

Joninių skysčių ir jų mišinių BMR spektrai: įžvalgos iš KM/MD skaičiavimų

NMR spectra of ionic liquids and its mixtures: insight from QM/MD calculations

Dovilė Lengvinaitė

¹Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas, Cheminės fizikos institutas, Saulėtekio al. 9, LT-10221, Vilnius
dovile.lengvinaite@ff.vu.lt

Kambario temperatūros joniniai skysčiai, tai organinės druskos, kurios išlieka skystos kambario ar artimoje temperatūroje. Šie skysčiai yra plačiai tyrinėjami dėl jų potencialaus pritaikymo įvairiose srityse, nes šie skysčiai pasižymi žemu garų slėgiu, dideliu elektriniu laidumu, mažu lakumu, stabilumu aukštoje temperatūroje, geromis tirpiklio savybėmis organinės ir neorganinės kilmės junginiams. Dar daugiau, skirtinga katijonų ir anijonų kombinacijų įvairovė šiuos skysčius padaro dar universalesnius, kurie dėl savo fizikinių ir cheminių savybių gali būti pritaikyti specifiniuose procesuose [1].

Gryni joniniai skysčiai yra retai aptinkami. Dėl savo hidroskopinių savybių, šie skysčiai labai lengvai ir stebėtinai greitai absorbuoja pastebimą kiekį vandens iš atmosferos [2]. Taip pat dėl naudingų išgaunamų savybių šie skysčiai yra dažnai maišomi su tradiciniais tirpikliais dėl ko atsiranda poreikis išsiaiškinti molekulinį tirpiklių poveikį joniniams skysčiams.

Šiame darbe buvo nagrinėjami 1-decil-3-metilimidazolo chlorido [C10mim][Cl] joninio skysčio ¹H BMR spektrai esant labai mažoms jo koncentracijoms (10⁻⁵ molinių dalių) įvairaus poliškumo tirpikliuose: dichlorometane, acetonitrile ir vandenyje. Rezultatai atskleidė, kad katijono 2-os pozicijos protono cheminis poslinkis yra gana skirtingas visuose tirpikliuose ir atspindi besikeičiančią pusiausvyrą tarp kontaktinių joninių porų ir laisvų jonų. Atlikti molekulinės dinamikos modeliavimai ir KM/MD skaičiavimai parodė, kad 2-os pozicijos protono cheminį poslinkį pirmiausia nulemia vandenilinis ryšys su chloro anijonu, kai tuo tarpu tirpiklių įtaka yra mažesnė.

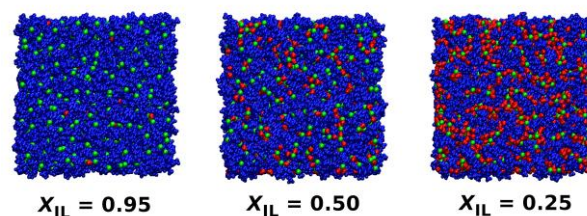
Palyginus eksperimentinius ir modeliuotus rezultatus, buvo pastebėta, kad kontaktinė joninė pora neišsiskaido į laisvus jonus mažai poliškame dichlorometano tirpiklyje. Nustatyta, kad maždaug 23% kontaktinių jonų porų išlieka acetonitrilo tirpiklyje, kai likusią dalį sudaro jau laisvi jonai. Vandeniniame tirpale joninės poros susiskaidymas į laisvus jonus, stebimas jau ankstyvojoje molekulinės dinamikos simuliacijų stadijoje [3].

Labai svarbią vietą tiek eksperimentiniuose tiek modeliavimo tyrimuose užima joninių skysčių ir vandens mišinių sistemos dėl ypač plataus tokių mišinių panaudojimo galimybių. Todėl šiame darbe taip pat buvo tiriamos 1-butil-3-metilimidazolo chlorido [C4mim][Cl] joninio skysčio ir vandens mišinių sistemos (1 pav). Eksperimentiniai duomenys ¹H BMR spektro parodė, kad vandens protono cheminis poslinkis turi nemonotoninę priklausomybę nuo vandens koncentracijos [C4mim][Cl]/H₂O mišiniuose. Siekiant paaiškinti šį

molekulinį mechanizmą, buvo taikytas klasikinis molekulinės dinamikos simuliacijos metodas. Taip pat taikant kombinuotą KM/MD metodą pagrįstą tankio funkcionalo teorija buvo apskaičiuoti BMR cheminiai poslinkiai.

Rezultatai atskleidė, kad stipriai vandeniliniu ryšiu susietų junginių plitimas tarp chloro anijonų ir vandens molekulių yra priežastis didėjančio vandens protonų cheminio poslinkio, kuomet vandens koncentracija mišinyje yra maža ir toliau mažėja. Modelis, taip pat, parodė, kad vandens protonų cheminis poslinkis, kai vandens ir joninio skysčio mišinyje vandens molekulės neturi tiesioginio vandenilinio ryšio su chloro anijonais yra pastebimai mažesnis nei grynajame vandenyje.

Šiame darbe, taip pat, buvo tirta gryno joninio skysčio ir jo mišinių su vandeniu struktūrinė analizė. Buvo pastebėta, kad gryno [C4mim][Cl] joninio skysčio ¹H BMR spektro rezultatai puikiai sutampa su eksperimentiniais duomenimis. Galiausiai, buvo stebima 2-oje pozicijoje imidazolo žiede esančio protono cheminio poslinkio priklausomybė nuo mišinio koncentracijos.



1 pav. Joninio skysčio ir vandens ([C4mim][Cl]/H₂O) mišinių vizualizacija esant skirtingoms joninio skysčio koncentracijoms.

Reikšminiai žodžiai: joniniai skysčiai, tirpikliai, klasikinės molekulinės dinamikos simuliacijos, KM/MD

Literatūra

- [1] T. Helgaker, S. Coriani, P. Jørgensen, K. Kristensen, J. Olsen, K. Ruud., Chem. Rev. **112**, 543 (2012).
- [2] Hayes, R.; Warr, G. G.; Atkin, R., Chem. Rev. **115**, 6357– 6426 (2015).
- [3] Lengvinaite, D.; Klimavičius, V.; Balevicius, V.; Aidas, K., J. Phys. Chem. B **124**, 10776–10786 (2020).