

УДК 541.49

## ВНУТРЕННЯЯ СТРУКТУРА ТЕТРААЛКИЛАММОНИЕВЫХ ИОНОВ В БЕСКОНЕЧНО РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ В АЦЕТОНИТРИЛЕ, ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ И МЕТАНОЛЕ

© 2005 О. Н. Калугин, Ю. И. Пазюра, Я. В. Колесник

Выполнено молекулярно динамическое моделирование бесконечно разбавленных растворов тетраалкиламмониевых (ТАА) ионов  $\text{Me}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Et}_4\text{N}^+$  (симметрии  $D_{2d}$  и  $S_4$ ),  $\text{Pr}_4\text{N}^+$  и  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  в ацетонитриле, диметилсульфоксиде и метаноле при 298.15 К. Анализ внутримолекулярных углов и межмолекулярных расстояний указывает на максимально развернутую геометрию, близкую к тетраэдрической, для  $\text{Pr}_4\text{N}^+$  и  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  в неводных растворителях. Показано, что молекулы растворителя проникают в пустоты, образованные углеводородными радикалами ТАА ионов. Эффективные усредненные радиусы ионов  $\text{Me}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Et}_4\text{N}^+(D_{2d})$ ,  $\text{Et}_4\text{N}^+(S_4)$ ,  $\text{Pr}_4\text{N}^+$  и  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  оценены в пределах 0.291-0.295, 0.372-0.388, 0.362-0.372, 0.434-0.440, 0.498-0.502 нм, соответственно.

### Введение

Неводные растворы тетраалкиламмониевых солей находят широкое применение в физической химии (для деления ряда молярных функций растворов электролита на ионные вклады), электрохимии (для разработки суперконденсаторов) и аналитической практике (в качестве фоновых электролитов). К сожалению, в литературе практически отсутствуют данные о микроскопической структуре тетраалкиламмониевых катионов ( $\text{R}_4\text{N}^+$ ) и их сольватных оболочек в неводных растворителях.

Наиболее прямой способ выяснения структурных и динамических аспектов сольватации, равно как и собственной структуры тетраалкиламмониевых катионов предоставляют методы компьютерного моделирования, в частности метод молекулярно-динамического (МД) моделирования. Преимуществом МД моделирования является возможность получать развернутую во времени и пространстве информацию о микроскопической структуре и динамике электролитных растворов, труднодоступную из реального физико-химического эксперимента.

В настоящей работе выполнено МД моделирование бесконечно разбавленных растворов  $\text{Me}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Et}_4\text{N}^+$  (симметрии  $D_{2d}$  и  $S_4$ ),  $\text{Pr}_4\text{N}^+$  и  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  (рис. 1) в ацетонитриле (АН), диметилсульфоксиде (DMSO) и метаноле (MeOH) при  $T = 298.15$  К. Особое внимание уделено исследованию собственной структуры тетраалкиламмониевых катионов в жидкой фазе.

АН, DMSO и MeOH были выбраны как типичные представители разных классов растворителей, находящих широкое применение в научных исследованиях и химической практике.

### Методика МД моделирования

Моделирование осуществляли при помощи программного комплекса MDNAES [1] в NVT ансамбле. Поддержание температуры обеспечивалось с помощью термостата Берендсена [2] с временем релаксации  $\tau = 0.1$  пс. Межмолекулярные потенциалы взаимодействия были представлены суммой потенциалов Леннарда-Джонса 12-6,  $U_{ij}^{LJ}(r)$ , и кулоновского,  $U_{ij}^{Coul}(r)$  с применением периодических граничных условий. Для правильного учета конечного размера моделируемой системы короткодействующий потенциал был использован с поправкой сдвинутой силы [1]  $\Delta U_{ij}^{SF}(r)$ :

$$U_{ij}^{LJ}(r) = 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right] + \Delta U_{ij}^{SF}(r), \quad (1)$$

а для кулоновских взаимодействий использована поправка на реактивное поле [3],  $\Delta U_{ij}^{RF}(r)$ :

$$U_{ij}^{Coul}(r) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r} + \Delta U_{ij}^{RF}(r). \quad (2)$$

Для параметров потенциала Леннарда-Джонса были использованы правила комбинирования Лоренца-Бертло:

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_{ii} + \sigma_{jj}), \quad \varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}}. \quad (3)$$

Модельные системы состояли из одного иона и 511 (AN, MeOH) или 342 (DMSO) молекул растворителя. Поскольку в таких системах отсутствуют межмолекулярные взаимодействия, они являются моделями бесконечно разбавленных растворов. Плотность моделированных систем равнялась экспериментальной плотности чистых растворителей (786.6, 776.8 и 1095.8 кг/м<sup>3</sup> для метанола, ацетонитрила и диметилсульфоксида, соответственно) [4].

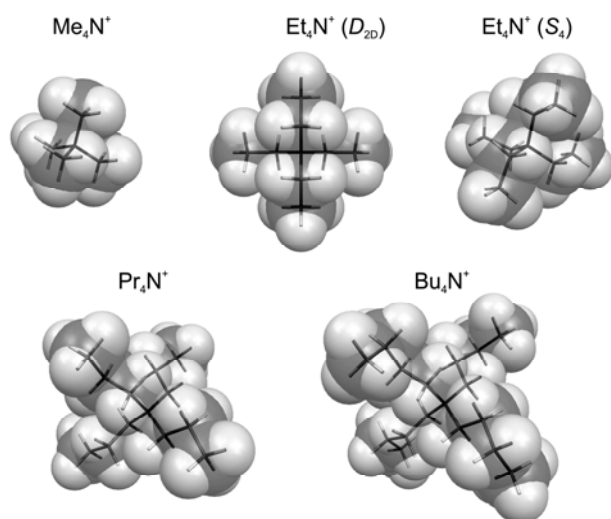


Рис. 1. Геометрия ТАА ионов в вакууме по результатам квантово-химических расчетов.

пакета GROMOS [8] (табл. 1), при этом их приписывали атомам углерода соответствующих групп. Для атомов водорода параметры короткодействующих потенциалов не задавали.

Молекулы растворителей были представлены следующими жесткими моделями: для MeOH – трехцентровой моделью H1 [5], для AN – трехцентровой моделью A [6], для DMSO – четырехцентровой моделью VG [7]. Выбор этих моделей обосновывается воспроизведением ими свойств чистых жидкостей [5-7]. Параметры моделей для молекул растворителей приведены в таблице 1. В этих моделях каждая метильная группа была представлена в виде одного объединенного атома (Me).

В настоящей работе для ТАА ионов были использованы параметры потенциала Леннарда-Джонса метильной и метиленовой групп из

Таблица 1. Параметры моделей молекул и ионов

Частица		MeOH			AN	
Атом (группа)	H <sub>0</sub>	O	Me	Me	C	N
$\sigma$ , нм	0	0.3083	0.3861	0.36	0.34	0.33
$\varepsilon$ , кДж/моль	0	0.7312	0.7579	1.588	0.416	0.416
$q$ ,  e	0.431	-0.728	0.297	0.269	0.129	-0.398
	$r_{\text{O}H_0} = 0.09451$ нм, $r_{\text{O}Me} = 0.14246$ нм, $\angle H_0O\text{Me} = 108.53^\circ$			$r_{\text{C}N} = 0.117$ нм, $r_{\text{C}Me} = 0.146$ нм, $\angle \text{MeCN} = 180^\circ$		
Частица		DMSO			$R_4N^+$	
Атом (группа)	O	S	Me	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	N'
$\sigma$ , нм	0.263	0.356	0.366	0.39199	0.3875	0
$\varepsilon$ , кДж/моль	1.7154	1.2970	0.9414	0.4896	0.73227	0
$q$ ,  e	-0.459	0.139	0.160	--	--	--
	$r_{\text{S}O} = 0.153$ нм, $r_{\text{S}Me} = 0.195$ нм, $\angle \text{OSMe} = 106.75^\circ$ , $\angle \text{MeSMe} = 97.4^\circ$					

Ион Me<sub>4</sub>N<sup>+</sup> моделировали как жесткую частицу с фиксированными расстояниями между всеми атомами. Для остальных ТАА ионов были специально сконструированы полужесткие модели, в которых валентные углы и длины связей были фиксированы, а двухгранные углы, образуемые звеньями углеводородных радикалов, могли изменяться в ходе моделирования.

Для решения уравнений движения для таких частиц использовали алгоритм RATTLE [9], для жестких частиц (молекулы растворителей и Me<sub>4</sub>N<sup>+</sup>) применяли метод последовательных

вращений [10]. Моделирование проводилось в NVT ансамбле с временным шагом интегрирования уравнений движения 1 фс.

В отличие от моделей молекул растворителей, в моделях ионов в явном виде учитывались все атомы. Начальные геометрии ионов были взяты как оптимальные конфигурации по результатам квантово-химических расчетов методом функционала плотности (B3LYP) в базисе 6-31+G(d) в вакууме с использованием пакета GAUSSIAN 98 [11]. Заряды на атомах были получены как средние из рассчитанных по методам Мерца-Синга-Кольмана [12,13] и Бренемана [14]. При этом парциальные заряды, использованные при моделировании и приведенные в таблице 2, усредняли послойно по четырем равноудаленным атомам углерода и 8 (для метиленовых групп) или 12 (для метильных групп) атомам водорода. Атомы, принадлежащие соответствующим слоям, указаны в таблице 2 цифрой после символа С или Н.

**Таблица 2.** Парциальные заряды на атомах ТАА ионов, использованные для МД моделирования. Цифры при атомах Н и С соответствуют номеру метильной (метиленовой) группы углеводородного радикала, считая от атома N'

Атом	Me <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	Et <sub>4</sub> N <sup>+</sup> (D <sub>2d</sub> )	Et <sub>4</sub> N <sup>+</sup> (S <sub>4</sub> )	Pr <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	Bu <sub>4</sub> N <sup>+</sup>
N'	0.25128	-0.18516	-0.01667	-0.10837	-0.20956
C1	-0.34433	0.12313	0.03423	-0.05249	-0.01937
H1	0.17717	0.05440	0.08854	0.08803	0.10885
C2	--	-0.22756	-0.28586	0.13567	-0.10127
H2	--	0.09730	0.10958	0.01638	0.05422
C3	--	--	--	-0.29802	0.09039
H3	--	--	--	0.09437	0.01411
C4	--	--	--	--	-0.18922
H4	--	--	--	--	0.05583

Для Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup> были построены две геометрические модели: с симметрией D<sub>2d</sub> и S<sub>4</sub> в вакууме. Как показано в работе [15], взаимный переход между этими конформациями в растворах происходит с малой скоростью, что позволяет исследовать в МД моделировании свойства каждого конформера отдельно. Следует отметить, что конформации D<sub>2d</sub> и S<sub>4</sub> иона Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup> присутствуют в кристаллических солях, но в растворах различить их методом ЯМР или другими спектроскопическими методами практически невозможно [15].

Для ионов Pr<sub>4</sub>N<sup>+</sup> и Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup> в качестве начальных были выбраны конформации с максимально удаленными концевыми метильными группами (рис. 1) в вакууме.

Моделирование всех систем осуществляли в четыре этапа: а) создание системы, б) приведение ее в состояние термодинамического равновесия при заданных внешних параметрах (обычно в течение 100 пс), в) вычисление функций радиального распределения (ФРР) (обычно в течение 100 пс) и определение границ сольватных оболочек, г) вычисление термодинамических, структурных и динамических свойств моделированных систем (как правило в течение 500-750 пс).

### Валидация моделей ионов

Валидация моделей ТАА – нетривиальная задача, сопряженная с рядом трудностей. Так, в отличие от одноатомных ионов, использовать для этого ион-молекулярные ФРР нецелесообразно в связи с отсутствием соответствующих экспериментальных величин. В качестве критериев качества моделей ионов были выбраны изменение энтальпии сольватации  $\Delta_c H^\circ$  ( $\Delta_{\text{soln}} H^\circ$ ) и коэффициент диффузии ( $D_i$ ) исследованных ионов в бесконечно разбавленных растворах.

Вычисление величин  $\Delta_c H^\circ$  исследованных ТАА ионов в метаноле, ацетонитриле и диметилсульфоксиде при  $T = 298.15$  К производили по формуле

$$\Delta_c H^\circ = U_{i+m} - U_m - U_i - RT, \quad (4)$$

где  $U_{i+m}$  – внутренняя энергия системы 1 ион + N молекул растворителя,  $U_m$  – внутренняя энергия системы, состоящей из N молекул растворителя,  $U_i$  – внутренняя энергия иона в идеальном газе.

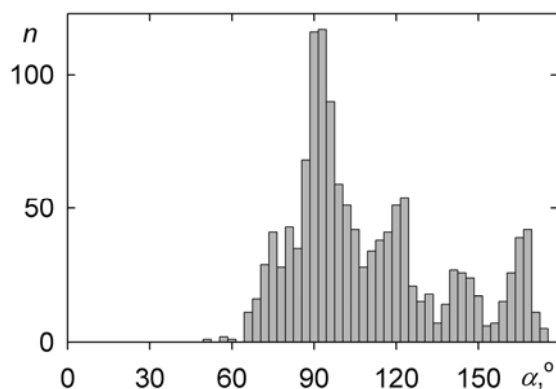
**Таблица 3.** Коэффициенты диффузии ( $D_i$ ) и энтальпии сольватации ( $\Delta_c H^\circ$ ) ТАА ионов в AN, DMSO и MeOH при 298.15 К

$D_i, 10^9 \text{ м}^2/\text{с}$						
Ионы	AN		DMSO		MeOH	
	эксп.	MD	эксп.	MD	эксп.	MD
$\text{Me}_4\text{N}^+$	2.52	1.7	0.477	0.72	1.83	1.3
$\text{Et}_4\text{N}^+ (D_{2d})$	2.26	1.5	0.436	0.58	1.63	1.2
$\text{Et}_4\text{N}^+ (S_4)$		1.6		0.36		1.1
$\text{Pr}_4\text{N}^+$	1.87	1.2	0.362	0.44	1.23	0.9
$\text{Bu}_4\text{N}^+$	1.64	1.0	0.291	0.42	1.04	0.7
$\Delta_c H^\circ, \text{ кДж/моль}$						
Ионы	AN		DMSO		MeOH	
	эксп.	MD	эксп.	MD	эксп.	MD
$\text{Me}_4\text{N}^+$	-266.3 $\pm 17.0$ [17] -232.6 [15]	-261*	-267.4 $\pm 17.0$ [17] -233.7 [15]	-175*	-250.7 $\pm 17.0$ [17] -217.0 [15]	-174*
$\text{Et}_4\text{N}^+ (D_{2d})$	-237.2 $\pm 17.0$ [17]	-283 -243*	-235.7 $\pm 17.0$ [17]	-136 -161*	-231.9 $\pm 17.0$ [17]	-204 -160*
$\text{Et}_4\text{N}^+ (S_4)$	-174.5 [15]	-185 -239*	-173.0 [15]	-115 -166*	-169.2 [15]	-100 -135*
$\text{Pr}_4\text{N}^+$	-240.6 [15] -190.4 [15]	-297 -233*	-235.2 [15] -185.0 [15]	-231 -168*	-236.2 [15] -186.0 [15]	-223 -164*
$\text{Bu}_4\text{N}^+$	-240 $\pm$ 20 [17]	-295 -246*	-234 $\pm$ 20 [17]	-223 -187*	-242 $\pm$ 20 [17]	-199 -148*

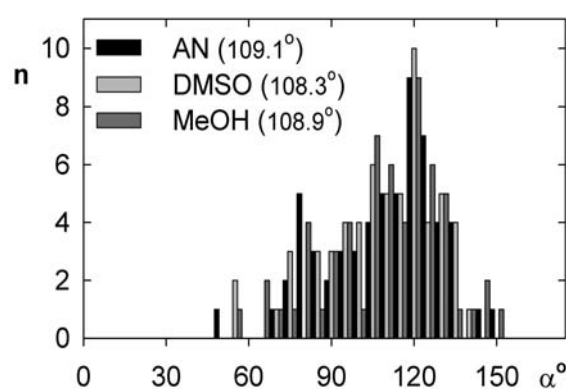
\* Данные относятся к жесткому иону.

Величину  $U_m$  вычисляли для системы, состоящей из 216 молекул растворителя, и затем умножали на  $N/216$  для получения внутренней энергии в расчете на  $N$  молекул. Внутренняя энергия иона в идеальном газе была вычислена как сумма потенциальной энергии иона в вакууме при  $T = 0 \text{ К}$  и кинетической энергии при заданной температуре. Слагаемое  $RT$ , представляющее собой разницу между изменением энтальпии и внутренней энергии, получено из соотношения

$$p\Delta V = p(V_{i,liquid} - V_{i,gas}) \approx -pV_{i,gas} = -RT. \quad (5)$$



**Рис. 2.** Распределение угла C4-N-C4' ( $\alpha$ ) внутри  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  в кристаллических солях  $\text{Bu}_4\text{NX}$ .



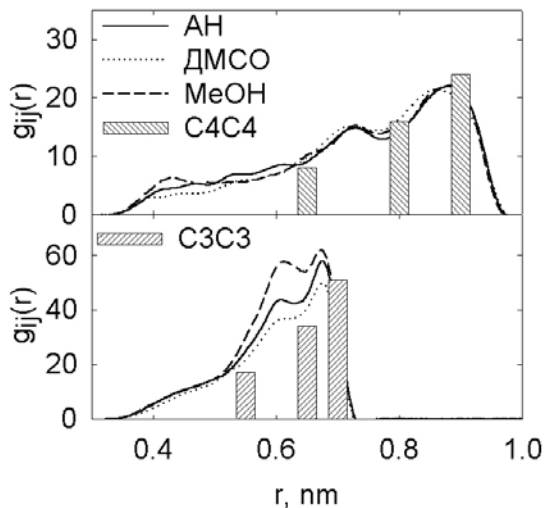
**Рис. 3.** Распределение угла C4-N-C4' ( $\alpha$ ) внутри  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  в бесконечно разбавленных растворах (в скобках приведены средние значения).

Результаты расчета изменения энтальпий сольватации и коэффициентов диффузии ионов представлены в таблице 3 совместно с экспериментальными данными. Экспериментальные

коэффициенты диффузии были пересчитаны из предельных молярных электропроводностей ионов [16]. Экспериментальные изменения энтальпий сольватации в неводных растворителях были рассчитаны из изменений энтальпии гидратации ионов и изменений энтальпии переноса ионов из воды в органический растворитель [15,17]. Как показывает сопоставительный анализ таблицы 3, в общем, наблюдается удовлетворительное согласие между экспериментальными величинами и значениями  $D_i$  и  $\Delta_c H^\circ$  ТАА ионов для всех исследованных растворителей.

### Внутренняя структура ТАА ионов в неводных растворах

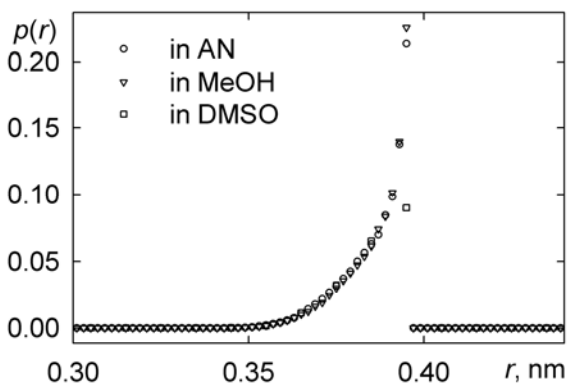
По внутренней структуре ТАА ионов в кристаллах имеется обширный набор данных, доступный из Cambridge structure database [18].



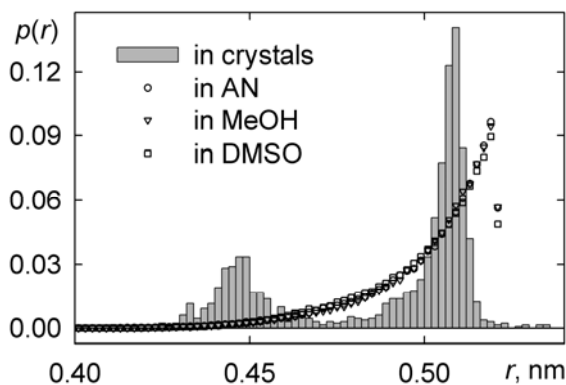
**Рис. 4.** Внутрионные ФРП C4-C4 ( $\text{Bu}_4\text{N}^+$ ) и C3-C3 ( $\text{Pr}_4\text{N}^+$ ) в бесконечно разбавленных растворах (линии). Столбцами показаны соответствующие межатомные расстояния для мгновенных конфигураций ионов.

На рис. 2 приведено распределение угла  $\alpha$  ( $\angle\text{C4-N-C4}'$ , где C4 и C4' – четвертые, считая от азота, атомы углерода разных цепочек) для большого набора кристаллических солей (более 1100 соединений), содержащих ион  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ . Как видно из этого рисунка, геометрия  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  в кристаллах обычно отличается от тетраэдрической, в которой угол должен равняться  $109.47^\circ$ .

На рис. 3 представлено распределение углов C4-N-C4' ( $\alpha$ ) в ионе  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  в бесконечно разбавленных растворах в AN, DMSO и MeOH. Угловое распределение, по сравнению с кристаллическими солями, становится ближе к идеальному тетраэдрическому. В частности, маловероятными являются значения угла  $\alpha$  большие, чем  $140^\circ$ . Следует также отметить, что среднее значение этого угла в растворах практически совпадает с идеальным тетраэдрическим ( $109.47^\circ$ ) (рис. 3).



**Рис. 5.** Внутрионные ФРП N<sup>+</sup>-C3 иона  $\text{Pr}_4\text{N}^+$  в бесконечно разбавленных растворах.



**Рис. 6.** Внутрионные ФРП N<sup>+</sup>-C4 иона  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  в бесконечно разбавленных растворах (символы) и кристаллических солях (диаграмма).

На рис. 4 приведены внутрионные ФРП C4-C4 для иона  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  и C3-C3 для иона  $\text{Pr}_4\text{N}^+$  в бесконечно разбавленных растворах в исследованных растворителях. Столбиками показаны межатомные расстояния в одной из возможных мгновенных конфигураций соответствующего иона. Внутрионные ФРП C4-C4 и C3-C3 (рис. 4) демонстрируют большúю подвижность концевых метильных групп  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  и  $\text{Pr}_4\text{N}^+$ . Характерно, что эти распределения близки во всех изученных растворителях.

Внутрионные ФРП атом азота – атом углерода метильной группы для ионов  $\text{Pr}_4\text{N}^+$  и  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  в бесконечно разбавленных растворах приведены на рис. 5 и 6. На рис. 6 показано также распределение расстояний N-C4 в кристаллических солях, содержащих  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ . В растворах наиболее

вероятное расстояние N-C4, равное 0.519 нм, несколько больше, чем в кристаллах (0.509 нм). Также маловероятным является сворачивание углеводородных цепочек, с уменьшением этого расстояния. Наиболее вероятное расстояние N-C3 для  $\text{Pr}_4\text{N}^+$  (рис. 5) составляет 0.395 нм. Расстояния от атома азота до концевых метильных групп других ТАА ионов составляют 0.260 нм для  $\text{Et}_4\text{N}^+$  (симметрии  $D_{2d}$  и  $S_4$ ) и 0.151 нм для  $\text{Me}_4\text{N}^+$ .

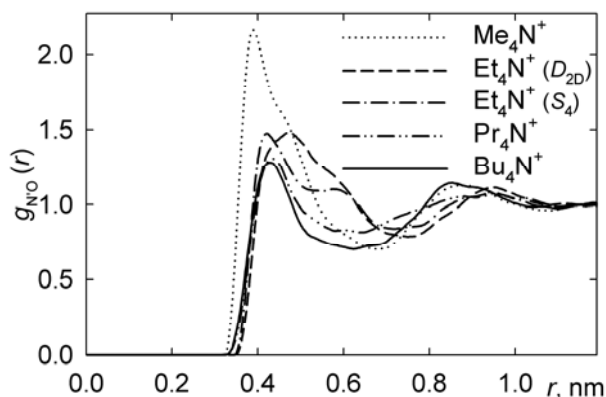


Рис. 7. ФРП  $\text{N}'(\text{R}_4\text{N}^+)-\text{O}(\text{MeOH})$  в бесконечно разбавленных растворах ТАА ионов в MeOH.

Таким образом, полученные результаты по внутренней геометрии ионов  $\text{Pr}_4\text{N}^+$  и  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  (рис. 2 – 6) позволяют заключить, что в неводных растворах наиболее вероятная геометрия этих ионов близка к тетраэдрической, так что концевые метильные группы каждого иона максимально удалены одна от другой. На основании этих выводов можно оценить максимально возможный размер (радиус) ионов как сумму наиболее вероятного расстояния между атомами азота и центром метильной группы ТАА иона и эффективного радиуса последней. В качестве радиуса терминальной метильной группы можно взять ее ван-дер-Ваальсов радиус, равный

$$r_{vdw} = \sqrt[6]{2\sigma}/2 \quad (6)$$

где  $\sigma$  – параметр потенциала Леннард-Джонса (табл. 1). Оцененные таким образом максимально возможные радиусы ТАА ионов составляют 0.368 ( $\text{Me}_4\text{N}^+$ ), 0.477 ( $\text{Et}_4\text{N}^+$  симметрии  $D_{2d}$  и  $S_4$ ), 0.612 ( $\text{Pr}_4\text{N}^+$ ) и 0.786 ( $\text{Bu}_4\text{N}^+$ ) нм.

Таблица 4. Положение первого максимума ( $r_1^{\max}$ , нм) на ФРП ион – координационный центр молекул растворителя ( $g_{\text{N}'\text{N}}$ ,  $g_{\text{N}'\text{O}}$  и  $g_{\text{N}'\text{O}}$ , соответственно), наименьший радиус ( $r_{\min}$ , нм) и средний эффективный радиус ( $r_{\text{ef}}$ , нм) ТАА ионов в бесконечно разбавленных растворах в AN, DMSO и MeOH

Ионы	AN			DMSO			MeOH		
	$r_1^{\max}$	$r_{\min}$	$r_{\text{ef}}$	$r_1^{\max}$	$r_{\min}$	$r_{\text{ef}}$	$r_1^{\max}$	$r_{\min}$	$r_{\text{ef}}$
$\text{Me}_4\text{N}^+$	0.407	0.222	0.295	0.365	0.217	0.293	0.387	0.214	0.291
$\text{Et}_4\text{N}^+(D_{2d})$	0.457	0.272	0.374	0.415	0.267	0.372	0.471	0.298	0.388
$\text{Et}_4\text{N}^+(S_4)$	0.441	0.256	0.367	0.415	0.267	0.372	0.419	0.246	0.362
$\text{Pr}_4\text{N}^+$	0.441	0.256	0.434	0.415	0.267	0.440	0.435	0.262	0.437
$\text{Bu}_4\text{N}^+$	0.445	0.260	0.498	0.413	0.265	0.501	0.441	0.268	0.502

С другой стороны, тетраэдрическая структура ТАА, особенно  $\text{Pr}_4\text{N}^+$  и  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ , благоприятствует проникновению молекул растворителя в пустоты между углеводородными радикалами. На рис. 7 в качестве примера показаны ФРП пар  $\text{N}'(\text{R}_4\text{N}^+)-\text{O}(\text{MeOH})$  в бесконечно разбавленных растворах в метаноле. Как видно из рис. 7, положения максимумов (т.е. наиболее вероятные расстояния N'-O) для ТАА ионов, начиная с  $\text{Et}_4\text{N}^+$ , мало зависит от размера иона. Аналогичная картина наблюдается также для ацетонитрила и диметилсульфоксида (табл. 4, колонки, обозначенные  $r_1^{\max}$ ). Как и в случае метильной группы, ван-дер-Ваальсов радиус атомов, координирующих ТАА ионы (N для AN, O для MeOH и DMSO), может быть оценен из параметров потенциала Леннард-Джонса по формуле (6). Вычитая ван-дер-Ваальсов радиус координирующих атомов молекул растворителя из величин  $r_1^{\max}$  получим минимально возможные (доступные) радиусы ТАА ионов  $r_{\min}$  (табл. 4). Наконец, полученные максимальные и минимальные оценки радиусов ТАА ионов в неводных растворителях позволяют оценить их эффективные средние радиусы, которые можно использовать в теоретических расчетах. Такие величины, обозначенные как  $r_{\text{ef}}$ , и найденные как средние арифметические от минимально и максимально возможных размеров ТАА ионов также приведены в табл. 4. Интересно отметить, что полученные

таким образом оценки, неплохо согласуются (особенно для  $\text{Pr}_4\text{N}^+$  и  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ ) со структурными радиусами ТАА ионов ( $\text{Me}_4\text{N}^+ - 0.347$ ,  $\text{Et}_4\text{N}^+ - 0.400$ ,  $\text{Pr}_4\text{N}^+ - 0.452$ ,  $\text{Bu}_4\text{N}^+ - 0.494$  нм [19]), широко используемыми в физико-химических расчетах. Наибольшее отличие наблюдается для иона  $\text{Me}_4\text{N}^+$ , что связано, по видимому, с переоценкой структурного размера этого иона, найденного из объемных свойств углеводородов [19, 20], за счет включения в расчет объема пустот между молекулами.

### Благодарности

Авторы выражают глубокую признательность Шишкину О.В. за предоставленные данные относительно структуры солей ТАА ионов, полученные из Cambridge structure database.

### Литература

1. Калугин О.Н., Волобуев М.Н., Колесник Я.В. Вест. Харьк. ун-та. Химия. 1999. № 454, Вып. 4 (27). С. 58-79.
2. Berendsen H.J.C, Postma J.P.M., van Gunsteren W.F., Di Nola A., Haak J.R. J. Chem. Phys. 1984. Vol. 81. No. 6. P. 3684-3690.
3. Neumann M. J. Chem. Phys. 1985. Vol. 82. No. 12. P.5663-5667.
4. Термодинамические характеристики неводных растворов электролитов: Справочник / Под ред. Г.М. Полторацкого. Л.: Химия. 1984. 304с.
5. Naughtney M., Ferrario M., McDonald I.R. J. Phys. Chem. 1987. Vol. 91. No. 19. P. 4934-4940.
6. Mountain R.D. J. Chem. Phys. 1997. Vol. 107. No. 10. P. 3921-3923.
7. Liu H., Müller-Plathe F., van Gunsteren W.F. J. Am. Chem. Soc. 1995. Vol. 117. No 15. P. 4363-4366.
8. Biomolecular Simulation: The GROMOS96 Manual and User Guide / van Gunsteren W.F., Billetter S.R., Eising A.A., Hünenberger P.H., Kröger P., Mark A.E., Scott W.R.P., Tironi I.G. ZŠrich, Groningen: Hochschulverlag AG an der ETH ZŠrich and BIOMOS b.v. 1996. 320 p.
9. Andersen H.C. J. Comput. Phys. 1983. Vol. 52. No. 1. P. 24-34.
10. Колесник Я.В., Калугин О.Н., Волобуев М.Н. Хим. физика. 2001. Т. 20. № 3. С. 16-21.
11. Gaussian 98, Revision A.3, M.J. Frisch, *et al.*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
12. Singh U. C., Kollman P. A. J. Comp. Chem. 1984. Vol. 5. No. 2. P.129-145.
13. Besler B.H., Merz K.M., Kollman Jr.A., Kollman P.A. J. Comp. Chem. 1990. Vol.11 No. 4. P. 431-439.
14. Breneman C.M., Wiberg K.B., J. Comp. Chem. 1990. Vol. 11. P. 361-373.
15. Luzhkov V.B., Österberg F., Acharya P., Chattopadhyaya J., Åqvist J. Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. Vol. 4. No 21. P. 4640-4647.
16. Krumgalz B.S. J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1983. Vol. 79. P. 571-587.
17. Nagano Y., Mizuno H., Sakiyama M. J. Phys. Chem. 1991. Vol. 5. № 6. P.2536-2540.
18. Allen, F.H. Acta Cryst. 2002, Vol. B58. P. 380-388.
19. Barthel J., Gores H.-J., Schmeer G., Wachter R. Phys. and Inorg. Chem. 1983. Vol. 11. P. 33-144.
20. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: ИЛ. 1963. 647 с.

Поступила в редакцию 30 августа 2005 г.

Kharkov University Bulletin. 2005. №669. Chemical Series. Issue 13(36). O.N. Kalugin. Yu.I. Pazura, Ya.V. Kolesnik Internal structure of tetraalkylammonium ions in infinitely diluted solutions in acetonitrile, dymethyl sulphoxide and methanol.

Molecular dynamics simulation of infinitely diluted solutions of tetraalkylammonium (TAA) ions  $\text{Me}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Et}_4\text{N}^+$  (symmetry  $D_{2d}$  and  $S_4$ ),  $\text{Pr}_4\text{N}^+$  and  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  in acetonitrile, dymethyl sulphoxide and methanol at 298.15 K has been performed. Analysis of intraionic angles and interatomic distances indicates the unfolded geometry close to tetrahedral for  $\text{Pr}_4\text{N}^+$  and  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  in nonaqueous solvents. It was shown that solvent molecules occupy empty space formed by hydrocarbon radicals of TAA ions. Effective averaged radii of  $\text{Me}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Et}_4\text{N}^+(D_{2d})$ ,  $\text{Et}_4\text{N}^+(S_4)$ ,  $\text{Pr}_4\text{N}^+$  and  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  ions were estimated as 0.291-0.295, 0.372-0.388, 0.362-0.372, 0.434-0.440, 0.498-0.502 nm, correspondingly.