

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

Dovilė Lengvinaitė

Sudėtingų molekulinų sistemų
BMR spektrinių parametru
modeliavimas kvantinės
mechanikos ir molekulinės
dinamikos metodais

DAKTARO DISERTACIJOS SANTRAUKA

Gamtos mokslai
Fizika (N 002)

VILNIUS 2022

Disertacija rengta 2016–2021 metais Vilniaus universitete
Mokslinius tyrimus rėmė Lietuvos mokslo taryba.

Mokslinis vadovas – doc. dr. Kęstutis Aidas (Vilniaus universitetas,
fiziniai mokslai, fizika – N 002).

Gynimo taryba:

Pirmininkas – prof. dr. Sigitas Tumkevičius (Vilniaus universitetas,
gamtos mokslai, chemija – N 003).

Nariai:

doc. dr. Justinas Čėponkus (Vilniaus universitetas, gamtos mokslai,
fizika – N 002),

dr. N. Arul Murugan (Delhi universitetas, Indija, gamtos mokslai, fizika
– N 002),

dr. Jelena Tamulienė (Vilniaus universitetas, gamtos mokslai, fizika –
N 002),

dr. Linas Vilčiauskas (Fizinių ir technologijos mokslo centras, gamtos
mokslai, chemija – N 003).

Disertacija ginama viešame Gynimo tarybos posėdyje 2022 m. liepos
mėn. 1 d. 11 val. Nacionalinio fizinių ir technologijos mokslo centro
A101 auditorijoje. Adresas: (Saulėtekio al., 3, A101, Vilnius, Lietuva),
Tel. +370 5 223 4594; el. paštas dovile.lengvinaite@ff.vu.lt

Disertaciją galima peržiūrėti Vilniaus universiteto ir Fizinių ir
technologijos mokslo centro bibliotekose ir VU interneto svetainėje
adresu: <https://www.vu.lt/naujienos/ivykiu-kalendorius>

VILNIUS UNIVERSITY
CENTER FOR PHYSICAL SCIENCES AND TECHNOLOGY

Dovilė Lengvinaitė

Modeling of NMR spectral parameters of complex molecular systems by quantum mechanics and molecular dynamics methods

SUMMARY OF DOCTORAL DISSERTATION

Natural Sciences
Physics (N 002)

VILNIUS 2022

The dissertation was prepared between 2016 and 2021 at Vilnius University. The research was supported by Research Council of Lithuania.

Academic supervisor – Assoc. prof. dr. Kęstutis Aidas
(Vilnius University, physical sciences, physics – N002).

This doctoral dissertation will be defended in a public/closed meeting of the Dissertation Defence Panel:

Chairman – Prof. Habil. Dr. Sigitas Tumkevičius (Vilnius University, physical sciences, chemistry – N 003).

Members:

doc. dr. Justinas Čeponkus (Vilnius University, physical sciences, physics – N 002),

dr. N. Arul Murugan (Delhi University, India, physical sciences, physics – N 002),

dr. Jelena Tamulienė (Vilnius University, physical sciences, physics – N 002),

dr. Linas Vilčiauskas (Center for physical sciences and technology, physical sciences, chemistry – N 003).

The dissertation shall be defended at a public meeting of the Dissertation Defence Panel at 11 o'clock on 1st of July, 2022 in A101 meeting room, National Center of Physical and Technologies Sciences.

Address: Saulėtekio av. 3, Vilnius, Lithuania.

Tel. +370 5 223 4594; e-mail: dovile.lengvinaite@ff.vu.lt

The text of this dissertation can be accessed at the libraries of Vilnius University and the Centre of Physical Sciences and Technology, as well as on the website of Vilnius University:

www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius

IVADAS

Joniniai skysčiai (JS) yra skystos druskos, paprastai sudarytos iš asimetrinių organinių katijonų ir organinių arba neorganinių anijonų, kurių lydymosi temperatūra žemesnė nei 100 °C.¹ Šie skysčiai yra plačiai tyrinėjami dėl jų potencialaus pritaikymo įvairiose srityse, nes jie pasižymi žemu garų slėgiu, dideliu elektriniu laidumu, mažu lakumu, stabilumu aukštoje temperatūroje, geromis tirpiklio savybėmis organinės ir neorganinės kilmės junginiams.²⁻⁴ 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: medžiagų sintezėje;^{5,6} katalizinėje chemijoje;^{6,7} atskyrimo technologijose;^{8,9} pažangių medžiagų kūrime;^{5,8} elektrocheminiuose įrenginiuose.¹⁰⁻¹⁵

Gryni joniniai skysčiai yra retai naudojami. Dėl savo higroskopinių savybių šie skysčiai labai lengvai ir stebėtinai greitai absorbuoja nemažą kiekį vandens iš atmosferos.¹⁶ Taip pat dėl patrauklių savybių šie skysčiai yra dažnai maišomi su tradiciniais tirpikliais, dėl ko atsiranda poreikis išsiaiškinti molekulinį tirpiklių poveikį joniniams skysčiams.¹⁷⁻²¹ Norint išsiaiškinti moduliuojantį molekulinio tirpiklio poveikį JS savybėms yra labai svarbu gerai suprasti tarpmolekulines sąveikas tarp jonų ir tirpiklio molekulių.^{1,22} Esant mažoms JS koncentracijoms molekuliniam tirpiklyje, jonų poravimasis yra svarbus reiškinys, kai susidaro dinaminė pusiausvyra tarp laisvųjų solvatuotų jonų ir kontaktinių joninių porų bei aukštesnės eilės neutralių joninių agregatų, kuri yra jautri JS koncentracijai.^{23,24} Labai svarbią vietą tiek eksperimentiniuose, tiek teorinio modeliavimo tyrimuose užima joninių skysčių ir vandens mišinių sistemos dėl ypač plačių tokių mišinių panaudojimo galimybių.^{22,25-27}

Acto rūgštis (AR) laikoma paprasta organine rūgštimi ir svarbia medžiaga biochemijoje. Molekulinė asociacija šioje rūgštyje yra vis dar tiriama įvairiais eksperimentiniais ir teoriniais metodais tiek garų, tiek skystoje fazėje. Gerai žinoma, kad dujų fazėje vyraujanti struktūra

yra ciklinis dimeras, o kietoje fazėje vyrauja vandeniliniu ryšiu sujungtos tiesinės grandinės.^{28,29} Skystoje acto rūgštyje susidaro dinaminė pusiausvyra tarp įvairių rūšių AR molekulinų agregatų, pirmiausia ciklinių dimerų ir tiesinių grandinių.³⁰ Tačiau eksperimentiniai matavimai leido padaryti gana prieštaringas išvadas dėl kiekvienos rūšies AR molekulių agregatų masto gryname skystyje.³¹⁻³⁹ Molekulinio modeliavimo tyrimai rodo, kad skystoje AR susidaro tiek cikliniai, tiek tiesiniai agregatai, tačiau vieninga išvada dėl pusiausvyros tarp skirtingų agregatų tipų nebuvo pasiekta.

Joninių porų susidarymo ypatumai esant labai mažoms JS koncentracijoms poliniuose ir nepoliniuose tirpikliuose yra nagrinėjami tiek eksperimentiškai, tiek teoriškai.^{23,40-45} Tačiau vis dar nesutariama dėl dinaminės pusiausvyros tarp laisvų solvatuotų jonų ir kontaktinių joninių porų tradiciniuose tirpikliuose. BMR spektroskopija yra puikus metodas tirti tokių sudėtingų sistemų struktūrą, tačiau šis metodas negali numatyti struktūrinių pokyčių dėl greitos cheminės apykaitos sistemoje. Jungtinis MD-KM/MM metodas gali padėti paaiškinti eksperimentinius rezultatus ir nusakyti dinaminę pusiausvyrą sistemoje. Joninių skysčių ir vandens mišiniai pasižymi sudėtinga chemine pusiausvyra. Informacija apie tokių sistemų struktūrą yra „pasislėpusi“ BMR eksperimente, nes BMR signalų vertės yra statistiniai vidurkiai visos tiriamos sistemos fazinė erdve. Tokiais atvejais BMR eksperimentas nepajėgia numatyti struktūrinių sistemos pokyčių. Tačiau jungtinis MD-KM/MM metodas gali padėti paaiškinti eksperimentinius JS/vandens mišinių BMR duomenis. Panaši situacija yra saviasocijuojančiuose sistemose, tokiose kaip gryna acto rūgštis. Dėl aukščiau paminėtų priežasčių BMR eksperimentas negali visiškai nustatyti karboksirūgščių struktūrinių ypatybių, nes šios rūgštys linkusios agreguotis į skirtingų tipų molekulinis agregatus. Todėl vėlgi naudojant teorinį metodą, galima nustatyti, kurie agregatai yra linkę susidaryti grynoje acto rūgštyje. Todėl tokio pažangaus metodo, kaip MD-KM/MM metodo naudojimas būtų labai naudingas, aiškinant eksperimentinius BMR

duomenis molekulinų sistemų pasižyminčių sudėtinga chemine pusiausvyra.

TIKSLAS IR UŽDAVINIAI

Pagrindinis disertacijos tikslas – suprasti heterogeninių JS ir jų mišinių su molekuliniais tirpikliais bei stipriai asocijuojančių karboksirūgščių su sudėtinga dinamine pusiausvyra struktūrinės savybės. Šiam tikslui pasiekti pasitelktas pažangus MD-KM/MM modeliavimo metodas, kurio rezultatai buvo naudojami kartu su eksperimentiniais BMR matavimų duomenimis. Iškeltos šios užduotys:

1. Išaiškinti jonų poravimosi procesus mažos koncentracijos 1-decil-3-metilimidazolio chlorido tirpalo tradiciniuose skirtingo poliškumo tirpikliuose.
2. Ištirti [C4mim][Cl] JS ir vandens mišinių tarpmolekulinę struktūrą.
3. Suprasti grynos acto rūgšties tarpmolekulinę struktūrą molekuliniam lygmenyje.

GINAMIEJI TEIGINIAI

1. Esant mažai 1-decil-3-metilimidazolio chlorido joninio skysčio koncentracijai vandeniniame tirpale vyksta pilna joninių porų disociacija į laisvuosius jonus. Šio joninio skysčio tirpale, dichlormetane joninių porų disociacija nevyksta. Acetonitrile nusistovi pusiausvyra tarp disocijavusių jonų ir kontaktinių joninių porų, ir ta pusiausvyra yra pasislinkusi link laisvų solvatuotų jonų.
2. 1-butil-3-metilimidazolio chlorido joninio skysčio ir vandens mišiniuose, nusistovi pusiausvyra tarp vandens molekulių, kurios sudaro vandenilinius ryšius tarpusavyje ir vandens molekulių, kurios sudaro vandenilinius ryšius su chlorido anijonais; padidėjus joninio skysčio molinei daliai

dvinariniame tirpale, keičiasi pusiausvyra, mažėja pirmojo tipo agregatų, o tas nulemia nemonotonišką vandens cheminio poslinkio evoliuciją stebimą eksperimentiškai.

3. Cikliniai dimerai nėra dominuojantis acto rūgšties molekulių agregacijos tipas gryname skystyje. Eksperimentiškai pastebėtas acto rūgšties cheminio poslinkio sumažėjimas dvinariniame mišinyje su cikloheksanu ir didėjančia AR moline dalimi priklauso nuo atvirų dimerų, dimerų sudarančių vandenilinius ryšius tarp hidroksilo grupių ir monomerinių acto rūgšties molekulių.

DARBO NAUJUMAS IR AKTUALUMAS

Šiame darbe sudėtingų kondensuotos fazes molekulinų sistemų struktūrai, dinamikai ir BMR savybėms tirti pritaikyta pažangi skaičiavimo procedūra, pagrįsta MD-KM/MM metodika. MD-KM/MM metodas pirmą kartą buvo pritaikytas analizduojant [C10mim][Cl] jonų poravimosi reiškinį tradiciniuose molekulinuose tirpikliuose. Šis tyrimas įrodė, kad [C10mim][Cl] joninės poros skyla į laisvuosius jonus vandeniniame tirpale, o dichlormetano tirpale joninės poros nėra suardomos. Acetonitrilo tirpiklyje susidaro pusiausvyra tarp kontaktinių joninių porų ir laisvų, solvatuotų jonų. [C4mim][Cl] joninio skysčio ir vandens mišinių tarpmolekulinė struktūra pirmą kartą buvo išsamiai ištirta taikant MD-KM/MM metodą. Įrodyta, kad nemonotonišką vandens cheminio poslinkio evoliuciją lemia pusiausvyra tarp vandens molekulių, kurios sudaro vandenilinius ryšius su kitomis vandens molekulėmis, ir vandens molekulių, kurios sudaro vandenilio ryšius su chlorido anijonais. MD-QM/MM metodas pirmą kartą buvo pritaikytas grynos acto rūgšties tarpmolekulinės struktūros analizei. Tyrimas įrodė, kad grynoje acto rūgštyje cikliniai dimerai nėra dominuojantis agregacijos tipas, o rūgštinio protono cheminio poslinkio sumažėjimą grynoje acto rūgštyje, palyginus su atitinkamu ciklinio dimero protonų signalu cikloheksano tirpale, lemia didėjanti acto rūgšties agregacija dimerų

sudarančių vandenilinį ryšį tarp hidroksilo fragmentų ir monomerinių acto rūgšties molekulių, didėjant acto rūgšties molinei daliai. Šio darbo rezultatai rodo, kad MD-KM/MM skaičiavimo metodika yra perspektyvi schema, leidžianti fiziškai suprasti sudėtingų medžiagų, tokių kaip JS, ir jų mišinių su tradiciniais tirpikliais tarpmolekulinę struktūrą ir dinamiką.

AUTORIAUS INDĖLIS

Autoriaus indėlis į atliktus skaičiavimus – 80 %. Autoriaus indėlis į duomenų analizę – 80 %. Autoriaus indėlis rašant publikacijas – 75 %. Eksperimentiniai BMR matavimai atlikti Vilniaus universiteto Cheminės fizikos instituto eksperimentinėje BMR grupėje.

SANTRAUKA

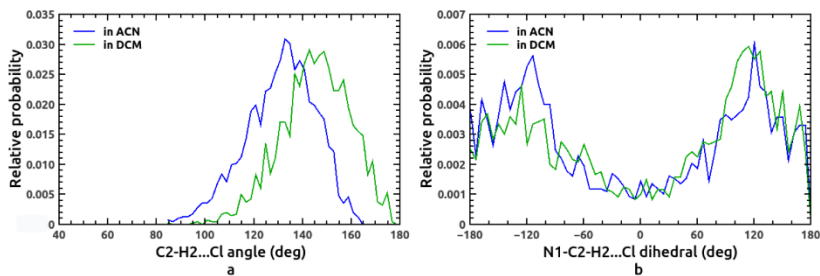
Disertaciją sudaro įvadas, teorinė apžvalga, teorinių skaičiavimų dalis, rezultatai, išvados, bibliografija ir priedai. Įvade pristatoma disertacijos tema ir problematika. Taip pat įvade suformuluojamas darbo tikslas, iškeltos užduotys, ginamieji teiginiai, darbo aktualumas, pateikiamas publikacijų sąrašas disertacijos tema, taip pat kitos publikacijos bei pranešimų konferencijose sąrašas. Teorinės apžvalgos dalyje trumpai aprašoma kvantinės mechanikos/molekulinės mechanikos modelio principai, tankio funkcionalo teorija bei klasikinės molekulinės dinamikos simuliacijos. Rezultatų dalį sudaro trys skyriai. Pirmoje dalyje nagrinėjamas molekulinų tirpiklių poveikis [C10mim][Cl] JS joninių porų susidarymui tradiciniuose tirpikliuose. Antroje dalyje nagrinėjama [C4mim][Cl] JS ir vandens mišinių struktūra bei nemonotoninė ^1H BMR vandens cheminio poslinkio evoliucija, keičiantis joninio skysčio koncentracijai. Trečioje dalyje nagrinėjama molekulinė agregacija skystoje acto rūgštyje. Kiekvieno skyriaus pabaigoje yra pateikiamos išvados.

1. [C10MIM][CL] JONINĖS POROS MOLEKULINIUOSE TIRPIKLIUOSE REZULTATAI

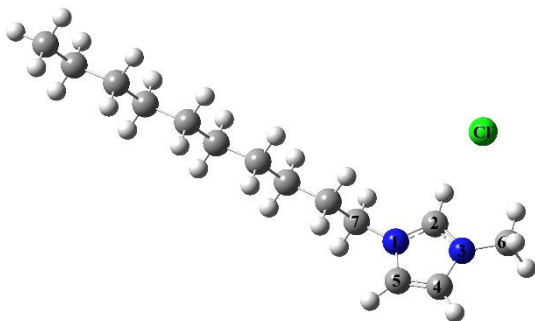
Šiame skyriuje yra nagrinėjamas skirtingų molekulinų tirpiklių poveikis jonų poravimuisi esant begalinio praskiedimo sąlygomis. Tiriamas 1-decil-3-metilimidazolo chlorido [C10mim][Cl] JS ištirpintas tradiciniuose, skirtingo poliškumo tirpikliuose, tokiuose kaip acetonitrilas (ACN), dichlormetanas (DCM) ir vanduo (H_2O), kai molinė JS dalis siekė vos 10^{-5} . Siekiant įvertinti pusiausvyrą tarp skirtingų jonų agregacinių būsenų ir gauti išsamų mikroskopinį joninių porų susidarymo vaizdą tiriamuose [C10mim][Cl] JS ir trijų molekulinų tirpiklių mišiniuose buvo naudotas integruotas MD-KM/MM skaičiavimo metodas.

1.1 Struktūrinė analizė

Siekiant įvertinti lokalųjį molekulių pasiskirstymą aplink $C10mim^+$ katijono imidazolo žiedo $C2-H2$ fragmentą buvo įvertinti kampo ($C2-H2\cdots Cl^-$) bei dvisienio kampo ($N1-C2-H2\cdots Cl^-$) pasiskirstymai ACN ir DCM tirpikliuose (1 pav.). Atomų numeracija [$C10mim$][Cl] joninėje poroje pateikta pav 2. Matoma, kad vandelininė jungtis yra stipriai netiesinė, taip pat acetonitrilo atveju, kampas yra mažesnis nei dichlormetano atveju. Labiausiai tikėtinas kampas yra $\sim 130^\circ$ (ACN) ir $\sim 150^\circ$ (DCM) (1a pav.). Dvisienio kampo pasiskirstymas gana aiškiai rodo, kad chlorido anijonas linkęs būti ne imidazolo žiedo plokštumoje, o žiedo viršuje arba apačioje su maždaug tokia pačia tikimybe ir tai yra stebima abiejuose tirpikliuose (1b pav.). Taip pat pastebima, kad anijonai yra labiau linkę formuoti vandenilinį ryšį metilo grupės pusėje, o ne decilo, matyt dėl sterinio efekto. Struktūrinės analizės rezultatų vandens tirpiklyje nėra, todėl, kad joninė pora vandens tirpiklyje disocijuoja pradiniam MD simuliacijų etape. Disociacija šiame darbe bus vadinamas procesas, kuomet joninė pora išyra į laisvus solvatuotus jonus.

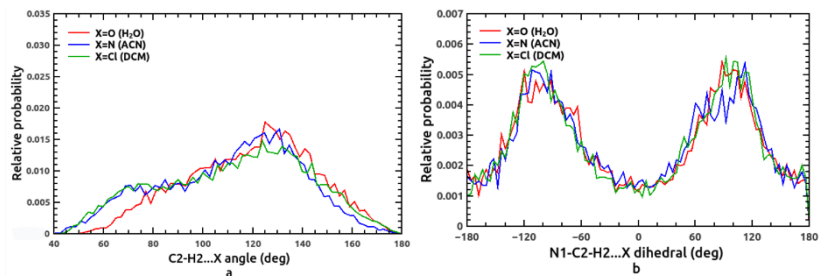


Pav 1. Kampo $C2-H2\cdots Cl^-$ (a) bei dvisienio kampo $N1-C2-H2\cdots Cl^-$ (b) pasiskirstymai aplink $C10mim^+$ katijono imidazolo žiedo $C2-H2$ fragmentą ACN ir DCM tirpikliuose.



Pav 2. Atomų numeracija [C10mim][Cl] joninėje poroje

Siekiant detaliau įvertinti tirpiklių molekulių lokalųjį pasiskirstymą aplink C2-H2 ryšį katijone, buvo atlikta kampo (C2-H2...X) ir dvisienio kampo (N1-C2-H2...X) analizė, kur X yra pasirinktas tirpiklio molekulės atomas (3 pav.). Rezultatai rodo, kad didžiausias kampinis pasiskirstymas yra ties 130°. Iš rezultatų taip pat stebima, kad tirpiklio molekulės, ypač acetonitrilo ir dichlormetano yra linkusios išsidėstyti virš imidazolo žiedo. Dvisienių kampų pasiskirstymo rezultatai, pavaizduoti 3b pav., patvirtina ankstesnius rezultatus, kad tirpiklio molekulės išsidėsto ne katijono imidazolo žiedo plokštumoje.



Pav 3. Kampo C2-H2...X (a) bei dvisienio kampo N1-C2-H2...X (b) pasiskirstymai aplink laisvo C10mim⁺ katijono imidazolo žiedo C2-H2 fragmentą tirpikliuose.

1.2 ^1H BMR rezultatai

Solvatuoto C10mim^+ katijono 2-os pozicijos protono BMR izotropinių ekranavimo konstantų skaičiavimų rezultatai buvo gauti vidurkinant per 100 konfigūracijų, kurios buvo gautos atlikus klasikinės molekulinės dinamikos simuliacijas. KM/MM skaičiavimai buvo atlikti išplečiant kvantmechaniškai aprašoma dalį, t. y. įtraukiant kelias tirpiklio molekules ir/arba Cl^- anijoną šalia C10mim^+ katijono imidazolo žiedo, ypač šalia 2-os pozicijos protono. Toks būdas leidžia pagerinti elektrostatiųjų jėgų aprašymą tarp tirpinio ir tirpiklio, be to atsižvelgiama į tirpinio-tirpiklio poliarizaciją, ir į neklasikinius efektus, tokius kaip Pauli stūma. Daugeliu atveju yra būtina tirpiklio molekules sudarančias vandenilinius ryšius su tirpinio molekule aprašyti kvantmechaniškai, kad tiek vandenilinės jungties donoro, tiek akceptoriaus molekulės būtų aprašytos tuo pačiu teoriniu lygmeniu⁴⁶⁻⁵⁰.

KM/MM skaičiavimai buvo atlikti, kai į kvantmechaninę dalį buvo įtraukta C10mim^+ katijonas su keletu tirpiklio molekulių, taip pat Cl^- anijonas tais atvejais, kuomet buvo skaičiuota kontaktinė pora. Rezultatai parodė, kad įtraukimas 3 tirpiklio molekulių į KM dalį yra pakankamas, kad H2 protono ekranavimo konstantų vertės konverguotų. Rezultatai atskleidė, kad pagerintas tarpmolekulinių sąveikų aprašymas turi gana žymų efektą H2 protono ekranavimo konstantos vertei. Buvo pastebėta, kad laisvojo C10mim^+ katijono atveju H2 protono ekranavimo konstanta sumažėja apie 0,5-0,6 m.d. lyginant su atveju, kuomet tik katijonas yra aprašomas kvantmechaniškai, o tirpiklio molekulės klasikine mechanika. Šis efektas yra dar labiau matomas kuomet joninė pora yra kontakte, šiuo atveju ekranavimo konstanta sumažėja net 1,8-1,9 m.d. Rezultatai parodė, kad vandenilinio ryšio formavimasis tarp C10mim^+ katijono ir Cl^- anijono turi didesnę efektą H2 protono ekranavimo konstantos vertei nei ryšio formavimasis tarp katijono ir tirpiklio molekulių, šis efektas siekia net 1,5 ir 2,1 m.d. acetonitrilo ir dichlormetano

tirpikliuose, kai tuo tarpu kontaktinės joninės poros H2 protono ekranavimo konstantos vertė kinta vos 0,17 m.d. minėtuose tirpikliuose.

Apskaičiuotos kontaktinės [C10mim][Cl] joninės poros ir laisvojo C10mim⁺ katijono H2 protono cheminio poslinkio vertės pateiktos 1 lentelėje. Rezultatai yra pateikti remiantis H2 protono ekranavimo konstantų vertėmis, kurios buvo apskaičiuotos taikant labiausiai išplėstos kvantinės dalies atvejį. Apskaičiuota laisvojo C10mim⁺ katijono ištirpinto vandenyje H2 protono cheminio poslinkio vertė 8,83 m.d. gerai sutampa su eksperimentine 8,66 m.d. Šie rezultatai patvirtina, kad joninė pora [C10mim][Cl] disocijuoja į laisvus pilnai solvatuotus jonus vandens tirpiklyje esant labai mažoms joninio skysčio koncentracijoms.

Acetonitrilo tirpiklyje buvo pastebėta, kad eksperimentinis 2-os pozicijos protono cheminis poslinkis yra artimesnis laisvųjų jonų rezultatui, kuris buvo suskaičiuotas pasitelkiant KM/MM metodą. Darant prielaidą, kad ACN tirpiklyje cheminė pusiausvyra nusistovi tik tarp disocijavusių jonų ir kontaktinių joninių porų, formuojančių vandenilinį ryšį tik per imidazolo žiedo C2-H2 jungtį, buvo įvertinta kontaktinių joninių porų dalis, kuri buvo lygi 0,23. Tai rodo, kad tik viena iš 4-ių ar 5-ių joninių porų išlieka kontakte. Šis rezultatas atskleidžia, kad acetonitrilo tirpiklis gali išardyti jonines poras į laisvus solvatuotus jonus. Kita vertus, rezultatai atskleidė, kad [C10mim][Cl] JS disociacija į laisvus solvatuotus jonus praktiškai nevyksta mažai poliniame dichlormetano tirpiklyje. Šį rezultatą patvirtina ir eksperimentiniai duomenys. Taip pat, darbe buvo taikomas supermolekulinis artinys įvertinti C10mim⁺ katijono H2 protono BMR cheminius poslinkius tirpikliuose, tačiau gauti rezultatai tiek kokybiškai, tiek kiekybiškai nesutampa su eksperimentiniais duomenimis.

Lentelė 1. C10mim⁺ katijono H2 protono BMR cheminiai poslinkiai tirpikliuose. Cheminiai poslinkiai įvertinti pagal tetrametilsilaną. LJ – laisvas jonas, KP – kontaktinė pora.

Sistema	δ(H2), m.d.
LJ vandenyje	8,83
LJ acetonitrile	8,91
KP acetonitrile	10,41
LJ dichlormetane	8,50
KP dichlormetane	10,58
Eksperiment.(vandenyje)	8,66
Eksperiment.(acetonitrile)	9,23
Eksperiment.(dichlormetane)	10,83

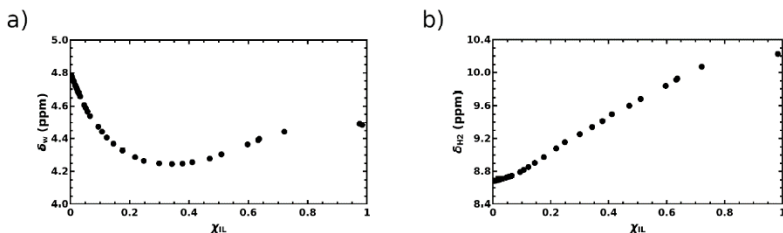
1.3 Išvados

- Klasikinės MD simuliacijos parodė, kad žemos koncentracijos [C10mim][Cl] joninis skystis vandeniniame tirpale visiškai skyla į laisvuosius jonus. Nustatyta, kad apskaičiuotas BMR laisvo C10mim⁺ katijono H2 atomo cheminis poslinkis vandeniniame tirpale labai gerai sutampa su [C10mim][Cl] H2 atomo cheminio poslinkio vandeniniame tirpale eksperimentine verte.
- Nustatyta, kad acetonitrile apie 23% jonų sudaro kontaktines jonines poras, o likusi dalis yra išardyta į laisvus solvatuotus jonus.
- Modelis parodė, kad nepoliniame dichlormetano tirpiklyje joninių porų disociacija nevyksta.
- KM/MM modelis parodė, kad C10mim⁺ katijono H2 atomo cheminį poslinkį labiausiai moduliuoja vandenilinis ryšys su chlorido anijonu, o tiesioginis tirpiklio poveikis yra gana mažas.
- Taikomo supermolekulinio metodo rezultatai vertinant BMR C10mim⁺ katijono H2 protono cheminius poslinkius parodė, kad gauti rezultatai daug prasčiau sutampa su eksperimentiniais duomenimis nei taikant MD-KM/MM metodą.

2. [C4MIM][Cl] JS MIŠINIŲ SU VANDENIU REZULTATAI

Šiame skyriuje yra tiriama 1-butil-3-metilimidazolo chlorido [C4mim][Cl] joninio skysčio ir vandens mišinių tarpmolekulinė nanostruktūra. Eksperimentiškai užfiksuota aiški nemonotoninė vandens ^1H BMR cheminio poslinkio evoliucija didėjant JS molinei daliai intervale $X_{\text{IL}}(10^{-3} - 0,98)$ (4 pav.). Eksperimentiniai duomenys rodo, kad cheminė pusiausvyra tarp įvairių vandens-joninių ir vandens-vandens molekulinų agregatų gali skirtis priklausomai nuo mišinio sudėties sudėtingiau, nei yra manyta iki šiol.

Siekiant išnagrinėti tarpmolekulinę struktūrą, buvo atliktos išsamios [C4mim][Cl] JS ir jo mišinių su vandeniu klasikinės molekulinės dinamikos simuliacijos. BMR cheminiams poslinkiams apskaičiuoti buvo taikomas jungtinis KM/MM metodas. Buvo analizuojama gryno joninio skysčio ir jo mišinių su vandeniu struktūra, bei paaiškinta eksperimentiškai pastebėta stipri 2-os pozicijos imidazolo žiedo protono cheminio poslinkio priklausomybė nuo mišinio sudėties.



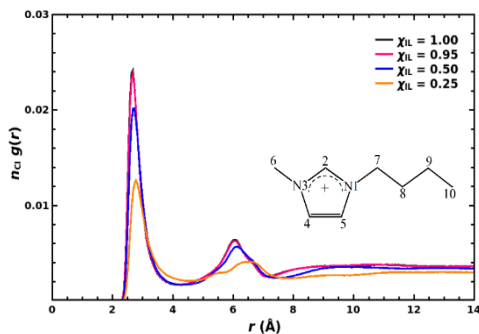
Pav 4. Vandens ^1H BMR (a) ir C4mim⁺ katijono H2 protono (b) cheminio poslinkio priklausomybės nuo [C4mim][Cl] JS ir vandens mišinio sudėties.

2.1 Gryno [C4mim][Cl] JS struktūrinė analizė

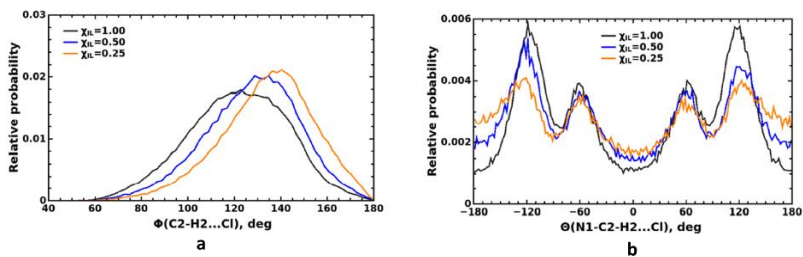
Siekiant įvertinti lokalųjį Cl⁻ anijonų pasiskirstymą aplink C4mim⁺ katijono imidazolo žiedo C2-H2 fragmentą buvo atlikta RPF

analizė, taip pat įvertinti kampo (C2-H2...Cl⁻) bei dvisienio kampo (N1-C2-H2...Cl⁻) pasiskirstymai. Gryno [C4mim][Cl] JS radialinio pasiskirstymo funkcija tarp C4mim⁺ katijono 2-os pozicijos protono ir Cl⁻ anijonų yra pateikta 5 pav. Ryški smailė tarp 2,2 ir 4,0 Å, rodo stiprią vandenilinio ryšio sąveiką, o labiausiai tikėtinas atstumas yra 2,67 Å.

Kampų tarp imidazolo žiede esančios C2-H2 jungties ir Cl⁻ anijonų pasiskirstymas pateiktas 6a pav. Rezultatai rodo, kad susidaręs vandenilinis ryšys tarp fragmentų C2-H2 ir Cl⁻ yra stipriai netiesinis. Todėl tiesinės C2-H2...Cl⁻ vandenilio ryšio konfigūracijos, kuri atitinka potencinės energijos minimumą izoliuotai [C4mim][Cl] joninei porai, praktiškai nėra gryname joniniame skystyje⁵¹. Stebimas labiausiai tikėtinas C2-H2...Cl⁻ kampas yra maždaug 110-140° diapazone, o tai atitinka neutronų difrakcijos matavimų ir Car-Parinello simuliacijų rezultatus^{52,53}. Dvisienio kampo N1-C2-H2...Cl⁻ pasiskirstymas, aiškiai rodo, kad Cl⁻ anijonai paprastai yra ne imidazolo žiedo plokštumoje (6b pav.). Pasiskirstymas yra simetriškas centrinio taško atžvilgiu 0°, o smailės ties ±120°, rodo, kad anijonai daugiau lieka C2-H2 jungties metilo pusėje, o butilo pusė, kurią nurodo smailės ties ±60° yra mažiau tikėtina. Šiuos rezultatus patvirtina Cl⁻ anijonų erdvinio pasiskirstymo funkcijos aplink C4mim⁺ katijono imidazolo žiedą.



Pav 5. RPF tarp C4mim⁺ katijono H2 atomo ir Cl⁻ anijono. Taip pat pateiktas atomų numeravimas C4mim⁺ katijone.

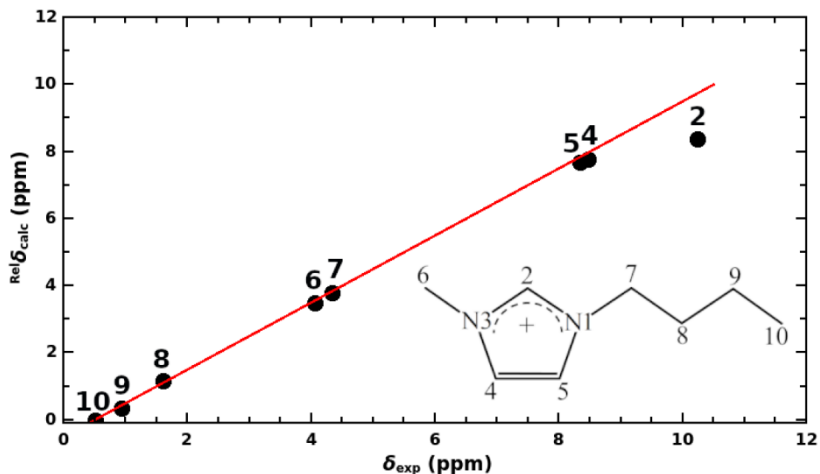


Pav 6. Kampinio C2–H2...Cl⁻ (a) ir dvisienio kampo N1–C2–H2...Cl⁻ (b) pasiskirstymai gryname [C4mim][Cl] JS ir mišiniuose su vandeniu.

2.3 Gryno [C4mim][Cl] JS BMR rezultatai

Gryno [C4mim][Cl] JS eksperimentinio ir apskaičiuoto ¹H BMR spektrų palyginimas pateiktas 7 paveiksle. Kaip matoma iš rezultatų, sutapimas tarp apskaičiuoto ir eksperimentinio gryno JS spektrų yra labai geras tiek kokybiniu, tiek kiekybiniu požiūriu. Net nedidelis 0,1 ppm atstumas tarp H4 ir H5 atomų signalų yra tiksliai atkuriamas.

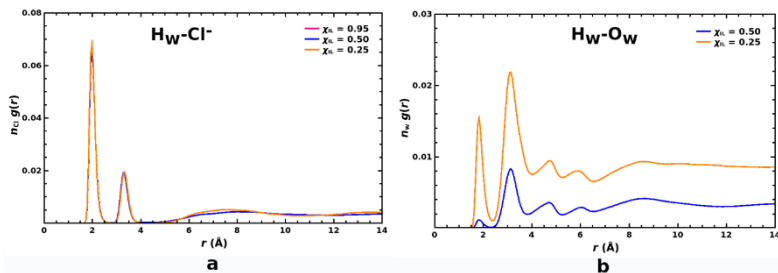
Tačiau rezultatai atskleidė, kad taikytas modelis gerai neįvertina 2-os pozicijos protono cheminio poslinkio, kurio neatitikimas su eksperimentiniu signalu siekia apie 1,4 ppm. Atsižvelgiant į visų kitų BMR signalų kiekybinį tikslumą ir žinant didelį 2-os pozicijos protono cheminio poslinkio jautrumą aplinkai, manoma, kad šį neatitikimą sukelia ne visai teisingas Cl⁻ anijonų kampinis pasiskirstymas aplink C2-H2 jungtį, kaip pateikta 6a paveiksle. Rezultatai rodo, kad norint pagerinti lokalųjį jonų pasiskirstymą aplink imidazolo C2-H2 dalį, gali prireikti patobulinti jėgos lauką, naudojamą dabartiniuose gryno JS modeliavimuose.



Pav 7. Apskaičiuoto ir eksperimentinio gryno [C4mim][Cl] JS ^1H BMR spektras. Linija pateikta palengvinti apskaičiuotų ir išmatuotų cheminių poslinkių palyginimą.

2.4 [C4mim][Cl] ir vandens mišiniai: struktūrinė analizė

[C4mim][Cl] JS ir vandens mišinių RPF rezultatai rodo, kad labai mažas vandens kiekis mišinyje, $\chi_w=0,05$, praktiškai neturi įtakos lokaliai anijonų pasiskirstymui aplink imidazolo žiedą (5 pav.). Esant tokiam mažam vandens kiekiui mišinyje, izoliuotos vandens molekulės yra išsibarsčiusios po sistemą ir sudaro vandenilius ryšius išskirtinai su Cl⁻ anijonais, tai stebima iš dviejų ryškių smailių nuo 1,7 iki 4,0 Å (8a pav.). Rezultatai rodo, kad vandens molekulės elgiasi kaip jungtys tarp chlorido anijonų. RPF forma išlieka beveik tokia pati, kai JS molinė dalis sumažėja iki 0,50 (8a pav.). Sąveika tarp anijonų ir vandens molekulių iš tikrųjų yra tokia stipri, kad vandeniliniai ryšiai tarp vandens molekulių nesusidaro. Tai rodo mažas smailės intensyvumas diapazone 1,6-2,3 Å tarp vandens molekulių vandenilio ir deguonies atomų (8b pav.).



Pav 8. (a) RPF tarp vandens vandenilio atomų ir Cl^- anijonų. (b) RPF tarp vandens vandenilių ir deguonies atomų.

Kai vandens molinė dalis padidėja iki 0,75, susidaro didelės vandens ir anijonų agregatų grandinės, todėl pradeda formuotis nevienalytė mišinio struktūra.²² Taip pat stebimas susidarantis vandenilis ryšys tarp vandens molekulių, tai parodo gerokai išaugęs smailės intensyvumas ties 1,8 Å (8b pav.).

Taip pat nustatyta, kad vanduo turi įtakos Cl^- anijonų pasiskirstymui aplink C4mim^+ katijono imidazolo žiedo C2-H2 fragmentą. Didėjant vandens koncentracijai mišinyje pastebima, kad kampai tarp C2-H2 jungties ir Cl^- anijonų yra pasislinkę į didesnes vertes. Taip pat chlorido anijonai rodo didesnę tendenciją šiuose mišiniuose būti imidazolo žiedo plokštumoje. Šie struktūriniai pokyčiai aiškiai matomi įvertinus erdvinį Cl^- anijono pasiskirstymą aplink imidazolo žiedą.

2.5 [C4mim][Cl] JS ir vandens mišinių: BMR rezultatai

Apskaičiuotų C4mim^+ katijono 2-os pozicijos protono ^1H BMR ekranavimo konstantų rezultatai pateikti 2 lentelėje. Kaip matyti iš rezultatų, apskaičiuotos ^1H BMR imidazolo katijono 2-os pozicijos protono ekranavimo konstantos vertė svyruoja maždaug 1 m.d. ribose, priklausomai nuo lokalsios aplinkos struktūros aplink C2-H2 ryšį. Rezultatai rodo, kad Cl^- anijonų koordinavimasis aplink C2-H2 ryšį

yra pagrindinis veiksnys, lemiantis konstantos vertę. Mišinių, kurių $\chi_{IL} = 0,50$ ir $\chi_{IL} = 0,25$, apskaičiuotos ekranavimo konstantos sistemoms **B**, **C**, **E** ir **F**, kur vidutinis Cl^- anijonų skaičius yra maždaug 1-2, turi gana panašias ekranavimo konstantos vertes. Apskaičiuotos 2-os pozicijos protono ekranavimo konstantos yra didesnės mišiniuose nei gryname JS, net ir tais atvejais, kai vidutinis Cl^- skaičius aplink C2-H2 ryšį yra didesnis nei gryname [C4mim][Cl]. Šie rezultatai atitinka eksperimentiškai pastebėtą 2-os pozicijos protono cheminio poslinkio sumažėjimą didėjant molinei vandens daliai (4b pav.). Sistemose **D** ir **G** su mažu vidutiniu Cl^- anijonų skaičiumi netoli C2-H2 fragmento, matomas reikšmingas ekranavimo konstantos padidėjimas net 1,3 m.d., palyginus su reikšme, apskaičiuota grynam JS, kurią atitinka **A** sistema. Gauti rezultatai rodo, kad vandenilinio ryšio tarp C2-H2 grupės ir Cl^- anijono buvimas arba nebuvimas yra pagrindinis veiksnys, lemiantis imidazolo katijono 2-os pozicijos protono ekranavimo konstantą skystoje fazėje. Skaičiavimų rezultatai pateikti 2 lentelėje leidžia daryti išvadą, kad stebimas monotoniškai mažėjantis 2-os pozicijos protono cheminis poslinkis didėjant vandens koncentracijai mišinyje, yra dėl laipsniško vandenilinių ryšių tarp imidazolo katijono C2-H2 fragmento ir Cl^- anijonų nykimo.

Apskaičiuoti vandens molekulių 1H BMR ekranavimo konstantų rezultatai [C4mim][Cl] JS ir vandens mišiniuose yra pateikti 4a lentelėje. Ekranavimo konstantų rezultatai apskaičiuoti vandens molekulėms, kai $\chi_{IL} = 0,95$, yra ženkliai mažesni nei gryno vandens atveju, **M**. Mišinyje esančios vandens molekulės turi didesnius cheminius poslinkius nei gryname vandenyje. Tai rodo, kad kylanti vandens cheminio poslinkio kreivė, parodyta 3a paveiksle, kai vandens molinė dalis yra arti nulio, yra dėl didėjančio skaičiaus vandens molekulių sudarančių vandenilį ryšį su chloro anijonais.

Lentelė 2: Apskaičiuotos C4mim⁺ katijono 2-os pozicijos protono ¹H BMR izotropinės ekranavimo konstantos gryname [C4mim][Cl] JS ir jo mišiniuose su vandeniu.

X _{IL}	ID	Molekulės aplink H ₂	Vid.	σ, m.d.
1,00	A	Cl ⁻	1,46	22,53
		C4mim ⁺	3,19	
0,50	B	Cl ⁻	1,20	22,69
		C4mim ⁺	0,83	
		H ₂ O	4,43	
	C	Cl ⁻	2,04	22,92
		C4mim ⁺	1,39	
		H ₂ O	3,94	
	D	Cl ⁻	0,23	23,77
		C4mim ⁺	2,51	
		H ₂ O	1,39	
0,25	E	Cl ⁻	0,99	23,00
		C4mim ⁺	1,47	
		H ₂ O	4,57	
	F	Cl ⁻	1,84	23,14
		C4mim ⁺	1,33	
		H ₂ O	4,65	
	G	Cl ⁻	0,01	23,80
		C4mim ⁺	1,45	
		H ₂ O	1,84	

Mišinyje, kuriame $\chi_w = 0,75$, buvo atlikti skaičiavimai, kai vandens molekulės sudaro vandenilio ryšius su kitomis vandens molekulėmis, **K** ir **L** sistemos. Pažymėtina, kad visos vandens molekulės, esančios šalia centrinės vandens molekulės, savo ruožtu sudaro vandenilinį ryšį su chlorido anijonais. Kaip matyti iš 3 lentelės, apskaičiuotos vandens molekulių ¹H BMR ekranavimo konstantos yra daug didesnės nei gryno vandens trimis atvejais iš keturių.

Skaičiavimų rezultatai rodo, kad vandens cheminio poslinkio sumažėjimą vandeniniuose [C4mim][Cl] mišiniuose, lyginant su gryno vandens cheminiu poslinkiu, turi lemti vandens molekulės, kurios neturi vandenilinio ryšio su Cl⁻ anijonais ir gali būti randamos antrajame Cl⁻ anijonų solvatacijos sluoksnyje. Apibendrinus, pastebima, kad parinkti jėgos laukai JS ir vandeniui per daug skatina vandens-anijonų sąveiką ir kad taikomas jėgų laukas gali nesugebėti tinkamai apibūdinti tiriamų JS/vandens mišinių tarpmolekulinės struktūros.

Lentelė 3: Apskaičiuotos vandens protonų ¹H BMR izotropinės ekranavimo konstantos grynajame vandenyje ir jo mišiniuose su [C4mim][Cl] JS.

X _w	ID	Molekulės aplink H ₂ O	σ _a , m.d.	σ _b , m.d.
0,05	H	H _a : 1 Cl ⁻ ; H _b : 1 Cl ⁻	26,44	26,84
		H _a : 1 Cl ⁻ ; H _b : 1 Cl ⁻ ; O: 2 C4mim ⁺	25,79	26,15
	I	H _a : 1 Cl ⁻ ; H _b : 1 Cl ⁻ ; O: 2 C4mim ⁺	27,17	26,66
0,50	J	H _a : 1 H ₂ O; H _b : 1 Cl ⁻ ; O: 2 C4mim ⁺	27,82	27,21
0,75	K	H _a : 1 H ₂ O; H _b : 1 H ₂ O; O: 2 C4mim ⁺	28,67	28,54
	L	H _a : 1 H ₂ O; H _b : 1 H ₂ O; O: 1 H ₂ O, 1 C4mim ⁺	28,00	28,84
1,00	M	H _a : 3 H ₂ O; H _b : 3 H ₂ O; O: 4 H ₂ O	28,20	

2.6 Išvados

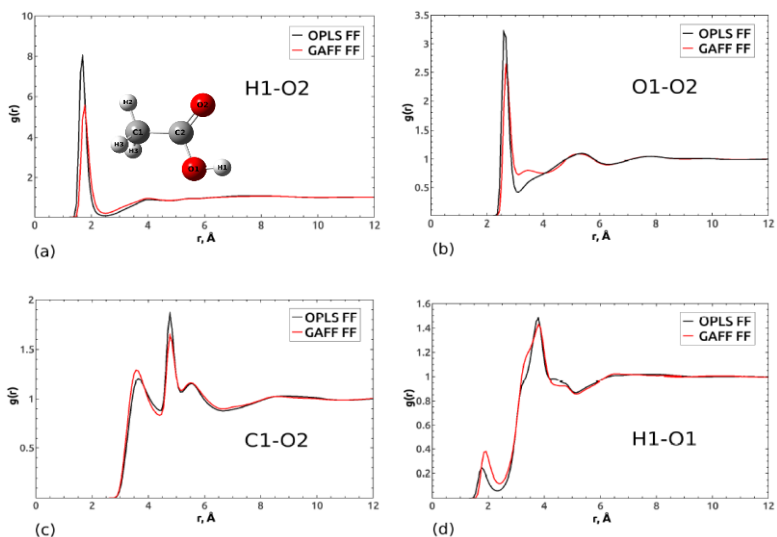
- Nustatyta, kad apskaičiuotas gryno [C4mim][Cl] JS ^1H BMR spektras labai gerai kokybiškai ir kiekybiškai sutampa su eksperimentiniais duomenimis.
- Pastebėtas 2-os pozicijos protono neatitikimas tarp apskaičiuotų ir eksperimentinių rezultatų, kuris siekė 1,4 m.d. Šis neatitikimas gali būti susijęs su galimu netiksliu lokaliu Cl^- anijonų pasiskirstymu aplink C4mim^+ katijonų C2-H2 fragmentą gryname JS, kurį sukėlė jėgos lauko naudoto MD modeliavime trūkumai.
- Skaičiavimo rezultatai parodė, kad sumažėjusį vandens molekulių cheminį poslinkį [C4mim][Cl]/vandens mišiniuose, palyginus su gryno vandens cheminiu poslinkiu, lemia vandens molekulės, kurios sudaro vandenilinį ryšį su kitomis vandens molekulėmis, o ne su hidrofiliniais Cl^- anijonais.
- Vandenilinį ryšį suformavusių agregatų tarp Cl^- anijonų ir vandens molekulių daugėja, kai mažėja molinė vandens dalis. KM/MM skaičiavimai numato didesnę vandens cheminį poslinkį šiuose agregatuose, palyginus su grynu vandeniu. Todėl didėjantis šių vandens ir anijonų agregatų skaičius lemia didėjančią vandens cheminį poslinkį, kai JS molinė dalis mišinyje padidėja nuo 0,34 iki 0,98.
- Skaičiavimai taip pat parodė, kad mažėjantis H2 atomo C4mim^+ katijonuose cheminis poslinkis, stebimas didėjant molinei vandens daliai mišiniuose, yra dėl laipsniško Cl^- anijonų pakeitimo vandens molekulėmis, esančiomis netoli C2-H2 fragmento.

3. MOLEKULINĖ AGREGACIJA GRYNJOJE AA

Šiame skyriuje yra nagrinėjama molekulinė agregacija grynoje acto rūgštyje. Taikant jungtinį MD-KM/MM metodą yra siekiama išsiaiškinti molekulinės agregacijos tipus grynoje acto rūgštyje bei išanalizuoti pagrindines rūgštinio protono cheminio poslinkio sumažėjimo priežastis, kuris yra stebimas BMR eksperimente, pereinant iš acto rūgšties dimero cikloheksane į gryną acto rūgštį.⁵⁴

3.1 Struktūrinė analizė

Modeliuotos RPF grynoje acto rūgštyje yra pateiktos 9 pav. Ryškus pirmasis pikas pateiktas 9a, b pav. rodo vandenilinių jungčių formavimąsi tarp rūgštinio protono ir karbonilo deguonies. Pikas tarp karbonilo deguonies-metilo anglies esantis intervale nuo 2,8 iki 4,4 Å, rodo, kad formuojasi vandenilinis ryšys tarp karbonilo ir metilo fragmentų 9c pav. Šis rezultatas parodo, kad greičiausiai tiesiniai kietojo kūno tipo agregatai susidaro skystoje AR. RPF tarp rūgštinio vandenilio-hidroksilo deguonies rodo vandenilinio ryšio susidarymą tarp AR hidroksilo grupių 9d pav., tačiau su daug mažesne tikimybe nei lyginant su dominuojančiu vandeniliniu ryšiu, susidarantiu tarp hidroksilo ir karbonilo grupių. Lyginant rezultatus gautus naudojant OPLS ir GAFF jėgų laukus, pastebėta, kad OPLS lemia trumpesnę ir patvaresnę vandenilinių ryšių tarp rūgštinio protono ir karbonilo deguonies lyginant su GAFF. Kita vertus, vandenilinis ryšys tarp metilo grupių ir karbonilo deguonies yra nežymiai ryškesnis GAFF atveju, kaip ir vandenilinis ryšys tarp hidroksilo grupių.

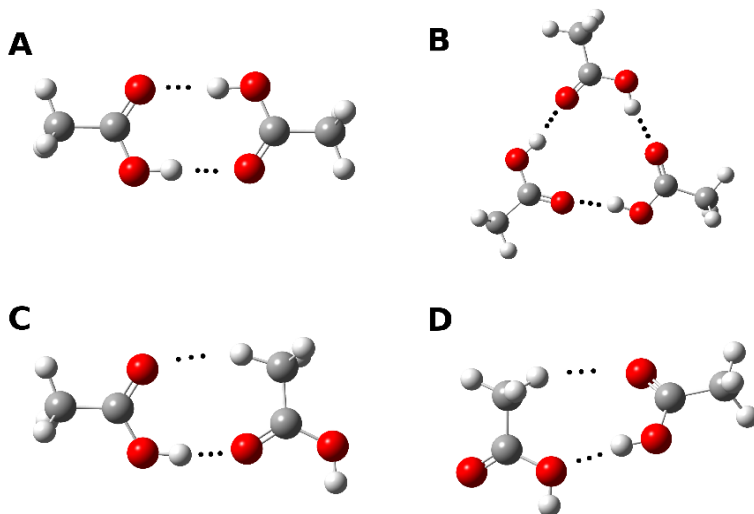


Pav 9. Radialinio pasiskirstymo funkcijos grynoje acto rūgštyje.

Kadangi yra sunku tiksliai įvertinti AR molekulių asociaciją pasitelkiant RPF, buvo atlikta išsami molekulinė trajektorijų analizė siekiant identifikuoti susidarancius AR tipus, dėl vandenilinio ryšio bei jų kiekį grynoje AR. Dauguma nagrinėtų AR molekulinė agregatų tipų yra pavaizduoti 10 pav. Išsamūs molekulinės analizės rezultatai yra pateikti 4 lentelėje.

Rezultatai rodo, kad ciklinis dimeras nėra dominuojanti AR molekulių agregacijos tipas gryname skystyje. Tačiau pastebima, kad yra nemažai aukštesnės eilės ciklinių agregatų, o ypač ciklinių trimerų **B**, kurie siekia net apie 15%. Rezultatai rodo, kad vidutiniškai apie 40 ir 30% acto rūgšties molekulių dalyvauja cikliniuose agregatuose. Kaip matyti 4 lentelėje, tik 4–5 % molekulių sudaro tiesinius kietojo kūno tipo grandinės agregatus **C**. Vizuali šių agregatų analizė parodė, kad šiuo atveju, formuojasi tik dimerai ir jokių grandinių iš trijų ar daugiau monomerų nesusidaro. Sumažinus vandenilinio ryšio C-H...O kampo apribojimus, pastebimas staigus **C** agregatų procentinis padidėjimas iki 18-20%. Visiškai pašalinus kampo apribojimą

gaunama agregatų panašių į kieto tipo tiesinius viršutinė koncentracijos riba. Kaip matyti 4 lentelėje, šių agregatų koncentracijos rezultatai yra labai jautrūs vandenilinio ryšio C–H…O apribojimui. Agregato **D** gausa, taip pat priklauso nuo geometrinio C–H…O apribojimo, tačiau ši priklausomybė yra gerokai mažesnė nei **C** atveju.



Pav 10. Acto rūgšties molekulių agregatai.

Mažiausiai 58% (OPLS) ir 66% (GAFF) molekulių dalyvauja įvairių tipų tiesiniuose agregatuose. Tiesinių grandinių susidarymas yra didesnis GAFF potencialo atveju. Tiesiniai agregatai vidutiniškai vyrauja prieš ciklinius, o ciklinis dimeras tikrai nėra dominuojantis molekulių agregacijos tipas skystoje AR. Tačiau, tiesinių agregatų, turinčių kietojo kūno grandinę, kiekis labai priklauso nuo to, kaip geometriškai yra apibrėžiamas C–H…O.

Lentelė 4: Molekulės dalyvaujantios įvairiuose vandenilinio ryšio asociatuose grynoje acto rūgštyje.

Agregatas	Kampo kriterijus	GAFF, %	OPLS, %
Ciklinis dimeras A		16,0	17,1
Ciklinis trimeras B		8,2	15,1
Ciklinis tetrameras		4,7	6,2
Ciklinis pentameras		0,8	1,5
Ciklinis heksameras		0,4	0,8
Grandinės tipo C		5,4	4,4
	$\angle(\text{H2_C1}\cdots\text{O2}) \leq 50^\circ$	19,9	18,0
	$\angle(\text{H2_C1}\cdots\text{O2}) \leq 180^\circ$	37,2	33,4
Grandinės tipo D		1,4	0,6
	$\angle(\text{H3_C1}\cdots\text{O2}) \leq 50^\circ$	6,1	3,3
	$\angle(\text{H3_C1}\cdots\text{O2}) \leq 180^\circ$	7,7	4,2

3.2 ¹H BMR rezultatai

Apskaičiuoti acto rūgšties molekulės rūgštinio protono ¹H BMR cheminių poslinkių rezultatai yra pateikti 5 lentelėje. Pateikti rezultatai rodo, kad apskaičiuoti cheminiai poslinkiai, taikant GAFF ir OPLS jėgų laukus, gana ženkliai skiriasi. Šį skirtumą labiausiai lemia naudojamos skirtingos AR molekulės geometrijos MD modeliavime. Visų pirma, O-H cheminės jungties ilgis yra 0,95Å (OPLS) ir 0,97Å (GAFF). O-H ryšio pailgėjimas sukelia rūgštinio protono ekranavimo sumažėjimą iki 0,7 m.d. Likusi skirtumo dalis tarp apskaičiuotų, taikant GAFF ir OPLS jėgų laukus ekranavimo konstantų atsiranda dėl tirpiklio molekulių pasiskirstymo aplink centrinę AR molekulę, kuri aprašyta kvantmechaniškai. Nors yra kiekybinis neatitikimas tarp apskaičiuotų ir eksperimentinių cheminių poslinkių, vis dėlto yra

atkuriamas pastebėtas rūgštinio protono cheminio poslinkio sumažėjimas kuomet yra pereinama iš ciklinio dimero cikloheksano tirpale į gryną AR. Apskaičiuotas ekranavimo padidėjimas siekia 0,56 (GAFF) ir 0,44 m.d. (OPLS) ir gana gerai palyginamas su atitinkamu eksperimentiniu skirtumu, kuris yra 0,65 m.d.⁵⁴

Siekiant išanalizuoti pagrindines rūgštinio protono cheminio poslinkio sumažėjimo priežastis, pereinant iš AR dimero cikloheksane į gryną AR, buvo atlikti KM/MM skaičiavimai įvairiems AR molekulinų agregatų tipams grynoje rūgštyje. Rezultatai rodo, kad rūgštinių protonų esančių cikliniuose dimeruose cheminis poslinkis yra didesnis grynoje AR nei cikloheksane. Tai parodo, kad ciklinis dimeras negali būti dominuojantis molekulinio agregato tipas šioje rūgštyje. Cikliniuose trimeruose pastebimas nedidelis padidėjimas maždaug 0,3 m.d. lyginant su cikliniu dimeru grynoje AR. Šis cheminis poslinkis yra beveik lygus apskaičiuotam cikliniam dimerui cikloheksano tirpale. Vis dėlto, pastebėtą rūgštinio protono cheminio poslinkio sumažėjimą siekiantį 0,65 m.d., negalima paaiškinti ir aukštesnės eilės ciklinių agregatų formavimusi grynoje AR.

Grandinės tipo AR molekulių agregatų analizė buvo atlikta taikant tik atstumo kriterijus C-H \cdots O vandeniliui ryšiu. Cheminis poslinkis C tipo dimeruose yra mažesnis, palyginus su cikliniais dimerais ir trimerais grynoje AR. Formavimasis C tipo agregatų mažina rūgštinio protono cheminį poslinkį lyginant su ciklinio dimero rūgštinio protono rezultatu cikloheksane. Tačiau nustatyta, kad šis poveikis yra per mažas palyginus su atitinkamu eksperimento rezultatu.

Rūgštinio protono dalyvaujančio vandeniliniame ryšyje tarp hidroksilo fragmentų, **D**, cheminis poslinkis yra 1,50 m.d. mažesnis lyginant su cikliniais dimerais cikloheksano tirpale. Iš tikrųjų buvo galima tikėtis, kad vandeniliniame ryšyje dalyvaujantis rūgštinis protonas tarp hidroksilo grupių yra ekranuojamas labiau nei vandenilis dalyvaujantis ryšyje tarp hidroksilo ir karbonilo grupių, nes pastarojo vandenilinis ryšys yra žymiai stipresnis. Rūgštinis protonas yra dar labiau ekranuojamas acto rūgšties monomeruose.

Lentelė 5: ^1H BMR cheminių poslinkių rezultatai

Sistema	GAFF	OPLS	
	δ^*	δ^*	δ^{exp}
Ciklinis dimeras A cikloheksane	8,78	10,04	12,10
Gryna AA	8,22	9,6	11,45
Ciklinis dimeras A grynoje AA		10,37	
Ciklinis trimeras B grynoje AA		10,06	
Agregatas C grynoje AA		9,93	
Agregatas D grynoje AA		8,54	
Monomeras grynoje AA		6,89	

Taigi, remiantis rezultatais, galima daryti išvadas kad pastebėtas rūgštinio protono cheminio poslinkio sumažėjimas AR molekulėse, pereinant iš cikloheksano tirpalo į gryną AR yra dėl didėjančios santykinės AR agregatų populiacijos, kai vandenilinis ryšys susidaro tarp hidroksilo grupių bei monomerinių AR molekulių. Gana didelis rūgštinio protono ekranavimas šiose molekulėse lyginant su dalyvaujančiomis stipriame vandeniliniame ryšyje tarp hidroksilo ir karbonilo grupių reiškia, kad netgi palyginti nedideli AR monomerų ir protonų dalyvaujančių vandeniliniuose ryšiuose tarp hidroksilo grupių kiekiai gali turėti reikšmingą poveikį bendram cheminiam poslinkiui.

3.3 Išvados

- Cikliniai dimerai ir aukštesnės eilės cikliniai asociatai susidaro gana dideliais kiekiais, atitinkamai apie 40 ir 30% AR molekulių dalyvauja cikliniuose agregatuose OPLS ir GAFF trajektorijose. Tačiau tiesiniai agregatai yra gausesni, todėl maždaug 50 ir 41% AR molekulių dalyvauja grandinės pavidalo agregatuose atitinkamai OPLS ir GAFF trajektorijose.
- Kietojo kūno tiesinės grandinės tipo agregatų susidarymas grynoje AR lemia tik nedidelį rūgštinio protono cheminio poslinkio sumažėjimą, palyginti su cikliniu dimeru cikloheksane.
- Rūgštinių protonų cheminio poslinkio sumažėjimą turėtų sukelti didėjančios santykinės acto rūgšties agregatų populiacijos su vandeniliniu ryšiu tarp hidroksilo fragmentų ir monomerinių acto rūgšties molekulių su mažėjančia cikloheksano koncentracija.

PUBLIKACIJŲ SĄRAŠAS

1. Weingärther, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 654–670.
2. Castner, E. W.; Margulis, C. J.; Maroncelli, M.; Wishart, J. F. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2011**, *62*, 85–105.
3. Wood, N.; Stephens, G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 1670–1674.
4. Yang, Z.; Pan, W. *Enzyme Microb. Technol.* **2005**, *37*, 19–28.
5. Niedermeyer, H.; Hallett, J. P.; Villar-Garcia, I. J.; Hunt, P. A.; Welton,
T. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7780–7802.
6. Hallett, J. P.; Welton, T. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3508–3576.
7. Chauvin, Y.; L. Musmann.; H. Olivier. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *34*, 2698–2700.
8. Soukup-Hein, R. J.; Warnke, M. M.; Armstrong, D. W. *Annu. Rev. Anal. Chem.* **2009**, *2*, 145–168.
9. Lei, Z.; Dai, C.; Chen, B. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 1289–1326.
10. MacFarlane, D. R.; Forsyth, M.; Howlett, P. C.; Kar, M.; Passerini, S.; Pringle, J. M.; Ohno, H.; Watanabe, M.; Yan, F.; Zheng, W.; Zhang, S.; Zhang, J. *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1*, 15005.
11. Zhang, S.; Sun, J.; Zhang, X.; Xin, J.; Miao, Q.; Wang, J. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7838–7869.
12. Watanabe, M.; Thomas, M. L.; Zhang, S.; Ueno, K.; Yasuda, T.; Dokko, K. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 7190–7239.
13. MacFarlane, D. R.; Tachikawa, N.; Forsyth, M.; Pringle, J. M.; Howlett, P. C.; Elliott, G. D.; Davis, J. H.; Watanabe, M.; Simon, P.; Angell, C. A. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 232–250.
14. Li, B.; Ma, K.; Wang, Y.-L.; Turesson, M.; Woodward, C. E.; Forsman, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 8165–8173.
15. Zhang, W.; Wei, S.; Wu, Y.; Wang, Y.-L.; Zhang, M.; Roy, D.; Wang, H.; Yuan, J.; Zhao, Q. *ACS Nano* **2019**, *13*, 10261–10271.
16. Kohno, Y.; Ohno, H. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7119–7130.
17. Swatloski, R. P.; Spear, S. K.; Holbrey, J. D.; Rogers, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *104*, 4974–4975.

18. Gómez, E.; González, B.; Domínguez, A.; Tojo, E.; Tojo, J. J. *Chem. Eng. Data* **2006**, *51*, 696–701.
19. Seddon, K. R.; Stark, A.; Torres, M. J. *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 2275.
20. Stoppa, A.; Hunger, J.; Buchner, R. J. *Chem. Eng. Data* **2009**, *54*, 472–479.
21. Buzzeo, M. C.; Hardacre, C.; Compton, R. G. *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 176–180.
22. Wang, Y.-L.; Li, B.; Sarman, S.; Mocci, F.; Lu, Z.-Y.; Yuan, J.; Laaksonen, A.; Fayer, M. D. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 5798–5877.
23. Stassen, H. K.; Ludwig, R.; Wulf, A.; Dupont, J. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 8324–8335.
24. Borún, A. J. *Mol. Liq.* **2019**, *276*, 214–224.
25. Ma, C.; Laaksonen, A.; Liu, C.; Lu, X.; Ji, X. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 8685–8720.
26. Bhargava, B. L.; Yasaka, Y.; Klein, M. L. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6228–6241.
27. Klimavicius, V.; Gdaniec, Z.; Kausteklis, J.; Aleksa, V.; Aidas, K.; Balevicius, V. J. *Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 10211–10220.
28. Frurip, D. J.; Curtiss, L. A.; Blander, M. J. *Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2610–2616.
29. Nahringbauer, I. *Acta Chem. Scand.* **1970**, *24*, 453–462.
30. Clark, J. H.; Emsley, J. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, *0*, 2154–2159.
31. Bertagnolli, H. *Chem. Phys. Lett.* **1982**, *93*, 287–292.
32. Heisler, I. A.; Mazur, K.; Yamaguchi, S.; Tominaga, K.; Meech, S. R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 15573–15579.
33. Nakabayashi, T.; Kosugi, K.; Nishi, N. J. *Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 8595–8603.
34. Takamuku, T.; Kyoshoin, Y.; Noguchi, H.; Kusano, S.; Yamaguchi, T. J. *Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 9270–9280.
35. Flakus, H. T.; Hachuła, B. *Vib. Spectrosc.* **2011**, *56*, 170–176.
36. Lütgens, M.; Friedriszik, F.; Lochbrunner, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 18010–18016.

37. Tokushima, T.; Horikawa, Y.; Harada, Y.; Takahashi, O.; Hiraya, A.; Shin, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 1679–1682.
38. Wu, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 22458–22461.
39. Fathi, S.; Bouazizi, S.; Trabelsi, S.; Gonzalez, M. A.; Bahri, M.; Nasr, S.; Bellissent-Funel, M.-C. *J. Mol. Liq.* **2014**, *196*, 69–76.
40. Giesecke, M.; M'eriguet, G.; Hallberg, F.; Fang, Y.; Stilbs, P.; Furó, I. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 3402–3408.
41. Fumino, K.; Stange, P.; Fossog, V.; Hempelmann, R.; R.Ludwig. *Angew. Chem., Int. Ed* **2013**, *52*, 12439–12442.
42. Hunger, J.; Stoppa, A.; Buchner, R.; Hefter, G. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 12913–12919.
43. Nama, D.; Anil Kumar, P. G.; Pregosin, P. S.; Geldbach, T. J.; Dyson, P. J. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 1907–1911.
44. Cha, S.; Lee, M.; Kim, D. *ChemPhysChem* **2019**, *20*, 482–488.
45. Sung, W.; Kim, D. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 27529–27535.
46. Aidas, K.; Møgelhøj, A.; Nielsen, C. B.; Mikkelsen, K. V.; Ruud, K.; Christiansen, O.; Kongsted, J.; *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 4199–4210.
47. Aidas, K.; Mikkelsen, K. V.; Kongsted, J.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 761–768.
48. Eriksen, J. J.; Olsen, J. M. H.; Aidas, K.; Ågren, H.; Mikkelsen, K. V.; Kongsted, J.; *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 2853–2864.
49. Møgelhøj, A.; Aidas, K.; Mikkelsen, K. V.; Sauer, S. P. A.; Kongsted, J.; *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 134508.
50. Møgelhøj, A.; Aidas, K.; Mikkelsen, K. V.; Kongsted, J.; *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *460*, 129–136.
51. Hunt, P. A.; Gould, I. R. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 2269–2282.
52. Hardacre, C.; Holbrey, J. D.; McMath, S. E. J.; Bowron, D. T.; Soper, A. K. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 273–278.
53. Bühl, M.; Chaumont, A.; Schurhammer, R.; Wipff, G. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 18591–18599.
54. Kimtys, L. L.; Balevičius, V. J. *Adv. Mol. Relax. Int. Pr.* **1979**, *15*, 151–161.

PUBLIKACIJŲ SĄRAŠAS DISERTACIJOS TEMA

1. Lengvinaite Dovile, Kvedaraviciute Sonata, Bielskute Stase, Vytautas Klimavicius, Vytautas Balevicius, Mocci Francesca, Laaksonen Aatto, Aidas Kestutis; *Structural Features of the [C4mim][Cl] Ionic Liquid and Its Mixtures with Water: Insight from a ¹H NMR Experimental and QM/MD Study*; The Journal of Physical Chemistry B; 2021, 125, 48, 13255–13266. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c08215>.
2. Lengvinaite Dovile, Vytautas Klimavicius, Vytautas Balevicius, Aidas Kestutis; *Computational NMR Study of Ion Pairing of 1-Decyl-3-methylimidazolium Chloride in Molecular Solvents*; The Journal of Physical Chemistry B, 2020, 124, 47, 10776–10786. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c07450>.
3. Lengvinaite Dovile, Aidas Kestutis, Kimtys Liudvikas, *Molecular aggregation in liquid acetic acid: insight from molecular dynamics/quantum mechanics modelling of structural and NMR properties*, Physical Chemistry Chemical Physics; 2019, 21, 27, 14811–14820. <https://doi.org/10.1039/C9CP01892A>

KITOS PUBLIKACIJOS

1. Vytautas Klimavicius, Dagys Laurynas, Klimkevicius Vaidas, Lengvinaite Dovile, Aidas Kestutis, Balciunas Sergejus, Banyš Juras, Chizhik Vladimir, Balevicius Vytautas, *Solid-State NMR and Impedance Spectroscopy Study of Spin Dynamics in Proton-Conducting Polymers: An Application of Anisotropic Relaxing Model*, The Journal of Physical Chemistry B, 2021, 125, 45, 12592–12602. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c06533>

TRUMPOS ŽINIOS APIE DISERTANTĄ

Vardas Pavardė: Dovilė Lengvinaitė
Gimimo data: 1991-06-23
El. Paštas: dovile.lengvinaite@ff.vu.lt

Išsilavinimas:

2016 – 2020 Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas,
doktorantūros studijos.
2014 – 2016 Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas,
Fizikos magistras.
2010 – 2014 Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas,
Fizikos bakalauras.
2007 – 2010 Šilutės pirmoji gimnazija.

Darbinė veikla:

2016 – dabar lektorė, VU, Fizikos fakultetas, Chemijos ir
Geomokslų fakultetas, Gamtos mokslų
centras.
2017 – 2020 jaunesnioji mokslo darbuotoja, VU, Fizikos
fakultetas

Mokslinės stažuotės:

1. HPC – Europa3 projektas KTH universitete, 2020 m. (3 sav.), Stokholmas, Švedija., vadovas – Prof. Aatto Laaksonen
2. STSM mokslinė stažuotė finansuojama COST veiklos (MOLIM: CM1405), 2018 m. (2 sav.), Kaljaris, Italija., vadovė – Prof. Francesca Mocchi.
3. HPC – Europa3 projektas KTH universitete, 2018 m. (6 sav.), Stokholmas, Švedija., vadovas – Prof. Aatto Laaksonen

Kursai ir vasaros mokyklos:

1. Jungtinė vasaros mokykla organizuojama COST veiklos: „Our Astrochemical History & CM1405 MOLIM: Molecules in Motion“, 2017 08 – 09, Belgradas, Serbija.

UŽRAŠAMS

Vilniaus universiteto leidykla
Saulėtekio al. 9, III rūmai, LT-10222 Vilnius
El. p. info@leidykla.vu.lt, www.leidykla.vu.lt
bookshop.vu.lt, journals.vu.lt

Tiražas 26 egz.