

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ КАТИОНОВ ТЕТРАМЕТИЛАММОНИЯ, ФЕНИЛТРИМЕТИЛАММОНИЯ, БЕНЗИЛТРИМЕТИЛАММОНИЯ И 1-МЕТИЛПИРИДИНИЯ

**Н.И. Белоцерковец**

Тверской государственной университет  
Кафедра физической химии

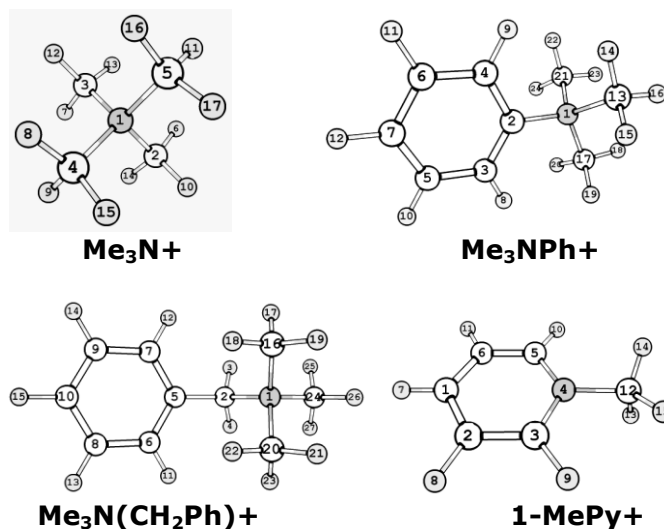
Представлены результаты неэмпирических квантово-химических расчетов геометрических параметров, полной энергии, парциальных зарядов атомов, дипольных моментов, энергии граничных молекулярных орбиталей ряда катионов, входящих в состав ионных жидкостей: тетраметиламмония, фенилтриметиламмония, бензилтриметиламмония и 1-метилпиридиния в рамках теории возмущений Меллера–Плессе второго порядка в едином приближении MP2/6-31G(d, p).

**Ключевые слова:** ионные жидкости, молекулярная структура, 1-метилпиридиний, тетраметиламмоний, фенилтриметиламмоний, бензилтриметил-аммоний, полная энергия, парциальные заряды атомов, дипольный момент, ВЗМО, НСМО, неэмпирические методы расчета.

Соли азотсодержащих четвертичных катионов с метильными группами широко исследуются в качестве ионных жидкостей [1–3]. Структура катиона существенно влияет на свойства ионных жидкостей и определяет возможности их использования. Опубликованные результаты квантово-химических расчетов электронной структуры N-метилзамещенных катионов ионных жидкостей немногочисленны и часто трудно сопоставимы, так как получены разными методами. Известные данные относятся, в основном, к производным 3-метилимидазолия [3–5], к катиону тетраметиламмония [1; 2; 6] и 1-метилпиридиния [7–10].

В настоящей работе с целью систематического изучения взаимосвязи структуры и свойств четвертичных азотсодержащих соединений проведены оптимизация геометрии, расчет полной энергии, дипольных моментов, парциальных зарядов атомов, гармонических частот колебаний катионов тетраметиламмония ( $\text{Me}_3\text{N}^+$ ), фенилтриметиламмония ( $\text{Me}_3\text{NPh}^+$ ), бензилтриметиламмония ( $\text{Me}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{Ph})^+$ ) и 1-метилпиридиния ( $1\text{-MePy}^+$ ) в рамках теории возмущения Меллера–Плессе второго порядка в едином приближении

MP2/6-31G(d, p). Структура исследованных катионов и нумерация атомов показаны на рисунке.



Структура и нумерация атомов в исследованных катионах

*Методы расчета.* Расчеты энергии и полная оптимизация геометрии всех изученных изолированных структур в основном состоянии в вакууме проводилась с помощью программного комплекса Firefly (PC GAMESS) версия 7.1.G [11] в рамках теории возмущения Меллера–Плессе второго порядка в валентно-расщепленном базисе 6-31G, расширенном поляризационными d-функциями для неводородных атомов и p-функциями для атомов водорода (приближение MP2/6-31G(d, p)). Процедура самосогласования проводилась ограниченным методом Хартри–Фока (RHF). По достижении самосогласованного решения программа рассчитывает энергетические и физические характеристики молекулярной системы. Соответствие найденных геометрических параметров локальному минимуму на поверхности потенциальной энергии подтверждалось расчетом частот гармонических колебаний на том же вычислительном уровне и отсутствием мнимых частот. Визуализация результатов расчетов проводилась с помощью программы Chemcraft [12].

*Результаты и их обсуждение.* Структурные параметры исследованных в данной работе катионов, отвечающие локальному минимуму на ППЭ, представлены в табл. 1.

В *метильных* группах рассматриваемых катионов межъядерные расстояния практически одинаковы для СН-связей и незначительно отклоняются от 1.500 Å в случае CN-связей. В катионе 1-метилпиридиния 1-MePy<sup>+</sup> [10] межъядерные расстояния N-C(метил)

короче на 0.020–0.025 Å, чем в других катионах. Валентные углы CNS практически равны тетраэдрическому, но в катионе фенилтриметиламмония уменьшаются до 107.6 град. Валентные углы NCH в метильных группах у атома азота одинаковы во всех рассматриваемых катионах. В катионе фенилтриметиламмония Me<sub>3</sub>NPh<sup>+</sup> атомы азота, углерода C17 и водорода H18 одной из метильных групп лежат в плоскости бензольного кольца.

В катионе бензилтриметиламмония Me<sub>3</sub>N(CH<sub>2</sub>Ph)<sup>+</sup> атом азота расположен над бензольным кольцом в плоскости, перпендикулярной плоскости бензольного кольца и проходящей через атомы C2 (α-метиленовая группа) и C5 (бензольное кольцо). Угол вращения по связи C5-C2 составляет 91.5 град. Углерод C24 одной из метильных групп данного катиона находится в транс-положении по отношению к бензольному кольцу.

Особое место занимает метиленовая α-CH<sub>2</sub>-группа катиона бензилтриметиламмония: атом углерода α-C2 практически находится в плоскости бензольного кольца; межъядерные расстояния α-C-N (1.536 Å) и α-C-H (1.090 Å) длиннее, а валентные углы α-NCH и α-NCH на несколько градусов меньше, чем в метильных группах рассматриваемых катионов.

Для катионов 1-метилпиридиния, фенилтриметиламмония, бензилтриметиламмония, имеющих ароматическую структуру, межъядерные расстояния в ароматическом цикле практически одинаковы и составляют 1.39–1.40 Å для C-C-связей и 1.079–1.082 Å для C-H-связей. На величину валентных углов в ароматическом цикле влияет близость атома азота, а именно в катионах 1-метилпиридиния и фенилтриметиламмония наблюдаются отклонения от 120° для углов C-C-C в пределах 1° и для углов C-C-H в пределах 1–3°. Ароматические орто-Н атомы играют важную роль во взаимодействии рассматриваемых катионов с анионами [13]. В катионах 1-метилпиридиния и фенилтриметиламмония орто-водородные атомы лежат в плоскости ароматического кольца, но в случае бензилтриметиламмония атомы H11 и H12 заметно (на 3–4°) выходят из плоскости бензольного кольца.

Распределение парциальных атомных зарядов по Малликену существенно зависит от структуры катиона и, прежде всего, от наличия ароматического цикла и его удаленности от атома азота (табл. 2). Во всех исследованных нами катионах положительный заряд сосредоточен на всех атомах водорода, а также на орто-углеродных (C3, C5) атомах пиридиниевого цикла и углеродных атомах бензольного кольца, связанных с азотсодержащим заместителем (атом C2 в катионе фенилтриметиламмония и атом C5 в катионе бензилтриметиламмония). Положительный заряд атомов водорода максимален в катионе 1-метилпиридиния и уменьшается в ряду катионов:



Таблица 1  
Межъядерные расстояния ( $r$ , Å), валентные ( $A$ , град.) и двугранные углы ( $d$ , град.) в катионах в приближении MP2/6-31G(d, p)

Параметр (атомы)	Катионы			
	1-MePy+ [10]	Me <sub>3</sub> NPh+	Me <sub>3</sub> N(CH <sub>2</sub> Ph)+	Me <sub>3</sub> N+
Ароматический цикл:				
$r_{CC}$	1.387–1.395	1.394–1.398	1.394–1.403	-
$r_{CC(5-2)}$	-	-	1.494	-
$r_{CH}$	1.080–1.081	1.079–1.081	1.082–1.084	-
$r_{CN}$	1.354	1.500	-	-
$A_{CCC}$	119.0–119.6	118.7–121.2	119.5–120.2	-
$A_{CCH}$	120.5–123.4	118.7–122.0	119.7–120.1	-
$A_{CCN}$	120.2	117.5–121.3	-	-
$A_{CNC}$	121.4	-	-	-
$A_{NCH}$	116.5	-	-	-
$d_{CCNC\text{-метил}}$	±178.0	±119.9; -0.19 (C17)	-	-
Углеводородный заместитель (группы CH <sub>3</sub> -, -CH <sub>2</sub> -):				
$r_{NC(CH_3)}$	1.483	1.502–1.507	1.497–1.499	1.500
$r_{CH(CH_3)}$	1.084–1.086	1.083–1.087	1.084–1.086	1.086
$r_{NC(-CH_2)}$	-	-	1.536	-
$r_{CH(-CH_2)}$	-	-	1.090–1.091	-
$A_{CNC(CH_3)}$	-	107.6–109.9	109.2	109.5
$A_{CNC}$ (другие)	119.2 <sub>(3-4-12)</sub>	109.5 <sub>(2-1-13)</sub> ; 112.7 <sub>(2-1-17)</sub>	(-CH <sub>2</sub> -N-CH <sub>3</sub> ) 108.2–110.5	-
$A_{CCN(5-2-1)}$	-	-	114.1	-
$A_{NCH(CH_3)}$	108.6–108.8	107.4–108.0	108.2–108.8	108.6
$A_{NCH(CH_3)}$	109.6–110.5	110.0–111.1	110.2–110.8	110.3
$A_{NCH(CH_2)}$	-	-	108.7	-
$A_{NCH(CH_2)}$	-	-	105.0–105.1	-
$d_{CNC(CH_3)}$	-	±(176–178); 55–64; -(59–65)	±(179–180); 59–61; -(60–61)	180; ±60
$d$ C(арил)NCH- (метил)	89.5 <sub>(3-4-12-13)</sub> ; -31.0 <sub>(3-4-12-15)</sub> ; -150.1 <sub>(3-4-12-14)</sub>	±(178–180); 58–61; -(60–62)	$d$ C(α)NCH(метил) ±(178–180); 58–60; -(58–61)	-

Особенно заметно уменьшение положительного заряда атомов водорода в ароматических циклах (табл. 2). В целом, в ароматических циклах рассматриваемых катионов (за исключением катиона 1-метилпиридиния) положительный заряд водородных атомов меньше, чем в метильных группах.

Таблица 2

Парциальные атомные заряды по Малликену катионов  
в приближении MP2/6-31G(d, p)

Катион	Заряд атома, а.е.				
	N	H(арил)	C(арил)	C(метил)	H(метил)
Me <sub>3</sub> N <sup>+</sup>	-0.441	-	-	-0.209	0.190
1-MePy <sup>+</sup>	-0.428	0.216–0.220 0.221 орто	+0.144 орто -0.134 мета -0.064 пара	-0.218	0.192; 0.210 (H13)
Me <sub>3</sub> NPh <sup>+</sup>	-0.507	0.176–0.178  0.155 орто H9  0.164 орто H8	+0.194 (C2) -0.126 орто C4 -0.131 орто C3 -0.119 (C6) -0.127 (C5) -0,098 пара	-0.201 (C13,C21)  -0.215 (C17)	0.180; 0.184; 0.194
Me <sub>3</sub> N(CH <sub>2</sub> Ph) <sup>+</sup>	-0.437	0.165–0.167 0.139 орто	+0.002 (C5) -0.131 орто -0.114 мета -0.109 пара	-(0.204– 0.208) -0.146 (CH <sub>2</sub> )	0.177; 0.184; 0.194; 0.184(CH <sub>2</sub> )

*Отрицательные заряды* по Малликену сосредоточены на атомах азота и углерода исследованных катионов (табл. 2). *Атомы азота* имеют максимальный отрицательный заряд (от -0,428 до -0,507 а.е.), величина которого зависит от структуры катиона и уменьшается в ряду



Такая зависимость согласуется с уменьшением межъядерных расстояний N-C(метил) в данных катионах (табл. 1). *Отрицательный заряд атомов углерода* уменьшается в том же ряду катионов, что и положительный заряд атомов водорода:



При этом заряд *ароматических* атомов углерода существенно меньше, чем алифатических. Среди ароматических атомов углерода

наименьший отрицательный заряд имеют атомы С в пара-положении (от -0.064 до -0.109 а.е.), а наибольший – атомы С в орто-положении (от -0.126 до -0.131 а.е.), за исключением катиона 1-метилпиридиния, в котором орто-углеродные атомы имеют положительный заряд.

Среди алифатических углеродных атомов рассматриваемых катионов минимальный отрицательный заряд (-0.146 а.е.) имеет атом С2  $\alpha$ -метиленовой группы катиона бензилтриметиламмония, а максимальный отрицательный заряд (-0.215÷0,218 а.е.) сосредоточен на углеродах метильной группы катиона 1-метилпиридиния (атом С12) и одной из метильных групп катиона фенилтриметиламмония (атом С17, лежащий в плоскости бензольного кольца).

Наиболее чувствительны к изменению структуры катиона атомы азота, а также орто-углеродные и орто-водородные атомы ароматического кольца.

Величина дипольного момента  $\mu$  сильно меняется в исследуемом ряду катионов (табл. 3). Наиболее полярным ( $\mu \approx 16$  D) является катион бензилтриметиламмония  $\text{Me}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{Ph})^+$ .

Энергетические характеристики исследованных структур представлены в табл. 3.

Таблица 3

Полная энергия ( $E_{\text{tot}}$ ), энергия граничных орбиталей ( $E_{\text{ВЗМО}}$ ,  $E_{\text{НСМО}}$ ), энергетическая щель  $\Delta\varepsilon$  и дипольные моменты ( $\mu$ ) катионов (приближение MP2/6-31G(d, p))

Катион	$-E_{\text{total}}$ , а.е.	$-E_{\text{ВЗМО}}$ , eV	$E_{\text{НСМО}}$ , eV	$\Delta\varepsilon$ , eV	$\mu$ , D
$\text{Me}_4\text{N}^+$	213.468551	19.65	0.33	19.976	0
1- $\text{MePy}^+$	287.080449	14.82	-2.82	12.000	5.76
$\text{Me}_3\text{NPh}^+$	404.616004	13.11	-0.43	12.675	8.19
$\text{Me}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{Ph})^+$	443.810762	12.55	-0.30	12.251	15.81

Энергия и состав граничных молекулярных орбиталей ВЗМО и НСМО имеют важное значение для оценки реакционной способности, сил межмолекулярного взаимодействия и физических свойств веществ. Полученные нами результаты показывают, что энергия ВЗМО и НСМО заметно зависит от структуры исследованных катионов (табл. 3). Основной вклад в состав ВЗМО вносят р-орбитали атома азота в случае катиона тетраметиламмония и р-орбитали атомов углерода в орто- и мета-положениях ароматического кольца в случае других катионов. Структура НСМО более сложна и различна для исследованных катионов.

На основании вышеизложенного можно сделать следующие выводы. В едином приближении MP2/6-31G(d, p) для катионов тетраметиламмония, 1-метилпиридиния, фенилтриметиламмония и бензилтриметиламмония в устойчивом конформационном состоянии рассчитаны геометрические и энергетические параметры, парциальные атомные заряды по Малликену, дипольные моменты, частоты гармонических колебаний. Обсуждено влияние различий в структуре катиона на их геометрические параметры. Установлено, что распределение парциальных атомных зарядов существенно зависит от структуры катиона и, прежде всего, от наличия ароматического цикла и его удаленности от атома азота. Наиболее чувствительны к изменению структуры катиона атомы азота, а также *орто*-углеродные и *орто*-водородные атомы ароматического кольца. Величина дипольного момента  $\mu$  сильно меняется в исследуемом ряду катионов. Наиболее полярным является катион бензилтриметиламмония.

#### Список литературы

1. Lopes J.N.C., Padua A.A.H. // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. P. 16893.
2. Lopes J.N.C., Padua A.A.H. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 19586.
3. Hu Y.-F., Liu Z.-C., Xu C.-M., Zhang X.M. // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. P. 3802.
4. Eudo T., Kato T., Tozaki K., Nishikawa K. // J. Phys. Chem. B. 2010. V. 114. P. 407.
5. Umebayashi Y., Hamano H., Tsuzuki S. et al. // J. Phys. Chem. B. 2010. V. 114. P. 11715.
1. Felder Ch., Jiang H.-L., Zhu W.-L. et al. // J. Phys. Chem. A 2001. V. 105. P. 1326.
2. Scott R.H., Whyment A.D., Foster A. et al. // J. Membrane Biol. 2000. V. 176. P. 119.
3. Сашина Е.С., Каширский Д.А., Мартынова Е.В. // Журн. общ. химии. 2012. Т. 82, № 4. С. 643. [Sashina E.S., Kashirskii D.A., Martynova E.V. // Russ. J Gen. Chem. 2012. V. 82, № 4. P. 729.]
4. Błażejowski J., Krzymiński K., Storoniak P., Rak J. // J. Therm. Anal. Cal. 2000. V. 60. P. 927.
5. Белоцерковец Н.И., Никольский В.М. // Журнал структурной химии. 2014. Т. 55, № 2. С. 230–236. [[Belotserkovets N.I.](#), [Nicol'skii V.M.](#) // Russian Journal of Structural Chemistry. 2014. V. 55, № 2. P. 210–216. DOI: 10.1134/S0022476614020036].
6. Granovsky A.A. URL: <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
7. Zhurko G., Zhurko D. URL: <http://www.chemcraftprog.com>.
8. Wang X.-L., Wan H., Guan G.-F. // Acta Phys.-Chim. Sin. 2008. V. 24, № 11. P. 2077.

**QUANTUM CHEMICAL CALCULATIONS OF THE MOLECULAR  
STRUCTURE OF TETRAMETHYL AMMONIUM, PHENYL  
TRIMETHYL AMMONIUM, BENZYL TRIMETHYL AMMONIUM  
AND 1-METHYL PYRIDINIUM CATIONS**

**N.I. Belotserkovets**

Tver State University  
*Department of Physical Chemistry*

The results of non-empirical quantum chemical calculations of geometric parameters, total energies, partial atomic charges, dipole moments, energies of frontier molecular orbitals obtained within second order Moeller–Plesset perturbation theory in the same MP2/6-31G(d, p) approximation are presented for a number of cations of Ionic Liquids: tetramethylammonium, phenyl trimethyl ammonium, benzyl trimethyl ammonium, and 1-methyl pyridinium cations.

**Keywords:** ionic liquids, molecular structure, tetramethylammonium, phenyl trimethyl ammonium, benzyl trimethyl ammonium, 1-methyl pyridinium cation, geometry optimization, total energy, partial atomic charges, dipole moment, frontier molecular orbitals, non-empirical quantum chemical calculations.

*об авторе:*

БЕЛОЦЕРКОВЕЦ Нина Ивановна – доцент, кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии Тверского государственного университета, e-mail: [n-belotserkovets@mail.ru](mailto:n-belotserkovets@mail.ru).