

УДК 537.8+541.67

Н. А. Прудников, Н. Н. Крук

Белорусский государственный технологический университет

**МОДЕЛИРОВАНИЕ КОЛЬЦЕВЫХ ТОКОВ
В МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ЭКВИВАЛЕНТНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ СХЕМЫ**

При преобразовании макрогетероциклической молекулы порфина в соответствующую эквивалентную электрическую схему оценено перераспределение электронной плотности посредством анализа распределения кольцевых токов в пиррольных и пирролининовых кольцах. Проведены расчеты глобальных и локальных диатропных и паратропных кольцевых токов посредством составления и решения системы линейных уравнений из интегрированных значений плотностей токов по методу GIMIC. Найдены значения основных элементов эквивалентной электрической схемы, такие как сопротивления внутренних и внешних ветвей и ЭДС индукции отдельных независимых контуров. Установлено, что значения прохождения соответствующих кольцевых токов зависят не только от полученных сопротивлений соответствующих элементов экзо- и эндоциклического путей, но и от тех небольших значений локальных кольцевых токов, среди которых преобладающими являются паратропные, что, в свою очередь, свидетельствует о недостаточной ароматичности колец в молекуле порфина. Протекание большего кольцевого тока через внутреннюю ветвь пирролининового кольца объясняется его усилением и одновременным ослаблением экзогенных связей паратропным локальным кольцевым током. Выяснено, что именно паратропные токи (главным образом глобальный) изменяют наиболее вероятные пути протекания кольцевых токов.

Ключевые слова: порфин, кольцевые токи, паратропный и диатропный ток, эквивалентная электрическая схема.

Для цитирования: Прудников Н. А., Крук Н. Н. Моделирование кольцевых токов в макрогетероциклических молекулах с использованием эквивалентной электрической схемы // Труды БГТУ. Сер. 3, Физико-математические науки и информатика. 2022. № 1 (254). С. 44–49.

M. A. Prudnikau, M. M. Kruk

Belarusian State Technological University

**MODELLING OF RING CURRENTS IN MACROHETEROCYCLIC
MOLECULES USING EQUIVALENT ELECTRICAL CIRCUIT**

By transforming the macroheterocyclic trans-porphin molecule into the corresponding equivalent electrical circuit, the electron density redistribution was estimated by analyzing the distribution of ring currents in pyrrole and pyrrolenine rings. Calculations of global and local diatropic and paratropic ring currents were carried out by compiling and solving a system of linear equations from the integrated values of current densities using the GIMIC method. The values of the main elements of the equivalent electrical circuit, such as the resistances of the internal and external branches and the EMF of induction of separate independent circuits, are found. It was found that the values of the passage of the corresponding ring currents depend not only on the obtained resistances of the corresponding elements of the exogenous/endogenous pathway, but also on those small values of local ring currents, among which paratropic ones are predominant, which in turn indicates insufficient aromaticity of the rings in the trans- molecule. porphine. The flow of a larger ring current through the inner branch of the pyrrolenine ring is explained by its strengthening and simultaneous weakening of exogenous bonds by the paratropic local ring current. It was found that it is paratropic currents (mainly global) that change the most probable paths for the flow of ring currents.

Key words: trans-porphin, ring currents, paratropic and diatropic currents, equivalent electrical circuit.

For citation: Prudnikau M. A., Kruk M. M., Modelling of ring currents in macroheterocyclic molecules using equivalent electrical circuit. *Proceedings of BSTU, issue 3, Physics and Mathematics. Informatics*, 2022, no. 1 (254), pp. 44–49 (In Russian).

Введение. Под воздействием внешнего магнитного поля на молекулу ее электроны вынуждены перемещаться по отдельным структурам молекулы или по всей молекуле, что приводит к возникновению магнитно-индуцированной плотности тока. Согласно закону Фарадея, индуцированные токи в молекуле формируют собственное магнитное поле, направленное противоположно приложенному внешнему магнитному полю. Воздействие внешнего магнитного поля на молекулярные системы аналогично действию магнитного поля на контур с током в классической физике. Вместе с тем для молекул необходимо учитывать квантовые эффекты, потому что в квантовых системах пространственно разделенные магнитно-индуцированные токи могут одновременно протекать в «классическом» и «неклассическом» направлениях, усиливая либо ослабляя локальное магнитное поле. Токи, текущие в классическом и неклассическом направлениях, принято называть соответственно диатропными и паратропными токами [1].

Поскольку магнитные взаимодействия менее сильны по сравнению с электростатическими, большинство квантово-механических подходов используют теорию возмущений при изучении магнитно-индуцированной восприимчивости к плотности тока, т. е. линейного изменения в величине плотности тока по отношению к напряженности внешнего магнитного поля, рассчитанной в пределе нулевого поля. На уровне теории возмущений внешнее магнитное поле предполагается однородным и бесконечно слабым [2].

Анализ силы диатропного и паратропного тока вдоль общих химических связей молекул, содержащих аннелированные кольца, дает возможность различать локальные и глобальные кольцевые токи. Термин «локальный кольцевой ток» используется для замкнутой цепи, которая локализована в одном молекулярном кольце. Глобальный кольцевой ток относится к токам, протекающим вокруг нескольких молекулярных колец либо по всему макроциклическому фрагменту [1].

Молекулярная ароматичность может быть охарактеризована общей суммарной силой тока по всей молекуле. Для молекул, состоящих из нескольких аннелированных и связанных колец, ток может идти разными путями. Ток может, например, формировать локальный кольцевой ток, который течет исключительно по некоторому локальному фрагменту макроцикла. Ток, текущий вокруг основного макроцикла, может разделяться на две ветви, при этом он течет в одном и том же направлении по двум маршрутам. Силы тока вдоль двух ветвей обычно различаются, но они должны соответствовать закону Кирхгофа.

Контуры тока в сложных макрокольцевых соединениях можно определить с помощью различных процедур интегрирования. Схемы интегрирования дают очень подробную и достаточно точную информацию о путях тока в сложных макрокольцевых молекулах и о их величинах. В ряде работ анализировали взаимосвязь между кольцевыми токами, делокализацией электронов и ароматичностью [3, 4].

Экспериментально определить направления тока, индуцированного магнитным полем, невозможно. Единственный надежный способ выяснить пути прохождения тока – это рассчитать силу токов, проходящих через выбранные химические связи многокольцевой молекулы.

Порфин представляет собой ароматическую макрогетероциклическую молекулу с 26 π -электронами, состоящую из четырех пиррольных колец, соединенных метиновыми мостиками. Для порфина выполняется правило ароматичности Хюккеля, согласно которому молекула должна содержать в контуре ароматического сопряжения $(4n + 2)$ π -электронов [1]. Недавно было показано, что не все атомы макроцикла вовлечены в равной степени в формирование контура сопряжения и контуры могут включать 18 π - или 22 π -электронов [3, 4]. Анализ локальных кольцевых токов представляет собой нетривиальную задачу, поскольку их нельзя измерить непосредственно. Однако известно, что локальные токи в разветвленных цепях можно рассчитать с помощью правил Кирхгофа. Поэтому, если представить молекулу порфина в виде эквивалентной электрической схемы, то, составив в соответствии с правилами Кирхгофа систему линейных алгебраических уравнений и решив ее, возможно получить оценку ряда параметров и характеристик макрогетероциклических сопряженных молекул. Используя эквивалентную электрическую схему, можно судить о локальных кольцевых токах, делокализации электронов и ароматичности системы.

Целью данной работы является апробация нового подхода к изучению ароматических кольцевых токов в макрогетероциклических молекулах, использующего разработку и анализ эквивалентной электрической схемы молекулы с привлечением результатов квантово-химических расчетов перераспределения электронной плотности.

Основная часть. Все взаимодействия в сопряженных молекулярных системах связаны с перераспределением электронной плотности, которое влияет на диатропные и паратропные кольцевые токи в макрогетероциклических системах при воздействии внешнего магнитного поля. Поэтому макрогетероциклическую молекулу свободного основания порфина представим в виде эквивалентной электрической схемы (рис. 1).

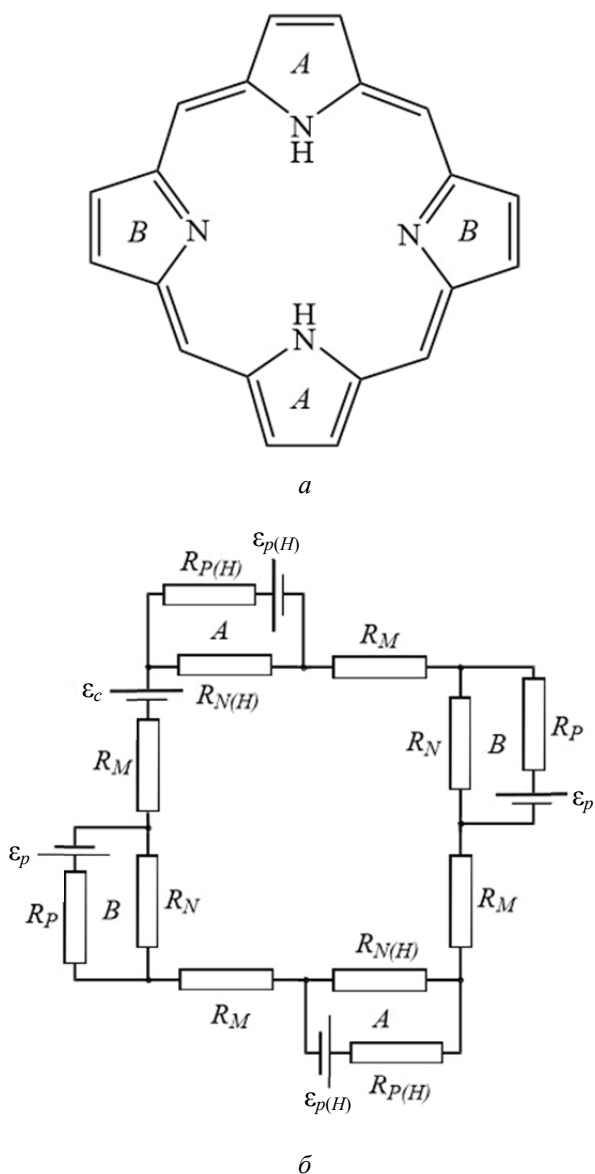


Рис. 1. Структурная формула свободного основания порфина (а) и эквивалентная электрическая схема (б)

Атомы и связи в молекуле представлены в качестве составных элементов. Совокупность элементов, вдоль которых течет единый ток, образуют ветвь, каждая из которых характеризуется своим значением сопротивления, зависящим от входящих в нее элементов. Как и «классическое» сопротивление, оно препятствует прохождению кольцевого тока через заданную ветвь молекулы. Под узлом будем понимать некий ограниченный в пространстве участок в молекуле, в котором соединяются три или более ветви.

Как отмечалось выше, у порфина может реализоваться несколько контуров сопряжения электронов, что удовлетворяет правилу ароматичности Хюккеля, но именно все 26 π -электронов играют активную роль в образовании ароматичности. Рассматривая расчеты порфина по

методу GIMIC и ARCS [3–8], можно говорить о полном вкладе каждого из колец в макроретероциклической системе, что позволяет разбить молекулу на отдельные замкнутые контуры сопряжения π -электронов.

В молекуле порфина имеется два пиррольных кольца *A* (рис. 1). Идентичность в плане химического строения, результатов ^1H ЯМР спектров, длин связей, а также соответствие по величине и направлению как локальных, так и глобальных кольцевых токов прямо свидетельствует об их тождественности. Аналогичные доводы верны и для пирролениновых колец *B* (рис. 1). Теоретические расчеты площади колец *A* и *B* показали расхождение менее чем на 0,3% [5]. Вместе с малыми расхождениями в значениях локальных кольцевых токов это определяют равенство значений ЭДС индукции во всех локальных контурах *A* и *B*. Сравнивая внешние ветви (экзоциклические связи) пиррольных и пирролениновых колец на основании данных ^1H ЯМР, можно отметить отклонения химических сдвигов C_β -протонов не более чем на 0,6%, а длин $\text{C}_\beta\text{C}_\beta$ связей не более чем на 1,5%.

С учетом вышеизложенных соображений была построена эквивалентная электрическая схема молекулы порфина (рис. 1), для которой составлена система уравнений в соответствии с правилами Кирхгофа:

$$\begin{cases} -I_{P(H)} \cdot R_{P(H)} + I_{N(H)} \cdot R_{N(H)} = \varepsilon_p, \\ -I_P \cdot R_P + I_N \cdot R_N = \varepsilon_p, \\ 4 \cdot I_M \cdot R_M + 2 \cdot I_N \cdot R_N + 2 \cdot I_{N(H)} \cdot R_{N(H)} = \varepsilon_c, \\ R_P = R_{P(H)}, \\ I_P + I_N = I_M, \\ I_{P(H)} + I_{N(H)} = I_M. \end{cases} \quad (1)$$

Однако данная система не является совместной. Ее необходимо дополнить величинами локальных кольцевых токов. Предполагая, что ток в пиррольных кольцах можно схематично изобразить, как показано на рис. 2, имеем возможность построить вторую систему линейных уравнений, решение которых предоставляет информацию о глобальных и локальных токах в пиррольных и пирролениновых кольцах. Эта система уравнений имеет следующий вид:

$$\begin{cases} I_{N(H)} = I_{N(H) \text{ д.г.}} - I_{(H) \text{ д.л.}} + I_{(H) \text{ п.л.}} - I_{\text{п.г.}}, \\ I_{P(H)} = I_{P(H) \text{ д.г.}} + I_{(H) \text{ д.л.}} - I_{(H) \text{ п.л.}}, \\ I_N = I_{N \text{ д.г.}} - I_{\text{д.л.}} + I_{\text{п.л.}} - I_{\text{п.г.}}, \\ I_P = I_{P \text{ д.г.}} + I_{\text{д.л.}} - I_{\text{п.л.}}. \end{cases} \quad (2)$$

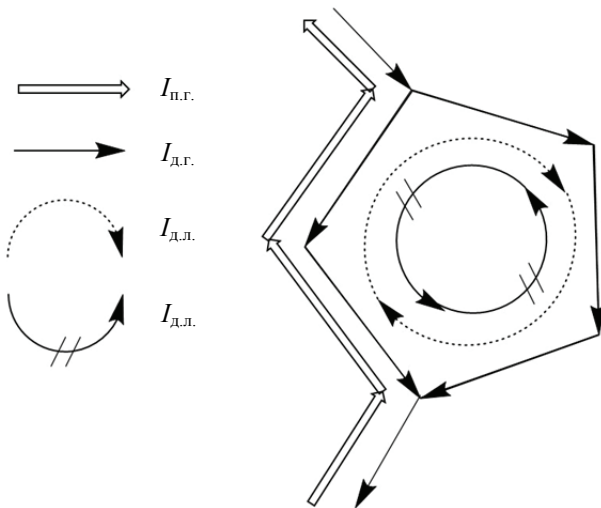


Рис. 2. Схема пиррольного кольца с предполагаемым распределением токов

В результате интегрирования функции плотности тока по методу GIMIC получаем:

$$\begin{cases} I_{п.г.} = 3,4, \\ I_{(H) д.л.} + I_{п.г.} = 6,3, \\ I_{N(H) д.г.} + I_{(H) п.л.} = 14,2, \\ I_{P(H) д.г.} + I_{(H) д.л.} = 22,4, \\ I_{(H) п.л.} = 3,5, \\ I_{N д.г.} + I_{п.л.} = 20,0, \\ I_{д.л.} + I_{п.г.} = 5,9, \\ I_{P д.г.} + I_{д.л.} = 16,9, \\ I_{п.л.} = 4,2. \end{cases} \quad (3)$$

Таким образом, получено, что в кольце *A* глобальный диатропный ток 30,2 нА/Тл раздваивается на внутреннюю ветвь 10,7 нА/Тл, тогда как ток 19,5 нА/Тл идет по внешнему маршруту. Кольцо *A* выдерживает локальный диатропный ток 2,9 нА/Тл и локальный паратропный ток – 3,5 нА/Тл, что приводит к очень слабому локальному кольцевому току –0,6 нА/Тл. Кольцо *A* не включает сильный локальный ток, показывая, что оно само по себе не является достаточно ароматическим. В кольце *B* глобальный диатропный ток 30,2 нА/Тл раздваивается на внутреннюю ветвь 15,8 нА/Тл и внешнюю ветвь 14,4 нА/Тл. Кольцо *B* поддерживает локальный диатропный ток 2,5 нА/Тл и паратропный ток – 4,2 нА/Тл, что приводит к небольшому локальному кольцевому току –1,7 нА/Тл в кольце *B*.

Полученный результат показывает более детальное распределение токов в молекуле порфина и значения «изолированных» кольцевых токов, которые представлены в нижеизложенной таблице.

Следует подчеркнуть изменение степени экранирования ядер, ЭДС индукции колец, сопротивлений ветвей и ряда других параметров эквивалентной электрической схемы за счет действия локальных и глобального паратропных токов, что позволяет дополнить вышеприведенную систему линейных уравнений с учетом действия локальных кольцевых токов каждого типа кольца.

Величина ЭДС индукции ϵ_c является расчетной величиной и связана с ЭДС индукции ϵ_p косвенно посредством интегрирования электронной плотности внутреннего замкнутого контура порфина и сравнения с таковым у его пиррольных колец. В результате интегрирования было замечено, что величина ϵ_c почти в 40 раз превышает модуль значения ϵ_p .

В результате система линейных уравнений (1) приобретает следующий вид:

$$\begin{cases} -I_{P(H)} \cdot R_{P(H)} + I_{N(H)} \cdot R_{N(H)} = \epsilon_p, \\ -I_P \cdot R_P + I_N \cdot R_N = \epsilon_p, \\ 4 \cdot I_M \cdot R_M + 2 \cdot I_N \cdot R_N + \\ + 2 \cdot I_{N(H)} \cdot R_{N(H)} = \epsilon_c, \\ R_{P(H)} = R_P, \\ I_P + I_N = I_M, \\ I_{P(H)} + I_{N(H)} = I_M, \\ \epsilon_p = 1,7 \cdot (R_b + R_N), \\ \epsilon_p = 0,6 \cdot (R_b + R_{N(H)}), \\ \epsilon_c = 40,4 \cdot \epsilon_p. \end{cases} \quad (4)$$

Решение данной системы уравнений приведено в таблице.

Локализация большего кольцевого тока должна наблюдаться в случае меньшего сопротивления той или иной ветви. Так, сопротивление внутренней ветви пиррольного кольца почти в 2,9 раза выше сопротивления экзоциклических связей, что и обуславливает преимущественное протекание тока по внешней ветви. Сопротивления эндо- и экзоциклических связей в кольце *B* практически равны друг другу, в результате чего значительный вес приобретают локальные паратропные и диатропные кольцевые токи. Именно их действие оказывает большее протекание кольцевого тока через внутреннюю ветвь кольца несмотря на большее значение сопротивления.

В результате можно сделать вывод, что паратропные токи, противоположные по направлению токам по Кирхгофу, увеличивают сопротивления той или иной ветви, а одинаково направленные – уменьшают.

Величины кольцевых токов, сопротивлений и ЭДС индукции порфина

Элемент в молекуле порфина	Величина	Значение, нА/Тл	Величина	Значение, нА/Тл	Величина	Значение, ×10 ⁸ Ом	Величина	Значение, ×10 ¹⁶ В
—	I_M	26,8	$I_{д.г.}$	30,2	R_M	2,305	ϵ_c	52,1
			$I_{п.г.}$	3,4				
Пиррол A	$I_{N(H)}$	7,9	$I_{(H)д.л.}$	2,9	$R_{N(H)}$	10,011	ϵ_p	1,29
	$I_{P(H)}$	18,9	$I_{(H)п.л.}$	3,5	R_P	3,503		
B	I_N	14,1	$I_{д.л.}$	2,5	$(R_{P(H)})$	4,068		
	I_P	12,7	$I_{п.л.}$	4,2	R_N			

Важной особенностью является преобладание паратропного тока над диатропным в кольцах *A* и *B*, характеризующее сами пиррольные и пирролениновые кольца в молекуле порфина как антиароматические составляющие.

Заключение. Эквивалентная электрическая схема макрогетероциклических соединений позволяет адекватно описать перераспределение электронной плотности, найти действующие кольцевые токи и тем самым оценить степень ароматичности соединений, объяснить величину экранирующего и дезэкранирующего действия атомов. Показа-

но, что немаловажную роль в формировании кольцевых токов играют паратропные локальные и глобальные токи. Обнаружены закономерности между протеканием циклических токов и структурными элементами ветвей, что позволит рассчитать более вероятные пути протекания циклических токов производных порфина. Найденные основные параметры эквивалентной электрической схемы свободного основания порфина позволят в дальнейшем использовать данную модель для приближенных расчетов ряда параметров его производных.

Список литературы

1. Крук Н. Н. Строение и оптические свойства тетрапиррольных соединений. Минск: БГТУ, 2019. 216 с.
2. Аминова Р. М. Основы современной квантовой химии. Казань: КГУ, 2004. 106 с.
3. Juselius J., Sundholm D. The aromatic pathways of porphins, chlorins and bacteriochlorins // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2000. Vol. 2, no. 19. P. 2145–2151.
4. Sundholm D., Fliegl H., Berger R. Calculations of magnetically induced current densities: theory and applications: Calculations of magnetically induced current densities // *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* 2016. Vol. 6, no. 6. P. 639–678
5. Fliegl H., Sundholm D. Aromatic Pathways of Porphins, Chlorins, and Bacteriochlorins // *J. Org. Chem.* 2012. Vol. 77, no. 7. P. 3408–3414.
6. The gauge including magnetically induced current method / H. Fliegl [et al.] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011. Vol. 13, no. 46. P. 20500–20518.
7. Fliegl H., Juselius J., Sundholm D. Gauge-Origin Independent Calculations of the Anisotropy of the Magnetically Induced Current Densities // *J. Phys. Chem. A.* 2016. Vol. 120, no. 28. P. 5658–5664.
8. Tuersun M., Kerim A. A study on the aromaticity and magnetic properties of N-confused porphyrins // *R. Soc. Open Sci.* 2020. Vol. 7, no. 7. P. 20069–20081.

References

1. Kruk M. M. *Stroyeniye i opticheskiye svoystva tetrapirrol'nykh soyedineniy* [Structure and optical properties of tetrapyrrolic compounds]. Minsk, BG TU Publ., 2019. 216 p. (In Russian).
2. Aminova R. M. *Osnovy sovremennoy kvantovoy khimii*. [Foundations of modern quantum chemistry]. Kazan, KG U Publ., 2004. 106 p. (In Russian).
3. Juselius J., Sundholm D. The aromatic pathways of porphins, chlorins and bacteriochlorins. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, vol. 2, no. 19, pp. 2145–2151.
4. Sundholm D., Fliegl H., Berger R. Calculations of magnetically induced current densities: theory and applications: Calculations of magnetically induced current densities. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.*, 2016, vol. 6, no. 6, pp. 639–678.

5. Fliegl H., Sundholm D. Aromatic Pathways of Porphins, Chlorins, and Bacteriochlorins. *J. Org. Chem.*, 2012, vol. 77, no. 7, pp. 3408–3414.
6. Fliegl H., Taubert S., Lehtonen O., Sundholm D. The gauge including magnetically induced current method. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, vol. 13, no. 46, pp. 20500–20518.
7. Fliegl H., Juselius J., Sundholm D. Gauge-Origin Independent Calculations of the Anisotropy of the Magnetically Induced Current Densities. *J. Phys. Chem. A.*, 2016, vol. 120, no. 28, pp. 5658–5664.
8. Tuersun M., Kerim A. A study on the aromaticity and magnetic properties of N-confused porphyrins. *R. Soc. Open Sci.*, 2020, vol. 7, no. 7, pp. 20069–20081.

Информация об авторах

Прудников Никита Андреевич – студент. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: mikita.prudnikov18@gmail.com

Крук Николай Николаевич – доктор физико-математических наук, доцент, заведующий кафедрой физики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: m.kruk@belstu.by

Information about the authors

Prudnikau Mikita Andreevich – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: mikita.prudnikov18@gmail.com

Kruk Mikalai Mikalaevich – DSc (Physics and Mathematics), Associate Professor, Head of the Department of Physics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: m.kruk@belstu.by

Поступила после доработки 07.12.2020