

УДК 547.495.9

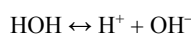
## КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ДРОБНЫХ ЗАРЯДОВ НА АТОМАХ В МОЛЕКУЛЕ ГУАНИДИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

© Д.В. Балыбин, О.Ю. Кузина, В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова

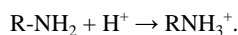
*Ключевые слова:* протонирование; кислотность; дробный заряд; гуанидин; делокализация; каноническая структура; неоптимизированные базисные функции.

Посредством квантово-механического расчета дробных электрических зарядов (в единицах заряда электрона) на атомах в молекуле гуанидина и некоторых его производных получены численные значения частичных зарядов и оценена, в первом приближении, кислотность протонированных форм молекул рассматриваемых соединений.

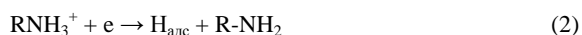
Высокая основность азотсодержащих соединений обуславливает существенное повышение рН (водные растворы) или кислотности (неводные среды) систем, в которых протекают многочисленные химические или электрохимические процессы. В частности, в водных растворах это обусловлено сдвигом равновесия электролитической диссоциации воды



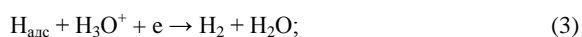
вправо в силу удаления из среды взаимодействия сольватированного протона за счет процесса протонирования [1], в частности, для первичных аминов по схеме:



Изменение рН и кислотности среды ведет к изменению сорбционной способности сорбатов и сорбентов, различиям в процессах сольватации и в целом не позволяет однозначно оценивать кинетические характеристики процессов. В случае катодных электрохимических реакций разряда ионов водорода это приводит к снижению концентрации  $\text{H}^+_{\text{solv}}$  и появлению доноров протонов иной природы, т. е. в целом параллельно начинают реализовываться, по крайней мере, две катодные реакции разряда:



или реакции электрохимической рекомбинации:



что может существенно затруднять интерпретацию кинетических закономерностей. Еще более неоднозначная ситуация наблюдается при переходе к неводным и, тем более, смешанным растворителям или производным какого-либо сильного основания. Дело в том,

что оба фактора могут менять константу основности веществ и константу кислотности их протонированной формы [2]. Можно предположить, что в последнем случае величины  $K_a$  и  $K_b$  могут быть функциями величины дробного заряда на атоме азота, что предопределило *цель работы* – проведение квантово-механических расчетов величины и знака дробных зарядов на атомах азота гуанидина как очень сильного основания [2] и ряда его производных.

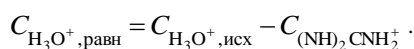
Между тем, если константы кислотности или основности достаточно большого количества соединений в водных средах известны [2], то подобные величины для неводных растворов, как правило, не оценивались. Что же касается смешанных водно-органических растворителей, то в этом случае ситуация осложняется за счет наличия нескольких форм существования протона, его пересольватации и в целом процесса перепротонирования в зависимости от соотношения компонентов в смешанных сольвентах.

В ряде работ [3–9] было проведено исследование органических одноосновных оснований различной силы на кинетику реакции выделения водорода и его твердофазную диффузию в металл в индивидуальных и смешанных водно-этиленгликолевых и водно-этанольных растворителях. Постулирование существования соответствующих частиц добавок и растворителя в той или иной форме базировалось на справочных величинах констант кислотности протонированных форм частиц исследуемых органических веществ [1–2, 10–12]. Однако если исследуемое вещество [13] получены впервые в результате целевого органического синтеза, то оценить их кислотно-основной характер количественно не представляется возможным. На основе справочных данных [2] в [13] показано, что при использовании для иона гуанидиния  $pK_a$ , равного 11,

$$[(\text{NH}_2)_2\text{CNH}_2^+] / [(\text{NH}_2)_2\text{CNH}] = 10^{11} \cdot [\text{H}^+].$$

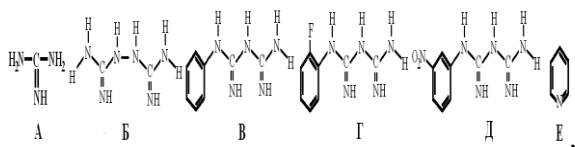
Таким образом, в присутствии  $\text{C}_\text{H}^+$  в пределах  $1,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л (рассматриваемый в рамках исследования [13] интервал кислотности среды) отношение концентрации ионов гуанидиния к непротонированной форме

составляет  $10^{11}$ – $10^9$ . Следовательно, в исследуемых водных средах молекулярная форма гуанидина практически отсутствует, и одновременно несколько понижается исходное содержание ионов гидроксония:



Аналогичный вывод можно сделать и для условно безводных этиленгликолевых сред с теми же значениями кислотности с той лишь разницей, что в них протон существует в форме иона гликоля  $C_2H_4(OH)_2H^+$ .

В качестве рассматриваемых веществ были выбраны для расчета молекулы следующих соединений:



где А – гуанидин, Б – бигуанидин, В – фенилбигуанидин (ФБГ), Г – орто-фторфенилбигуанидин (о-ФФБГ), Д – мета-нитрофенилбигуанидин (м-НФБГ), Е – пиридин.

Достоверных данных о кислотно-основных свойствах и распределении электронной плотности (дробных электрических зарядов) на атомах в молекуле бигуанидина, фенилбигуанидина, орто-фторфенилбигуанидина, мета-нитрофенилбигуанидина в литературе нам найти не удалось. Можно лишь полагать, что в силу присутствия четырех атомов азота в молекулах ФБГ, о-ФФБГ и м-НФБГ эти вещества обладают ярко выраженными основными свойствами, подобно гуанидину-сильному однокислотному основанию с  $pK_a$  протонированной формы в пределах 11...13,6 [2].

Электронную структуру молекулы гуанидина, бигуанидина, ФБГ, о-ФФБГ, м-НФБГ и соответствующих катионов рассчитывали, используя полуэмпирические методы расчета. В них уравнение Шредингера решается для молекул с использованием определенных приближений и упрощений. Все методы этой группы характеризуются тем, что расчет ведется только для валентных электронов. Применяются стандартные не оптимизированные базисные функции электронных орбиталей и некоторые параметры, полученные экспериментально. Последние устраняют необходимость расчетов ряда недостаточно надежно получаемых величин и уточняют постулируемые приближения. Гуанидин  $HN=C(NH_2)_2$  и катион  $H_2N^+=C(NH_2)_2$ , образующийся при протонировании, стабилизированы за счет делокализации. В катионе положительный заряд симметрично размыт вследствие того, что гибридная структура образуется за счет трех гибридизующихся эквивалентных структур с равной энергией. В случае нейтральной молекулы (где две канонические структуры включают разделение заряда) столь эффективной делокализации не происходит. В результате катион оказывается стабилизированным сильнее, чем нейтральная молекула, и протонирование является, следовательно, энергетически выгодным процессом. Именно поэтому гуанидин и является очень сильным основанием. Расчеты по распределению электронной плотности

на атомах в молекулах гуанидина и его производных производились с использованием метода сопряженных направлений. На рис. 1 представлена диаграмма распределения зарядов в молекуле гуанидина и катионе гуанидиния, на рис. 2 и 3 – соответствующая картина для молекул бигуанидина и катиона бигуанидиния.

Из полученных данных следует, что заряды на атомах азота в структурах бигуанидина и бигуанидиния (рис. 2 и 3) несколько ниже, хотя и незначительно, чем в гуанидине, и при протонировании выравнивания зарядов, а значит, и связанной с этим стабилизации структуры не происходит. Следовательно, можно сделать вывод о том, что основность бигуанидина, в первом приближении, несколько ниже, чем у гуанидина. На рис. 4 представлен аналогичный расчет молекулы фенилбигуанидина, на рис. 5 – ортофторфенилбигуанидина.

Для сравнительной оценки дробных электрических зарядов на атомах рассматриваемых структур был произведен квантово-механический расчет значений соответствующих величин для молекулы пиридина (рис. 6Б).

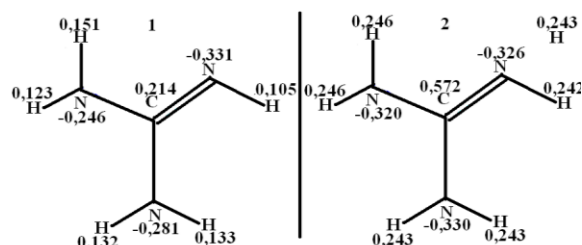


Рис. 1. Распределение электронной плотности в молекуле гуанидина (1) и катионе гуанидиния (2)

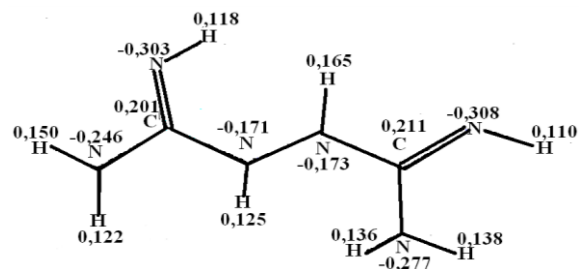


Рис. 2. Распределение электронной плотности в молекуле бигуанидина

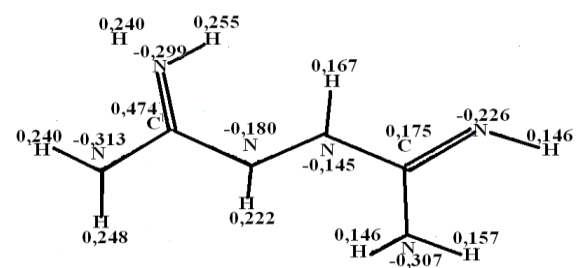


Рис. 3. Распределение электронной плотности в катионе бигуанидиния

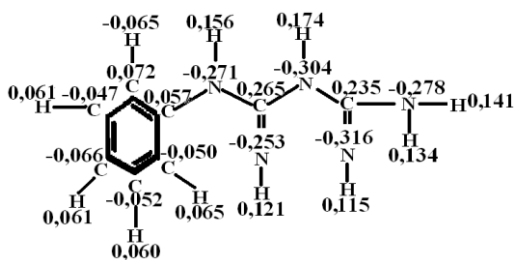


Рис. 4. Распределение электронной плотности в молекуле фенилбигуанидина

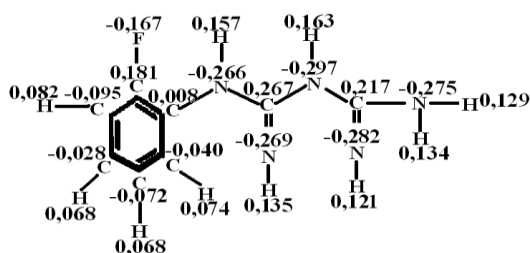
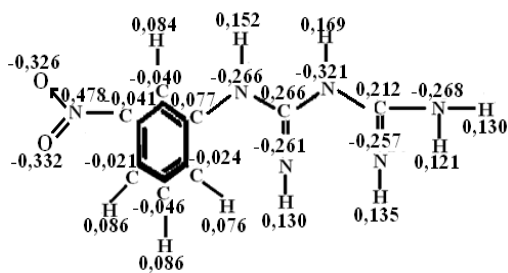
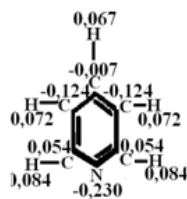


Рис. 5. Распределение электронной плотности в молекуле орто-фторфенилбигуанидина



А)



Б)

Рис. 6. Распределение электронной плотности в молекулах мета-нитрофенилбигуанидина (А) и пиридина (Б)

Благодаря неподеленной паре электронов, локализованной на  $sp^2$ -гибридизованной орбитали гетероатома, которая лежит в плоскости кольца, пиридин проявляет свойства третичного амина (возможны протонирование, алкилирование, ацилирование атома азота, а также донорно-акцепторные взаимодействия). Наличие атома азота в молекуле пиридина приводит к перераспределению электронной плотности по системе  $\pi$ -связей (отрицательный мезомерный эффект –  $\pi$ ,  $\pi$ -сопряжение) и  $\sigma$ -связей (отрицательный индукционный эффект). При этом электронная плотность в кольце пони-

жается в положениях 2, 4, 6 (рис. 6Б), на этих атомах углерода она имеет значения: 0,005, –0,007, 0,005 – соответственно (здесь и далее дробные электрические заряды приведены в единицах заряда электрона). Дробный электрический заряд на атоме азота, который играет роль заместителя второго рода в пиридиновом кольце и обуславливает его свойства как третичного амина, составляет –0,230 (рис. 6Б), что в ряду рассчитываемых структур для атома азота имеет минимальное значение. Так, для гуанидина значения этих величин составляют –0,246, –0,331 и –0,281, в случае бигуанидина соответствующие величины равны: –0,303; –0,246; –0,171; –0,308 и –0,277. Наличие фенильного заместителя приводит к следующим значениям дробных зарядов на азоте: –0,271; –0,253; –0,304; –0,316; –0,278. Введение в фенильный заместитель фтора (рис. 5) или нитро-группы (рис. 6А) существенно не изменяет дробные электрические заряды на атомах азота, теоретически ответственных за адсорбцию, протонирование и донорно-акцепторные взаимодействия. Численные значения зарядов на атомах азота в ФБГ, о-ФФБГ и м-НФБГ практически не различаются, во всяком случае, различия эти не проявляются в кислотно-основных свойствах рассматриваемых производных гуанидина. Наблюдаемые теоретически рассчитанные близкие значения величин дробных зарядов можно объяснить с тех позиций, что бензольное ядро как единая ароматическая система, вступая в  $\pi$ -электронное взаимодействие с заместителями (фтор, нитро-группа) нивелирует их влияние на дробные заряды атомов азота в заместителе бигуаниде, в силу стабильной структуры ароматического кольца и одновременного наличия нескольких атомов азота различного характера (первичные и вторичные) в бигуанид-радикале. Резюмируя результаты квантово-механического расчета, можно сказать, что, вопреки ожиданиям, заряды на атомах азота фенилбигуанидина (рис. 4), орто-фторфенилбигуанидина (рис. 5) и мета-нитрофенилбигуанидина (рис. 6А) несколько выше, чем в молекуле бигуанидина, но меньше, чем в молекуле гуанидина. Достичь при протонировании выравнивания зарядов за счет делокализации электронной плотности в фенилбигуанидине, орто-фторфенилбигуанидине, мета-нитрофенилбигуанидине невозможно, поэтому имеет место предположение о том, что ФБГ, о-ФФБГ, м-НФБГ существенно не различаются по основности, которая несколько ниже, чем у гуанидина, но значительно выше, чем у пиридина [2], т. е. имеет место неравенство:

$$pK_a^{NH_2(NH_2)_2^+} > (pK_a^{ФБГH^+} \approx pK_a^{o-ФФБГH^+} \approx pK_a^{m-НФБГH^+}) > pK_a^{C_5H_5NH^+}$$

и

$$(11,0 - 13,6) > pK_{a,i} > 4,2 [2].$$

В силу этого предыдущее неравенство можно заменить следующим:

$$pK_a^{ФБГH^+} \approx pK_a^{o-ФФБГH^+} \approx pK_a^{m-НФБГH^+} \approx 11...13,6,$$

т. е. протонирование гуанидина, бигуанидина, ФБГ, о-ФФБГ и м-НФБГ практически идентично.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Измайлов Н.А.* Электрохимия растворов. М.: Химия, 1964. 488 с.
2. *Альберт А., Сержент А.Е.* Константы ионизации кислот и оснований. М.: Химия, 1964. С. 179.
3. *Вигдорович В.И., Дьячкова Т.П., Пупкова Л.Е., Цыганкова Л.Е.* Взаимосвязь кинетики восстановления водорода на железе и потока диффузии водорода в углеродистую сталь в кислых растворах // Электрохимия. 2001. Т. 37. № 12. С. 1437-1445.
4. *Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Копылова Е.Ю.* Влияние гидроарсената натрия на кинетику восстановления ионов водорода на железе и диффузию водорода через стальную мембрану из водных и этиленгликолевых растворов HCl // Электрохимия. 2003. Т. 39. № 7. С. 832-839.
5. *Вигдорович В.И., Алехина О.В.* Влияние концентрации воды и тиомочевины на кинетику выделения водорода и его диффузию через стальную мембрану из растворов системы  $C_2H_4(OH)_2 - H_2O - HCl$  // Коррозия: материалы, защита. 2004. № 12. С. 8-13.
6. *Зарапина И.В.* Влияние сольватационных эффектов в присутствии пиридина на кинетику реакции выделения водорода и его диффузию через стальную мембрану в кислых этиленгликолевых растворах: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Тамбов, 2006. 23 с.
7. *Цыганкова Л.Е., Протасов А.С., Бальбин Д.В., Макольская Н.А.* Определение истинных констант реакции выделения водорода и его твердофазной диффузии в условиях адсорбции ингибитора // Коррозия: материалы, защита. 2009. № 10. С. 34-38.
8. *Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Бальбин Д.В.* Кинетика реакции выделения водорода на железе и его диффузия через мембрану из этиленгликолевых растворов // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. № 5. С. 103-108.
9. *Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Balybin D.V.* Influence of guanidine on kinetics of hydrogen evolution reaction on iron and its diffusion through steel membrane in acidic chloride media // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2011. V. 653. № 1. P. 1-6.
10. *Вигдорович В.И., Агладзе Т.Р.* Сольватационные эффекты в бинарных смесях органический растворитель – вода и кинетика электродных процессов // Электрохимия. 1975. Т. 11. № 1. С. 85-90.
11. Электродные процессы в растворах органических соединений / под ред. Б.Б. Дамаскина. М.: Изд-во МГУ, 1985.
12. *Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е.* Кислотно-основное взаимодействие ионов лиония и лиата в этиленгликолевых, метанольных и этанольных растворах хлористого водорода, содержащих небольшие добавки воды // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 11. С. 2968-2970.
13. *Бальбин Д.В.* Влияние гуанидина и фенилбигуанидина на кинетику реакции выделения водорода на железе и его диффузию через стальную мембрану в этиленгликолевых растворах HCl: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Тамбов, 2011.

Поступила в редакцию 9 июля 2012 г.

Balybin D.V., Kuzina O.Y., Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E. QUANTUM-MECHANICAL CALCULATION OF FRACTIONAL CHARGES ON ATOMS IN MOLECULE OF GUANIDINE AND ITS DERIVATIVES

Numerical values of partial charges on atoms in molecule of guanidine and some its derivatives have been obtained by quantum-mechanical calculation of fractional electric charges (in units of electron charge) and acidity of protonation forms of molecules under consideration has been estimated in first approximation.

*Key words:* protonation; acidity; fractional charge; guanidine; delocalization; canonical structure; non optimized basic functions.