

# Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

## Institut für Chemie

Fachgebiet: *Chemie*

Johanna Busch

johanna.busch@uni-rostock.de

Betreuer: Prof. Dr. Ralf Ludwig

## The Role of Hydrogen Bonding in Mixtures of Hydroxy-Functionalised Ionic Liquids Studied by Neutron Diffraction and Molecular Dynamics Simulation

### Englische Zusammenfassung

This work investigates the hydrogen bond (HB) network in hydroxy-functionalised ionic liquids (ILs) and its response to structural modifications and external perturbations. Neutron diffraction experiments with isotopic substitution as well as molecular dynamics (MD) simulations examine the interplay between cation-anion and cation-cation HBs under two disruptions: OH-defects, introduced by mixing the IL with an IL with a structurally similar but non-hydrogen-bonding cation, and an OH-catcher, the molecular solvent DMSO, which competes for HB interactions. These perturbations alter the HB equilibrium and affect the mixtures' nanostructure. The results provide insights into HB distributions, their thermodynamic and kinetic stability, and their influence on macroscopic transport properties. Alongside, two computational methods were developed and validated: A method to accurately determine HB lifetimes in MD simulations using periodic boundary conditions, and the OrthoBoXY method, which enables the precise calculation of self-diffusion coefficients and viscosities. The work provides detailed insights into the distribution of the different HBs, their thermodynamic and kinetic stability, and the transport properties of IL mixtures, shedding light on the fundamental mechanisms governing their macroscopic behaviour.

### Deutsche Zusammenfassung

Diese Arbeit untersucht das Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk in hydroxyfunktionalisierten ionischen Flüssigkeiten (ILs) und seine Reaktion auf Veränderung. Neutronenstreuexperimente mit Isotopensubstitution sowie molekulardynamische (MD) Simulationen werden zur Untersuchung des Zusammenspiels zwischen Kation-Anion und Kation-Kation Wasserstoffbrückenbindungen in zwei Szenarien verwendet: Erstens wird das Einführen von OH-Defekten, welche durch das Mischen mit einer IL mit einem strukturell ähnlichen, aber nicht wasserstoffbindenden Kation erzeugt werden untersucht. Im Fokus des zweiten Falls steht die Konkurrenz durch einen OH-Fänger in Form des molekularen Lösungsmittels DMSO, welches um Wasserstoffbrückenbindungen konkurriert. Diese Störungen verändern das Gleichgewicht der Wasserstoffbrückenbindungen und beeinflussen die Nanostruktur der Mischungen. Die Ergebnisse liefern Einblicke in die Verteilungen der Wasserstoffbrückenbindungen, ihre thermodynamische und kinetische Stabilität und ihren Einfluss auf makroskopische Transporteigenschaften. Darüber hinaus wurden zwei Methoden entwickelt und validiert: Eine Methode zur genauen Bestimmung von Wasserstoffbrückenbindungslebensdauern aus MD Simulationen unter Verwendung periodischer Randbedingungen und die OrthoBoXY-Methode, die eine präzise Berechnung von Selbstdiffusionskoeffizienten und Viskositäten ermöglicht. Die Arbeit bietet detaillierte Einblicke in die Verteilung der verschiedenen Wasserstoffbrückenbindungen, ihre thermodynamische und kinetische Stabilität und klärt die grundlegenden Mechanismen auf, die das makroskopische Verhalten von Mischungen von ILs bestimmen.