

УДК 544.16:544.18:547.82

**НЕЭМПИРИЧЕСКИЕ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ СТРУКТУРЫ
ГОМОЛОГИЧЕСКОГО РЯДА КАТИОНОВ N-АЛКИЛПИРИДИНИЯ****Н.И. Белоцерковец, В.М. Никольский***Тверской государственной университет, Тверь*

E-mail: n-belotserkovets@mail.ru

*Статья поступила 1 марта 2013 г.**С доработки — 30 сентября 2014 г.*

Для гомологического ряда катионов N-алкилпиридиния, содержащих от 1 до 16 атомов углерода в углеводородном радикале, представлены результаты неэмпирических квантово-химических расчетов геометрических параметров, полной энергии, парциальных зарядов атомов, дипольных моментов, энергии граничных молекулярных орбиталей в рамках теории возмущений Меллера—Плессе второго порядка в приближении MP2/6-31G(d,p). Установлены различия в электронном строении низших и высших гомологов.

Ключевые слова: неэмпирические методы расчета, N-алкилпиридиний, оптимизация геометрии, конформация, полная энергия, парциальные заряды атомов, дипольные моменты, граничные орбитали.

В последние годы соли различных азотсодержащих гетероциклических катионов (алкил-имидазолия, алкилпиридиния и др.) широко исследуются в качестве ионных жидкостей и представляют интерес, прежде всего, как эффективные нелетучие реакционные среды для различных химических процессов [1—4]. Тем не менее, структура этих соединений не достаточно полно и систематически охарактеризована и представлена в литературе. Среди солей пиридиния наиболее полно исследована структура N-алкилпроизводных с низшими углеводородными радикалами в молекуле (метил-, этил-, пропил-, бутил-) [5—7], при этом опубликованные результаты квантово-химических расчетов немногочисленны и часто трудно сопоставимы, так как получены разными методами. Значения полной энергии и парциальных атомных зарядов в катионе N-метилпиридиния, полученные в результате оптимизации геометрии методом MP2/6-31G(d)//RHF/6-31G(d) с использованием программного пакета GAMESS-US, представлены в работе [5]. Структура, анализ заселенностей натуральных орбиталей и заряды атомов в молекуле хлорида и бромиды N-этилпиридиния в газовой и жидкой фазах исследованы в рамках теории функционала плотности методом B3LYP/6-31+G(d,p) [6]. Для ионных пар катионов N-алкилпиридиния (алкил от C1 до C6) с анионом хлора проведены квантово-химические расчеты геометрических параметров методом HF/6-31G(d) [7]. Структура пиридиниевых солей с высшими углеводородными радикалами в молекуле мало изучена. В работе [8] приведено комплексное экспериментальное, в том числе кристаллографическое, исследование структуры N-бутил-, N-гексил- и N-октилпиридиниевых солей с инертными кластерными анионами карборанов. Для ряда алкилпиридиниевых солей опубликованы некоторые результаты полуэмпирических расчетов [9, 10]. Методом атом-атомных потенциалов для некоторых поворотных изомеров катиона N-гексадецилпиридиния рассчитаны значения энергии напряжения и торсионных углов [11]. Систематизированные данные по оптимизированной геометрии и энергии высших N-алкилпиридиниевых катионов в литературе практически отсутствуют. Получение таких данных могло бы расширить возможности дизайна и применения ионных жидкостей на

основе пиридиниевых солей, моделирования структуры межфазных слоев поверхностно-активных веществ, исследования механизма их биологического действия.

В настоящей работе с целью систематического изучения структуры соединений N-алкилпиридиния в рамках теории возмущения Меллера—Плессе второго порядка в приближении MP2/6-31G(*d,p*) проведены оптимизация геометрии и расчет гармонических частот колебаний для гомологического ряда катионов общей формулы $\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{—NC}_5\text{H}_5^+$ (или $n\text{Py}^+$), где $\text{H}(\text{CH}_2)_n$ — неразветвленный углеводородный радикал, содержащий от 1 до 16 атомов углерода ($n = 1, 2, \dots, 16$); Py — пиридин. Соли катионов данного гомологического ряда с некоторыми анионами имеют низкие температуры плавления, при этом обладают высокой термической устойчивостью, хорошей растворимостью, что важно для ионных жидкостей, и достаточно легко могут быть получены на основе доступного сырья [12].

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Расчеты всех изученных изолированных структур в основном состоянии в вакууме проводили с помощью программного комплекса Firefly (PC GAMESS) версия 7.1.G [13] 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*)). Соответствие найденных геометрических параметров локальному минимуму на поверхности потенциальной энергии подтверждали расчетом частот гармонических колебаний на том же вычислительном уровне и отсутствием мнимых частот. Визуализацию результатов расчетов проводили с помощью программы Chemcraft [14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что азотсодержащие катионы, имеющие углеводородный заместитель, могут существовать в виде равновесной смеси различных конформеров, среди которых преобладают либо полностью трансoidные формы углеводородной цепи заместителей (плоский *zigzag*), либо *gash—trans*-конформеры [15, 16]. Для катиона N-гексадецилпиридиния методом атом-атомных потенциалов ранее показано [11], что наиболее энергетически выгодной является конформация, в которой двугранный угол между плоскостью пиридиниевого кольца и алифатическим радикалом соответствует 71° , а все атомы углерода в углеводородном заместителе находятся в *trans*-конформации (двугранные углы C—C—C равны 180°). На примере катиона N-бутилпиридиния (4Py^+) нами изучена зависимость полной энергии от значения угла вращения по связи N—C_{алкил} (двугранный угол d_1), характеризующего положение углеводородной цепи заместителя по отношению к плоскости пиридиниевого кольца. При этом все двугранные углы $d(\text{C—C—C})$ в *n*-бутильном радикале равны 180° . Нумерация атомов приведена на рис. 1. Порядок нумерации атомов в остальных исследованных структурах аналогичен указанному для катиона N-бутилпиридиния (метильная группа алкильной цепи последующего гомолога встает на место атома водорода с максимальным номером в концевой метильной группе предшествующего гомолога).

Расчет полной энергии проводили для отдельных структур, имеющих значение двугранного угла $d_1(\text{C}_3\text{—N}_4\text{—C}_{12}\text{—C}_{15})$ в интервале от -180 до $+180^\circ$ с шагом 15° . Результаты расчетов выявили стационарные точки на кривой потенциальной энергии (ППЭ) в области трех значений двугранного угла d_1 : $+87$, 180 и -88° (272°), что соответствует двум скошенно-трансoidным формам (*GT*-формы) и плоской трансoidной форме.

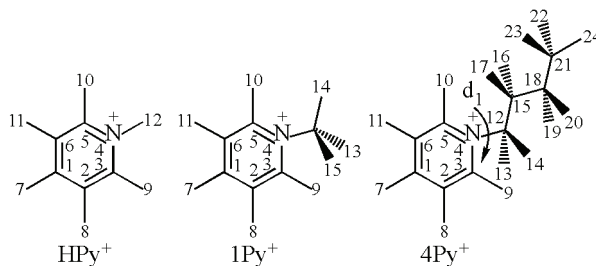


Рис. 1. Нумерация атомов в катионах пиридиния (HPy^+), N-метил- (1Py^+) и N-бутилпиридиния (4Py^+)

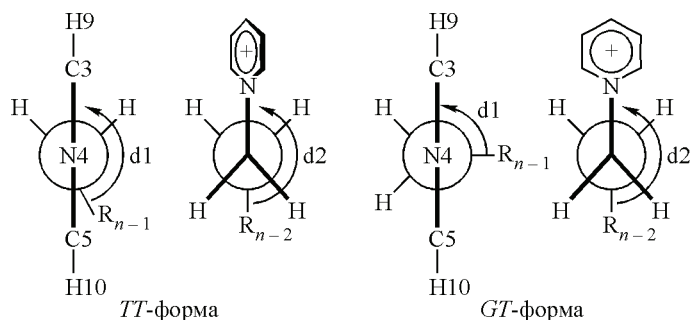


Рис. 2. Конформации катионов N-алкилпиридиния

соидной форме (*TT*-форма) катионов N-алкилпиридиния. В случае плоской *TT*-формы все углеродные атомы заместителя находятся в плоскости пиридиниевого кольца и в *транс*-конформации по всем углерод-углеродным связям, когда двугранные углы d_1 , d_2 (N4—

C13—C15—C18) и $d(C—C—C—C)$ в заместителе равны 180° (рис. 2). В случае *GT*-формы углеводородный заместитель находится в скошенной конформации по отношению к плоскости пиридиниевого кольца (двугранный угол d_1 равен $+87$ или -88°) и в *транс*-конформации по всем остальным углерод-углеродным связям (двугранные углы d_2 и $d(C—C—C—C)$ равны 180°).

Полная оптимизация геометрии и расчеты частот гармонических колебаний гомологического ряда катионов N-алкилпиридиния в указанных стационарных точках показали, что только *GT*-формы катионов соответствуют локальному минимуму на ППЭ. В случае плоской транс-соидной *TT*-формы имеется одна мнимая частота колебаний, из чего следует, что эта форма катионов является переходным состоянием вращения относительно связи N4—C12. Значения относительной энергии различных конформационных состояний катиона N-бутилпиридиния приведены в табл. 1. Барьер вращения составляет 9,14 кДж/моль. Далее в настоящей работе все данные приведены для *GT*-форм катионов N-алкилпиридиния с минимальными значениями полной энергии (двугранный угол $d_1 = -88^\circ$). Оптимизированные геометрические параметры исследованных структур представлены в табл. 2.

Оказалось, что плоский пиридиниевый цикл сохраняет свои геометрические параметры во всех исследованных структурах независимо от наличия и длины углеводородного заместителя у атома азота катиона. В углеводородном радикале небольшие различия в величинах межъядерных расстояний и валентных углов наблюдаются только для низших гомологов катионов $n\text{Py}^+$ ($n = 1-4$). В случае высших гомологов N-алкилпиридиния, содержащих заместители от C_5H_{11} до $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$, межъядерные расстояния и валентные углы остаются практически неизменными (см. табл. 2).

Парциальные атомные заряды в катионах $n\text{Py}^+$, полученные из анализа заселенностей по Малликену, представлены в табл. 3. Положительный заряд в исследованных структурах локализован на всех водородных и на *орто*-атомах углерода C3, C5 пиридиниевого цикла. Максимальный положительный заряд имеют ароматические атомы водорода (от 0,211 до 0,221 ат. ед.) и атомы водорода ближайшей к азоту α -метиленовой группы углеводородного заместителя (от 0,179 до 0,185 ат. ед.). Отрицательный заряд распределен на азоте и всех углеродных атомах, кроме C3, C5, причем максимальный отрицательный заряд имеют атомы азота N4 (от $-0,414$ до

Т а б л и ц а 1

Относительная энергия $E_{\text{отн}}$ катиона N-бутилпиридиния в зависимости от значения двугранного угла $d_1(\text{C3—N4—C12—C15})$ для оптимизированных в приближении MP2/6-31G(d,p) структур

Параметр	Двугранный угол d_1 , град.			
	0	87	180	-88 (272)
$E_{\text{отн}}$, кДж/моль	9,14	0,0074	9,14	0
Конформация	<i>TT</i>	<i>GT</i>	<i>TT</i>	<i>GT</i>

$-0,428$ ат. ед.) и углерода C_ω концевой метильной группы углеводородного заместителя (от $-0,332$ до $-0,350$ ат. ед.). В катионах N-метилпиридиния 1Py^+ и незамещенного пиридиния HPy^+ величины зарядов на атомах азота и водорода несколько выше, чем у других гомологов. Наиболее чувствительными к влиянию структуры углеводородного заместителя в катионах N-алкилпиридиния являются заряды концевых атомов углерода C_ω и водорода H_ω метильной группы (см. табл. 3). Так, величина положительного заряда на атоме

Т а б л и ц а 2

Межъядерные расстояния (r , Å) и углы (A , град.) в катионах N-алкилпиридиния $n\text{Py}^+$
(двугранные углы $d_1 = -88^\circ$, $d_{n-1} = 180^\circ$; приближение MP2/6-31G(d,p))

Параметр (атомы)	HPy	1Py ⁺	2Py ⁺	3Py ⁺	4Py ⁺	5Py ⁺	6Py ⁺	$n\text{Py}^+$ ($n = 7-16$)
Пиридиниевый цикл: $r_{\text{CC}(2-3)} = r_{\text{CC}(5-6)} = 1,387$, $r_{\text{CH}} = 1,080$, $r_{\text{CH}(1-7)} = 1,081$, $r_{\text{CC}(1-2)} = r_{\text{CC}(1-6)}$								
r_{NC}	1,351	1,354	1,354	1,354	1,354	1,354	1,354	1,354
$r_{\text{CC}(1-2)}$	1,397	1,395	1,395	1,395	1,395	1,395	1,395	1,395
$A_{\text{CNC}(3,4,5)}$	123,8	121,4	121,4	121,4	121,4	121,4	121,4	121,4
$A_{\text{CCN}(2,3,4)}$	118,8	120,2	120,2	120,2	120,2	120,2	120,2	120,2
$A_{\text{CCC}(1,2,3)}$	119,4	119,6	119,6	119,6	119,6	119,6	119,6	119,6
$A_{\text{CCC}(2,1,6)}$	119,8	119,0	119,0	119,1	119,0	119,0	119,0	119,0
$A_{\text{SCH}(1,2,8)}$	121,4	121,5	121,5	121,5	121,5	121,5	121,5	121,5
$A_{\text{SCH}(6,5,10)}$	124,4	123,4	123,4	123,4	123,5	123,5	123,5	123,4
$A_{\text{SCH}(2,1,7)}$	120,1	120,5	120,5	120,5	120,5	120,5	120,5	120,5
$A_{\text{NCH}(4,3,9)}$	116,9	116,5	116,4	116,3	116,3	116,3	116,3	116,3
Углеродный заместитель $\text{H}(\text{CH}_2)_n-$:								
$A_{\text{CNC}(3,4,12)} = 119,2$, $A_{\text{NCC}(4,12,15)} = 110,7-111,0$, $A_{\text{CCC}(12,15,18)} = 110,8-111,3$, $A_{\text{CCC}(15,18,21)} = 111,8-112,2$, $A_{\text{CCC}(18,21,24)} = 112,3-112,8$, $A_{\text{CCC}(\text{концевые})} = 111,2-111,5$, $A_{\text{CCC}(\text{другие})} = 112,5-113,4$, $A_{\text{HCC}(13,12,15)} = 111,8-112,2$, $A_{\text{HCC}(\text{концевые})} = 109,0-111,2$, $A_{\text{HCC}(\text{другие})} = 109,1-109,9$								
$r_{\text{NC}(4-12)}$	1,017 (r_{NH})	1,483	1,492	1,490	1,490	1,491	1,491	1,491
$r_{\text{CC}(12-15)}$	—	—	1,519	1,523	1,522	1,522	1,522	1,522
$r_{\text{CC}(15-18)}$	—	—	—	1,526	1,528	1,528	1,528	1,528
$r_{\text{CC}(18-21)}$	—	—	—	—	1,525	1,527	1,527	1,527
$r_{\text{CC}}(\text{конц})$	—	1,483	1,519	1,526	1,525	1,524	1,524	1,524—1,525
$r_{\text{CC}}(\text{др})$	—	—	—	—	—	—	1,526	1,526
$r_{\text{CH}(12-13)}$	—	1,084	1,087	1,089	1,089	1,089	1,089	1,089
$r_{\text{CH}(15-16)}$	—	—	1,088	1,092	1,093	1,093	1,093	1,093
$r_{\text{CH}(18-19)}$	—	—	—	1,089	1,092	1,094	1,094	1,094
$r_{\text{CH}(21-22)}$	—	—	—	—	1,089	1,093	1,094	1,094
$r_{\text{CH}}(\text{CH}_3-)$	—	1,086	1,088	1,087—1,089	1,088—1,089	1,088—1,089	1,088—1,090	1,089—1,090
$A_{\text{HCH}(13,12,14)}$	—	110,5	108,2	108,2	108,2	108,2	108,3	108,2
$A_{\text{HCH}(16,15,17)}$	—	—	109,0	107,2	107,2	107,2	107,2	107,2
$A_{\text{HCH}}(\text{CH}_3-)$	—	109,6, 110,5	108,3	108,0, 108,4	108,0, 108,2	108,0, 107,9	108,0, 107,9	107,8—107,9
$A_{\text{HCH}}(\text{др})$	—	—	—	—	106,8	106,6—106,7	106,5—106,8	106,3—106,8

Но заметно падает с увеличением длины цепи заместителя, и у высших гомологов этот заряд практически в 2 раза меньше, чем в случае N-метилпиридиния. В ряду низших гомологов $n\text{Py}^+$ ($n = 1-4$) увеличение длины углеводородной цепи заместителя сказывается, в основном, на распределении заряда на атомах азота и водорода пиридиниевого кольца, а также на ближайших к ним двух метиленовых группах алкильного радикала. Наблюдаемый нами характер распределения зарядов в целом аналогичен данным работы [6], полученным для катиона N-этилпиридиния в газовой фазе путем анализа заселенностей натуральных порядков связей (NBO) в рамках теории функционала плотности методом B3LYP/6-31+G(d,p), а также очень близок к литературным данным для катиона N-метилпиридиния, полученным в приближении MP2/6-31G(d)/RHF/6-31G(d) с использованием программного пакета GAMESS-US [5]. Величина дипольного момента μ сильно меняется в исследуемом гомологическом ряду катионов

Т а б л и ц а 3

Парциальные атомные заряды катионов N-алкилпиридиния $n\text{Py}^+$ по Малликену
(двугранные углы $d_1 = -88^\circ$, $d_{n-1} = 180^\circ$; приближение MP2/6-31G(d,p))

Атом	Парциальный атомный заряд, ат. ед.							
	HPy^+	1Py^+	2Py^+	3Py^+	4Py^+	5Py^+	6Py^+	$n\text{Py}^+ (n = 7-16)$
N4	-0,488	-0,428	-0,414	-0,419	-0,419	-0,419	-0,419	-0,419
C1	-0,060	-0,064	-0,067	-0,067	-0,068	-0,068	-0,068	-0,068
C2, C6	-0,130	-0,134	-0,134	-0,134	-0,134	-0,134	-0,134	-0,134
C3, C5	0,145	0,144	0,142	0,142	0,142	0,142	0,142	0,142
C12	—	-0,218	-0,125	-0,113	-0,119	-0,119	-0,119	-0,119
C15	—	—	-0,346	-0,223	-0,215	-0,219	-0,219	-0,219
C18	—	—	—	-0,350	-0,223	-0,215	-0,220	-(0,219—0,220)
$\text{C}\omega (\text{CH}_3-)$	—	-0,218	-0,346	-0,350	-0,340	-0,339	-0,337	-(0,332—0,335)
H7	0,221	0,216	0,214	0,213	0,212	0,212	0,212	0,211
H8, H11	0,226	0,220	0,217	0,217	0,216	0,216	0,216	0,215
H9, H10	0,237	0,221	0,217	0,216	0,216	0,216	0,216	0,216
H12	0,371	—	—	—	—	—	—	—
H13, H14	—	0,210, 0,192	0,185	0,180	0,180	0,179, 0,180	0,179, 0,180	0,179
H16, H17	—	—	0,151	0,142	0,137	0,138	0,138	0,137—0,138
H19, H20	—	—	—	0,137	0,129	0,125	0,126	0,125
$\text{H}\omega (\text{CH}_3-)$	—	0,210, 0,192	0,180, 0,151	0,160, 0,137	0,146, 0,126	0,136, 0,121	0,130, 0,116	0,112—0,125, 0,109—0,115

Т а б л и ц а 4

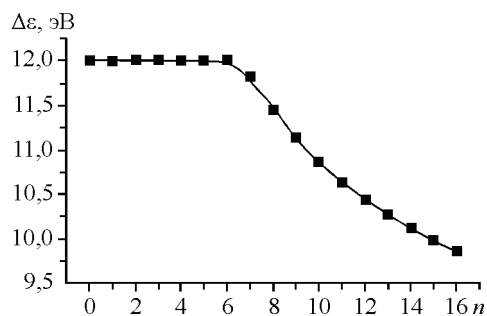
Дипольный момент (μ), полная энергия (E_{tot}), энергия граничных орбиталей ($E_{\text{ВЗМО}}$, $E_{\text{НСМО}}$)
катионов N-алкилпиридиния (приближение MP2/6-31G(d,p))

Катион	μ, D	$-E_{\text{tot}}, \text{ат. ед.}$	$-E_{\text{ВЗМО}}, \text{эВ}$	$-E_{\text{НСМО}}, \text{эВ}$	Катион	μ, D	$-E_{\text{tot}}, \text{ат. ед.}$	$-E_{\text{ВЗМО}}, \text{эВ}$	$-E_{\text{НСМО}}, \text{эВ}$
HPy^+	5,03	247,895552	15,10	3,10	9Py^+	11,80	600,547636	13,70	2,57
1Py^+	5,76	287,080449	14,82	2,82	10Py^+	13,34	639,729758	13,43	2,56
2Py^+	13,82	326,269560	14,71	2,70	11Py^+	15,82	678,911867	13,20	2,56
3Py^+	13,27	365,453298	14,65	2,64	12Py^+	14,42	718,093966	13,00	2,56
4Py^+	12,87	404,636142	14,62	2,61	13Py^+	3,67	757,276059	12,83	2,56
5Py^+	12,56	443,818731	14,60	2,59	14Py^+	3,65	796,458148	12,68	2,56
6Py^+	12,31	483,001072	14,59	2,58	15Py^+	3,56	835,640233	12,55	2,56
7Py^+	12,11	522,183313	14,39	2,57	16Py^+	3,55	874,822317	12,43	2,56
8Py^+	11,94	561,365493	14,02	2,57					

(табл. 4). Наиболее полярными ($\mu = 13-16 \text{ D}$) являются катионы 2Py^+ , 3Py^+ , 10Py^+ , 11Py^+ , 12Py^+ . Наименее полярны катионы с высшими углеводородными радикалами от $\text{C}_{13}\text{H}_{27-}$ до $\text{C}_{16}\text{H}_{33-}$, а также N-метилпиридиний и незамещенный катион пиридиния HPy^+ .

Энергетические характеристики исследованных структур представлены в табл. 4. Энергия и состав граничных молекулярных орбиталей (высшей занятой ВЗМО и низшей свободной НСМО) имеют большое значение для оценки реакционной способности, сил межмолекулярного взаимодействия и физических свойств веществ. Так, известно, что электрохимическая устойчивость ионных жидкостей во многом определяется устойчивостью органического катиона к восстановлению и хорошо коррелирует с энергией НСМО катиона [17].

Рис. 3. Зависимость энергетической щели $\Delta\varepsilon$ катионов $n\text{Py}^+$ от числа n атомов углерода в заместителе у атома азота



Полученные нами результаты показывают, что при переходе от низших к высшим гомологам катионов $n\text{Py}^+$ меняется характер зависимости орбитальной энергии граничных МО от длины углеводородной цепи заместителя. В ряду низших гомологов ($n = 1-6$) энергии ВЗМО и НСМО возрастают одинаково с увеличением длины углеводородного радикала. Но у высших гомологов катионов ($n = 7-16$) энергия НСМО перестает зависеть от длины цепи заместителя и составляет примерно 2,6 эВ, в то время как энергия ВЗМО заметно возрастает с каждой дополнительной метиленовой группой в углеводородном радикале (см. табл. 4). В результате величина энергетической щели $\Delta\varepsilon$ оказывается постоянной у низших гомологов и заметно уменьшается в ряду катионов с высшими радикалами (рис. 3).

Симметрия молекулярных орбиталей катионов $n\text{Py}^+$ характеризуется неприводимым представлением A группы C_1 . Независимо от длины углеводородной цепи заместителя у атома азота во всех исследованных нами катионах основной вклад в состав НСМО вносят p -орбитали атомов азота и углерода пиридиниевого цикла, s -орбитали атомов водорода Н13, Н14 ближайшей α -метиленовой группы и p -орбиталь β -углерода С15 в случае катионов $n\text{Py}^+$ при $n = 2-16$. Напротив, состав ВЗМО различен для низших и высших гомологов. Структура ВЗМО низших гомологов ряда $n\text{Py}^+$ ($n = 1-6$) сформирована, главным образом, p -орбиталями углеродных атомов С2, С3, С5, С6 пиридиниевого цикла, в то время как у высших гомологов ($n = 7-16$) основной вклад в структуру ВЗМО вносит не пиридиниевый цикл, а углеводородный заместитель за счет p -орбиталей атомов углерода метиленовых групп, достаточно отдаленных от атома азота, и s -орбиталь атома водорода Н ω концевой метильной группы (рис. 4).

Таким образом, при определенном числе углеродных атомов в заместителе у атома азота в катионах N-алкилпиридиния электронодонорный центр перемещается от пиридиниевого цикла на конец углеводородной цепи заместителя, что уменьшает величину энергетической щели и может приводить к увеличению реакционной способности, а также влиять на процессы межмолекулярного взаимодействия рассматриваемых катионов.

ВЫВОДЫ

В едином приближении MP2/6-31G(d,p) для 16 гомологов катионов N-алкилпиридиния $n\text{Py}^+$ ($n = 1-16$) в устойчивом конформационном состоянии рассчитаны геометрические и энергетические параметры, парциальные атомные заряды по Малликену, дипольные моменты, час-

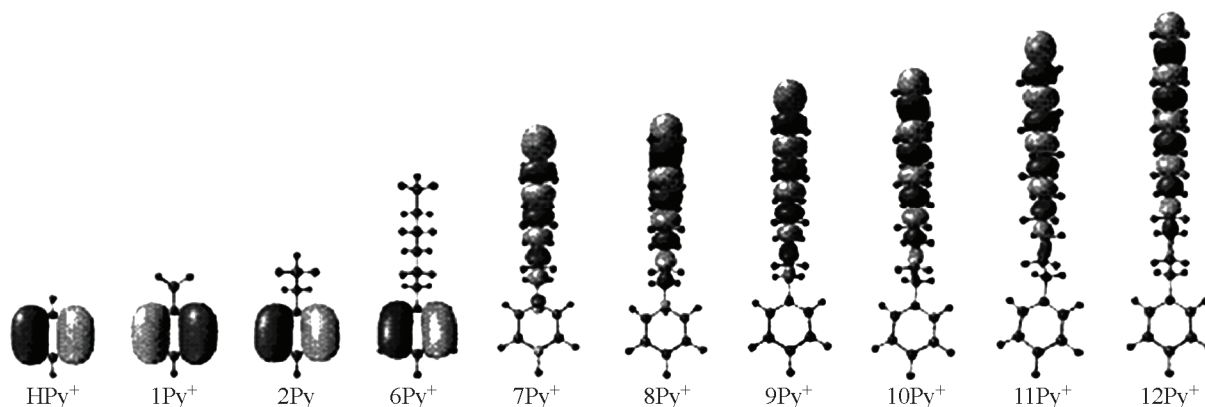


Рис. 4. Изоперехватывающие поверхности ВЗМО катионов N-алкилпиридиния $n\text{Py}^+$

тоты гармонических колебаний. Установлено, что геометрические параметры пиридиниевого цикла не зависят от длины углеводородного радикала у атома азота, но у низших гомологов катионов ($n = 1-4$) наблюдаются небольшие различия в величинах межъядерных расстояний и углов в углеводородной цепи заместителя. Положительный заряд в исследованных структурах локализован на всех водородных атомах и двух *орто*-атомах углерода пиридиниевого цикла. Отрицательный заряд распределен на остальных углеродных атомах и атоме азота. Наиболее чувствительными к влиянию структуры углеводородного заместителя являются заряды атомов концевой метильной группы. Показано, что при переходе от низших к высшим гомологам исследованных катионов меняется структура ВЗМО и характер зависимости орбитальной энергии от длины углеводородной цепи заместителя. У высших гомологов энергия НСМО не зависит от длины цепи заместителя и составляет 2,6 эВ. Величина энергетической щели постоянна у низших гомологов N-алкилпиридиния и заметно уменьшается в ряду катионов с высшими углеводородными заместителями.

Работа выполнена при поддержке гранта ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009—2013 годы (Соглашение № 14.В37.21.0653).

Авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории молекулярной спектроскопии Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова доктору химических наук профессору И.А. Годунову и кандидату химических наук доценту В.А. Батаеву за ценные консультации по использованию программного комплекса Firefly (PC GAMESS).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Madaan P., Tyagi V.K. // J. Oleo Sci. – 2008. – **57**, N 4. – P. 197.
2. Кустов Л.М., Васина Т.В., Ксенофонтов В.А. // Рос. хим. журн. – 2004. – **48**, № 6. – С. 13.
3. Игнатьев Н.В., Вельц-Бирман У., Вильнер Х. // Рос. хим. журн. – 2004. – **48**, № 6. – С. 36.
4. Aparicio S., Atilhan M., Raradas F. // Ind. Eng. Chem. Res. – 2010. – **49**. – 9580.
5. Scott R.H., Whyment A.D., Foster A. et al. // J. Membrane Biol. – 2000. – **176**. – P. 119.
6. Wang X.-L., Wan H., Guan G.-F. // Acta Phys.-Chim. Sin. – 2008. – **24**, N 11. – P. 2077.
7. Сашина Е.С., Каширский Д.А., Мартынова Е.В. // Журн. общ. химии. – 2012. – **82**, № 4. – С. 643. [Sashina E.S., Kashirskii D.A., Martynova E.V. // Russ. J. Gen. Chem. – 2012. – **82**, N 4. – P. 729.]
8. Dymon J., Wibby R., Kleingardner J. et al. // Dalton Trans. – **2008**. – P. 2999.
9. Huibers P.D.T. // Langmuir. – 1999. – **15**. – P. 7546.
10. <http://www.chemicalize.org>.
11. Мустафин Д.И., Грибов Л.А., Сиванова О.В. // Журн. структур. химии. – 1980. – **21**, № 3. – С. 62.
12. Белоцерковец Н.И. В: Поверхностно-активные вещества. Синтез, свойства и применение: Сб. науч. тр. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2001. – С. 15 – 22.
13. Granovsky A.A. <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
14. Zhurko G., Zhurko D. <http://www.chemcraftprog.com>.
15. Hu Y.-F., Liu Z.-C., Xu C.-M., Zhang X.M. // Chem. Soc. Rev. – 2011. – **40**. – P. 3802.
16. Umebayashi Y., Hamano H., Tsuzuki S. et al. // J. Phys. Chem. B. – 2010. – **114**. – P. 11715.
17. Buijs W., Witkamp G.-J., Kroon M.C. // Intern. J. Electrochem. – 2012. – **2012**. – Article ID 589050 – 6 pages. – DOI: 10.1155/2012/58905.