

## ЭЛЕКТРОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПИРРОЛОВ

Н.П. Русакова<sup>1</sup>, Г.А. Курочкин<sup>1</sup>, В.В. Туровцев<sup>2</sup>,  
М.Ю. Орлов<sup>1</sup>, Ю.Д. Орлов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Тверской государственный университет, г. Тверь

<sup>2</sup>Тверской государственный медицинский университет, г. Тверь

С помощью функционала ВЗЛУР получено распределение электронной плотности пиррола и четырех его соединений: тримера и трех димеров с разным положением атомов азота в кольцах. Вычислены заряды, относительная энергия и объемы групп по соотношениям «квантовой теории атомов в молекулах» (QТАИМ). Рассмотрено изменение интегральных электронных характеристик углерода и метиновой группы пиррольных колец в зависимости от положения аминогруппы.

**Ключевые слова:** квантовая теория атомов в молекулах, электронная плотность, пиррол, димер, гетероцикл, индуктивный эффект.

### Введение

Высокая химическая активность пиррола и полимеров, на его основе [1], определила широту использования этих веществ в химической промышленности, как полупроводников, изоляторов или проводящих компонентов (в зависимости от их состава) [2, 3]. В виде самостоятельных элементов или входящих в конденсированные циклы более сложных веществ пирролы применяются при производстве лекарственных препаратов.

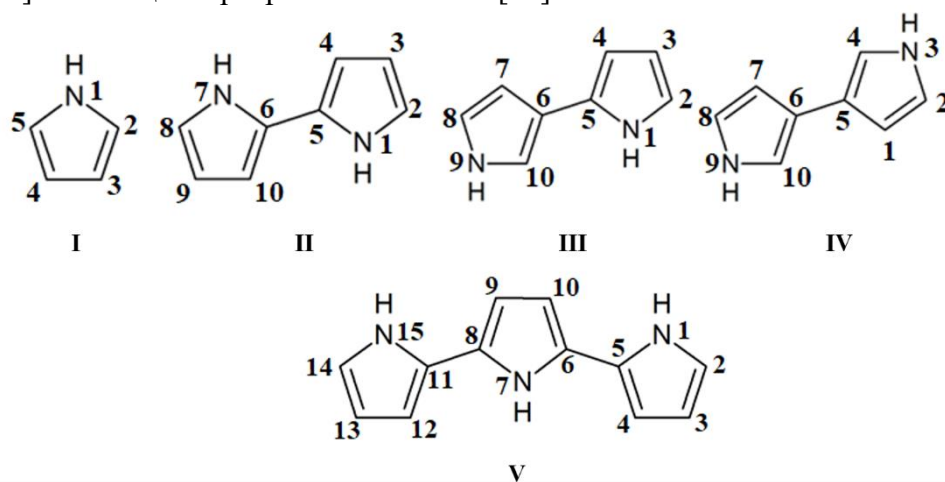
Пиррол и его соединения известны с середины XIX века, их термодинамические и реакционные свойства освещены во многих научных трудах, в том числе и в работах [1, 4, 5], и представлены на электронных страницах химических баз, таких как [6, 7]. Присутствуют и материалы, в которых изучение пирролов проводилось в рамках квантово-химических подходов, например [8, 9], но в малых базисах. Современный этап изучения свойств этих веществ носит уточняющий характер, особенно в сфере проводящих полимеров.

Полимеризация пиррола, включающая целую серию реакций Манниха – основной способ получения пиррольных полимеров и тримера, который можно выделить в виде соли [10]. Являясь интермедиатом реакции полимеризации, тример образуется из молекул пиррола в реакции, промежуточной стадией которой считается образование димера, обладающего высокой реакционной способностью, что затрудняет его выделение [1, 10] и изучение физико-химических свойств. Рассмотрение таких соединений удобнее проводить методами квантовой химии. В рамках данной работы проведено квантово-

химическое исследование распределения электронной плотности групп пиррола, его димеров и тримера.

**Объекты и методы квантово-химического исследования**

Расчет электронного строения проведен для пиррола (I), его тримера (V) и трех димеров пиррола II, III, IV с различным положением аминогрупп относительно друг друга (Рис.). Поиск равновесной геометрии I-V осуществлен в теории функционала плотности RB3LYP с базисным набором 6-311++g(3df,3pd) и использованием программного пакета GAUSSIAN 03 [11]. Заряды, объемы и полные электронные энергии атомов получены численным интегрированием электронной плотности в пределах изоповерхности 0,001 а.е. по уравнениям QTAIM [12] с помощью программы AIMALL [13].



Р и с у н о к. Молекула пиррола - I, димеры пиррола: 22'-дипиррол - II, 23-дипиррол - III, 33'-дипиррол - IV; тример пиррола - V; нумерация атомов соответствует номерам, используемым в программе

Заряды, объемы и энергии групп -  $q(R)$ ,  $V(R)$ ,  $E(R)$  суммированы из соответствующих параметров составляющих их атомов. Погрешности вычисления  $q(R)$  и  $E(R)$  составили 0,001 а.е.,  $V(R) = 0,01 \text{ \AA}^3$  (1 а.е.  $q(R) = 1.6 \cdot 10^{-19}$  Кл,  $E(R) = 2625,5$  кДж/моль). Поскольку  $E(R)$  зависит от метода расчета и количества орбиталей, то для оценки влияния аминогруппы на метины колец использованы относительные энергии групп  $-\Delta E(R)$ . Величины  $\Delta E(R)$  получены вычитанием из текущей величины -  $E(R_i)$  значения энергии стандартной группы  $E(R_{cm})$ , в качестве которой использовалось  $E$  группы с наименьшим  $E(R)$  в молекуле ( $\Delta E(R) = E(R_i) - E(R_{cm})$ ). Параметр  $\Delta E(R)$  округлялся до десятков кДж/моль, что связано с отклонением вириального коэффициента от -2. Отдельно рассчитаны  $\Delta E(R)$  для I и V, среди II, III и IV проведено сравнение  $\Delta E(R)$ . Вычисленные характеристики  $q(R)$ ,  $V(R)$  и  $\Delta E(R)$  сведены в Таблицу. Ранее данная методика освещалась в работах [14 - 20]; так в [14 - 16] рассмотрены производные бензола и метиловый красный, в [17, 19]

представлен ряд эфиров сульфоксиловой кислоты и их радикалов, в [20] разобраны краун-эфиры, а в [18] – небольшие органические и неорганические серосодержащие молекулы.

### **Результаты и их обсуждение**

Аминогруппа во всех рассмотренных соединениях обладает отрицательным зарядом (Таблица) и, оттягивая с соседних групп (СН и/или С) часть электронной плотности -  $\rho(r)$  в свой атомный бассейн, оказывает на них отрицательный индуктивный эффект. Это влияние NH сопровождается повышением  $q(R)$ ,  $E(R)$  и уменьшением  $V(R)$  ближайших СН и/или С по сравнению с этими группами, не находящимися под непосредственным воздействием NH. Симметричность строения, соответствующая точечной группе  $C_{2v}$ , пирролов I, II, IV и V, отражена в симметричности распределения интегральных электронных характеристик групп.

Заряд NH в I–V достаточно стабилен, изменение  $q(\text{NH})$  от -0,773 а.е. до -0,809 а.е. (Таблица) связано с наличием/отсутствием в молекулах других NH и расстоянием между ними. Понижение  $q(\text{NH})$  от димера II к IV связано с увеличением расстояния между ядрами азота -  $R_{\text{NN}}$ : для соединения II -  $R_{\text{NN}} = 3,69 \text{ \AA}$ , в структуре III -  $R_{\text{NN}} = 4,37 \text{ \AA}$ , а в IV -  $R_{\text{NN}} = 5,86 \text{ \AA}$ . В соединении V между 1NH и 7NH, 7NH и 15NH одинаковое  $R_{\text{NN}}$ , равное  $R_{\text{NN}}$  в II ( $R_{\text{NN}} = 3,69 \text{ \AA}$ ), что приводит к равенству  $q(\text{NH})$  в II с  $q(1\text{NH})$  и  $q(15\text{NH})$  из V. В тримере на NH в положении 7 воздействие со стороны 1 и 15 выражается в увеличении  $q(7\text{NH})$  на 0,017 а.е. по сравнению с  $q(1\text{NH})$  и  $q(15\text{NH})$ . Таким образом, увеличение  $R_{\text{NN}}$  приводит к уменьшению взаимного влияния NH и снижению их  $q(\text{NH})$ .

Объем NH в димерах II–IV и тримере пиррола также зависит от величины параметра  $R_{\text{NN}}$ . С увеличением  $R_{\text{NN}}$  (уменьшением взаимного влияния NH и уменьшением  $q(\text{NH})$ ) значение  $V(\text{NH})$  увеличивается (Таблица). У аминогрупп молекулы III, несмотря на одинаковый  $q(\text{NH})$ , значения  $V(1\text{NH})$  и  $V(9\text{NH})$  различаются на  $0,19 \text{ \AA}^3$ . В этой ассиметричной структуре (Рис.) стерическое влияние кольца (пространственный эффект, оказываемый ароматическим кольцом на  $\rho(r)$  амина, приводящий к изменению  $V(\text{NH})$ ), содержащего 9NH, на 1NH сопровождается понижением  $V(1\text{NH})$ . В состоянии V это же воздействие со стороны крайних пиррольных циклов на средний приводит к уменьшению  $V(7\text{NH})$  на  $0,34 \text{ \AA}^3$  по сравнению с  $V(1\text{NH})$  и  $V(15\text{NH})$ . Из представленного выше анализа заряда и объема аминогруппы для соединений I–V можно выделить переносимые параметры:  $q(\text{NH}) = -0,806$  а.е. и  $V(\text{NH}) = 19,49 \text{ \AA}^3$ .

Таблица:

Заряды ( $q(R)$ ), объемы ( $V(R)$ ) и относительные энергии ( $\Delta E(R)$ ) групп\* пиროла (I), димеров (II, III, IV) и тримера (V).

Группа	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
$q(R)$ , в а.е.															
I	-0,806	0,399	0,004	0,004	0,399	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
II	-0,789	0,405	0,011	-0,020	0,393	0,393	-0,789	0,405	0,011	-0,020	-	-	-	-	-
III	-0,802	0,391	0,001	-0,006	0,386	0,019	0,017	0,410	-0,803	0,386	-	-	-	-	-
IV	-0,006	0,401	-0,809	0,396	0,019	0,019	-0,006	0,401	-0,809	0,396	-	-	-	-	-
V	-0,790	0,406	0,012	-0,016	0,393	0,396	-0,773	0,396	-0,014	-0,014	0,393	-0,016	0,012	0,406	-0,790
$V(R)$ , в Å <sup>3</sup>															
I	19,49	19,19	20,57	20,57	19,19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
II	19,13	19,16	20,49	20,59	9,50	9,50	19,13	19,16	20,49	20,59	-	-	-	-	-
III	19,24	19,30	20,57	20,54	9,56	10,64	20,36	19,05	19,43	19,16	-	-	-	-	-
IV	20,51	19,17	19,49	19,08	10,69	10,69	20,51	19,17	19,49	19,08	-	-	-	-	-
V	19,13	19,16	20,47	20,56	9,51	9,50	18,79	9,50	20,52	20,52	9,51	20,56	20,47	19,16	19,13
$\Delta E(R)$ , в кДж/моль															
I	0	600	0	0	600	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
II	10	640	30	0	570	570	10	640	30	0	-	-	-	-	-
III	0	620	20	10	570	0	20	630	10	620	-	-	-	-	-
IV	0	630	0	610	10	10	0	630	0	610	-	-	-	-	-
V	0	640	30	0	0	0	10	0	0	0	0	0	30	640	0

\*Цифры в первой строке таблицы соответствуют нумерации групп на Рис.1; выделены ячейки с параметрами групп NH и атома С

Наименьшей полной электронной энергией  $E(R)$  среди димеров II – IV обладает II, в III значение  $E(R)$  выше на 8 кДж/моль, в IV на 14 кДж/моль. Эти данные указывают, что энергетически наиболее выгодным является изомер II. Тем не менее  $\Delta E(R)$  для NH в II – IV (Таблица) показывает стабилизирующий характер параметра  $E(R)$  на 1NH в III, 3NH и 9NH в IV, а дестабилизация  $E(R)$  происходит на NH в II и 9NH в III (повышение  $E(R)$ ). В тримере пиррола  $E(1NH)$  и  $E(15NH)$  крайних колец минимальны,  $\Delta E(7NH)$ , величина 10 кДж/моль показывает дестабилизирующее воздействие стерического эффекта циклов на  $E(7NH)$ .

Смещение электронной плотности в сторону амина от метиновой группы и/или углерода в соединениях I–V сопровождается обеднением  $\rho(r)$  и уменьшением объемов атомных бассейнов ближайших метина и/или углерода, что отражается в увеличении их  $q(R)$  и понижении  $V(R)$ . Так у СН пиррольных циклов  $q(R)$  меняется от -0,020 а.е. до +0,410 а.е. в зависимости от места группы в структуре по отношению к NH и/или связи C–C (Рис., Таблица). В пирролах II–V у СН, находящихся в *мета*-положении по отношению к NH и по соседству с C–C, значения  $q(R)$  отрицательны, исключение составляет 7СН в ассиметричной молекуле III. Наименьший  $q(СН)$  – в димере II – в позиции 4 и 10, близкий по значению – в тримере, в положении 4, 9, 10, 12. В пирроле I нет отрицательных  $q(СН)$ . В рассмотренных структурах в *орто*-положении по отношению к NH группа СН несет положительный  $q(R)$ , с диапазоном изменений от +0,386 а.е. до +0,410 а.е. Описанный разброс параметра  $q(R)$  у СН показывает высокую подвижность ее  $\rho(r)$ .

Объем метинового мостика, находящегося под непосредственным воздействием аминогруппы, меняется от  $19,05 \text{ \AA}^3$  до  $19,30 \text{ \AA}^3$  (Таблица), в зависимости от пиррола, в *мета*-положении СН к NH изменения  $V(СН)$  происходят в диапазоне от  $20,36 \text{ \AA}^3$  до  $20,59 \text{ \AA}^3$ . Крайние значения характеристики в диапазонах отмечены в III, так  $V(8СН) = 19,05 \text{ \AA}^3$ ,  $V(2СН) = 19,30 \text{ \AA}^3$ , а  $V(7СН) = 20,36 \text{ \AA}^3$ . Разброс параметра  $V(СН)$  по I–V без учета места группы СН составляет  $1,44 \text{ \AA}^3$ .

Заряд углерода, находящегося на связи C–C в пирролах II–V, меняется в зависимости от близости NH, но остается положительным. В случаях, когда по отношению к С аминогруппа находится в *мета*-положении (димеры III–IV), то  $q(C) = +0,019$  а.е., если в *орто*- (II, III, V), то разброс параметра  $q(C)$  достаточно небольшой – от +0,386 а.е. до +0,396 а.е. (Таблица). Объемы углеродных атомов  $V(C)$  так же зависят от места С по отношению к NH ( $V(C) = 9,51 \text{ \AA}^3$  в *мета*- и  $V(C) = 10,69 \text{ \AA}^3$  в *орто*-положениях) Ассиметрия распределения  $\rho(r)$  в III хорошо прослеживается и на атомах С:  $q(5C)$  выше  $q(6C)$  на 0,367 а.е., а  $V(5C)$  меньше  $V(6C)$  на  $1,08 \text{ \AA}^3$ .

Относительные энергии метиновых групп и углерода в молекулах II–IV показывают дестабилизирующее влияние со стороны NH на

параметр  $E(R)$  ближайших СН и/или С (Таблица). Значение  $\Delta E(\text{СН})$  показывает увеличение  $E(\text{СН})$  на соседних с амином СН более, чем на 620 кДж/моль, тогда как на ориентированных *орто* – всего лишь до 30 кДж/моль. При этом, наибольшей стабильностью обладает  $E(\text{СН})$ , находящихся в положениях 4, 10 пиррола II и 1, 3 димера IV. Повышение  $E(\text{С})$  в соединении IV составляет 10 кДж/моль, в II и в положении 5 структуры III - 570 кДж/моль. Стабильной характеристикой  $E(\text{С})$  среди дипирролов обладает III (С в положении 6).

#### **Выводы:**

Вычислены интегральные характеристики электронной плотности: объем, энергия и заряд групп для пяти соединений пиррола. Рассмотрена взаимосвязь параметров  $q(\text{NH})$  и  $V(\text{NH})$  с расстоянием между ядрами атомов азота и в димерах и тримере пиррола. Показано стерическое влияние ароматических колец на  $E(\text{NH})$  и  $V(\text{NH})$  в III и V. Выделено среди дипирролов соединение II, как наиболее энергетически выгодное, а на его NH отмечена небольшая дестабилизация  $E(\text{NH})$ . Найдены переносимые характеристики  $q(R)$  и  $V(R)$  амина, изучено индуктивное влияние NH на соседние группы. Описана высокая подвижность  $\rho(r)$  метина и углерода в исследованных структурах, отраженная в изменениях их  $q(R)$ ,  $E(R)$  и  $V(R)$  в зависимости от положения по отношению к NH.

#### **Список литературы:**

1. Джоуль Дж., Миллс К. Химия гетероциклических соединений. М.: Мир. 2004. 728 с.
2. Panda, S.K., & Bandopadhyaya, D. // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 2018. P. 310 012113.
3. Dias F.Cr., Perez C.A., de Santana H. // Semina Ciências Exatas e Tecnológicas 2004. P. 25(1).
4. Mosley J.D., Ricks A.M., Schleyer P.v.R., Wu J.I., Duncan M.A. // The Journal of Physical Chemistry A. 2012. 116(39). P.9689–9695.
5. Миронов А.Ф., Мирошниченко Л.Д., Евстигеева Р.П., Преображенский Н.А. // Химия гетероциклических соединений. 1965. № 1. с. 74–80.
6. NIST: National Institute of Standards and Technology. Оф. сайт: <https://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser/> (дата обращения 26.10.2021г)
7. AIST: National Institute of Advanced Industrial Science and Technology. Оф. сайт: [https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct\\_frame\\_top.cgi](https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi) (дата обращения 22.10.2021г)
8. Dubis A.T., Grabowski S.J., Romanowska D.B., Misiaszek T., Leszczynski J. // The Journal of Physical Chemistry A 2002. 106(44). P. 10613–10621.
9. Yurtsever M., Yurtsever E. // Turkish Journal of Chemistry. 1998. 22(1). P. 87-90.
10. Zhao Y., Beddoes R.L., Joule J.A. // J. Chem. Res. (M) 1997. P. 0401-0429.
11. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Pople et al. Gaussian 03 (Revision E 0.1, SMP). Gaussian Inc. Pittsburgh PA. 2007.

12. Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория. М.: Мир. 2001. 528с.
13. Todd A. Keith. AIMAll (Version 11.09.18, Professional). 2011 (<http://aim.tkgristmill.com>).
14. Русакова Н.П., Завьялова А.Г., Туровцев В.В., Третьяков С.А., Фемина Ю.А., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия: Химия. 2019. № 4 (38). С. 14–25.
15. Русакова Н.П., Курочкин Г.А., Софронова Ю.И., Туровцев В.В. // Вестник ТвГУ. Серия: Химия. 2020. № 2 (40). С. 53-61.
16. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // ЖСХ. 2020. Т. 61. №12. С. 1951–1957.
17. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // ЖСХ. 2015. Т. 56. № 1. С. 29–33.
18. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Журнал прикладной химии. 2011. Т.84, №9. С. 1578–1580.
19. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Котомкин А.В. // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2019. Т. 62. № 10. С. 96–102.
20. Зиганшин А.В., Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия: химия. 2021. № 1 (43). С. 94–103.

Поступила в редакцию 17.11.2021

Об авторах:

РУСАКОВА Наталья Петровна – кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии Тверского государственного университета, *e-mail*: [Rusakova.NP@tversu.ru](mailto:Rusakova.NP@tversu.ru)

КУРОЧКИН Георгий Александрович – студент второго года обучения направления 04.04.01 (магистратура), профиль «физическая химия» Тверского государственного университета, *e-mail*: [garinchik@yandex.ru](mailto:garinchik@yandex.ru)

ТУРОВЦЕВ Владимир Владимирович – доктор физико-математических наук, доцент, заведующий кафедрой физики, математики и медицинской информатики, Тверской государственной медицинской университет Минздрава России, *e-mail*: [turtsma@tversu.ru](mailto:turtsma@tversu.ru)

ОРЛОВ Михаил Юрьевич – ассистент кафедры общей физики Тверского государственного университета, *e-mail*: [Orlov.MY@tversu.ru](mailto:Orlov.MY@tversu.ru)

ОРЛОВ Юрий Димитриевич - доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей физики Тверского государственного университета, *e-mail*: [Orlov.YD@tversu.ru](mailto:Orlov.YD@tversu.ru)

## ELECTRONIC CHARACTERISTICS OF PYRROLES

*N.P. Rusakova*<sup>1</sup>, *G.A. Kurochkin*<sup>1</sup>, *V.V. Turovtsev*<sup>2</sup>,  
*M.Yu. Orlov*<sup>1</sup>, *Yu.D. Orlov*<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Tver State University, Tver*

<sup>2</sup>*Tver State Medical University, Tver*

The distribution of the electron density of pyrrole and four of its compounds is obtained: three dimers with different positions of nitrogen atoms and a trimer in the DFT. The comparison of charges, relative energies and volumes of groups in the postulates of the "quantum theory of atoms in molecules" (QTAIM) is carried out. The change in the integral electronic characteristics of carbon and the methine group of pyrrole rings depending on the position of the amino group is considered.

**Key words:** quantum theory of atoms in molecules, electron density, pyrrole, dimer, heterocycle, inductive effect.