

[C₄mim][NO₃] joninio skysčio ir jo mišinių su vandeniu tarpmolekulinės struktūros ir BMR parametrų modeliavimas

Modelling intermolecular structure and NMR parameters of the [C₄mim][NO₃] ionic liquid and of its mixtures with water

Einaras Sipavičius¹, Vytautas Klimavičius¹, Francesca Mocci², Aatto Laaksonen³, Kęstutis Aidas¹

¹Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas, Saulėtekio al. 9, LT-10222 Vilnius

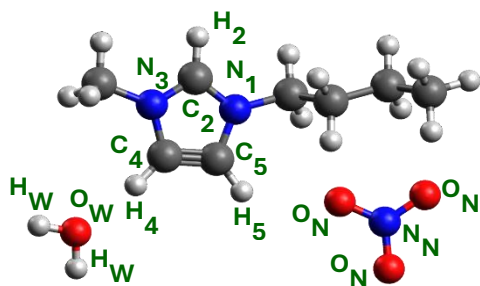
²Kaljario universitetas, Chemijos ir geologijos mokslų fakultetas, S.S. 554 bivio per Sestu, I-09042 Monseratas, Italija

³Stokholmo universitetas, Medžiagų ir aplinkos chemijos fakultetas, Svante Arrhenius väg 16C, SE-10691 Stokholmas, Švedija

einaras.sipavicius@ff.vu.lt

Joniniai skysčiai yra plačiai tyrinėjamos medžiagos, kurios pasižymi unikaliomis savybėmis, tokiomis kaip nykstamai mažas lakumas, katijono amfifiliškumas, cheminis ir elektrocheminis stabilumas [1]. Vieni iš labiausiai tyrinėjamų yra 1-alkil-3-metilimidazolio katijono (C_nmim⁺, čia *n* – anglies atomų skaičius alkilo pakaite) joniniai skysčiai. Svarbus jų privalumas – galima nesunkiai modifikuoti šių skysčių fizikines ir chemines savybes keičiant alkilo pakaitą ir anijoną [2].

Šio tyrimo objektas yra [C₄mim][NO₃] (1-butil-3-metilimidazolio nitratas, struktūra pateikta 1 pav.) ir jo mišiniai su vandeniu. Šios sistemos pasižymi gana sudėtinga nanoheterogeniška tarpmolekuline struktūra. Ne vienoje mokslinėje publikacijoje yra keliama hipotezė, kad [C₄mim][NO₃]:H₂O mišiniuose susidaro vandens kišenės – kelių nanometrų skersmens agregatai, sudaryti tik iš vandens molekulių [3, 4]. Tačiau yra atlikta ir spektroskopinių bei molekulinio modeliavimo tyrimų, kurie šią hipotezę kvestionuoja [5, 6]. Šiuo tyrimu siekiama gauti išsamią informaciją apie [C₄mim][NO₃] ir H₂O mišinių tarpmolekulinę struktūrą naudojant molekulinės dinamikos (MD) ir kvantinės mechanikos / molekulinės mechanikos (QM/MM) simuliacijas.



1 pav. [C₄mim][NO₃]:H₂O mišiniuose esančios dalelės: C₄mim⁺, NO₃⁻ ir H₂O, ir jų svarbiausių atomų žymenys.

Buvo sudarytos keturios skirtingos sudėties [C₄mim][NO₃]:H₂O sistemos (vandens molinė dalis lygi 0 %, 20 %, 50 % ir 80 %) ir atliktos MD simuliacijos 343 K temperatūroje: rezultatų analizei naudotos 20 ns kanoninio ansamblio (NVT) simuliacijos, gautos prieš tai atlikus 20 ns pusiausvyros nusistovėjimo simuliacijas. Sudarytos radialinio pasiskirstymo funkcijos ir kampinio pasiskirstymo diagramos bei apskaičiuoti koordinacijos skaičiai, iš kurių padarytos išvados apie NO₃⁻ ir H₂O

koordinaciją ir orientaciją aplink C₄mim⁺ katijono imidazolio žiedą. Nustatyta, kad NO₃⁻ ir H₂O koordinuojasi prie visų trijų imidazolio žiedo vandenilio atomų (H₂, H₄, H₅), bet prie H₂ – stipriausiai. Abi dalelės dažniausiai randamos virš arba žemiau imidazolio žiedo plokštumos. Taip pat abiejų dalelių koordinacija prie katijono silpnėja didėjant vandens molinei daliai.

Taip pat gautoms MD simuliacijų konfigūracijoms buvo apskaičiuotos tikimybės, kad vandens molekulės priklausys iš *n* molekulių sudarytam vandens klasteriui. Nustatyta, jog kai vandens molinė dalis yra iki 50 %, susidaro maži vandens klasteriai iš kelių molekulių. Kai vandens molinė dalis yra 80 %, susidaro visą sistemą apimantis vandens molekulių tinklas. Padaryta išvada, jog vandens nanokišenės šiose sistemose nesiformuoja.

Galiausiai, buvo atlikti QM/MM skaičiavimai C₄mim⁺ katijonui ir H₂O molekulei: pasirinkus 100-200 konfigūracijų iš MD simuliacijų ir gautus rezultatus suvidurkinant, buvo apskaičiuoti C₄mim⁺ ¹H BMR cheminiai poslinkiai ir H₂O ¹H BMR ekranavimo konstantos. Šie rezultatai buvo lyginami su eksperimentiškai gautais BMR spektrais. Nustatyta, jog kai kuriems protonams (H₄, H₅) apskaičiuoti BMR poslinkiai kiekybiškai ir kokybiškai atitinka eksperimentinius duomenis. Tačiau H₂ ir H_w protonų apskaičiuotų parametrų atitikimas buvo prastas. Padaryta išvada, kad QM/MM skaičiavimų metodika gali būti tobulinama keičiant MD jėgų lauką arba nesustabdant C–H ir O–H cheminių ryšių virpesių MD simuliacijose.

Reikšminiai žodžiai: joniniai skysčiai, tarpmolekulinė struktūra, molekulinė dinamika, kvantinė mechanika / molekulinė mechnika, branduolių magnetinis rezonansas.

Literatūra

- [1] F. U. Shah, O. I. Gnezdilov, A. Filippov, Phys. Chem. Chem. Phys., **19**, 16721 (2017).
- [2] N. V. Plechkova, K. R. Seddon, Chem. Soc. Rev., **37**, 123 (2008).
- [3] H. Abe, T. Takekiyo, M. Shigemi, Y. Yoshimura, S. Tsuge, T. Hanasaki, K. Ohishi, S. Takata, J. Suzuki., J. Phys. Chem., **5**, 1175 (2014).
- [4] J. Kausteklis, M. Talaikis, V. Aleksa, V. Balevičius, J. Mol. Liq., **271**, 747 (2018).
- [5] S. S. Bystrov, V. V. Matveev, A. V. Egorov, Y. S. Chernyshev, V. A. Kononov, V. Balevičius, V. I. Chizhik, J. Phys. Chem. B., **123**, 9187 (2019).
- [6] C. E. S. Bernardes, K. Shimizu, J. N. Canongia Lopes, J. Phys.: Condens. Matter, **27**, 194116 (2015).