

Электронное строение имидазола и 2-, 3-, 4-имидазолинов в рамках QTAIM

О.И. Цветкова, Е.М. Чернова, Ю.Д. Орлов

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», г. Тверь

В данной работе представлены результаты исследования электронного строения имидазола, а также 2-имидазолина, 3-имидазолина и 4-имидазолина. Оптимизация геометрии и установление распределения электронной плотности в рассмотренных соединениях получено методом функционала плотности B3LYP/6-311++G(3df,3pd). Электронное строение указанных молекул изучено в рамках «квантовой теории атомов в молекуле» (QTAIM). Выделены атомные группы, вычислены их электронные параметры. Получены характеристики критических точек связей и цикла.

Ключевые слова: имидазол, 2-имидазолин, 3-имидазолин, 4-имидазолин, квантовая теория атомов в молекуле, электронная плотность.

Современные методы расчёта, в частности квантово-химические методы, обладают возможностью предоставлять данные о строении и свойствах химических соединений с точностью соизмеримой с экспериментальной. Свойства соединений в некоторых из квантово-химических методов, согласно теореме Хоэнберга-Кона [1], можно получить посредством функционала электронной плотности $\rho(r)$. Инновационные методы расчета позволяют произвести вычисление молекулярной $\rho(r)$ с высокой точностью, а также разбить её на атомные $\rho_{\Omega}(r)$ в рамках QTAIM [2, 3]. Атомы Ω – «топологические» атомы – в QTAIM представляют собой открытые квантовые системы, ограниченные поверхностями нулевого потока градиента электронной плотности, для которых возможен расчёт «электронных» параметров. Топологические атомы, взаимодействующие друг с другом, соединяются линиями атомного взаимодействия – связевыми путями, проходящими от ядра одного атома до ядра другого атома через так называемую критическую точку связи [3]. В сравнении с другими линиями вдоль линии атомного взаимодействия электронная плотность максимальна, а критическая точка связи является точкой пересечения связевого пути и межатомной поверхности. В QTAIM химическая связь описывается несколькими параметрами критической точки связи: электронная плотность ρ , лапласиан $\nabla^2\rho$, эллиптичность ϵ и длина связевого пути L ,

а циклические соединения характеризуются параметрами критических точек цикла: электронная плотность ρ и лапласиан $\nabla^2\rho$ [3]. Данное разделение молекулы на атомы предоставляет возможность описать межмолекулярные и внутримолекулярные взаимодействия и взаимосвязь «строение-свойство» в терминах классической теории – индуктивный и стерический эффекты, аддитивность, электроотрицательность, переносимость, свободная валентность, сопряжение, реакционный центр и т.д. [4–7].

В данном исследовании было проведено изучение электронного строения молекул имидазола и 2-, 3-, 4-имидазолинов в рамках QTAИМ. На рис. 1 изображены 3D-модели исследуемых молекул, полученные в графическом интерфейсе GaussView 6.0.16.

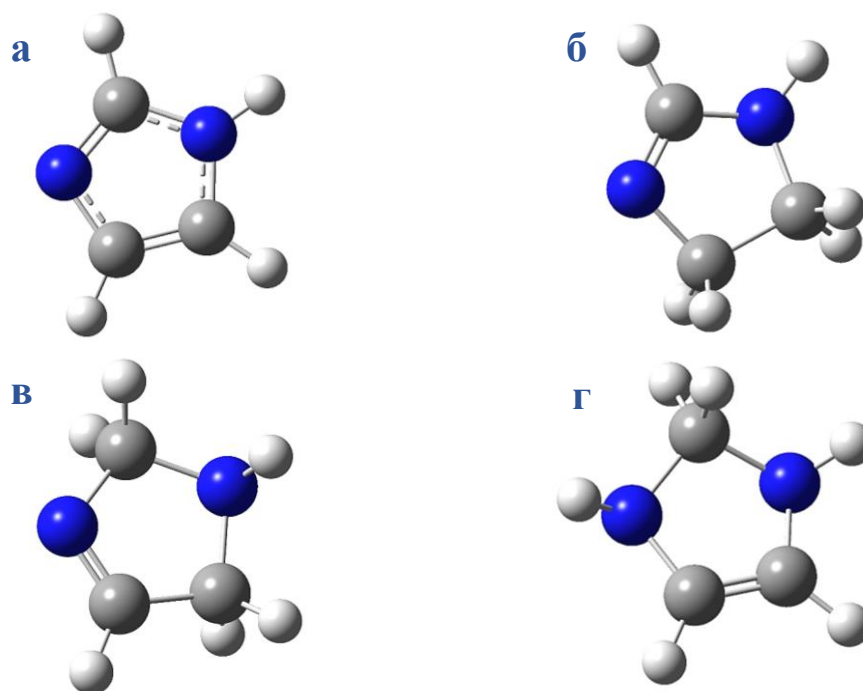


Рис. 1. 3D-модели молекул: а) имидазола, б) 2-имидазолина, в) 3-имидазолина, г) 4-имидазолина

Имидазол относится к органическим соединениям класса пятичленных гетероциклов (азолам) [8]. Система имидазола обладает исключительным значением, так как входит в состав аминокислоты гистидина и продукта её декарбоксилирования – гистамина [9]. Имидазол и его производные соединения нашли широкое применение в фармацевтической химии, а также в сельском хозяйстве, текстильной промышленности, в качестве аналитических реагентов, в органическом синтезе и др. Имидазолин – это гетероцикл, полученный от имидазола

путем восстановления одной из двух двойных связей. Известны три изомера: 2-имидазолин, 3-имидазолин и 4-имидазолин. 2- и 3-имидазолины содержат иминовый центр, тогда как 4-имидазолин содержит алкеновую группу. 2-Имидазолин встречается в ряде лекарственных препаратов, и является наиболее изученным изомером [10].

На рис. 2 представлено распределение $\rho(r)$ в имидазоле, где тёмно-серые сферы – атомы С, светло-серые – атомы Н, синие – атомы N. Розовым обозначены границы раздела (атомных групп) в рамках QTAИМ [3]. «Топологические атомы» соединены связевыми путями, критические точки связей показаны зелёными маленькими сферами, критическая точка цикла – красной маленькой сферой.

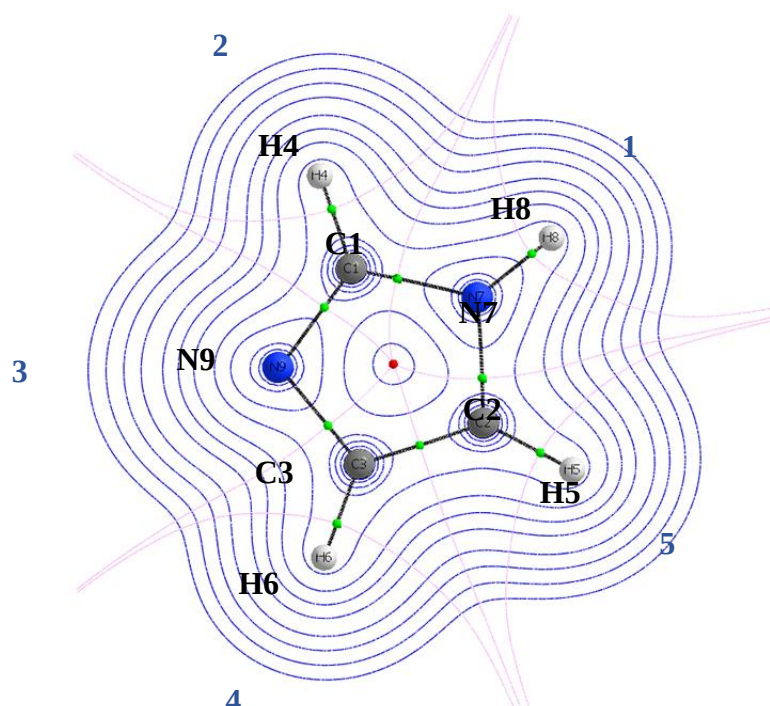


Рис. 2. Распределение электронной плотности в молекуле имидазола

Экспериментальная часть

Равновесная геометрия исследуемых молекул получена в пакете программ Gaussian'03 методом B3LYP/6-311++G(3df,3pd) [11]. Разбиение молекулярной электронной плотности на фрагменты (атомы и группы атомов), а также вычисление интегральных параметров в рамках QTAИМ (заряд $q(R)$, полная энергия $E(R)$, объем $V(R)$ и доля неспаренного электрона $\sigma(R)$) этих фрагментов производилось в программе AIMALL [12]. Также в данной программе были проведены вычисления параметров критических точек связей, связевых путей и критических точек цикла.

В таблицах представлены данные по атомным группам молекул имидазола, 2-имидазолина, 3-имидазолина и 4-имидазолина (табл. 1 – 3), проанализированы параметры связи (табл. 4 – 7) через параметры критических точек связи (ВСП): электронная плотность ρ , лапласиан $\nabla^2\rho$, эллиптичность ϵ и длина связи L , а также рассчитаны параметры циклов изучаемых молекул: электронная плотность ρ и лапласиан $\nabla^2\rho$ (табл. 8). В целях проведения анализа электронного строения группы в соединениях были пронумерованы (рис. 2).

Таблица 1.

Заряды атомных групп $q(R)$ исследуемых соединений в а.е.

	1	2	3	4	5
имидазол	NH	CH	N	CH	CH
	-0.799	1.039	-1.096	0.461	0.395
2-имидазолин	NH	CH	N	CH₂	CH₂
	-0.715	1.116	-1.094	0.352	0.340
3-имидазолин	NH	CH₂	N	CH	CH₂
	-0.634	0.658	-1.091	0.707	0.359
4-имидазолин	NH	CH₂	NH	CH	CH
	-0.659	0.704	-0.659	0.336	0.336

Таблица 2.

Объёмы атомных групп $V(R)$ исследуемых соединений в Å³

	1	2	3	4	5
имидазол	NH	CH	N	CH	CH
	19.6	16.4	18.6	18.6	19.3
2-имидазолин	NH	CH	N	CH₂	CH₂
	20.1	15.5	18.8	22.9	23.1
3-имидазолин	NH	CH₂	N	CH	CH₂
	20.3	21.8	18.4	17.1	23.1
4-имидазолин	NH	CH₂	NH	CH	CH
	20.1	22.4	20.1	19.3	19.3

Таблица 3.

Полная энергия атомных групп $E(R)$ исследуемых соединений в а.е.

	1	2	3	4	5	Σ
имидазол	NH	CH	N	CH	CH	-226.305
	-55.963	-38.118	-55.310	-38.453	-38.461	
2-имидазолин	NH	CH	N	CH₂	CH₂	-227.502
	-55.814	-38.110	-55.319	-39.135	-39.124	
3-имидазолин	NH	CH₂	N	CH	CH₂	-227.489
	-55.689	-38.987	-55.358	-38.326	-39.129	
4-имидазолин	NH	CH₂	NH	CH	CH	-227.476
	-55.738	-38.956	-55.738	-38.522	-38.522	

Таблица 4.

Электронная плотность связей ρ в исследуемых соединениях в а.е.

	5-4	5-1	1-2	4-3	3-2
	C2-C3	C2-N7	N7-C1	C3-N9	N9-C1
имидазол	0.333	0.304	0.317	0.322	0.375
2-имидазолин	0.241	0.259	0.313	0.264	0.404
3-имидазолин	0.257	0.266	0.267	0.402	0.270
4-имидазолин	0.355	0.288	0.267	0.288	0.267

Таблица 5.

Лапласиан связей $\nabla^2\rho$ в исследуемых соединениях в а.е.

	5-4	5-1	1-2	4-3	3-2
	C2-C3	C2-N7	N7-C1	C3-N9	N9-C1
имидазол	-0.999	-0.740	-0.826	-0.959	-1.198
2-имидазолин	-0.549	-0.673	-0.966	-0.656	-1.272
3-имидазолин	-0.626	-0.687	-0.689	-1.089	-0.701
4-имидазолин	-1.123	-0.820	-0.713	-0.820	-0.713

Таблица 6.

Эллиптичность связей ε в исследуемых соединениях в а.е.

	5-4	5-1	1-2	4-3	3-2
	C2-C3	C2-N7	N7-C1	C3-N9	N9-C1
имидазол	0.336	0.189	0.225	0.139	0.270
2-имидазолин	0.019	0.026	0.114	0.011	0.279
3-имидазолин	0.062	0.056	0.057	0.241	0.041
4-имидазолин	0.412	0.095	0.075	0.095	0.075

Таблица 7.

Длина связей L в исследуемых соединениях в Å

	5-4	5-1	1-2	4-3	3-2
	C2-C3	C2-N7	N7-C1	C3-N9	N9-C1
имидазол	1.367	1.376	1.363	1.375	1.310
2-имидазолин	1.549	1.472	1.387	1.477	1.273
3-имидазолин	1.515	1.471	1.475	1.266	1.472
4-имидазолин	1.332	1.422	1.473	1.422	1.473

Таблица 8.

Электронная плотность и лапласиан циклов в исследуемых соединениях в а.е.

	ρ	$\nabla^2\rho$
имидазол	0.059	0.400
2-имидазолин	0.049	0.316
3-имидазолин	0.048	0.312
4-имидазолин	0.048	0.325

Результаты и их обсуждение

При изучении номинально одинаковых атомных групп в исследуемых молекулах был обнаружен ряд особенностей.

Зарядовые характеристики (табл. 1) атомной группы 3 у имидазола, 2-имидазолина и 3-имидазолина имеют близкие значения -1.096, -1.094 и -1.091 а.е. соответственно. Зарядовые характеристики групп 4 и 5 у 2-имидазолина и 4-имидазолина также близки по значениям (0.352 и 0.336 а.е. у 4-ой группы, 0.340 и 0.336 а.е. у 5-ой группы соответственно).

Объёмные характеристики (табл. 2) атомной группы 1 у 2-имидазолина и 4-имидазолина имеют одинаковые значения ($20.1 \text{ \AA}^3$). Также наблюдаются одинаковые объёмные характеристики атомной группы 5 у имидазола и 4-имидазолина ($19.3 \text{ \AA}^3$) и 2-имидазолина и 3-имидазолина ($23.1 \text{ \AA}^3$).

Энергетические характеристики (табл. 3) атомных групп 2 и 3 близки у молекул имидазола и 2-имидазолина (-38.118 и -38.110 а.е. у 2-ой группы, -55.310 и -55.319 а.е. у 3-ей группы соответственно). Ещё более схожие значения энергетических характеристик обнаружены у 2-имидазолина и 3-имидазолина (-39.124 и -39.129 а.е. соответственно) в атомной группе 5. Стоит отметить, что близкие значения суммарных энергий всех атомных групп (табл. 3) имеют молекулы-изомеры – 2-, 3- и 4-имидазолины. Значения суммарных энергий повышаются от 2-имидазолина к 4-имидазолину шагом в 0.013 а.е. (34.1 кДж/моль), что является существенной разницей и ещё раз подтверждает наличие трёх устойчивых молекул-изомеров. При этом можно сделать вывод, что молекула 2-имидазолина является наиболее устойчивым изомером, так как обладает наименьшим значением суммарной энергии.

Имидазол классифицируется как ароматическое соединение из-за наличия плоского кольца, содержащего 6π -электронов. Неравномерное распределение электронной плотности в молекуле имидазола способствует существованию большого количества резонансных структур с различным распределением зарядов. Известно, что имидазол способен принимать участие в различных реакциях как в виде нейтральной молекулы, так и в виде ионов – катиона или аниона [8]. В нашем исследовании *имидазола* были отмечены наибольшие значения эллиптичности 0.336 и 0.270 а.е. (табл. 6) для связей **C2–C3** и **N9–C1** соответственно, что указывает на наличие в данных положениях двойных связей и соответствует одной из основных резонансных структур. При этом параметры цикла (табл. 8), а также близкие значения длин связей ($1.310 - 1.376 \text{ \AA}$) и электронных плотностей (0.304 – 0.375 а.е.) между атомами цикла свидетельствуют о делокализации электронной плотности в ароматическом кольце имидазола.

Исходя из результатов наших расчётов (табл. 4 – 7) можно отметить, что в молекуле 2-имидазолина двойная связь находится в положении **N9–C1**, так как эллиптичность и электронная плотность в данном положении имеют наибольшие значения, равные 0.279 и 0.404 а.е. соответственно, а значения лапласиана и длины связи – наименьшие (–1.272 а.е. и 1.273 Å соответственно). В молекуле 3-имидазолина двойная связь согласно исследованию расположена в положении **C3–N9**, поскольку эллиптичность и электронная плотность данной связи равны 0.241 и 0.402 а.е. соответственно, а значения лапласиана и длины связи – –1.089 а.е. и 1.266 Å соответственно. Также результаты расчётов показывают, что в молекуле 4-имидазолина двойная связь находится в положении **C2–C3**, поскольку эллиптичность и электронная плотность данной связи равны 0.412 и 0.355 а.е. соответственно, а значения лапласиана и длины связи равны –1.123 а.е. и 1.332 Å соответственно.

Аналогичное электронное строение каждой из изученных молекул было получено в виде 3D-моделей (рис. 1).

Значения параметров циклов (табл. 8) очень близки у молекул 2-, 3- и 4-имидазолинов: для электронной плотности они равны 0.049, 0.048 и 0.048 а.е., а для лапласиана – 0.316, 0.312 и 0.325 а.е. соответственно.

Заключение

Таким образом, нами были получены количественные характеристики распределения электронной плотности в молекулах имидазола и 2-, 3-, 4-имидазолинов, а также построены электронные 3D-модели и подтверждено строение изученных соединений.

Данное исследование позволяет увеличить базу данных по электронному строению гетероциклических соединений, что позволит в дальнейшем выявить закономерности «структура-свойство» и может положительно отразиться на разработке качественных методов макроинкрементирования [13].

Список литературы

1. Hohenberg P. Inhomogeneous electron gas / P. Hohenberg, W. Kohn // Physical Review. – 1964. – V. 136. – I. 3B. – P. B864-B871.
2. Бейдер Р. Атомы в молекулах: Квантовая теория / Р. Бейдер. – М.: Мир, 2001. – 528 с.
3. The quantum theory of atoms in molecules: from solid state to DNA and drug design / ed. By C.F. Matta, R.J. Boyd. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2007. – 567 p.
4. Верещагин А.Н. Индуктивный эффект / А.Н. Верещагин. – М.: Наука, 1987. – 326 с.

5. Туровцев В.В. Изучение индуктивного и стерического эффектов в нормальных спиртах / В.В. Туровцев, Е.М. Чернова, Ю.Д. Орлов // Журнал структурной химии. – 2015. – Т. 56. – № 2. – С. 225-231.
6. Туровцев В.В. Изучение электронного строения и свойств пропаргильного радикала / В.В. Туровцев, Е.М. Чернова, В.Н. Ситников и др. // Журнал структурной химии. – 2016. – Т. 57. – № 3. – С. 453-460.
7. Туровцев В.В. Изучение взаимосвязи электронного строения с термодинамическими свойствами индивидуальных соединений / В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Химическая физика. – 2014. – Т. 33. – № 7. – С. 29-31.
8. Иванский В.И. Химия гетероциклических соединений / В.И. Иванский. – М: Высшая школа, 1978. – 559 с.
9. Джилкрест Т. Химия гетероциклических соединений: Пер. с англ. – М.: Мир, 1996. – 464 с.
10. Liu H. Recent Advances in the Synthesis of 2-Imidazolines and Their Applications in Homogeneous Catalysis / Liu H., Du D.-M. // Adv. Synth. Catal. – 2009. – V. 351. – I. 4. – P. 489-519.
11. Frisch M.J. Gaussian 03 (Revision E 0.1 SMP) / M.J. Frisch, G.W. Canceucks, H. B. Schlegel et al. – Pittsburgh PA: Gaussian Inc., 2007.
12. Keith T.A. AIMAll (Version 11.09.18, Professional). – Режим доступа: [www.url: http://aim.tkgristmill.com](http://aim.tkgristmill.com). – 26.04.2025.
13. Орлов Ю.Д. Взаимосвязь феноменологических методов расчёта энтальпий образования свободных радикалов / Д.Ю. Орлов, Ю.А. Лебедев // Журнал физической химии. – 1993. – Т. 67. – № 5. – С. 925-932.

Об авторах:

ЦВЕТКОВА Ольга Игоревна – аспирант кафедры физической химии ФГБОУ ВО «Тверского государственного университета» (170002, г. Тверь, Садовый пер., 35). E-mail: olga-cvetkova-97@mail.ru, ORCID: 0009-0008-2777-4387, Scopus ID: 57728859000.

ЧЕРНОВА Елена Михайловна – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики, ФГБОУ ВО «Тверского государственного университета» (170002, г. Тверь, Садовый пер., 35). E-mail: Chernova.EM@tversu.ru, ORCID: 0000-0001-8734-2350, SPIN-код: 5373-3119, AuthorID: 625523, Scopus ID: 37013295400.

ОРЛОВ Юрий Димитриевич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверского государственного университета» (170002, г. Тверь, Садовый пер., 35). E-mail: Orlov.YD@tversu.ru, ORCID: 0000-0003-1291-6019, SPIN-код: 6327-6116, AuthorID: 56042, Scopus ID: 7102256470.

ELECTRONIC STRUCTURE OF IMIDAZOLE AND 2-, 3-, 4-IMIDAZOLINES WITHIN THE FRAMEWORK OF QTAIM

O.I. Tsvetkova, E.M. Chernova, Yu.D. Orlov

Tver State University, Tver

This paper presents the results of a study of the electronic structure of imidazole, as well as 2-imidazoline, 3-imidazoline, and 4-imidazoline. Geometry optimization and determination of the electron density distribution in the compounds under study were achieved using the B3LYP/6-311++G(3df,3pd) density functional method. The electronic structure of these molecules was studied within the framework of the quantum theory of atoms in molecules (QTAIM). Atomic groups were identified, and their electronic parameters were calculated. The characteristics of the critical points of bonds and the ring were obtained.

Keywords: *imidazole, 2-imidazoline, 3-imidazoline, 4-imidazoline, quantum theory of atoms in molecules, electron density.*

Дата поступления в редакцию: 11.03.2026.

Дата принятия в печать: 18.03.2026.