

# Joninių skysčių imidazolo pagrindu BMR spektrai: įžvalgos iš KM/MD skaičiavimų

## NMR spectra of imidazolium based ionic liquids: insights from large-scale QM/MD calculations

Dovilė Lengvinaitė, Vytautas Klimavičius, Kęstutis Aidas

Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas, Bendrosios fizikos ir spektroskopijos katedra, Saulėtekio al. 9, LT-10222

Vilnius

[dovile.lengvinaite@ff.stud.vu.lt](mailto:dovile.lengvinaite@ff.stud.vu.lt)

Branduolių magnetinio rezonanso spektroskopija, žinoma kaip BMR spektroskopija, yra plačiai taikomas metodas tiriant įvairių molekulių ir molekulinė darinių struktūrą bei dinamiką. Cheminiai poslinkiai – skirtumai tarp skirtingų branduolių izotropinių magnetinio ekranavimo tenzorių verčių – yra vieni dažniausiai matuojamų dydžių BMR spektroskopijoje. Dažnai eksperimentiškai išmatuotus BMR spektrus ir ypač jų evoliuciją keičiant eksperimentines sąlygas, pvz., tirpiklį, temperatūrą, vandenilinio ryšio partnerio rūgštingumą ar baziškumą, yra sudėtinga interpretuoti. Šioje situacijoje labai puikiai pasitarnauja molekulinis modeliavimas naudojant kvantinės molekulių teorijos metodus [1].

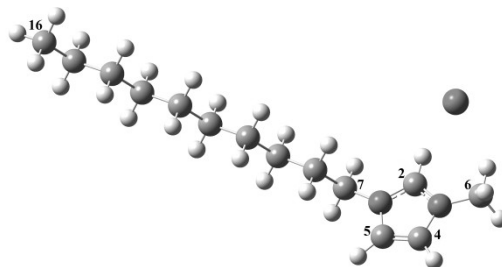
Kambario temperatūros joniniai skysčiai, tai organinės druskos, kurios išlieka skystos kambario ar artimoje temperatūroje. Šie skysčiai yra plačiai tyrinėjami dėl jų potencialaus pritaikymo įvairiose srityse, nes šie skysčiai pasižymi žemu garų slėgiu, dideliu elektriniu laidumu, mažu lakumu, stabilumu 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 [2].

Šiame darbe buvo tiriami 1-decil-3-metil-imidazolo chlorido – populiaraus, plačiai tyrinėjamo joninio skysčio –  $^1\text{H}$  BMR spektrai įvairaus poliškumo tirpikliuose, buvo pastebėta neįprasta antros pozicijos protono ekranavimo elgsena: didėjant tirpiklio poliškumui registruotas šio protono ekranavimo didėjimas [3]. Branduolių cheminių poslinkių skaičiavimui buvo taikyti du metodai, tai tankio funkcionalo teorija (TFT) su poliarizuoto kontinuumo modeliu siekiant įskaičiuoti tirpiklio efektus ir jungtinis kvantinės mechanikos/molekulinės mechanikos (KM/MM) metodas kombinuotas su klasikinėmis molekulinės dinamikos simuliacijomis.

Tankio funkcionalo teorijos rezultatai atskleidė, kad katijono  $^1\text{H}$  BMR spektrai dielektriniame kontinuume išlieka praktiškai nepatikę nepriklausomai nuo tirpiklio, o tai prieštarauja eksperimentiniams rezultatams. Šie rezultatai atskleidė, kad vandenilinio ryšio partnerio

įtraukimas į dielektrinio kontinuumo dalį yra būtinas. Pastarieji rezultatai atskleidė, kad 2-osios pozicijos protono cheminis poslinkis nepriklauso nuo tirpiklio poliškumo, tačiau priklauso nuo vandenilinio ryšio partnerio. Norint pagerinti rezultatų tikslumą yra svarbu geras elektrostatių tirpinio-tirpiklio ir neelektrostatių sąveikų aprašymas. Tokį aprašymą suteikia jungtinis kvantinės mechanikos/molekulinės mechanikos (KM/MM) metodas.

Rezultatai patvirtino, kad Cl anijonas turi didelę įtaką 2-osios pozicijos protono cheminiam poslinkiui. Šis efektas didžiausias acetonitrilo ir dichlorometano tirpikliuose. Taip pat rezultatai atskleidė, kad joninių porų disociacijos laipsnis įvairaus poliškumo tirpikliuose turi lemiamos įtakos užregistruotiems  $^1\text{H}$  BMR spektrams. Galiausiai, mūsų skaičiavimai leido atgaminti eksperimentinius rezultatus ir paaiškinti neįprastą 2-osios pozicijos protono cheminio poslinkio elgseną.



1 pav. 1-Decil-3-Metil-imidazolo chlorido joninės poros struktūra

**Reikšminiai žodžiai:** branduolių magnetinis rezonansas, kvantinės mechanikos/molekulinės mechanikos (KM/MM) metodas, molekulinės dinamikos simuliacijos, joniniai skysčiai, 1-decil-3-metilimidazolo chloridas.

### Literatūra

- [1] T. Helgaker, S. Coriani, P. Jørgensen, K. Kristensen, J. Olsen, K. Ruud. Recent Advances in Wave Function-Based Methods of Molecular-Property Calculations, *Chem. Rev.* **112**, 543 (2012).
- [2] Bates, E. D.; Mayton, R.; Ntai, I.; James, H.; Davis, J. J. *Am. Chem. So.* **2002**, 124, 926.
- [3] V. Balevicius, Z. Gdaniec, K. Aidas, J. Tamuliene, NMR and Quatum Chemistry Study of Mesoscopic Effects in Ionic Liquids, *J. Phys. Chem. A* **114**, 5365 (2010).