

КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИЙ РАСЧЁТ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР РЯДА ГУАНИДИНА

Д. В. Балыбин, Е. В. Евсеева, Е. Д. Попова, А. А. Костякова

Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина

Поступила в редакцию 06.06.2014 г.

Аннотация. Выполнен квантово – механический расчёт зарядов на атомах в молекулах гуанидина и его производных: фенилбигуанидина, мета-нитрофенилбигуанидина, орто-фторфенилбигуанидина, их протонированных форм. Введение в качестве заместителя фенильного радикала существенно не изменяет величины дробных зарядов на предполагаемо протонируемых атомах азота. Введение нитро-группы и фтора в бензольное кольцо в качестве заместителя несколько меняет величины зарядов на атомах, но изменения оказываются незначительными.

Ключевые слова: молекула, структура, гуанидин, производные, сольватация, протонированная форма.

Abstract. Made of the quantum - mechanical calculation of charges on atoms in molecules guanidine and its derivatives: phenylpiperidine, meta-nitrophenylhydrazine, ortho-fluorophenylpiperidine, their protonated forms. Introduction as Deputy phenyl radical not significantly changes the values of the fractional charges for supposedly protonirovannykh the nitrogen atoms. The introduction of nitro-groups and fluorine in the benzene ring as Deputy several changes of the magnitude of the charges on atoms, but the changes are minor.

Keywords: molecule, structure, guanidine derivatives, solvation, protonated form

Гуанидин и его производные характеризуются высокой сорбционной способностью на металлах [1, 2], в силу чего могут принципиально изменять кинетику протекающих на них реакций, в частности в растворах электролитов. Однако, характер влияния на кинетические параметры и механизм процессов [3] определяется строением их молекул, связанных с введением заместителя непосредственно в основу или в фенильный радикал, сам выступающий в качестве подобного агента [4]. Помимо этого, следует полагать, что как гуанидин, так и его производные являются сильными основаниями [5] и практически нацело протонированы в водных средах. Возможна и сольватация их молекулярных и протонированных форм молекулами воды. Оба эффекта могут вызвать изменения величины и даже знака заряда на атомах азота, выступающих в качестве центров адсорбции (ЦА), как за счёт электростатического,

так и донорно – акцепторного взаимодействия с адсорбентом [6]. В связи с этим целью настоящей работы явилось проведение квантово – механического расчёта дробных электрических зарядов на атомах азота, способных вступать во взаимодействие с ЦА как функция природы заместителя молекулы гуанидина, выступающего в качестве него фенильного радикала, эффектов протонирования и сольватации.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электронную структуру молекул гуанидина и его производных – фенилбигуанидина (ФБГ), орто – фторфенилбигуанидина (о-ФФБГ), мета – нитрофенилбигуанидина (м-НФБГ) рассчитывали посредством полуэмпирических методов (AM1, MNDO). 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 надёжно получаемых величин и уточняют постулируемые приближения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлена диаграмма распределения зарядов в молекуле гуанидина (1) и ионе гуанидиния (2).

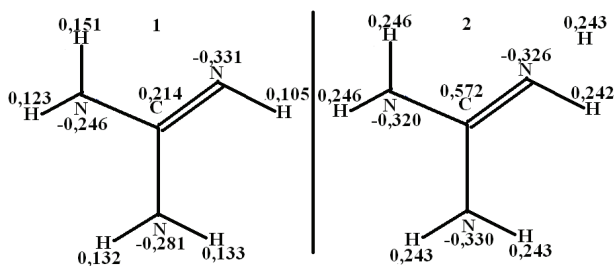


Рис. 1. Распределение электронной плотности в молекуле гуанидина (1) и ионе гуанидиния (2).

Гуанидин $\text{HN}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$ и катион гуанидиния $\text{H}_2\text{N}^+=\text{C}(\text{NH}_2)_2$, 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. Расчёты по распределению электронной плотности на атомах в молекулах гуанидина и его производных производились с использованием метода сопряжённых направлений.

Более общая количественная картина такова. Заряды на атомах азота гуанидина составляют -0,246; -0,331 и -0,281. В случае иона гуанидиния соответствующие величины равны: -0,320; -0,326 и -0,330.

Введение в молекулу бигуанидина фенильного заместителя (рис. 2) приводит к следующим значениям дробных зарядов на азоте: -0,271; -0,253; -0,304; -0,316; -0,278, что достаточно близко по отношению к результатам предыдущих расчётов. В целом наличие фенильного заместителя практически не сказывается на зарядах атомов азота и их

активности. В силу этого:

$$pK_a^{\text{гуанидина}} \approx pK_a^{\text{ФБГ}} \approx 11 \dots 13,6,$$

то есть протонирование фенилбигуанидина и гуанидина практически идентично. Введение в фенильный заместитель фтора в случае о-ФФБГ (здесь не приводится, так как не несёт дополнительной информации) или нитро-группы – м-НФБГ (рис. 3) существенно не изменяет дробные электрические заряды на атомах азота, теоретически ответственных за адсорбцию, протонирование и донорно-акцепторные взаимодействия.

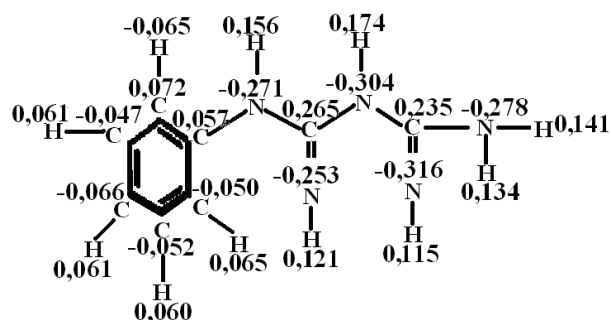


Рис. 2. Распределение электронной плотности в молекуле фенилбигуанидина.

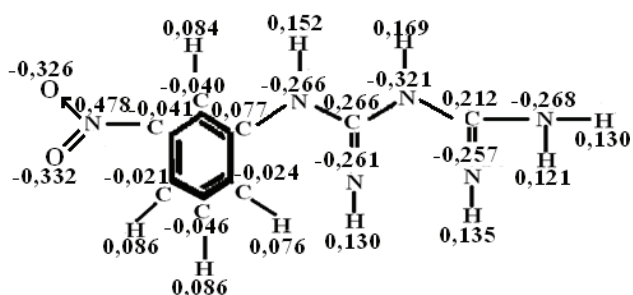


Рис. 3. Распределение электронной плотности в молекуле мета-нитрофенилбигуанидина.

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. Таким образом, ФБГ, о-ФФБГ, м-НФБГ существенно не различаются по основности, которая несколько ниже, чем у гуанидина, но значительно выше, чем у пиридина [5], то есть имеет место неравенство $pK_a^{\text{NH}_2(\text{NH}_2)_2^+} > (pK_a^{\text{ФБГ}} \approx pK_a^{\text{о-ФФБГ}} \approx pK_a^{\text{м-НФБГ}}) > pK_a^{\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+}$ и $(11,0 - 13,6) > pK_{a,i} > 4,2$. [5]

Наличие иона гидроксония с сольватной оболочкой, состоящей из 4 молекул растворителя (H_2O), приводит к следующим результатам дробных зарядов на атомах азота в молекуле ФБГ: -0,271; -0,195; -0,318; -0,303; -0,377. Как видно, для структур, состоящих из молекулы ФБГ (м-НФБГ) и сольватированного иона H_3O^+ , распределение дробных зарядов на атомах азота существенно не изменяется по сравнению со структурами без сольватированного иона оксония. В этом случае целесообразно отметить, что благодаря сходному строению и распределению дробных зарядов на атомах теоретически отвечающих за основность и адсорбцию на металлической поверхности действие их на механизм РВВ на железе и природу лимитирующих стадий этого процесса аналогично.

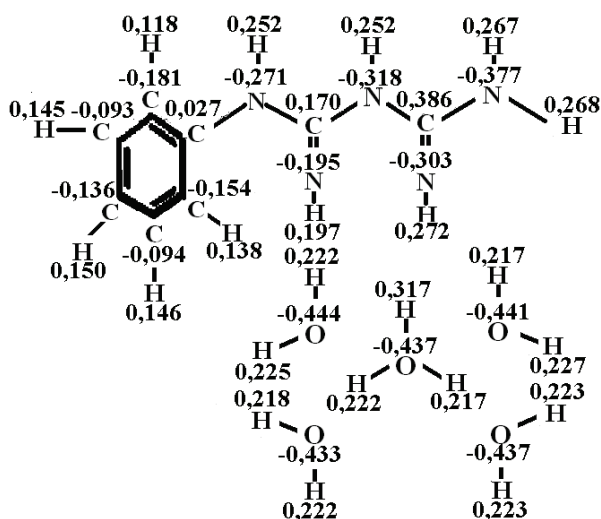


Рис. 4. Распределение электронной плотности в структуре ФБГ· H_3O^+ _{solv}

ВЫВОДЫ

Таким образом, строение молекул (наличие определённых групп атомов) и схожее распределение электронной плотности на атомах можно считать одними из критериев прогнозирования и оценки кинетики и механизмов электродных процессов. Это открывает новые возможности в плане управления электрохимических процессов посредством введения различных количеств ПАВ в соответствующие системы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Damaskin В. В. Adsorption phenomena on a mercury electrode in solutions of guanidinium perchlorate / В. В. Damaskin, S. L. Dyatkina, V. V. Kras'ko // Soviet Electrochemistry. — 1983. — Vol.19, №1. — P.87-91.
2. Дяткина С.Л. Адсорбционное поведение нитрата гуанидиния на поверхности ртутного электрода / С. Л. Десяткина, Б. Б. Дамаскин, М. З. Выгодская // Электрохимия. — 1980. — Т.16, №7. — С.996-1001.
3. Кинетика электродных процессов / А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов. — М.: Изд-во МГУ, 1952. — 319 с.
4. Кришталек Л. И. Экспериментальное исследование элементарного акта электронных реакций / Л. И. Кришталек // Итоги науки и техники. Электрохимия. М.: ВИНТИ, — 1977. — Т.12. — С. 5-55.
5. Альберт А. Константы ионизации кислот и оснований / А. Альберт, А. Е. Сергент. — М.: Химия. — 1964. — 179 с.
6. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов / Н.А. Измайлов. — М.: Химия. — 1964. — 488 с.

Балыбин Дмитрий Викторович — кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры аналитической и неорганической химии, ФГБОУ ВПО Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина; e-mail: omen044@rambler.ru

Balybin Dmitrij V. — candidate of chemical sciences, assistant professor of analytical and inorganic chemistry department, Tambov State University named after G.R. Derzhavin; e-mail: omen044@rambler.ru

Евсеева Елена Витальевна — аспирантка 3-его курса, кафедра математического анализа, ФГБОУ ВПО Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина; e-mail: evseeva.elena.1989@gmail.com

Evseeva Elena V. — graduate student of the 3rd course, Department of mathematical analysis, Tambov State University named after G.R. Derzhavin; e-mail: evseeva.elena.1989@gmail.com

Попова Екатерина Дмитриевна — студентка 4 курса специальности «химия», ФГБОУ ВПО Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина; e-mail: katyavrach1992@mail.ru

Костякова Анна Алексеевна — студентка 4 курса специальности «химия», ФГБОУ ВПО Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина; e-mail: anya.kostyakova2014@yandex.ru

Popova Ekaterina D. — 4th year student of speciality «Chemistry» in Tambov State University named after G.R. Derzhavin; e-mail: katyavrach1992@mail.ru

Kostyakova Anna A. — 4th year student of speciality «Chemistry» in Tambov State University named after G.R. Derzhavin; e-mail: anya.kostyakova2014@yandex.ru