

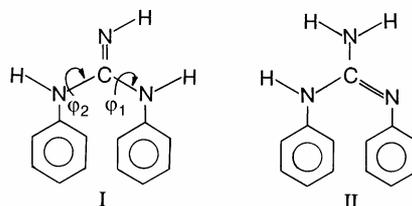
УДК 539.196.3+541.124

В.Н. БОЧАРОВ, С.Ф. БУРЕЙКО, А. КОЛЬ, М. РОСПЕНК

**КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛЫ  
ДИФЕНИЛГУАНИДИНА И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ  
ИССЛЕДОВАНИЯ ЕГО ТАУТОМЕРНОГО СТРОЕНИЯ В РАСТВОРЕ**

Квантовохимические расчеты структуры молекулы N,N'-дифенилгуанидина (ДФГ) методами MNDO-PM3 и AM1 доказывают предпочтительность существования ее в виде асимметричного таутомера с основным центром C=N—. Данные ИК и УФ спектроскопии, измерений дипольных моментов и средних молекулярных весов растворов ДФГ в неполярных и малополярных растворителях подтверждают результаты расчетов и свидетельствуют об образовании в растворах циклических самоассоциатов ДФГ с водородными связями.

Выполненные к настоящему времени исследования комплексов азотсодержащих бифункциональных (т.е. способных выступать в межмолекулярных взаимодействиях в качестве как донора, так и акцептора протона одновременно) молекул типа пиразолов, триазенов и амидинов [ 1—3 ] показали, что в зависимости от конформационного строения и характера основных или кислотных центров такие соединения могут образовывать и ассоциаты с линейными водородными связями (Н-связями), и циклические структуры с несколькими Н-связями, где группа NH играет роль донора, а основной атом N — акцептора протона. Естественным продолжением подобных исследований является проведенное в настоящей работе комплексное изучение строения и ассоциации N,N'-дифенилгуанидина, группа C=N которого характеризуется высокой протоноакцепторной способностью ( $pK_a$  ДФГ = 10,12 [ 4 ]), а группы NH являются потенциальными донорами протона. Основная масса литературных данных, касающаяся строения ДФГ и его способности к межмолекулярным взаимодействиям, относится к твердому состоянию (ДФГ в стандартных инертных органических растворителях плохо растворяется); ИК спектры поглощения твердого ДФГ получены в [ 5, 6 ], в [ 6, 7 ] приведены его УФ спектры. Спектры комбинационного рассеяния поликристаллических образцов ДФГ и его комплексов с карбоновыми кислотами [ 8, 9 ] позволили авторам сделать вывод о наличии комплексов с Н-связью как линейного, так и циклического строения. Рентгеноструктурный анализ кристаллов ДФГ показал [ 10 ], что из двух возможных для молекулы таутомерных форм (см. схему I) в кристалле реализуется менее симметричная структура II. В то же



время единственная известная нам работа по расчету *ab initio* структуры ДФГ [ 11 ] описывает только симметричную структуру таутомера I. Данные о таутомерном строении ДФГ в растворах отсутствуют; только в [ 9 ] приведены ИК спектры растворов ДФГ в  $\text{CCl}_4$  и проведено предположительное отнесение ряда полос поглощения.

С целью выяснения таутомерного строения ДФГ, характера его ассоциации и взаимодействия с различными донорами и акцепторами протона в растворе нами выполнены квантовохимические расчеты молекулы ДФГ полуэмпирическими MNDO-AM1 и PM3 методами, а также получены ИК и УФ спектры поглощения ДФГ и его смесей с протонодонорными либо протон-акцепторными соединениями и измерены дипольные моменты и молекулярные веса в растворах в малополярных растворителях  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_2\text{HCl}_3$  и  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Коммерческий N,N'-дифенилгуанидин марки ХЧ дополнительно очищали многократной перекристаллизацией из бензола. Используемые растворители подвергали фракционной перегонке и тщательной осушке над КОН. Дипольные моменты ( $\mu$ ) ДФГ в растворе определяли методом биений с использованием методик расчета Онзагера либо Хедестранда с помощью прибора DMO1 (WTW) при рабочей частоте 2 МГц; концентрации ДФГ варьировали от  $10^{-3}$  до  $10^{-1}$  моль/л. Измерения средних молекулярных весов ( $\bar{M}$ ) в растворах ДФГ осуществляли при тех же концентрациях в температурной области 35 — 55 °С с использованием прибора Osmomat 070 (Gonotec). Детали эксперимента описаны ранее в [ 12 ].

ИК спектры поглощения растворов ДФГ и его смесей с фенолом, пентахлорфенолом, пиридином, трифенилфосфатом либо трибутиламиноном были получены с помощью спектрофотометров Nicolet 205 либо Hitachi 270-30 при комнатной температуре в диапазоне концентраций ДФГ  $5 \cdot 10^{-4}$  — 0,1 моль/л. При изучении УФ спектров поглощения (спектрофотометр Specord UV-Vis, Йена) концентрация ДФГ не превышала  $10^{-5}$  —  $10^{-6}$  моль/л.

Полуэмпирические расчеты молекулы ДФГ производились методами MNDO-PM3 и MNDO-AM1 в версиях MOPAC 5.0 и SCRFL [ 13, 14 ].

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Квантовохимические расчеты распределения зарядов и поверхности потенциальной энергии (ППЭ) для таутомеров I и II молекулы ДФГ были первоначально выполнены методом PM3, который, как известно, лучше других полуэмпирических методов пригоден для описания структур с Н-связью [ 13 ]. Результаты расчетов для симметричной (I) и несимметричной (II) структур представлены на рис. 1. Для таутомера I (см. рис. 1, а) плоская конформация, изображенная на схеме I ( $\varphi_1 = \varphi_2 = 0$ ,  $\varphi_1$  — угол C4—N1—C2—N3,  $\varphi_2$  — угол C5—N3—C2—N1), является наиме-

нее вероятной структурой. Наблюдаются четыре четких минимума на ППЭ с примерно одинаковыми значениями  $\Delta H_f^0$ . Две структуры конформеров ("верхние" на ППЭ) изображены на рис. 1; две другие расположены симметрично им относительно центра симметрии при  $\varphi_1 = 180^\circ$ ,  $\varphi_2 = 0$ . Переход из одной структуры в другую связан с необходимостью преодоления барьера порядка 1 ккал/моль по короткому (почти горизонтальному) пути и 2 ккал/моль — по более длинному (почти вертикальному) пути. Наиболее стабильной структуре соответствует минимум на ППЭ при 71,7 ккал/моль.

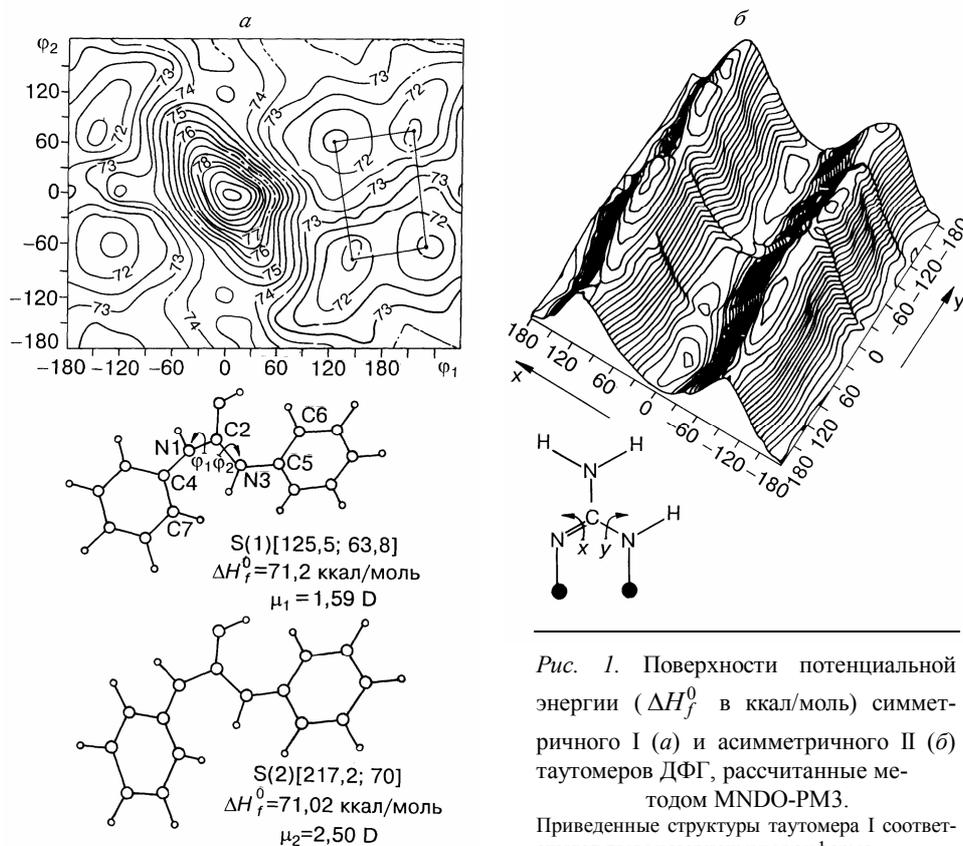


Рис. 1. Поверхности потенциальной энергии ( $\Delta H_f^0$  в ккал/моль) симметричного I (а) и асимметричного II (б) таутомеров ДФГ, рассчитанные методом MNDO-PM3.

Приведенные структуры таутомера I соответствуют двум независимым конформерам минимальной энергии

Заметно отличен характер ППЭ для таутомера II (см. рис. 1, б), ароматические кольца в котором неэквивалентны. Вращение относительно связи С—N ( $sp^3$ ) практически свободно в сравнении с вращением вокруг связи С=N; области низших энергий характеризуются координатами  $x = 0, \pm 180^\circ$  (последние два состояния эквивалентны по соображениям симметрии). Наиболее стабильные структуры здесь были найдены для  $y = \pm 120^\circ$  при  $\Delta H_f^0$  67,9 ккал/моль,  $x = 0$  и  $180^\circ$ . Видно, что разность в значениях минимумов ППЭ таутомеров I и II составляет величину 3,8 ккал/моль, и асимметричная форма II является энергетически более выгодной.

Метод РМ3 относительно хорошо описывает структуру водородного мостика в комплексах с Н-связью, но, как правило, несколько недооценивает стерическое

отгалкивание в системе [ 15 ]. Для более адекватной оценки величин барьеров расчеты ППЭ были выполнены также с использованием процедуры AM1. Положения минимумов на ППЭ при этом несколько сдвинуты в сравнении с результатами расчетов методом PM3; минимумы расположены при различных значениях  $\Delta H_f^0$  (рис. 2). Разность между точками минимальной энергии на ППЭ для таутомеров I и II составляет здесь 4,2 ккал/моль, но опять в пользу асимметричной структуры II.

Соответствие истине результатов теоретического расчета возможных структур молекулы ДФГ может быть подтверждено сопоставлением расчи-

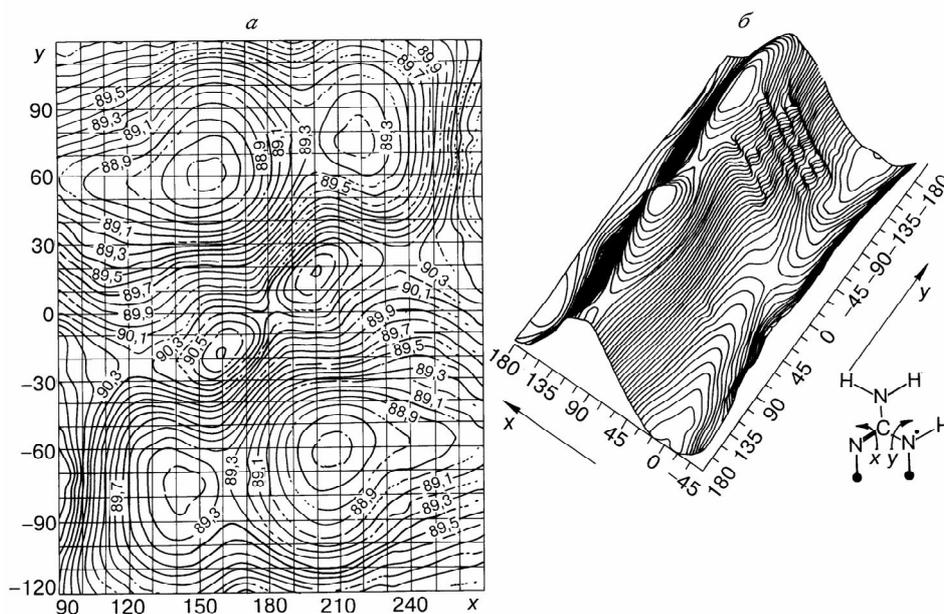


Рис. 2. Поверхности потенциальной энергии симметричного I (а) и асимметричного II (б) таутомеров ДФГ, рассчитанные методом MNDO-AM1

танных величин дипольного момента с экспериментально определенными значениями  $\mu_0$  мономера ДФГ. С использованием распределения Больцмана и учетом влияния на дипольный момент реакционного поля Онзагера (онзагеровский радиус принимался равным 4,11 Е) величины  $\mu$  были рассчитаны обоими методами для таутомеров I и II [ 12 ]. Полученные значения были сопоставлены с данными экспериментальных измерений (см. ниже); только результаты вычисления средних дипольных моментов методом AM1 для таутомера II оказались совпадающими (3,98 D) с экспериментально определенной величиной (3,99 D) дипольного момента мономерной молекулы. Таким образом, из использованных полуэмпирических методов наилучшее соответствие с экспериментом дают расчеты методом MNDO-AM1, подтверждающие, что таутомерная структура II энергетически наиболее выгодна для молекулы ДФГ в растворах в малополярных растворителях.

Исследование дипольных моментов растворов ДФГ в различных растворителях показало, что с ростом концентрации раствора величина  $\mu$  во всех случаях падает, но в различной степени. Наиболее заметно этот процесс выражен в  $CCl_4$ ,  $C_6H_6$ , а также в  $C_2HCl_3$ ; в существенно меньшей степени — для  $CHCl_3$ . Таким образом, самоассоциация молекул ДФГ в максимальной степени проявляется в непо-

лярных растворителях; с ростом величины диэлектрической проницаемости (от 2,2 до 4,8 в вышеприведенном ряду), которую можно приближенно рассматривать как меру полярности среды, зависимость величины дипольного момента от концентрации ослабевает [ 12 ]. Отметим, что подобная закономерность, как правило, свидетельствует в пользу образования в растворе неполярной (или малополярной) формы ассоциата. Методом экстраполяции к нулевой концентрации раствора определены значения  $\mu$  для мономерных молекул ДФГ [ 12 ]; для растворов в  $\text{CCl}_4$  величина  $\mu_0$  найдена равной  $(3,99 \pm 0,23)\text{D}$ , дипольный момент самоассоциата составляет при этом  $\mu_D = (2,34 \pm 0,14)\text{D}$ .

Увеличение измеряемой величины среднего молекулярного веса  $\bar{M}$  с ростом концентрации раствора было зарегистрировано во всех растворителях. Характерно, что во всех случаях величина  $\bar{M}$  не достигает двойного значения молекулярного веса мономерной молекулы. Максимальное значение  $\bar{M}/M_{\text{мон}}$  составляло 1,75 (в  $\text{CCl}_4$  при  $55^\circ\text{C}$ ). Это означает, на наш взгляд, что в существующем в растворе равновесии свободных молекул ДФГ и его ассоциатов вряд ли участвуют комплексы более сложного состава, нежели димеры. При всех исследованных температурах степень ассоциации существенно уменьшается с ростом полярности растворителя. Подобная закономерность вместе с данными измерений дипольных моментов указывает на предпочтительность образования в изученных растворах неполярных структур, каковыми в сравнении с линейными димерами для ДФГ могут быть циклические самоассоциаты. В таких циклических димерах взаимодействие осуществляется аминогруппой  $\text{NH}$  в качестве донора протона и иминогруппой  $\text{C}=\text{N}$ — в качестве акцептора. В предположении модели ассоциации  $\text{A} + \text{A} \rightleftharpoons (\text{A})_2$  из данных об измерениях молекулярных весов были определены константы равновесия  $K_{\text{равн}}$  процесса димеризации молекул ДФГ в растворе при различных температурах. Так, для температуры  $45^\circ\text{C}$  величины  $K_{\text{равн}}$  составили (в  $\text{дм}^3/\text{моль}$ ) 180 в  $\text{CCl}_4$ , 38 в  $\text{C}_6\text{H}_6$  и 6 в  $\text{CHCl}_3$ . (Заметим сразу, что уточненная процедура с привлечением данных ИК спектроскопии (см. ниже) дала величину  $192 \pm 7$   $\text{дм}^3/\text{моль}$  для растворов в  $\text{CCl}_4$  при  $25^\circ\text{C}$ , хорошо согласующуюся с приведенными данными.) Оценки энергии димеризации дают величины 6,5 ккал/моль для растворов ДФГ в  $\text{CCl}_4$  и 5,0 ккал/моль в  $\text{C}_6\text{H}_6$ .

Важная дополнительная информация о структуре молекул ДФГ и его ассоциатов в растворе может быть получена из оптических спектров поглощения. Прежде всего следовало убедиться в правильном отождествлении кислотного и основного центров ДФГ с группами  $\text{N}-\text{H}$  и  $\text{C}=\text{N}$ — соответственно при образовании комплексов с  $\text{H}$ -связью. При взаимодействии ДФГ с фенолом в ИК спектрах наблюдались характерные для образования  $\text{H}$ -связи уменьшение интегральной интенсивности полосы валентных колебаний мономерных молекул  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  (рис. 3, *a*) и возникновение широкой полосы поглощения в более низкочастотной области, отнесенной к  $\nu_{\text{OH}_{\text{асс}}}$ . Для системы ДФГ +  $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{OH}$  последняя полоса преобразуется в сильное протяженное (см. рис. 3, *b*) структурированное поглощение, типичное для молеку-

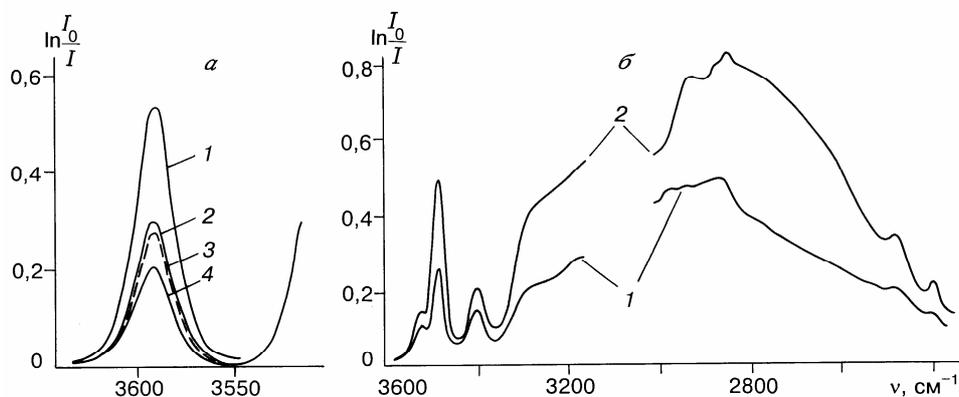


Рис. 3. ИК спектры систем ДФГ + донор протона в  $\text{CHCl}_3$ .  
 а — 0,025 М  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  (1) + 0,025 М (2), 0,032 М (3), 0,05 М (4) ДФГ; б — 0,025 М ДФГ + 0,0125 М (1), 0,025 М (2)  $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{OH}$

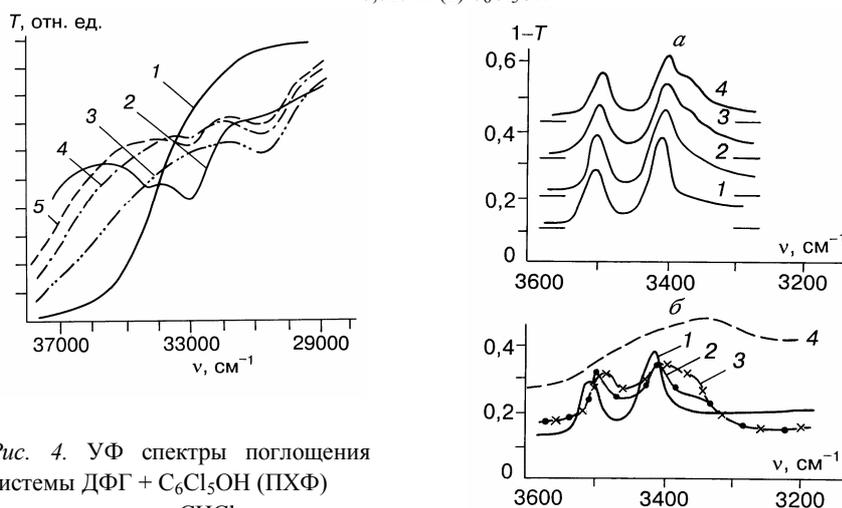


Рис. 4. УФ спектры поглощения системы ДФГ +  $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{OH}$  (ПХФ) в растворе в  $\text{CHCl}_3$ .

1 —  $8 \cdot 10^{-6}$  М ДФГ; 2 —  $8 \cdot 10^{-6}$  М ПХФ; 3 —  $4 \cdot 10^{-6}$  М ПХФ +  $6 \cdot 10^{-6}$  М ДФГ; 4 —  $4 \cdot 10^{-6}$  М ПХФ +  $4 \cdot 10^{-6}$  М ДФГ; 5 —  $6 \cdot 10^{-6}$  М ПХФ +  $4 \cdot 10^{-6}$  М ДФГ

Рис. 5. ИК спектры систем ДФГ + акцептор протона в  $\text{CHCl}_3$ .  
 а — 0,01 М ДФГ (1) + 0,15 М (2), 0,2 М (3), 0,25 М (4)  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{P}=\text{O}$ ; б — 0,01 М ДФГ + 0,15 М (1), 1 М (2), 2 М (3)  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ; 0,01 М (4) ДФГ в пиридине

лярных систем с переходом гидроксильного протона к основному центру акцептора протона с образованием в растворе ионных пар. Исследование УФ спектров поглощения вышеуказанных систем показало, что если при взаимодействии ДФГ с фенолом имеет место типичная спектральная картина образования молекулярных комплексов с Н-связью  $\text{OH} \cdots \text{N}$ , то в спектрах смесей ДФГ с пентахлорфенолом (рис. 4) с ростом концентрации ДФГ появляется и растет хорошо известная из литературы [ 16 ] полоса поглощения (около  $31000 \text{ см}^{-1}$ ) пентахлорфенолят-иона. Это подтверждает весьма существенную протоноакцепторную способность основного центра  $\text{C}=\text{N}$  — молекулы ДФГ.

Способность ДФГ выступать в качестве донора протона была изучена при его взаимодействии с трибутиламином, трифенилфосфатом и пиридином (рис. 5). Видно, что лишь при значительном избытке в растворе молекулы-акцептора протона наблюдается слабый низкочастотный сдвиг полос  $\nu_{\text{NH}}$  3500 и 3400  $\text{см}^{-1}$  ДФГ (о природе дублетной структуры  $\nu_{\text{NH}}$  см. ниже). Таким образом, группы NH исследуемой молекулы обладают слабой протонодонорной способностью.

Самоассоциация ДФГ хорошо проявляется в ИК спектрах поглощения ДФГ при увеличении его концентрации в растворе (рис. 6). В области валентных колебаний NH, как уже упоминалось, наблюдаются две интенсивные полосы (3505 и 3404  $\text{см}^{-1}$  в  $\text{CCl}_4$ ) и широкая структурированная полоса 3300—2700  $\text{см}^{-1}$ , перекрывающаяся с поглощением групп СН. Интенсивность ее заметно возрастает при повышении концентрации ДФГ. Низкочастотная компонента дублета имеет структуру — высокочастотное крыло около 3450  $\text{см}^{-1}$ , интенсивность которого падает с ростом концентрации. Естественно отнести полосы в области 3400—3500  $\text{см}^{-1}$  к поглощению  $\nu_{\text{NH}}$  свободных, неассоциированных групп NH, а полосу с центром тяжести около 3000  $\text{см}^{-1}$  — к поглощению групп NH, вовлеченных в комплексы с Н-связью

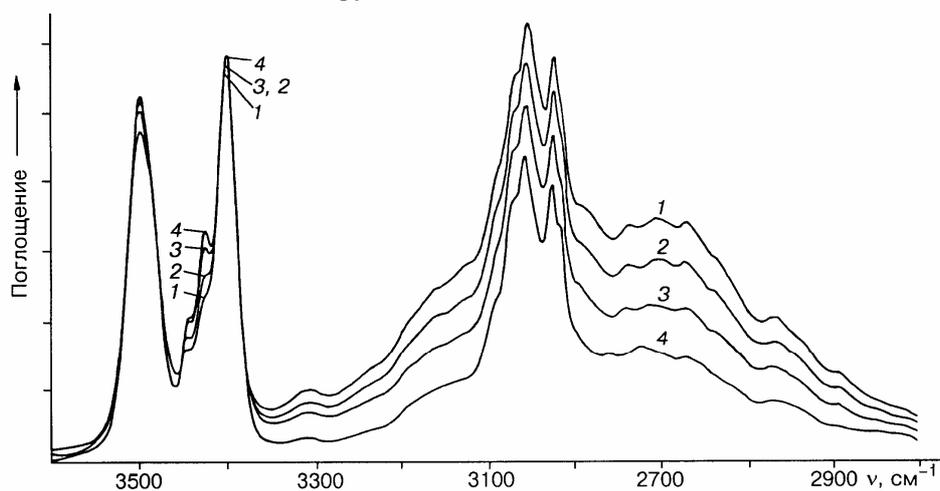


Рис. 6. ИК спектры поглощения растворов: ДФГ в  $\text{CCl}_4$  при концентрациях  $1,25 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  (1),  $6,25 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  (2),  $3,125 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  (3),  $1,25 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  (4) (при постоянном произведении концентрации на длину оптического слоя)

(подобные полосы с полушириной  $\Delta\nu_{\text{NH}} = 500 \text{ см}^{-1}$  наблюдались при образовании циклических самоассоциатов диметилпиразола, дифенилформамина и диазоаминобензола [1—3]). Наблюдаемый ИК спектр ДФГ может быть объяснен в предположении, что доминирующей формой в растворе является таутомер II. Полосы 3500 и 3400  $\text{см}^{-1}$  отождествлены нами с колебаниями  $\nu_{\text{асим}} \text{ NH}$  и  $\nu_{\text{сим}} \text{ NH}$  соответственно группы  $\text{NH}_2$  [5], а высокочастотная компонента полосы 3400  $\text{см}^{-1}$  может быть отнесена к валентным колебаниям  $\nu_{\text{NH}}$  группы  $\text{NHPh}$  (в кристаллическом ДФГ эта полоса расположена при 3450  $\text{см}^{-1}$  [9]). Слабое изменение интенсивности дублетных полос 3400 и 3500  $\text{см}^{-1}$  может быть объяснено тем, что при образовании димеров роль протонодонорных центров играет не группа  $\text{NH}_2$ , а обладающая более сильными кислотными свойствами [17] группа  $\text{PhNH}$ .

Дополнительным подтверждением образования в растворе именно циклических димеров являются характерные спектральные изменения в области валентных колебаний  $\nu\text{C}=\text{N}$  [12]. С увеличением концентрации ДФГ в растворе возникает и растет по интенсивности новая низкочастотная компонента ( $1660\text{ см}^{-1}$  в  $\text{CHCl}_3$ ), характеризующаяся сдвигом на  $20\text{ см}^{-1}$  по отношению к полосе мономерных молекул ДФГ. Этот факт несомненно доказывает, что в образующихся ассоциатах участвуют одновременно как группа  $\text{PhNH}$ , так и  $\text{C}=\text{N}$  ДФГ, т.е. подобные комплексы имеют характер циклических димеров. Теоретические расчеты структуры таких димеров ДФГ составляют предмет дальнейших исследований.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бурейко С.Ф., Голубев Н.С., Чернышева И.В. // Хим. физика. – 1987. – 6, № 2. – С. 176.
2. Bureiko S.F., Chernyshova I.V. // J. Mol. Struct. – 1991. – 263, N 1. – P. 37.
3. Бурейко С.Ф., Чернышова И.В. // Журн. физ. химии. – 1993. – 63, № 2. – С. 319.
4. Williams M.L., Gready J.E. // J. Comput. Chem. – 1989. – 10. – P. 35.
5. Руткис М.А., Дзинтарниекс М.Е., Рудзит Г.П., Эйдус Я.А. // Изв. Акад. наук Латвии. Сер. хим. – 1984. – № 1. – С. 90.
6. Sares K.S., Ramachandran J., Rao C.N.R. // J. Sci. Ind. Res., Sect. B. – 1961. – 20. – P. 203.
7. Davis M.M., Hetzer H.B. // J. Res. Natl. Bur. Stand., Sect. A. – 1961. – 65. – P. 209.
8. Руткис М.А., Эйдус Я.А. // Изв. Акад. наук Латвии. Сер. хим. – 1988. – № 4. – С. 447.
9. Руткис М.А. Автореф. канд. дис. – Рига, 1990. – 16 с.
10. Захаров Л.Н., Андрианов В.Г., Стручков Ю.Т. // Кристаллография. – 1980. – 25. – С. 65.
11. Alagona G., Ghio C., Nady P.I., Durant G.J. // J. Phys. Chem. – 1994. – 98. – P. 5422.
12. Koll A., Rospenk M., Bureiko S.F., Bocharov V.N. // J. Phys. Org. Chem. – 1996. – 9. – P. 487.
13. Steward J.J.P. // J. Comput. Chem. – 1989. – 10. – P. 221.
14. Szafran M., Karelson M.M., Katritzky A.R. et al. // Ibid. – 1993. – 14. – P. 371.
15. Majerz L., Koll A. // Pol. J. Chem. – 1994. – 68. – P. 2109.
16. Водородная связь / Под ред. Н.Д. Соколова. – М.: Наука, 1981. – 286 с.
17. Denisov G., Bureiko S., Golubev N., Tokhadze K. // Molecular interactions / Eds. H. Ratajczak, W.J. Orville-Thomas. – N.Y.: Wiley, – 1981. – 2. – P. 107.

Институт физики Санкт-Петербургского  
государственного университета  
E-mail: boureiko@snoopy.phys.spb.ru  
Институт химии Вроцлавского  
университета, Польша

Статья поступила  
15 июня 1997 г.