

УДК 544.352:544.142.4:544.353-128

ВЛИЯНИЕ ЭФФЕКТА СРЕДЫ НА ВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ В ИОННОЙ ПАРЕ [BMIM][PF₆]

Я.И. Филатов, Б.А. Мареха, О.Н. Калугин

Выполнено детальное квантово-химическое исследование ионных пар гексафторфосфата 1-бутил-3-метилимидазолия [Bmim][PF₆] в вакууме и в диэлектрической среде ионной жидкости. В рамках теории Бейдера «Атомы в молекулах» идентифицировано образование слабых водородных связей между атомами фтора PF₆⁻ и атомами водорода [Bmim⁺].

Установлено, что в образовании слабых водородных связей H...F принимает участие наиболее положительно заряженный атом водорода имидазольного кольца, а также атомы водорода алкильных заместителей. Переход ионных пар [Bmim][PF₆] из вакуума в диэлектрическую среду ионной жидкости сопровождается образованием бифуркатных H-связей с участием наиболее положительно заряженного атома водорода имидазольного кольца.

Ключевые слова: гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия, водородная связь, критическая точка связи.

Введение

Ионные жидкости (ИЖ) представляют собой низкотемпературные расплавы солей, состоящих, как правило, из многоатомных несимметричных катионов и многоатомных анионов. Благодаря набору уникальных свойств, таких как широкий температурный интервал существования жидкого состояния, высокая химическая и электрохимическая стабильность, низкая летучесть, ИЖ в последнее десятилетие находят широкое применение в органическом синтезе, электрохимии, катализе и других областях [1-6]. Однако, несмотря на почти экспоненциальный рост публикаций, посвященных применению ИЖ, фундаментальной проблемой современной физической химии остается прогноз свойств ИЖ как функции их состава [7].

В настоящее время в литературе отсутствует единая согласованная модель ИЖ, позволяющая на основании строения катиона и аниона их составляющей, прогнозировать строение и свойства конденсированной фазы. Подобная ситуация объясняется с одной стороны, многообразием комбинаций катионов и анионов, составляющих ИЖ, а с другой – сложностью трактовки совокупности всех взаимодействий между частицами ИЖ на микроскопическом уровне. Очевидным фактом является и то, что всеобщую роль в формировании структуры и микродинамики ИЖ играют кулоновские системы [8,9]. Предполагается также, что существенный вклад в формирование микроструктуры вносят водородные связи между катионом и анионом ИЖ, причем количество и сила этих H-связей существенно зависит от природы аниона [10-12].

К числу ИЖ, которые наиболее часто используются для решения электрохимических задач, относятся целый класс соединений на основе 1-алкил-3-метилимидазолия [Rmim][X], где R – углеводородный радикал, чаще всего бутил, X – электрохимический устойчивый анион (BF₄⁻, PF₆⁻, TFSI⁻ и др.) [13-15]. С учетом того, что для анионов образование сильных водородных связей с атомами водорода катиона [Rmim⁺] исключается, а современные экспериментальные методы не позволяют однозначно трактовать слабые H-связи в конденсированной фазе, актуальной является задача исследования H-связей образованных катионом и анионом ИЖ методами квантовой химии [16-20].

Целью настоящей работы было детальное исследование слабых водородных связей, образуемых катионом и анионом в ионной паре гексафторфосфата 1-бутил-3 метилимидазолия методами квантовой химии с учетом эффектов среды в рамках теории Бейдера «Атомы в молекулах» [21,22].

Методика расчетов

Алгоритм исследования заключался в следующем.

На первом этапе была выполнена оптимизация геометрии катиона [Bmim⁺] в вакууме из различных начальных приближений на уровне B3LYP/6-31G и M06-2X/aug-cc-PVDZ. Было найде-

но четыре устойчивых конформации (Рисунок 1), независимые от уровня квантово-химических расчетов.

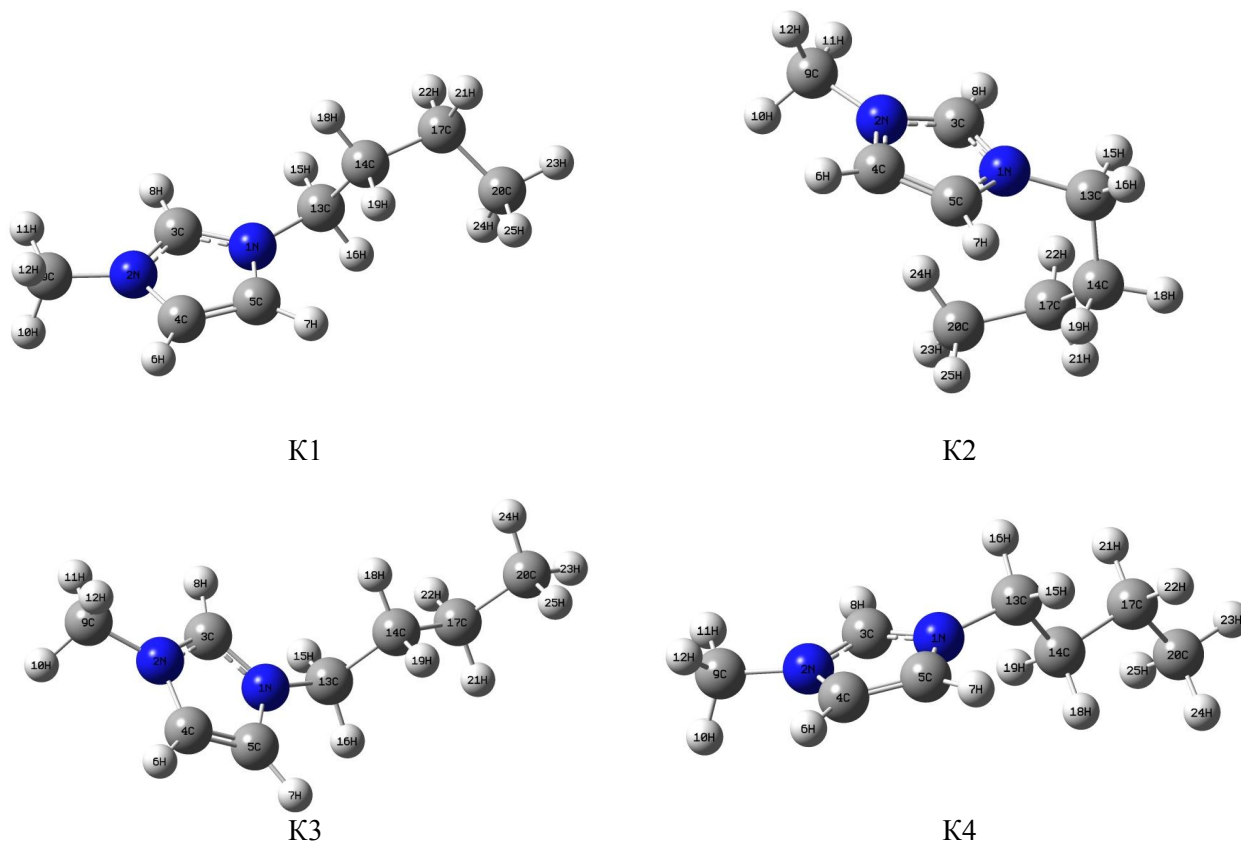


Рисунок 1. Наиболее энергетически выгодные конформации катиона [Bmim⁺] в вакууме по результатам квантово-химических расчетов на уровне M06-2X/aug-cc-PVDZ.

Далее с использованием полученных конформаций катиона, были сконструированы несколько начальных достаточно отличающихся друг от друга конфигураций ионных пар и выполнена оптимизация их геометрии в вакууме на уровне M06-2X/aug-cc-PVDZ. Для последующего анализа топологии распределения электронной плотности были отобраны три энергетически выгодные конфигурации ионных пар.

Для изучения влияния эффектов среды, две наиболее энергетически выгодные ИП [Bmim][PF₆] были заново оптимизированы в рамках модели SCRF – PCM с диэлектрической проницаемостью, равной 11.4 для жидкого [Bmim][PF₆] [23]. Как и в предыдущем случае, для полученных оптимальных конфигураций был выполнен анализ топологии электронной плотности в рамках теории Бейдера «Атомы в молекулах».

Оптимизация катиона [Bmim⁺] и [Bmim][PF₆] была выполнена с использованием программного комплекта Gaussian 09 [24]. Проверку истинности энергетических минимумов соответствующих частиц проводили по отсутствию мнимых частот в рассчитанных колебательных спектрах.

Для детального исследования слабых водородных связей, образованных катионом и анионом в ИП [Bmim][PF₆], в рамках теории Бейдера «Атомы в молекулах» были идентифицированы критические точки связи (КТС) (3,-1) между атомами фтора PF₆⁻ и атомами водорода имидазольного кольца и углеводородных радикалов [Bmim⁺].

Согласно [25], слабое взаимодействие между атомом водорода (H) и атомом (B) при наличии КТС (3,-1) может быть классифицировано как слабая водородная связь при выполнении следующих условий:

- 1) значение электронной плотности ρ в КТС H...B лежит в интервале 0.002 – 0.034 а.е.;
- 2) значение лапласиана электронной плотности $\Delta\rho$ лежит в интервале 0.024 – 0.139 а.е.;

3) увеличение положительного заряда (Δq) на атоме водорода, вовлеченного в Н-связь Н \cdots В. Вышеперечисленные характеристики были исследованы в настоящей работе для количественного описания идентифицированных Н-связей в ИП [Bmim][PF₆].

Анализ топологии распределения электронной плотности в рамках теории Бейдера «Атомы в молекулах» был произведен с помощью программного пакета AIMALL [26].

Результаты и их обсуждение

Катион [Bmim⁺]. Наиболее значимые геометрические характеристики оптимизированных конформаций [Bmim⁺] на уровне B3LYP/6-31G и M06-2X/aug-cc-PVDZ приведены в таблице 1. К числу наиболее значимых геометрических параметров полученных конформаций нами были отнесены следующие:

1) двугранные углы, образованные атомами 1N, 13C, 14C, 17C, а также 3C, 2N, 9C, 10N (рисунок 1);

2) расстояние от близлежащего к бутильному заместителю атома азота (1N) до атома углерода (20C) метильной группы этого заместителя;

3) расположение бутильного заместителя относительно имидазольного кольца [Bmim⁺] (при условии что метильный заместитель на рисунке расположен слева, а бутильный справа).

Значение энергии (ΔE) конформеров K1, K2 и K4 вычисляли по отношению к самому энергетически устойчивому (K3). Как видно из таблицы 1, уровень квантово-химических расчетов мало влияет на геометрию устойчивых конформеров. Фактически, все различия в геометрии определяются подвижностью звеньев бутильного заместителя. Обращает на себя внимание тот факт, что для изолированного катиона наибольшей энергетической устойчивостью обладает конформер с наибольшей удалённостью CH₃ группы бутильного заместителя от имидазольного кольца.

Таблица 1. Характеристики наиболее оптимальных конформаций катиона [Bmim⁺] по результатам квантово-химических расчетов в вакууме на уровне B3LYP/6-31G (верхние строки) и M06-2X/aug-cc-PVDZ (нижние строки)

Конформация [Bmim ⁺]	K1	K2	K3	K4
P(1N,13C,14C,17C), °	178.85 144.08	69.94 59.36	-179.4 -175.1	179.44 171.99
P(3C,2N,9C,10N), °	118.67 109.05	131.56 119.24	126.49 129.72	112.81 104.24
<i>l</i> (1N \cdots 20C), Å	4.53074 4.43662	3.31295 3.18565	5.07678 5.03465	5.07669 5.0482
Расположение относительно кольца	Над кольцом	Под кольцом	Над кольцом	Под кольцом
ΔE , кДж/моль	13.5 8.4	54.9 43.5	0 0	7.4 6.35

Ионная пара [Bmim][PF₆]. В ходе оптимизации геометрии ИП [Bmim][PF₆] в вакууме, было найдено 3 энергетически устойчивых конфигурации (рис. 2). При этом исходные конфигурации ионных пар с конформации катиона K3 и K4 сошлись к одной оптимальной конфигурации ионной пары ИП3.

Полученные конфигурации имеют несущественные геометрические различия, которые характеризуются разным смещением аниона PF₆⁻, находящегося над плоскостью имидазольного кольца, в сторону того или иного алкильного заместителя. Для количественного описания различия в геометрии ИП, были выбраны следующие параметры:

1) расстояния от атома углерода, находящегося в вершине имидазольного кольца 3C, до центрального атома аниона 26P;

2) угол, образованный между атомами 3C, 8N и 26P;

3) расстояния от атома фосфора аниона до атомов углерода метильного заместителя (9C) и α -CH₂ группы (13C) бутильного заместителя (таблица 2).

Как видно из анализа рис. 2 и таблицы 2, наиболее устойчивые конфигурации ионной пары (ИПВ1, ИПВ2) соответствуют локализации аниона над центром имидазольного кольца катиона с легким изгибом бутильного заместителя в сторону аниона.

Оптимизация ионных пар в среде ионной жидкости с диэлектрической проницаемостью, равной 11.4, в рамках модели SCRF – PCM (рис. 3, таблица 3) приводит к «растяжению» ионной пары, что сопровождается удлинением примерно на 0.1-0.15 Å расстояний между атомом фосфора аниона и выбранными ранее атомами углерода катиона (3C, 9C, 13C). Одновременно с этим угол P(3C8H26P) приближается к прямому.

Таблица 2. Характеристики наиболее оптимальных конфигураций ИП [Bmim][PF₆] по результатам квантово-химических расчетов в вакууме на уровне M06-2X/aug-cc-PVDZ.

Обозначение ионной пары	$l(3C \cdots 26P)$, Å	$\angle P(3C8H26P)$, °	$l(9C \cdots 26P)$, Å	$l(13C \cdots 26P)$, Å	ΔE , кДж/моль
ИПВ1	3.38826	95.7	4.10375	4.16160	0
ИПВ2	3.38446	96.94	4.13236	4.16714	4.75
ИПВ3	3.60407	130.06	4.97461	3.23597	45.5

Таблица 3. Характеристики наиболее оптимальных конфигураций ИП [Bmim][PF₆] по результатам квантово-химических расчетов в среде ионной жидкости на уровне M06-2X/aug-cc-PVDZ в рамках модели SCRF – PCM.

Обозначение ионной пары	$l(3C \cdots 26P)$, Å	$\angle P(3C8H26P)$, °	$l(9C \cdots 26P)$, Å	$l(13C \cdots 26P)$, Å
ИПС1	3.49179	90.92	4.30701	4.27847
ИПС2	3.48981	90.84	4.31196	4.26899

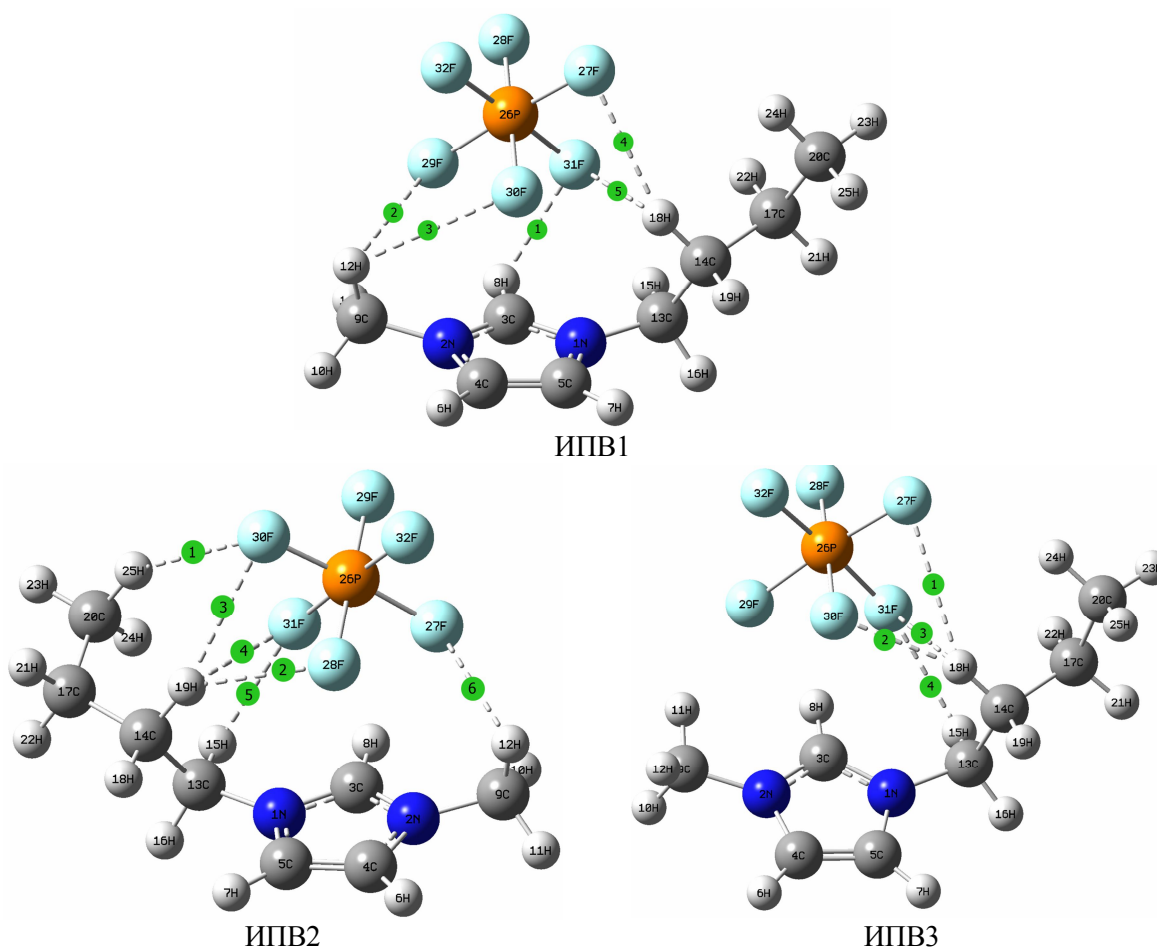


Рисунок 2. Наиболее энергетически выгодные конфигурации ИП [Bmim][PF₆] в вакууме по результатам квантово-химических расчетов на уровне M06-2X/aug-cc-PVDZ.

Полученные ИП были проанализированы на наличие слабых водородных связей F...H в рамках теории Бейдера «Атомы в молекулах», как это описано выше. Полученные результаты, представлены в таблице 4, где нумерации критических точек связи (КТС) проводилась согласно изменению заряда (Δq) на атоме водорода, вовлеченного в образование водородной связи. При образовании нескольких водородных связей с одного атома водорода, меньший номер получала та связь, атом фтора который имеет меньшую нумерацию. Детальное сопоставление соответствующих количественных характеристик позволяет идентифицировать ряд значимых различий в образовании H-связей в ИП [Bmim][PF₆] в вакууме и в среде ионной жидкости.

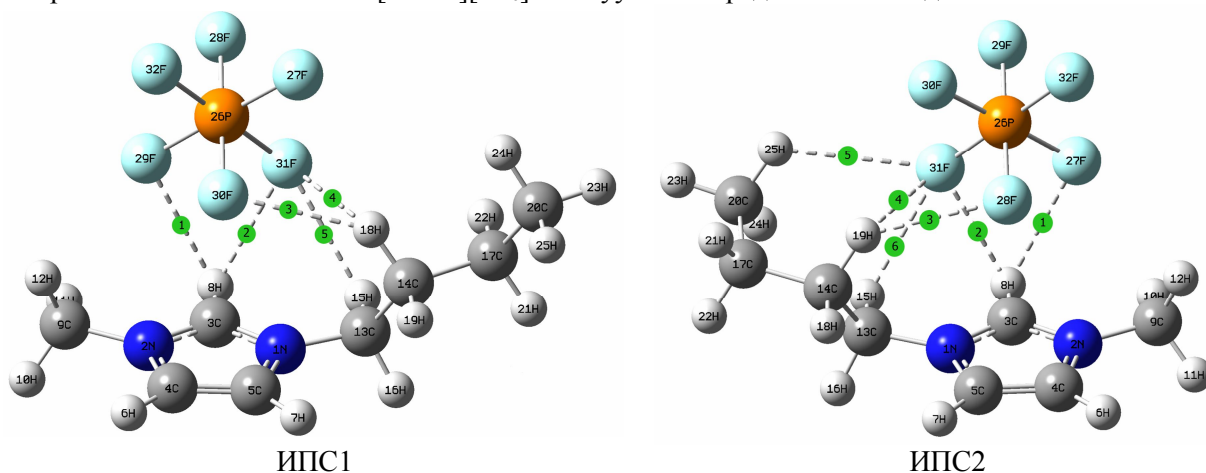


Рисунок 3. Наиболее энергетически выгодные конфигурации ИП [Bmim][PF₆] в среде ионной жидкости по результатам квантово-химических расчетов на уровне M06-2X/aug-cc-PVDZ в рамках модели SCRF – РСМ.

Таблица 4. Количественные характеристики слабых водородных связей между атомами фтора PF₆⁻ и атомами водорода имидазольного кольца и углеводородных радикалов [Bmim]⁺, полученные в рамках теории Бейдера «Атомы в молекулах». Курсивом указаны значение лапласиана электронной плотности $\Delta\rho$ меньше 0.024 а.е.

ИПВ1						
	КТС1	КТС2	КТС3	КТС4	КТС5	КТС6
ρ , а.е.	0.011823	0.003846	0.011302	0.005678	0.006125	
$\Delta\rho$, а.е.	<i>0.008670</i>	0.023937	<i>0.016382</i>	<i>0.004856</i>	<i>0.004418</i>	
Δq	0.087306	0.067824	0.067824	0.05317	0.05317	
$l(\text{H}\cdots\text{F})$, Å	2.29277	2.55762	2.57854	2.64084	2.44600	
ИПВ2						
ρ , а.е.	0.012308	0.008328	0.003982	0.003912	0.007350	0.006492
$\Delta\rho$, а.е.	0.079642	0.059858	<i>0.003982</i>	<i>0.003912</i>	0.056432	0.050470
Δq	0.092554	0.073187	0.073187	0.073187	0.033579	<i>0.021563</i>
$l(\text{H}\cdots\text{F})$, Å	2.72316	2.40954	2.65148	2.50146	2.35874	2.57995
ИПВ3						
ρ , а.е.	0.008349	0.013474	0.004516	0.003677		
$\Delta\rho$, а.е.	<i>0.013133</i>	0.089445	<i>0.017503</i>	<i>0.000965</i>		
Δq	0.015138	0.015138	0.015138	0.007354		
$l(\text{H}\cdots\text{F})$, Å	2.63293	2.33451	2.59942	2.45039		
ИПС1						
ρ , а.е.	0.013630	0.011114	0.004701	0.003707	0.004315	
$\Delta\rho$, а.е.	0.089311	0.077018	0.038612	0.031212	0.035976	
Δq	0.147023	0.147023	0.006674	0.068902	0.068902	
$l(\text{H}\cdots\text{F})$, Å	2.45690	2.56117	2.56993	2.51095	2.45491	
ИПС2						
ρ , а.е.	0.014113	0.018383	0.005307	0.003674	0.004016	0.002572
$\Delta\rho$, а.е.	0.090471	0.107591	0.042778	0.031029	0.033904	<i>0.014728</i>
Δq	0.143065	0.143065	0.019488	0.056401	0.056401	0.038464
$l(\text{H}\cdots\text{F})$, Å	2.56907	2.44401	2.54606	2.51894	2.47240	2.83542

1. Общим для всех ионных пар является образование Н-связей не только с наиболее положительно заряженным атомом водорода имидазольного кольца (8Н), но и атомами водорода алкильных заместителей. При этом в такие взаимодействия могут быть вовлечены практически все CH₂ и CH₃ группы бутильного заместителя, кроме γ-CH₂ группы. Следует ожидать, однако, что в реальной жидкой фазе при конечной температуре эта группа также может быть вовлечена в образование водородных связей за счет тепловых конформаций бутильного заместителя.

2. В вакууме в наиболее энергетически выгодных ионных парах (ИПВ1, ИПВ2) анион образует Н-связи с атомами водорода как метильного, так и бутильного заместителей, тогда как в конденсированной фазе (ИПС1, ИПС2) в образовании водородных связей участвует лишь бутильный заместитель.

3. Наиболее значимым различием между вакуумом и средой с конечной диэлектрической проницаемостью является образование в последней бифуркатной Н-связи с участием наиболее положительно заряженного атома водорода имидазольного кольца (8Н), что сопровождается наиболее значительным увеличением положительного заряда на этом атоме по сравнению со всеми остальными критическими точками связи.

На основании проведенного квантово-химического исследования можно сделать вывод о том, что образование слабых водородных связей атомами фтора PF₆⁻ и атомами водорода имидазольного кольца и углеводородных радикалов [Bmim⁺] играет важную роль в формировании микроскопической ионной жидкости [Bmim][PF₆].

Литература

- Hallett, J. P.; Welton, T., Room-Temperature Ionic Liquids: Solvents for Synthesis and Catalysis. 2. Chem. Rev. 2011, 111, 3508-3576.
- Torimoto, T.; Tsuda, T.; Okazaki, K. I.; Kuwabata, S., New Frontiers in Materials Science Opened by Ionic Liquids. Adv. Mater. 2010, 22, 1196-1221.
- Olivier-Bourbigou, H.; Magna, L.; Morvan, D., Ionic liquids and catalysis: recent progress from knowledge to applications. Appl. Catal., A 2010, 373, 1-56.
- Giernoth, R., Task-Specific Ionic Liquids. Angew. Chem., Int. Ed. 2010, 49, 2834-2839.
- Patel, D. D.; Lee, J.-M., Applications of Ionic Liquids. Chem. Rec. 2012, 12, 329-355.
- Endres, F.; Zein El Abedin, S., Air and Water Stable Ionic Liquids in Physical Chemistry. Phys. Chem. Chem. Phys. 2006, 8, 2101-2116.
- Wasserscheid, P.; Schröer, W., Towards a better fundamental understanding of ionic liquids. J. Mol. Liq. 2014, 192, 1-2.
- Angenendt, K.; Johansson, P., Ionic liquid structures from large density functional theory calculations using mindless configurations. J. Phys. Chem. C 2010, 114, 20577-20582.
- 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, 110, 19593-19600.
- 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, 3405-3413.
- Bonhôte, P.; Dias, A.-P.; Papageorgiou, N.; Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M., Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts. Inorg. Chem. 1996, 35, 1168-1178.
- 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, 109, 4341-4349.
- Rizzuto, A. M.; Pennington, R. L.; Sienerth, K. D., Study of the BMIM-PF₆: acetonitrile binary mixture as a solvent for electrochemical studies involving CO₂. Electrochim. Acta 2011, 56, 5003-5009.
- 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, 147, 36-42.
- Chagnes, A.; Diaw, M.; Carré, B.; Willmann, P.; Lemordant, D., Imidazolium-Organic Solvent Mixtures as Electrolytes for Lithium Batteries. J. Power Sources 2005, 145, 82-88.

16. Ziyaei Halimehjani, A. , Shakourian-Fard, M., Farvardin, M.V., Raeesi, M., Hashemi, M.M., Behzadi, H. Design and synthesis of new family of ionic liquids based on 2-iminium-1,3-dithiolanes: A combined theoretical and experimental effort. *J. Mol. Struct.* 2014, 1056-1057, 56-62.
17. Zhang, Q.-G., Wang, N.-N., Wang, S.-L., Yu, Z.-W. Hydrogen bonding behaviors of binary systems containing the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoroacetate and water/methanol. *J. Phys. Chem. B* 2011, 115, 11127-11136.
18. Zheng, Y.-Z., Wang, N.-N., Luo, J.-J., Zhou, Y., Yu, Z.-W. Hydrogen-bonding interactions between [BMIM][BF₄] and acetonitrile. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013, 15, 18055-18064.
19. Rawat, P., Singh, R.N. Spectral analysis, structural elucidation and evaluation of chemical reactivity of synthesized ethyl-4-[(2-cyano-acetyl)-hydrazonomethyl]-3,5-dimethyl-1H-pyrrole-2-carboxylate through experimental studies and quantum chemical calculations. *J. Mol. Struct.* 2014, 1074, 201-212.
20. Lü, R. , Qu, Z.b, Yu, H., Wang, F., Wang, S. The electronic and topological properties of interactions between 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate/ tetrafluoroborate and thiophene. *J.Mol. Graph. and Model.* 2012, 36, 36-41.
21. Bader, R. F. W., A quantum theory of molecular structure and its applications. *Chem. Rev.* 1991, 91, 893-928.
22. Bader, R. F. W., Atoms in molecules. *Acc. Chem. Res.* 1985, 18, 9-15.
23. Weingärtner, H., The Static Dielectric Constant of Ionic Liquids. *Z. Phys. Chem.* 2006, 220, 1395-1405.
24. Gaussian 09, Revision B.01. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
25. Grabowski S.J. What Is the Covalency of Hydrogen Bonding? *Chem. Rev.* 2011, 111, 2597-2625.
26. AIMALL: <http://aim.tkgristmill.com>

Поступила в редакцію 14 августа 2014 г.

Я. І. Філатов, Б. А. Мареха, О. М. Калугін. Вплив ефекту середовища на водневі зв'язки в іонній парі [Bmim][PF₆].

Виконано детальне квантово-хімічне дослідження іонних пар 1-бутил-3-метилімідазолій гексафторфосфату [Bmim][PF₆] в вакуумі та в діелектричному середовищі іонної рідини. В рамках теорії Бейдера «Атоми в молекулах» ідентифіковано утворення слабких водневих зв'язків між атомами Флуору PF₆⁻ і атомами Гідрогену [Bmim⁺].

Встановлено, що в утворенні слабких водневих зв'язків Н...F приймають участь найбільш позитивно заряджений атом Гідрогену імідазольного кільця, а також атоми Гідрогену алкільних замісників. Перехід іонних пар [Bmim][PF₆] із вакууму в діелектричне середовище іонної рідини супроводжується утворенням біфуркатних Н-зв'язків за участі найбільш позитивно зарядженого атому Гідрогену імідазольного кільця.

Ключові слова: 1-бутил-3-метилімідазолій гексафторфосфат, водневий зв'язок, критична точка зв'язку.

Ya. I. Filatov, B. A. Marekha, O. N. Kalugin. Influence of a medium effect on the hydrogen bonds in the ion pair [Bmim][PF₆].

The detailed quantum chemical investigation of the 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate [Bmim][PF₆] ion pairs in vacuum and the dielectric medium of the ionic liquid has been performed. In the framework of the Bader's theory "Atoms in molecules" the formation of the weak hydrogen bonds between Fluorine atom of PF₆⁻ and Hydrogen atoms of [Bmim⁺] has been identified.

It was established that the most positive Hydrogen atom of imidazolium ring as well as Hydrogen atoms of the alkyl radicals take part in the formation of the weak hydrogen bonds H...F. A transfer of ion pairs [Bmim][PF₆] from vacuum into the dielectric medium of the ionic liquid is followed by the formation of bifurcate H-bonds with participation of the most positive Hydrogen atom of the imidazolium ring.

Key words: 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate, hydrogen bond, bond critical point.

Kharkov University Bulletin. 2014. № 1136. Chemical Series. Issue 24 (47).