородных связей в молекулярных жидкостях. Наличие заряда на ионах способствует сокращению расстояния между катионом и анионом (менее чем 1.6 Å), что приводит к высоким значениям энергии связи E_{BC} , достигающим 140 кДж/моль [12, 17].

В настоящее время синтезировано большое количество ПИЖ на основе различных катионов: имидазолия, фосфония, сульфония, пиридиния, пирролидиния и аммония (последние являются объектами данной работы). Обзор по свойствам алкиламмониевых ПИЖ и структуре дан в ряде работ [2, 4, 20–22]. Обнаружены корреляционные зависимости между физико-химическими свойствами алкиламмониевых ПИЖ и их структурно-энергетическими параметрами, полученными с помощью квантово-химических расчетов ионных пар [16, 17, 20, 23, 24]. Показано [24], что уменьшение температуры плавления при переходе

от алкиламмониевых к алкилимидазольным ПИЖ с одним и тем же анионом обусловлено ослаблением водородной связи и кулоновского взаимодействия вследствие увеличения размера катиона. Для ионных жидкостей, содержащих катион бутиламмония $[C_4H_9NH_3]^+$ и карбоксилат анионы $[R-COO]^-$ ($R=H, CH_3, C_2H_5$ и C_3H_7), установлена тенденция увеличения вязкости с ростом энергии ион-ионного взаимодействия [16]. Введение в третичный катион аммония гидроксильной группы $[(CH_3)_2(C_2H_5OH)NH]^+$ заметно увеличивает ионность ПИЖ с ацетат анионом $[HCOO]^-$ по сравнению с его алкил- или аминокзамещенным аналогом $[(CH_3)_2(C_2H_5)NH]^+$ и $[(CH_3)_2(C_2H_5NH_2)NH]^+$ благодаря уменьшению протонакцепторных свойств аниона за счет образования водородной связи с гидроксильным атомом водорода катиона [25]. Для ПИЖ на основе катиона моноалкиламмония $[R-NH_3]^+$ ($R=C_2H_5, C_3H_7$ и C_4H_9) и различных анионов (нитрат $[NO_3]^-$, гидросульфат $[HSO_4]^-$, формиат $[HCO_2]^-$ и тиоцианат $[SCN]^-$) выявлена тенденция к увеличению температуры плавления с усилением водородной связи между ионами [5].

Информация о структуре и характере взаимодействий в ионных жидкостях представляется интересной для направленного синтеза веществ с заданными свойствами. В предыдущей нашей работе [26] мы представили данные по термическим и физико-химическим свойствам двух трипропиламмониевых протонных ионных жидкостей с гидросульфатным $[HSO_4]^-$ и бис(трифторметилсульфонил)имидным $[N(CF_3SO_2)_2]^-$ анионом и показали, что детальные знания о структуре и характере взаимодействий между ионами способствуют объяснению полученных экспериментальных результатов. Меньшая энергия связывания катиона с бис(трифторметилсульфонил)имидом, а также конформационное разнообразие аниона приводят к более низкой температуре плавления жидкости по сравнению с жидкостью, содержащей гидросульфат анион. При этом обе жидкости демонстрируют высокую электропроводность и ионность и представляют интерес для получения новых полимерных мембран на их основе для использования в среднетемпературных топливных ячейках.

Данная работа посвящена изучению структуры ионных жидкостей на основе катионов

пропиламмония ($[C_3H_7NH_3]^+ = PrA$), дипропиламмония ($[(C_3H_7)_2NH_2]^+ = DPrA$) и трипропиламмония ($[(C_3H_7)_3NH]^+ = TPrA$), содержащих в качестве противоиона мезилат анион ($[CH_3SO_3]^- = MsO$). Надо сказать, что на настоящий момент данные по физико-химическим свойствам изучаемых соединений в литературе отсутствуют. На основании проведенных нами ранее квантово-химических расчетов [27] проанализировано влияние катиона на структурно-энергетические характеристики ионных пар данных ПИЖ (рис. 1). Выявлено, что число и сила водородной связи в ионных парах зависят от типа катиона, входящего в их состав. Катионы PrA и $DPrA$ склонны образовывать с мезилат-анионом две водородные связи равной силы. При этом каждая связь в обеих ионных парах слабее, чем связь в ионных парах с катионом $TPrA$. Эти особенности строения типичны для алкиламмониевых ПИЖ, однако в структурах ионных пар с катионами моно- и диалкиламмония и анионами других кислородсодержащих кислот прослеживается неэквивалентность параметров водородных связей [13, 20]. Для ионных пар с мезилат анионом отмечено ослабление ион-ионного взаимодействия в ряду катионов $PrA \rightarrow DPrA \rightarrow TPrA$. Вероятные причины – уменьшение энергии водородной связи за счет сокращения числа атомов водорода при аминогруппе катиона и ослабление кулоновского взаимодействия из-за увеличения размера катиона.

В данной работе мы представляем результаты молекулярно-динамического моделирования протонных ионных жидкостей PrA/MsO , $DPrA/MsO$ и $TPrA/MsO$ и определяем, в какой степени ближнее окружение влияет на предсказанные квантово-химическим методом структурные модели жидкостей. Мы анализируем изменения в структуре жидкости, связанные с размером катиона, и сравниваем некоторые расчетные характеристики с характеристиками для апротонной ионной жидкости, содержащей четвертичный катион аммония – тетрапропиламмония ($[(C_3H_7)_4N]^+ = TetPrA$). Приведенные выше данные квантово-химических расчетов (рис. 1) будут привлечены при обсуждении соответствующих соединений для получения наиболее полной информации об их строении и межчастичных взаимодействиях, а также для выявления возможностей

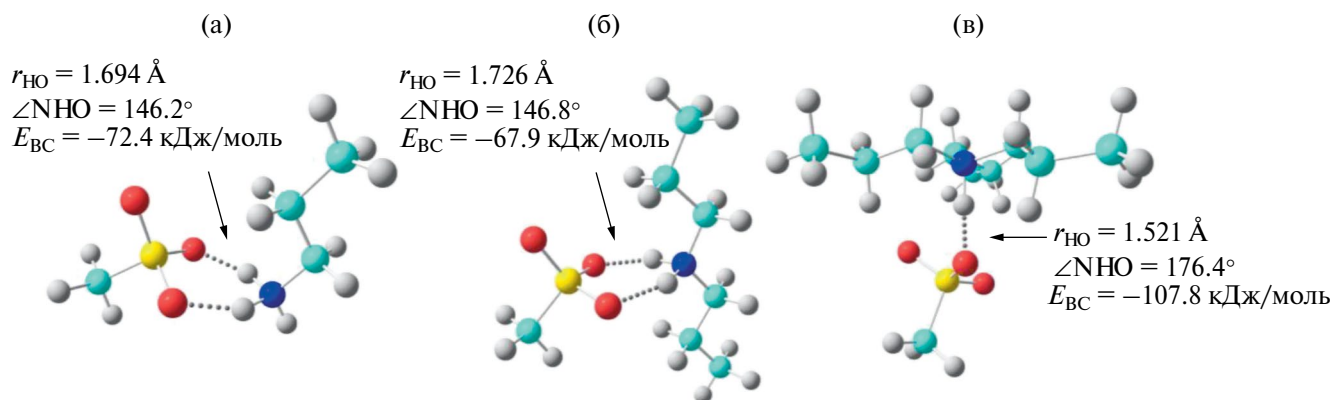


Рис. 1. Структуры ионных пар с катионом пропиламмония PrA/MsO (а), дипропиламмония DPrA/MsO (б) и трипропиламмония TPrA/MsO (б) и мезилат-анионом. Водородные связи обозначены пунктирными линиями.

использования данного компьютерного подхода для адекватного описания структуры жидкости.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Молекулярно-динамическое (МД) моделирование выполнено в *NPT*-ансамбле при давлении $P=1$ атм и температуре $T=373$ К с использованием параметров взаимодействий из набора GAFF (general AMBER force field [28, 29]) и программного пакета DLPOLY Classic [30]. Зарядовые характеристики ионов получены методом Мерца–Колмана [31, 32] в рамках квантово-химического подхода B3LYP/6-311++G(2d, 2p) с использованием программы GAUSSIAN 09 [33] (табл. 1).

Для каждой изучаемой системы кубическая ячейка с периодическими граничными условиями содержала 500 анионов и 500 катионов. Для поддержания температуры и давления применялись термостат и баростат Берендсена соответственно. Учет дальнедействующих кулоновских взаимодействий осуществлялся с использованием метода Эвальда [34] с радиусом обрезания 10 Å. Радиус обрезания ван-дер-ваальсовых взаимодействий составлял также 10 Å. Уравновешивание системы проводилось в течение 10 нс с шагом 0.5 фс, а затем осуществлялся сбор данных через каждые 1000 шагов для последующего анализа. Обработка и визуализация полученных данных проведены с помощью пакетов программ dlputils [35], VMD [36] и Aten [37].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Первоначальная оценка о структуре ионных жидкостей была получена на основе функций радиального распределения (ФРП) центров масс $g_{\text{цм}}(r)$ катион–анион (рис. 2а), катион–катион (рис. 2б) и анион–анион (рис. 2в). Характеристические значения ФРП представлены в табл. 2. Как видно из рис. 2, на всех $g_{\text{цм}}(r)$ ионов хорошо прослеживается первый пик, за ним следуют менее четко выраженные пики, расположенные на некотором расстоянии друг от друга и простирающиеся до 20 Å, что отражает наличие дальнего порядка во взаимном расположении ионов в жидкостях и отличает их от молекулярных жидкостей. Для всех жидкостей первые пики на $g_{\text{цм}}(r)$ катион–анион (рис. 2а) являются более высокими и более узкими по сравнению с таковыми на функциях ионов с одноименными зарядами. Это говорит о плотной структуре первой координационной сферы ионов, что объясняется сильным кулоновским взаимодействием между противоположно заряженными ионами и наличием водородной связи между катионами и анионами в жидкости, как выявлено нами ранее при квантово-химическом анализе структуры изолированных ионных пар данных ПИЖ. Для TPrA/MsO первый пик на $g_{\text{цм}}(r)$ катион–анион расщеплен на два максимума, причем первый максимум более выражен, чем второй. Максимумы обуславливает два вида расстояний. Первое – расстояние между катионом и анионом в водородно-связанной ионной паре, а второе – расстояние между катионом в одной ионной паре и анионом в другой (соседней) ионной паре. В отличие

Таблица 1. Атомные заряды катионов аммония и мезилат-аниона (e)

Атом	PrA	DPrA	TPrA	TetPrA	Атом	MsO
N	−0.6218	−0.1346	−0.0725	−0.6692	S	1.2666
C1	0.1155	0.0325	−0.3075	0.0966	O	−0.7113
C2	0.0113	0.1051	0.1507	−0.0365	C	−0.3955
C3	−0.2830	−0.2826	−0.3116	−0.3998	H	0.0876
H _{C1}	0.0929	0.0710	0.1775	0.0804		
H _{C2}	0.0494	0.0136	0.0284	0.0714		
H _{C3}	0.1077	0.1014	0.1058	0.1268		
H _N	0.3901	0.2399	0.2901			

Примечание. Значения зарядов усреднены по одинаковым типам атомов. Обозначение атомов углерода в катионе: C1 – атом углерода группы $-\text{CH}_2$, ближайший к атому азота, C2 – атом углерода последующей группы $-\text{CH}_2$ и C3 – атом углерода группы $-\text{CH}_3$.

Таблица 2. Положение r_{max} (Å) и высота $g_{\text{ЦМ}}(r_{\text{max}})$ первого пика на ФРП центров масс ионов для рассматриваемых ионных жидкостей с мезилат-анионом

ИЖ	катион–анион		катион–катион		анион–анион	
	r_{max}	$g_{\text{ЦМ}}(r_{\text{max}})$	r_{max}	$g_{\text{ЦМ}}(r_{\text{max}})$	r_{max}	$g_{\text{ЦМ}}(r_{\text{max}})$
PrA/MsO	4.38	2.92	5.88	1.78	5.84	1.54
DPrA/MsO	4.12	3.59	6.58	1.42	6.98 (I) 8.23 (II)	1.47 (I) 1.42 (II)
TPrA/MsO	4.06 (I) 5.30 (II)	3.12 (I) 2.31 (II)	7.05	1.51	8.35	2.28
TetPrA/MsO	5.28	4.33	8.10	1.84	8.58	2.30

от TPrA/MsO, для жидкостей с катионами моно- и дипропиламмония расщепление первого пика на $g_{\text{ЦМ}}(r)$ катион–анион не наблюдается из-за наличия, по-видимому, большого числа водородных связей между катионом и анионом в жидкости, что приводит к близким значениям межцентровых расстояний. Причем в объеме жидкостей PrA/MsO и DPrA/MsO каждый катион имеет возможность образовывать водородные связи не только с одним анионом, как в ионной паре (рис. 1), но и с разными анионами. Изменение катиона в составе протонной ионной жидкости с одним и тем же анионом приводит к смещению максимумов первых пиков на более короткие расстояния в ряду катионов $\text{PrA} \rightarrow \text{DPrA} \rightarrow \text{TPrA}$. Для апротонной ионной жидкости TetPrA/MsO первый пик на функции распределения катион–анион находится при гораздо большем расстоянии, чем для изученных протонных жидкостей с тем же анионом,

что указывает на более слабое связывание катиона и аниона в жидкости.

Функции $g_{\text{ЦМ}}(r)$ катион–катион (рис. 2б) для всех жидкостей имеют сходную форму и характеризуются отчетливыми первыми пиками, положение которых смещается в область дальних расстояний, что вполне ожидаемо, учитывая увеличение размера катиона.

Для PrA/MsO и DPrA/MsO уширение первых пиков на $g_{\text{ЦМ}}(r)$ анион–анион (рис. 2в), возможно, связано с многовариантностью взаимного расположения анионов в жидкости вследствие того, что катионы могут соединяться сразу с несколькими соседними анионами через водородные связи. Для жидкости с катионом DPrA по сравнению с жидкостью, содержащей катион PrA, наблюдается расщепление первого пика на $g_{\text{ЦМ}}(r)$ анион–анион, однако максимумы раздвоенного пика невысоки, положения

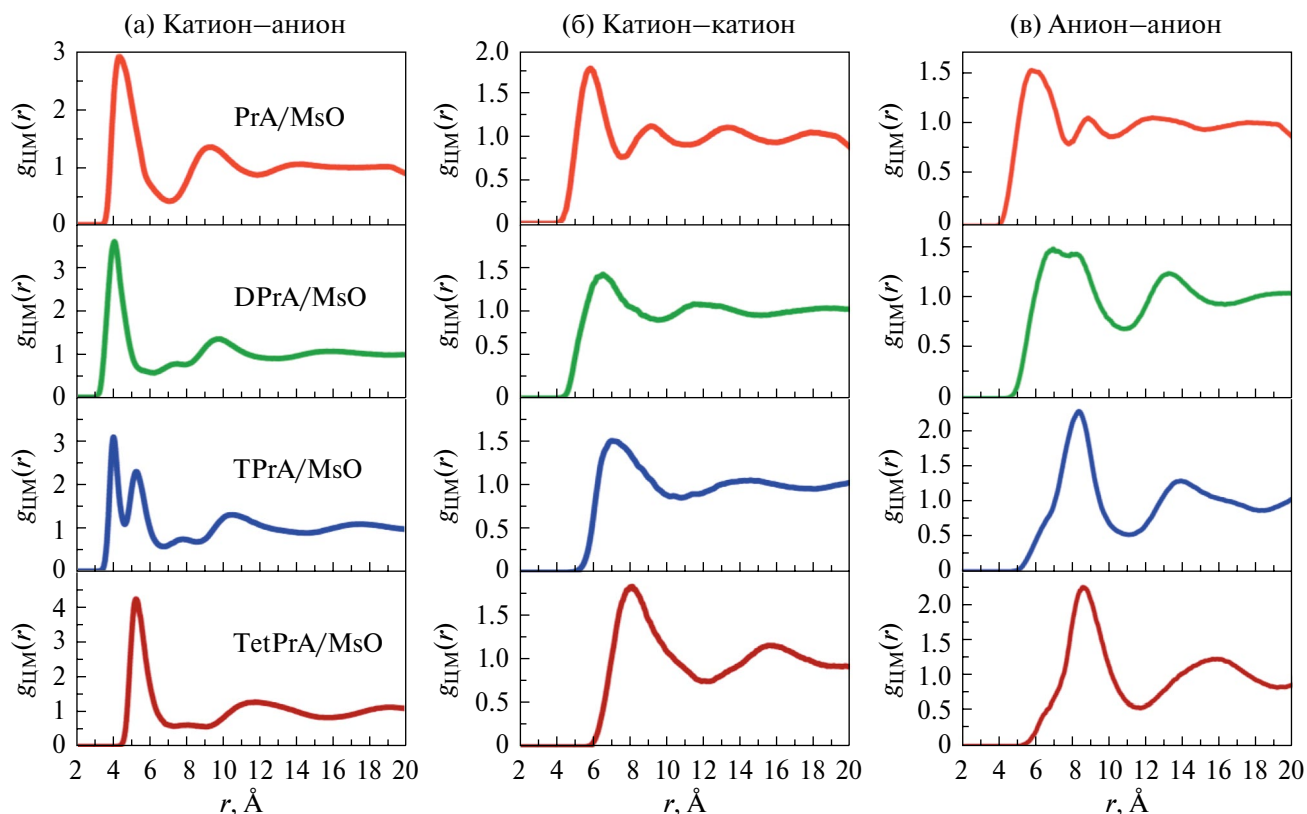


Рис. 2. ФРП центров масс ионов для ионных жидкостей, содержащих мезилат-анион и катионы пропиламмония (PrA/MsO), дипропиламмония (DPrA/MsO), трипропиламмония (TPrA/MsO) и тетрапропиламмония (TetPrA/MsO).

максимумов заметно смещены в сторону больших расстояний. Для TPrA/MsO вид $g_{\text{CM}}(r)$ для анионов аналогичен виду функции, полученной для апротонной жидкости с катионом TetPrA; высоты и положения первых пиков близки для обеих систем.

Наглядно иллюстрировать локализацию ионов в протонных ионных жидкостях можно с помощью пространственных функций распределения (ПФР) (рис. 3). Как следует из рис. 3а, для всех трех жидкостей существуют четкие области повышенной концентрации атомов кислорода анионов вблизи атомов водорода аминогрупп катиона, что свидетельствует о высокой вероятности образования в жидкостях водородных связей. Однако ПФР атомов водорода аминогрупп катионов в пределах первой координационной сферы аниона для жидкостей заметно отличаются (рис. 3б). Для жидкостей с катионами PrA и DPrA атомы водорода аминогрупп катионов располагаются на некотором расстоянии от атомов кислорода аниона, образуя вокруг него непрерывную оболочку, что, по-видимому, связано с широким

распределением углов водородной связи и многообразием структурных вариаций. Для TPrA/MsO атомы водорода аминогрупп катионов локализуются вблизи атомов кислорода аниона, что свидетельствует об образовании в жидкости водородно-связанных мотивов преимущественно с линейной геометрией водородных связей, что согласуется с данными квантово-химических расчетов, проведенных для ионной пары TPrA/MsO. Кроме того, молекулярно-динамическое моделирование ряда ПИЖ на основе катиона триэтиламмония ($[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}]^+ = \text{TEA}$) и анионов кислот различной силы, проведенное в работе [12], показало, что мотивы связывания анионов и катионов в ионные пары, обнаруженные на основе квантово-химических расчетов, сохраняются в объемной фазе этих жидкостей.

Для выявления особенностей водородных связей между катионом и анионом в ПИЖ были рассчитаны функции радиального распределения атомов азота и водорода аминогрупп катионов относительно атомов кислорода анионов (рис. 4).

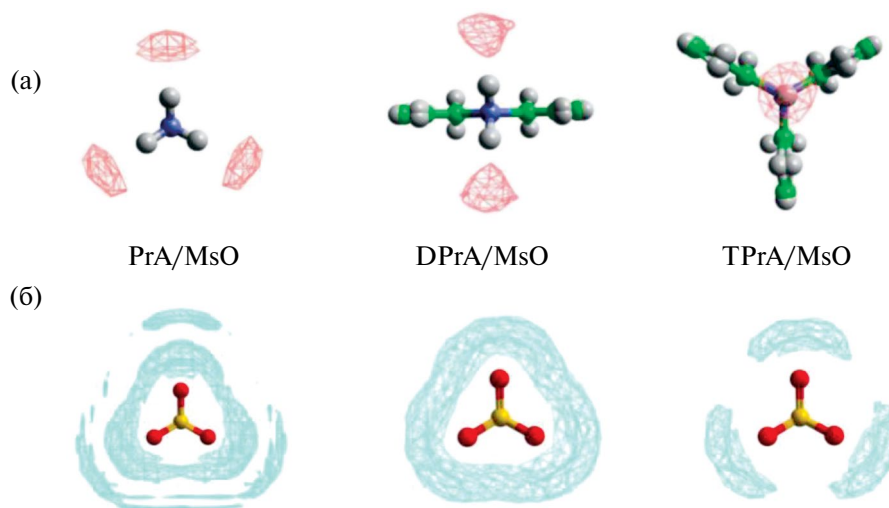


Рис. 3. ПДФ атомов кислорода мезилат-анионов относительно атомов водорода аминогрупп катионов пропиламмония, дипропиламмония и трипропиламмония (а) и атомов водорода аминогрупп катионов относительно атомов кислорода анионов (б).

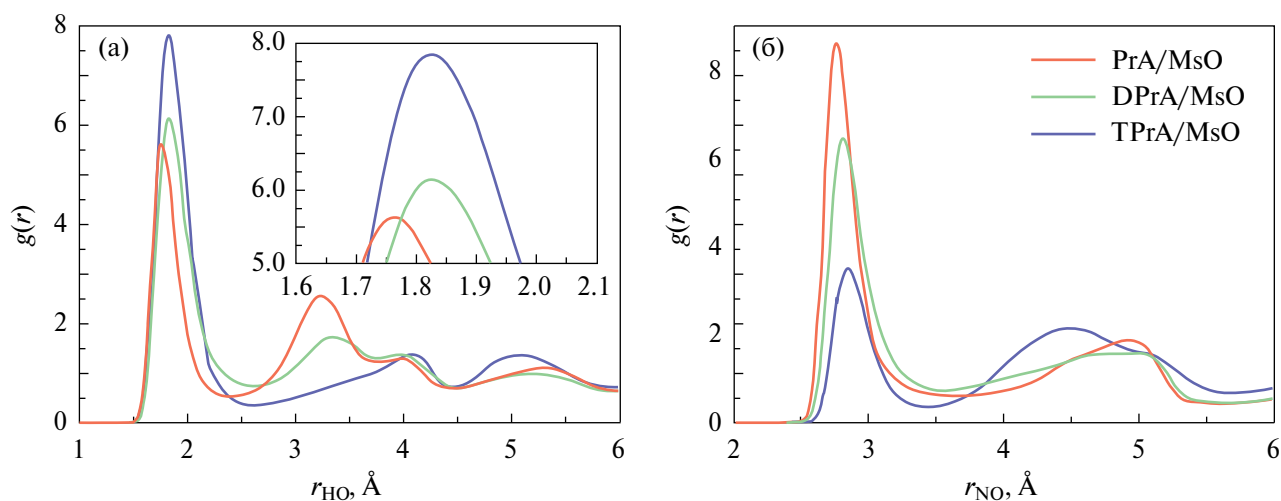


Рис. 4. ФРП атомов водорода аминогрупп (а) и атомов азота (б) катионов пропиламмония, дипропиламмония и трипропиламмония относительно атомов кислорода мезилат-анионов для изучаемых протонных ионных жидкостей.

Узкие, четко выраженные первые пики на $g(r)$ $\text{H}(\text{N})\dots\text{O}(\text{S})$ (рис. 4а), расположенные на расстояниях, значительно меньших, чем сумма ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих атомов ($\Sigma vdW_{\text{НО}} = 2.72 \text{ \AA}$ [38]), указывают, согласно определению IUPAC [39], на наличие водородной связи во всех трех жидкостях. Наиболее вероятные межатомные расстояния $\text{H}(\text{N})\dots\text{O}(\text{S})$ между катионом и анионом в жидкости составляют $1.78 \text{ \AA}$ для PrA/MsO, $1.82 \text{ \AA}$ для DPrA/MsO и $1.83 \text{ \AA}$ для TPrA/MsO. Для данных жидкостей на $g(r)$ $\text{N}(\text{H})\dots\text{O}(\text{S})$ также присутствует высокий и узкий первый пик при расстоянии $2.76, 2.80$

и $2.82 \text{ \AA}$ соответственно, что подтверждает факт образования водородной связи (рис. 4б). Надо сказать, что рассчитанные расстояния $\text{H}(\text{N})\dots\text{O}(\text{S})$ в жидкостях заметно больше аналогичных расстояний, полученных квантово-химическим методом для их изолированных ионных пар, что вполне объяснимо, если учесть сольватационные эффекты при моделировании объемной фазы жидкости. Результаты обоих методов показывают увеличение длины водородной связи при переходе от катиона PrA к катиону DPrA как в ионных парах, так и в жидкости. В то же время TPrA/MsO среди ионных пар

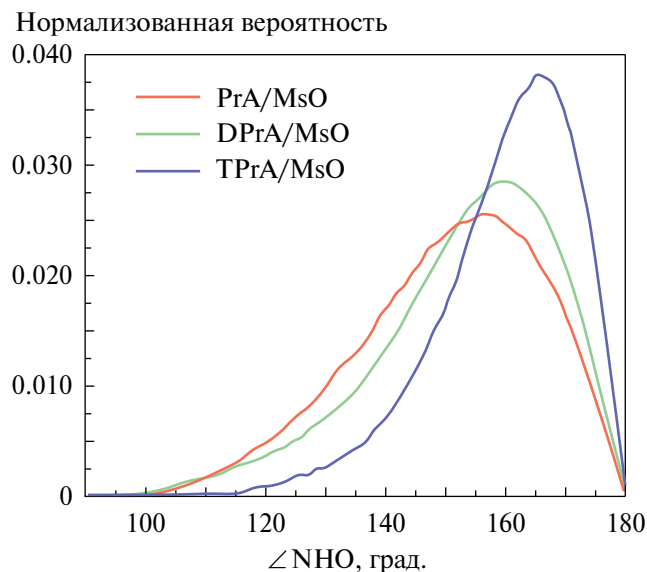


Рис. 5. Распределение вероятностей угла NHO от его величины для рассматриваемых протонных ионных жидкостей с мезилат-анионом и различными катионами.

имеет самую короткую водородную связь, а среди жидкостей — самую длинную. По-видимому, это связано с влиянием стерических эффектов из-за наличия трех объемных пропильных радикалов, препятствующих сближению катиона и аниона в жидкости на близкое расстояние. Согласие между расчетными данными наблюдается для двух жидкостей с третичным катионом — TEA/MsO [40] и TPrA/MsO. Для сравнения отметим, что для TEA/MsO расстояние $\text{H(N)}\dots\text{O(S)}$ между катионом и анионом составляет $1.520 \text{ \AA}$ в ионной паре и $1.78 \text{ \AA}$ в жидкости, что короче аналогичных расстояний, полученных для TPrA/MsO.

Вместе с расчетом ФРП $\text{H(N)}\dots\text{O(S)}$ и $\text{N(H)}\dots\text{O(S)}$ проведен анализ распределений по углам водородных связей. Как видно из рис. 5, диапазон изменений величины угла NHO для жидкостей с катионами PrA и DPrA шире, чем для жидкости с катионом TPrA. Направленный характер водородных связей между катионом и анионом в жидкости TPrA/MsO очевиден.

В МД-моделировании среднее число водородных связей n_{BC} , образованных между катионом и анионом в жидкости, можно определить в соответствии с заранее сформулированными геометрическими критериями их образования (табл. 3). В первом критерии учитывались только межатомные расстояния $\text{H(N)}\dots\text{O(S)}$

и $\text{N(H)}\dots\text{O(S)}$, тогда как во втором — расстояние $\text{N(H)}\dots\text{O(S)}$ и валентный угол NHO. Поскольку нас интересовали сильные водородные связи и связи средней силы, значение угла при расчете n_{BC} составляло больше 120° . Пороговые значения критерия r_{HO} и r_{NO} оценивались по положению первых минимумов на соответствующих ФРП (рис. 4). Все пары катион-анион с водородной связью, которые удовлетворяли условиям, были подвергнуты статистической обработке и анализу. Как видно из табл. 3, полученные результаты слабо зависят от способа расчета и оба показывают вполне согласующиеся между собой данные. При этом рассчитанные значения n_{BC} с учетом расстояния r_{NO} и угла NHO получаются больше, чем таковые при расчете с учетом только межатомных расстояний r_{HO} и r_{NO} . Как и следовало ожидать, увеличение степени замещения атомов водорода при азоте в катионе на пропильные группы снижает количество образуемых связей между катионом и анионом в жидкости. Среднее число водородных связей в жидкостях PrA/MsO и DPrA/MsO оказывается заметно большим, чем количество протонов в составе аминогруппы катионов, что, по-видимому, связано с образованием не только одинарных двухцентровых, но и трехцентровых бифуркатных водородных связей. Для жидкости TPrA/MsO величина n_{BC} близка к единице, и, следовательно, катион в объеме жидкости способен образовывать с анионом кислоты не более одной водородной связи.

Интересно проанализировать возможность образования водородных связей в апротонной жидкости TetPrA/MsO. На рис. 6 приведены ФРП атомов водорода в составе пропильных групп катионов и атомов кислорода мезилат-анионов. Характерных пиков на ФРП $\text{H(C)}\dots\text{O(S)}$ при расстояниях, меньших, чем сумма ван-дер-ваальсовых радиусов атомов H и O ($2.72 \text{ \AA}$), не наблюдается, что указывает на отсутствие водородных связей в жидкости. Очевидно, что ассоциация между ионами в апротонной ионной жидкости обусловлена лишь кулоновским и ван-дер-ваальсовым взаимодействием. Во многом аналогичный результат получен и при квантово-химическом анализе структуры ионной пары TetPrA/MsO [27], показывающем, что взаимодействия $\text{H(C)}\dots\text{O(S)}$ в ионной паре представляют собой, согласно топологическому анализу электронной плотности, невалентные взаимодействия типа закрытых

Таблица 3. Среднее число водородных связей n_{BC} , образованных катионом с анионом, в протонных ионных жидкостях в зависимости от используемого критерия водородной связи

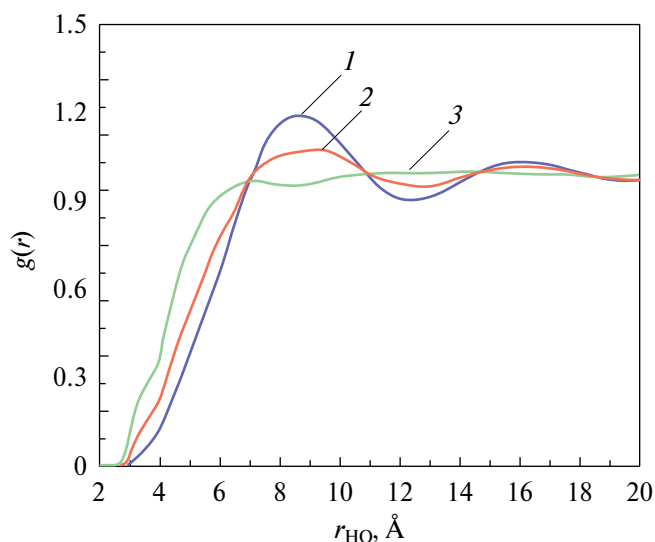
Ионная жидкость	Геометрический критерий	n_{BC}
PrA/MsO	$r_{\text{HO}} < 2.4 \text{ \AA}, r_{\text{NO}} < 3.7 \text{ \AA}$	3.33
	$r_{\text{NO}} < 3.7 \text{ \AA}, \angle \text{NHO} > 120^\circ$	4.19
DPrA/MsO	$r_{\text{HO}} < 2.6 \text{ \AA}, r_{\text{NO}} < 3.6 \text{ \AA}$	2.42
	$r_{\text{NO}} < 3.6 \text{ \AA}, \angle \text{NHO} > 120^\circ$	2.67
TPrA/MsO	$r_{\text{HO}} < 2.6 \text{ \AA}, r_{\text{NO}} < 3.5 \text{ \AA}$	1.01
	$r_{\text{NO}} < 3.5 \text{ \AA}, \angle \text{NHO} > 120^\circ$	1.06

оболочек, к которым относят либо очень слабые водородные связи, либо ван-дер-ваальсовы взаимодействия.

На основании полученных данных можно заключить, что ион-ионное взаимодействие в изученных протонных ионных жидкостях заметно сильнее, чем в апротонной жидкости, за счет усиления кулоновского ион-ионного взаимодействия ввиду меньшего размера катиона и наличия водородной связи между катионом и анионом. Это также подтверждается результатами квантово-химических расчетов, которые показывают более высокие величины энергии ион-ионного взаимодействия для ионных пар PrA/MsO, DPrA/MsO и TPrA/MsO (–514.72, –486.31 и –468.98 кДж/моль соответственно) по сравнению с TetPrA/MsO (–390.66 кДж/моль). Подобные выводы сделаны авторами в работе [41] на основе сравнения величин энергии взаимодействия в ионных парах с катионами триалкиламмония и тетраалкиламмония и анионами различных кислот.

ВЫВОДЫ

В данной работе методом молекулярной динамики исследованы особенности формирования микроструктуры протонных ионных жидкостей: мезилаты пропил-, дипропил- и трипропиламмония (PrA/MsO, DPrA/MsO и TPrA/MsO). Показано, что структуры рассматриваемых жидкостей характеризуются наличием дальнего порядка во взаимном расположении ионов. В жидкости PrA/MsO каждый катион может образовывать до трех классических водородных связей с близлежащими анионами (с учетом бифуркатных водородных связей до 4), что позволяет говорить о существовании

**Рис. 6.** ФРП атомов водорода группы $-\text{CH}_2$, ближайшей к атому азота (1), атомов водорода последующей группы $-\text{CH}_2$ (2) и атомов водорода группы $-\text{CH}_3$ (3) катиона относительно атомов кислорода мезилат-анионов для апротонной ионной жидкости TetPrA/MsO.

некоторого подобия структурной сетки из водородной связи. Кроме одинарных водородных связей, в жидкости DPrA/MsO также могут реализовываться и бифуркатные связи. В жидкости TPrA/MsO катион способен образовывать с анионом кислоты не более одной водородной связи, при этом связь имеет явно выраженный направленный характер. Взаимодействие между ионами в протонных ионных жидкостях сильнее, чем в апротонной ионной жидкости, содержащей катион тетрапропиламмония и мезилат-анион TetPrA/MsO.

Сравнение результатов квантово-химических расчетов с данными МД-моделирования показало, что переход от ионной пары к жидкости

отражается, главным образом, на изменении структуры водородных связей. Структурные модели ионных жидкостей PrA/MsO и DPrA/MsO, полученные квантово-химическим расчетом, отличаются от структуры жидкости ввиду отсутствия учета многочастичных эффектов, которые, как оказалось, крайне важны при изучении соединений, в которых катион способен образовывать не одну водородную связь. Следовательно, о характере водородной связи в жидкостях с катионами моно- и диалкиламмония более корректно можно судить только по данным МД-моделирования. Полученная методами квантовой химии и МД информация о характере водородной связи в жидкости TPrA/MsO, катион которой имеет в своем составе только один «активный» (подвижный) протон, на качественном уровне вполне согласуется друг с другом.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 22-23-01155.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Belieres J.P., Angell C. // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. P. 4926. <https://doi.org/10.1021/jp067589u>
2. Greaves T.L., Drummond C.J. // Chem. Rev. 2015. V. 115. P. 11379. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00158>
3. Greaves T.L., Drummond C.J. // Ibid. 2008. V. 108. P. 206. <https://doi.org/10.1021/cr068040u>
4. Hayes R., Warr G.G., Atkin R. // Ibid. 2015. V. 115. P. 6357. <https://doi.org/10.1021/cr500411q>
5. Hayes R., Imberti S., Warr G.G., Atkin R. // Angew. Chem. Int. Ed. 2013. V. 52. P. 4623. <https://doi.org/10.1002/anie.201209273>
6. Hunt P.A., Ashworth C.R., Matthews R.P. // Chem. Soc. Rev. 2015. V. 44. P. 1257. <https://doi.org/10.1039/C4CS00278D>
7. Weingartner H. // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. V. 47. P. 654. <https://doi.org/10.1002/anie.200604951>
8. Fumino K., Ludwig R. // J. Mol. Liq. 2014. V. 192. P. 94. <http://doi.org/10.1016/j.molliq.2013.07.009>
9. Fumino K., Reimann S., Ludwig R. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. P. 21903. <http://doi.org/10.1039/C4CP01476F>
10. Fumino K., Peppel T., Geppert-Rybczynska M. et al. // Ibid. 2011. V. 13. P. 14064. <http://doi.org/10.1039/C1CP20732F>
11. Sun X., Cao B., Zhou X. et al. // J. Mol. Liq. 2016. V. 221. P. 254. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.05.080>
12. Bodo E., Bonomo M., Mariani A. // J. Phys. Chem. B. 2021. V. 125. P. 2781. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c00249>
13. Han J., Wang L., Zhang H. et al. // J. Phys. Chem. A. 2020. V. 124. P. 10246. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.0c07908>
14. Verma P.L., Gejji S.P. // J. Mol. Graph. Model. 2018. V. 85. P. 304. <https://doi.org/10.1016/j.jmkgm.2018.09.010>
15. Verma P.L., Gejji S.P. // J. Phys. Chem. A. 2018. V. 122. P. 6225. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.8b04303>
16. Wei Y., Xu T., Zhang X. et al. // J. Chem. Eng. Data. 2018. V. 63. P. 4475. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.8b00583>
17. Fedorova I.V., Safonova L.P. // J. Phys. Chem. A. 2019. V. 123. P. 293. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.8b10906>
18. Fedorova I.V., Yablokov M.E., Safonova L.P. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2022. V. 96. P. 2704. <https://doi.org/10.1134/S003602442212010X>
19. Dong K., Zhang S., Wang Q. // Sci. China Chem. 2015. V. 58. P. 495. <https://doi.org/10.1007/s11426-014-5147-2>
20. Shmukler L.E., Fedorova I.V., Fadeeva Yu.A., Safonova L.P. // J. Mol. Liq. 2021. V. 321. A. 114350. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114350>
21. Fabre E., Murshed S.M.S. // J. Mater. Chem. A. 2021. V. 9. P. 15861. <https://doi.org/10.1039/d1ta03656d>
22. Abe H. // J. Mol. Liq. 2021. V. 332. A. 115189. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.115189>
23. Markusson H., Belieres J. P., Johansson P. et al. // J. Phys. Chem. A. 2007. V. 111. P. 8717. <https://doi.org/10.1021/jp072036k>
24. Fedorova I.V., Shmukler L.E., Fadeeva Yu.A. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2022. V. 96. P. 786. <https://doi.org/10.1134/S0036024422040070>
25. Reid J.E.S.J., Bernardes C.E.S., Agapito F. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. V. 19. P. 28133. <https://doi.org/10.1039/c7cp05076c>
26. Fedorova I.V., Shmukler L.E., Fadeeva Yu.A. et al. // Ionics. 2023. V. 29. P. 661. <https://doi.org/10.1007/s11581-022-04844-5>

27. *Fedorova I.V., Safonova L.P.* // J. Mol. Model. 2023. V. 29. A. 230.
<https://doi.org/10.1007/s00894-023-05624-2>
28. *Wang J., Wolf R.M., Caldwell J.W. et al.* // J. Comput. Chem. 2004. V. 25. P. 1157.
<https://doi.org/10.1002/jcc.20035>
29. *Wang J., Wang W., Kollman P.A., Case D.A.* // J. Mol. Graph. Model. 2006. V. 25. P. 247.
<https://doi.org/10.1016/j.jmgm.2005.12.005>
30. *Smith W., Yong C.W., Rodger P.M.* // Mol. Simul. 2002. V. 28. P. 385.
<https://doi.org/10.1080/08927020290018769>
31. *Singh U.C., Kollman P.A.* // J. Comput. Chem. 1984. V. 5. P. 129.
<https://doi.org/10.1002/jcc.540050204>
32. *Besler B.H., Merz Jr.K.M., Kollman P.A.* // J. Comp. Chem. 1990. V. 11. P. 431.
<https://doi.org/10.1002/jcc.540110404>
33. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian 09, Revision A.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
34. *Smith W.* // Comput. Phys. Commun. 1992. V. 67. P. 392.
[https://doi.org/10.1016/0010-4655\(92\)90048-4](https://doi.org/10.1016/0010-4655(92)90048-4)
35. *Youngs T.G.A.* dlputils, Version 1.4.2.
<http://www.projectaten.com/dlputils>
36. *Humphrey W., Dalke A., Schulten K.* // J. Mol. Graph. 1996. V. 14. P. 33.
[https://doi.org/10.1016/0263-7855\(96\)00018-5](https://doi.org/10.1016/0263-7855(96)00018-5)
37. *Youngs T.G.* // J. Comput. Chem. 2009. V. 31. P. 639.
<https://doi.org/10.1002/jcc.21359>
38. *Bondi A.* // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. P. 441.
<https://doi.org/10.1021/j100785a001>
39. *Arunan E., Desiraju G.R., Klein R.A. et al.* // Pure Appl. Chem. 2011. V. 83. P. 1637.
<https://doi.org/10.1351/PAC-REC-10-01-02>
40. *Fedorova I.V., Krestyaninov M.A., Safonova L.P.* // Mol. Liq. 2022. V. 360. A. 119481.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119481>
41. *Tsuzuki S., Shinoda W., Miran M.S. et al.* // J. Chem. Phys. 2013. V. 139. A. 174504.
<https://doi.org/10.1063/1.4827519>