

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЧЕРКАСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ БОГДАНА ХМЕЛЬНИЦЬКОГО

На правах рукопису

КАРАУШ НАТАЛІЯ МИКОЛАЇВНА

УДК 544.18 + 544.135 + 544.174.2

**Дослідження ароматичності і спектральних властивостей
гетероанельованих циклооктатетраєнів з врахуванням вібронних
ефектів**

Спеціальність 02.00.04 – фізична хімія

Дисертація на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Науковий керівник:

Мінаєв Борис Пилипович,
доктор хімічних наук,
професор

Черкаси-2016

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ	5
ВСТУП	7
РОЗДІЛ 1. ГЕТЕРОАНЕЛЬОВАНІ ЦИКЛООКТАТЕТРАЕНИ ТА ЇХ КОЛИВАЛЬНІ СПЕКТРИ	13
1.1. Загальні відомості про гетероанельовані циклооктатетраени.....	13
1.2. ІЧ і КРС спектри октатіа[8]циркулену.....	19
1.3. Коливальні спектри тетраокса[8]циркуленів	22
1.4. ІЧ і КРС спектри азаокса[8]циркуленів.....	26
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1	30
РОЗДІЛ 2. КОНЦЕПЦІЯ АРОМАТИЧНОСТІ ТА ЇЇ ЗАСТОСУВАННЯ ДО МАКРОЦИКЛІЧНИХ СПОЛУК	31
2.1. Критерії ароматичності органічних сполук.....	31
2.2. Ароматичність порфіринів.....	35
2.3. Ароматичність гетероциркуленів.....	39
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2	44
РОЗДІЛ 3. РОЗРАХУНКИ АРОМАТИЧНОСТІ ТА СПЕКТРАЛЬНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЧАСТКОВО АНЕЛЬОВАНИХ ГЕТЕРОЦИРКУЛЕНІВ ТА ЇХ ДВІЧІ ЙОНІЗОВАНИХ ФОРМ	45
3.1. Геометрична структура та ароматичні властивості молекул квазіциркуленів.....	46
3.2. Електронні спектри поглинання частково гетероанельованих циклооктатетраенів.....	53
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3	62
РОЗДІЛ 4. РОЗРАХУНКИ СТРУКТУРНИХ, АРОМАТИЧНИХ ТА СПЕКТРАЛЬНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОВНІСТЮ ГЕТЕРОАНЕЛЬОВАНИХ ЦИКЛООКТАТЕТРАЕНІВ	63
4.1. Структурні особливості плоских гетеро[8]циркуленів та їх	

йонізованих форм	63
4.2. Ароматичність нейтральних молекул плоских гетеро[8]циркуленів та їх йонізованих форм.....	67
4.3. Особливості структури та ароматичність неплоских гетероциркуленів	73
4.4. Дослідження методом ^1H ЯМР спектроскопії.....	78
4.5. Вплив гетероатома на ароматичність гетероциркуленів.....	80
4.6. Електронні спектри поглинання молекул тетратіа[8]циркулену і тетраселена[8]циркулену.....	81
4.7. Коливальні спектри молекул тетратіа[8]циркулену і тетраселена- [8]циркулену	82
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4	101
РОЗДІЛ 5. ВІБРОННІ ЕФЕКТИ В ЕЛЕКТРОННИХ СПЕКТРАХ ПОГЛИНАННЯ ГЕТЕРОАНЕЛЬОВАНИХ ЦИКЛООКТА- ТЕТРАЕНІВ.....	102
5.1. Електронно-коливальна структура спектру поглинання тетра- <i>трет</i> -бутилтетраокса[8]циркулену	105
5.2. Вібронна структура спектрів поглинання дитієно[3,4-b:3',4'-d]тіофен- заміщеного циклооктатетраєну.....	107
5.3. Електронно-коливальна структура спектрів поглинання азаокса[8]циркуленів	111
5.4. Аналіз зміни структурних параметрів гетероанельованих циклооктатетраєнів при $S_0 \rightarrow S_1$ переході.....	113
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5.....	115
РОЗДІЛ 6. РОЗРАХУНКИ НОВИХ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ТЕТРАОКСА[8]ЦИРКУЛЕНУ.....	116
6.1. Структурні властивості сітчастих полімерів на основі тетраокса[8]циркулену та можливі шляхи їх синтезу.....	117
6.2. Електронні спектри поглинання графеноподібних матеріалів на основі тетраокса[8]циркулену.....	122

6.3. Напівпровідникові властивості полімерів на основі тетраокса[8]циркулену.....	124
6.4. Комплексоутворення з йонами лужних, лужноземельних та перехідних металів.....	126
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 6.....	134
ВИСНОВКИ.....	136
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	138
СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ...	161

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

АОЦ	– азаокса[8]циркулен
ВЗМО	– вища зайнята молекулярна орбіталь
ГМ	– графеноподібний матеріал
ГТ	– наближення Герцберга-Теллера
ГЦ	– гетероанельовані циклооктатетраени
ЕД	– енергія делокалізації
ЕР	– енергія резонансу
ЕРД	– енергія резонансу Дьюара
ЗС	– збуджений стан
ІЧ	– інфрачервоний
КРС	– комбінаційне розсіяння світла
КТ	– критична точка
МО	– молекулярна орбіталь
МОХ	– метод молекулярних орбіталей Хюккеля
НВМО	– нижча вакантна молекулярна орбіталь
НК	– нормальне коливання
ОСВД	– органічний світловипромінюючий діод
ОТЦ	– октатіа[8]циркулен
РСА	– рентгеноструктурний аналіз
ТМС	– тетраметилсилан
ТОЦ	– тетраокса[8]циркулен
ТСЦ	– тетраселена[8]циркулен
ТТЦ	– тетратіа[8]циркулен
УФ	– ультрафіолетовий
ЦОТ	– циклооктатетраен
ФК	– наближення Франка-Кондона
ЯМР	– ядерний магнітний резонанс
ВЗLYP	– трьохпараметричний обмінно-кореляційний функціонал Becke-Lee-Yang-Parr
Vq	– «уявний» атом
CASSCF	– метод повної конфігураційної взаємодії в активному просторі (Complete Active Space Self-Consistent Field)

- CCSD – метод зв'язаних кластерів з врахуванням однократних і двократних збуджень (**C**oupled **C**lusters **S**ingle and **D**ouble)
- DDQ – 2,3-дихлоро-5,6-диціано-1,4-бензохінон
- DFT – теорія функціоналу густини (**D**ensity **F**unctional **T**heory)
- DI – індекс делокалізації електронної густини (**D**elocalization **I**ndex)
- GIAO – наближення калібрувальних-незалежних атомних орбіталей (**G**auge **I**ndependent **A**tomic **O**rbitals)
- GIMIC – наближення магнітно індукованих струмів (**G**auge-**I**ncluding **M**agnetically **I**nduced **C**urrents)
- HLG **HOMO-LUMO gap**
- LI – індекс локалізації електронної густини (**L**ocalization **I**ndex)
- NICS – незалежні від ядер хімічні зсуви (**N**ucleus-**I**ndependent **C**hemical **S**hifts)
- PCM – модель поляризованого континууму (**P**olarizable **C**ontinuum **M**odel)
- QTAIM – теорія Бейдера «Атоми в молекулах» (**Q**uantum **T**heory of **A**toms in **M**olecules)
- TD DFT – залежна від часу теорія функціоналу густини (**T**ime **D**ependent **D**ensity **F**unctional **T**heory)
- TRIR – інфрачервона спектроскопія з розділенням в часі (**T**ime **R**esolved **I**nfra **R**ed)
- Tf – трифлуорометансульфоніл

ВСТУП

Актуальність теми. Стрімкий розвиток молекулярної електроніки та наноматеріалознавства призвів до створення нових структурних елементів та пристроїв (молекулярні напівпровідники та провідники, діоди, сонячні батареї, молекулярні магніти), а також дизайну і синтезу нових циклічних π -спряжених систем. Одними з таких є елементи світловипромінюючих шарів, а саме сполуки, що містять центральний циклооктатетраєновий цикл, який оточений ареновими та гетероареновими циклами. В цілому, антиароматичний центральний цикл є причиною дестабілізації циклооктатетраєнів, але за рахунок зовнішнього оточення восьмичленного циклу такі системи стабілізуються та набувають специфічних властивостей. Альтернативним шляхом покращення спектрально-люмінесцентних властивостей таких систем може бути введення в їх структуру певних атомів, функціональних груп або бічних замісників. Яскравими представниками таких сполук є тетраокса[8]циркулени, азаокса[8]циркулени та інші гетероанельовані циклооктатетраєни, які нещодавно успішно були використані в конструкції органічних світловипромінюючих пристроїв (OLEDs) (*Chem.–Eur. J.* – 2010. – Vol. 16, N. 44. – P. 13030). Таким чином, гетероанельовані циклооктатетраєни є цікавими високосиметричними об'єктами, що актуалізує завдання подальшого дослідження їх фотофізичних властивостей та узагальнення концепції ароматичності з точки зору квантово-хімічних наближень.

Іншим перспективним напрямом застосування гетероанельованих циклооктатетраєнів є створення на їх основі нових функціональних графеноподібних матеріалів, що містять різні типи гетероатомів (Бор, Берилій, Нітроген, Силіцій, Оксиген та інші). Такі матеріали повинні перевершувати за своїми властивостями існуючі аналоги на основі порфірину (*Tetrahedron* – 2008. – Vol. 64, N. 50. – P. 11433; *Chem. Soc. Rev.* – 2015. – Vol. 44, N 4. – P. 943), які утворюють стабільний порфіриновий «лист» (тетрамер) з внутрішнім плоским циклооктатетраєновим ядром. Тож,

актуальність даної роботи полягає також у дослідженні перспективності функціоналізації гетероциркуленів, на прикладі тетраокса[8]циркуленів, та визначенні галузей застосувань утворених модельних полімерів на основі вивчення їх електронної будови та спектральних властивостей.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана на кафедрі хімії та наноматеріалознавства Черкаського національного університету імені Богдана Хмельницького в рамках фундаментального наукового проекту: «Структурні та спектральні властивості нових матеріалів для сенсibiliзованих барвником сонячних елементів, нанофотоніки та органічних світловипромінюючих пристроїв» (№ держреєстрації 0115U000637), який входить у координаційний план Міністерства освіти і науки України.

Мета і задачі дослідження. Основною метою роботи є встановлення взаємозв'язку і взаємозалежності між електронною будовою та спектральними властивостями серії частково та повністю гетероанельованих циклооктатетраенів, а також перспективності їх подальшої функціоналізації в нанорозмірні одно- та двовимірні полімери на прикладі тетраокса[8]циркулену.

Для досягнення поставленої мети передбачалося виконати наступні **наукові завдання:**

– дослідити ароматичність частково та повністю анельованих гетероциркуленів та їх йонізованих форм на основі магнітного критерію ароматичності, як фундаментальної характеристики їх електронної структури;

– провести інтерпретацію електронних спектрів поглинання гетероанельованих циклооктатетраенів на основі квантово-хімічних розрахунків в рамках теорії функціоналу густини та її нестационарного варіанту;

– дослідити вібронну структуру в спектрах поглинання серії гетероанельованих циклооктатетраенів з використанням теорії функціоналу

густини в рамках наближень Франка-Кондона (ФК) і Герцберга-Теллера (ГТ);

– провести квантово-хімічне моделювання одно- (1D) і двовимірних (2D) сполук на основі тетраокса[8]циркулену та дослідити їх структурні, спектральні і напівпровідникові властивості;

– довести здатність до комплексоутворення тетрамерів тетраокса[8]циркулену з йонами металів на основі встановлення електронних параметрів координаційних зв'язків за методом Бейдера.

Об'єкт дослідження: ароматичність гетероанельованих похідних циклооктатетраену; вібронні ефекти у спектрах поглинання гетероциркуленів; спектральні та напівпровідникові властивості 1D та 2D матеріалів на основі тетраокса[8]циркулену.

Предмет дослідження: молекули частково та повністю гетероанельованих циклооктатетраенів та нові функціональні 1D та 2D графеноподібні матеріали на основі тетраокса[8]циркулену.

Методи дослідження: метод теорії функціоналу густини (DFT) та залежної від часу теорії функціоналу густини (TDDFT) з використанням наближень Франка-Кондона і Герцберга-Теллера, квантова теорія Бейдера «Атоми в молекулах» (метод QTAIM), метод GIMIC (Gauge-Including Magnetically Induced Currents), а також теорія незалежних від ядер хімічних зсувів (NICS) у наближенні калібрувально-незалежних атомних орбіталей (GIAO). Системи із замкненими і відкритими електронними оболонками розраховувалися в рамках обмеженого і необмеженого за спіном формалізму Кона-Шема, відповідно. Розрахунки реалізувалися в програмних пакетах Gaussian 09, JMOL та AIMAll.

Наукова новизна одержаних результатів. За результатами виконання роботи встановлено, що нейтральні молекули гетероанельованих циклооктатетраенів можна розглядати як неароматичні сполуки, в яких діатропна і паратропна складові кільцевого струму взаємно компенсуються. При цьому внутрішній октатетраеновий цикл характеризується наявністю паратропних «антиароматичних» магнітно-індукованих кільцевих струмів, а

зовнішня анельована частина, яка складається з п'яти- і шестичленних циклів має ароматичний характер, обумовлений діатропним кільцевим струмом.

Проаналізовано електронні спектри поглинання для серії молекул квазіциркуленів та показано, що енергії збуджених станів досліджуваних сполук сильно залежать від положення і типу гетероатомів в анелюючій частині молекули. Крім того, в роботі вперше проведено кількісну оцінку прояву вібронних ефектів на основі розрахунків електронно-коливальної структури в електронних спектрах поглинання гетероанельованих циклооктатетраенів, які сприяють значному зростанню інтенсивності електронних переходів в спектрах поглинання досліджуваних молекул, що дає змогу спостерігати інтенсивнішу флуоресценцію та відкриває можливості їх застосування в конструкції світловипромінюючих пристроїв.

В роботі вперше передбачено можливість «еволюції» тетраокса[8]циркуленів у нові графеноподібні 1D та 2D матеріали шляхом хімічної модифікації. Встановлено, що сітчасті полімери на основі тетраокса[8]циркулену інтенсивно поглинають у видимій області спектру, що пояснюється виникненням аценових хромофорів при спряженні фрагментів ТОЦ та не є характерним для індивідуальних молекул тетраокса[8]циркуленів. Оцінка напівпровідникових властивостей показала, що 1D та 2D матеріали володіють високою мобільністю носіїв заряду (електронів і дірок), тобто є перспективними амбіполярними органічними напівпровідниками. В роботі також доведено їх стійкість за звичайних умов та запропоновано потенціальні шляхи синтезу.

В роботі доведено ефективність комплексоутворення тетрамерів тетраокса[8]циркулену з йонами металів за рахунок наявності в їх структурі краун-ефірних порожнин. При цьому спостерігається строга кореляція між розміром йона та макроциклічної порожнини.

Практичне значення одержаних результатів. У роботі одержані нові дані про взаємозв'язок структури, ароматичних та спектральних властивостей частково та повністю гетероанельованих циклооктатетраенів, що має бути інформативним фундаментом для уточнення та подальшого

розвитку теорії будови гетероциклічних сполук. Крім того, на основі одержаних даних про електронно-коливальну структуру в спектрах поглинання гетероанельованих циклооктатетраєнів пояснено зростання інтенсивності електронних переходів в спектрах, що відкриває можливості їх застосування в конструкції світловипромінюючих пристроїв.

У роботі вперше передбачено можливість функціоналізації тетраокса[8]циркуленів в нові одно- та двовимірні сітчасті полімери та отримані дані про залежність їх спектральних та напівпровідникових властивостей від розміру полімеру, що може бути корисним для цілей нанофотоніки та наноелектроніки.

Окремі матеріали дисертаційної роботи впроваджено до курсів «Методика і організація наукових досліджень», «Молекулярне моделювання наноматеріалів», «Спектральні методи дослідження органічних речовин» та «Наноматеріали для органічної електроніки» навчально-наукового інституту природничих наук Черкаського національного університету імені Богдана Хмельницького.

Особистий внесок здобувача. Основний обсяг розрахунків методами квантової хімії, обробка та аналіз результатів виконані особисто автором. Постановка задач дослідження, обговорення одержаних результатів проведено спільно з науковим керівником д.х.н., проф. Б. П. Мінаєвим, к.х.н. доц. В. О. Мінаєвою та к.х.н. Г. В. Баришніковим. Дослідження фізико-хімічних властивостей гетероциркуленів та аналіз експериментальних даних виконано спільно зі співробітниками лабораторії синтетичної хімії та інституту молекулярних функціональних матеріалів Китайського університету Гонконгу (проф. Г. Вонг, проф. Х.-Д. Хіонг, проф. М.-Д. Лі, проф. Д. Л. Філіпс, м. Гонконг), співробітником Томського політехнічного університету (к.ф.-м.н. Р. Валієв, м. Томськ), співробітниками відділу теоретичної хімії та біології Вищої Королівської Технічної Школи (проф. Х. Огрен, м. Стокгольм).

Апробація результатів дослідження. Основні результати дисертаційного дослідження представлені на: міжнародній конференції «14th

International Balkan Workshop on Applied Physics» (Констанца, Румунія, 2014), VI Всеукраїнській науковій конференції студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2014» (Харків, 2014), міжнародній конференції «Advanced Materials World Congress 2015» (Стокгольм, Швеція, 2015), міжнародному конгресі «KOST-2015» (Москва, Росія, 2015), міжнародній конференції «Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties – 2014» (Львів, 2014), XI Всеукраїнській конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії (Харків, 2014), XV науковій конференції «Львівські хімічні читання – 2015» (Львів, 2015), III Міжнародній заочній науково-практичній конференції молодих учених (Ніжин, 2016), 8th Molecular Quantum Mechanics (Упсала, Швеція, 2016), XII Всеукраїнській конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії (Харків, 2016).

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 20 наукових праць: 10 статей, з яких 9 статей у міжнародних виданнях з імпакт-фактором та 10 тез доповідей на міжнародних та всеукраїнських конференціях.

РОЗДІЛ 1

ГЕТЕРОАНЕЛЬОВАНІ ЦИКЛООКТАТЕТРАЕНИ ТА ЇХ КОЛИВАЛЬНІ СПЕКТРИ

1.1. Загальні відомості про гетероанельовані циклооктатетраени

Гетероанельовані циклооктатетраени (ГЦ) – клас циклічних органічних сполук, в яких внутрішній циклооктатетраєновий цикл повністю або частково анельований ареновими та гетероареновими циклами. В залежності від типу анеляції ГЦ поділяють на дві групи: частково анельовані циклооктатетраени (квазіциркулені **1–4**, рис. 1.1) та повністю анельовані циклооктатетраени (гетеро[8]циркулені **5–14**, рис. 1.1).

Першими синтезованими квазіциркуленами є дегідрогеліцени [1–4], отримані методом внутрішньомолекулярної циклізації відповідних гетерогеліценів [3], і є вихідними речовинами для синтезу тіа[7]циркуленів. Надалі були синтезовані дегідрогеліцен **1** (рис. 1.1) з внутрішнім восьмичленним остовом [5, 6], а також циклічний димер дитієнотіофену [7]. У 2013 році Аїта та співавтори [8] повідомили про синтез дитієнотіофеноанельованого циклооктатетраєну **2** (рис. 1.1), який містить незаміщені олефінові атоми Гідрогену. Було показано, що їх сигнали в спектрі ^1H ЯМР проявляються в області 4.4–4.7 м.ч., вказуючи на антиароматичний характер внутрішнього восьмичленного циклу. До вуглеводневих представників квазіциркуленів належать сполуки **3** [9] і **4** [10] (рис. 1.1), в яких циклооктатетраєн анельований біфеніленом і флуореном, відповідно. Електронна будова та спектральні особливості серії квазіциркуленів детально досліджуються в даній дисертаційній роботі у розділах 3 та 4.

Прикладами синтезованих повністю анельованих циклооктатетраєнів є тетраокса[8]циркулені (ТОЦ) [11, 12] **5 – 8** (рис. 1.1) октатіа[8]циркулен [13] (ОТЦ) **9**, їх селена- [14] і азапохідні [15, 16] **10, 11, 12** (рис. 1.1) та ін. Однією з найважливіших особливостей ГЦ є висока симетрія їх молекул [17]. Так,

розрахунки геометрії молекул гетеро[8]циркуленів, що містять в основі повністю анельований восьмичленний вуглецевий каркас, передбачають різноманітні форми молекулярної симетрії: молекула октатіа[8]циркулену **9** належить до точкової групи симетрії D_{8h} , тетраокса[8]циркулен – D_{4h} , діазадіокса[8]циркулен **12a** (рис. 1.1) – D_{2h} , тетра-*трет*-бутил-тетраокса[8]циркулен **8** – C_{4h} , азатріокса[8]циркулен **11a** – C_{2v} та ін [16]. Очевидно, що всі перераховані ГЦ мають у своєму складі плоский октатетраеновий цикл. Детальному розгляду їх електронної будови та спектральних властивостей присвячений нещодавній огляд [17].

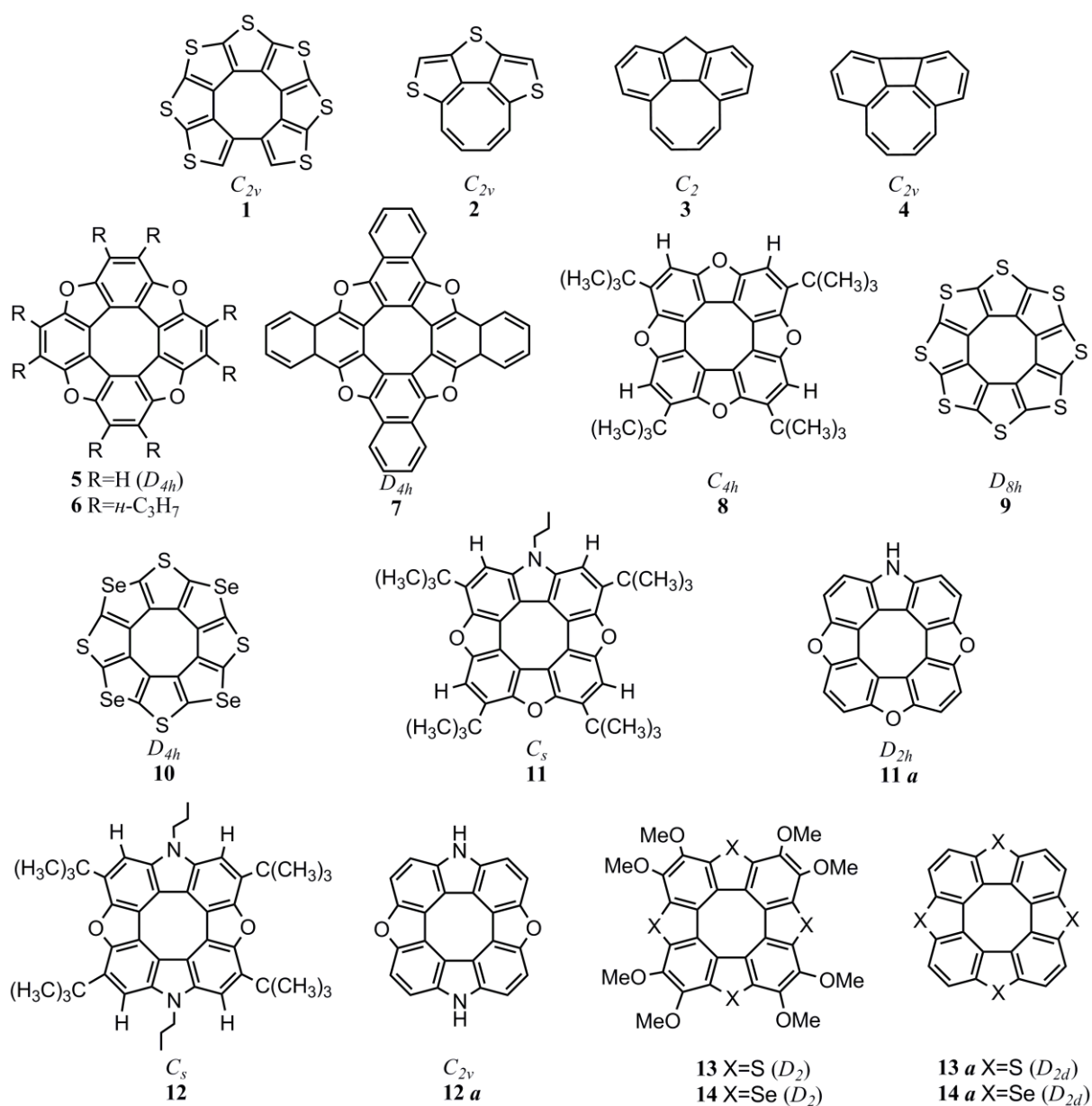
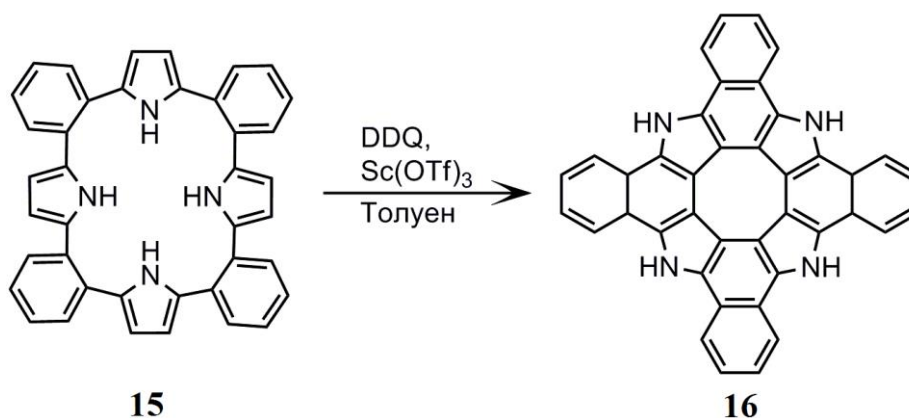


Рис. 1.1. Структура та симетрія деяких представників частково (**1 – 4**) та повністю (**5 – 14**) гетероанельованих циклооктатетраєнів.

Число неплоских (сідловидних) гетероциркуленів до недавнього часу обмежувалося лише кількома теоретичними передбаченнями на основі квантово-хімічних розрахунків гіпотетичних структур [18–20]. Зокрема, автори роботи [20] представили DFT-моделювання Si- і Ge-вмісних гетеро[8]циркуленів, які є структурними аналогами октатіа[8]циркулену **9**. Проте на відміну від останнього, циркулені з гетероатомами Si і Ge мають гофровану структуру, що пояснюється ефектом Яна-Теллера за рахунок сильного електронно-коливального змішування орбітальних станів електронів. Крім того, Si- і Ge-вмісні циркулені показують значно вищі значення енергії реорганізації носіїв зарядів електронів і дірок в порівнянні з іншими органічними молекулами, що обмежує перспективи їх застосування в конструкції органічних польових транзисторів [20].

Однак, нещодавно Вонг та співавтори вперше представили синтез і результати фізико-хімічних досліджень нових гетеро[8]циркуленів **13**, **14** (рис. 1.1), що містять по чотири атома Сульфуру або Селену в зовнішньому периметрі молекул, розташованих симетрично між бензеновими фрагментами [21]. За результатами рентгеноструктурного аналізу (РСА) ці сполуки мають вигнуту (сідловидну форму). Без врахування бічних замісників вони виглядають так, як показано на рис. 1.1 (**13 а**, **14 а**), і належать до точкової групи симетрії D_{2d} , яка раніше не зустрічалася для гетеро[8]циркуленів (молекули **12** і **13** відповідають точковій групі D_2). Самі ж молекули **13 а**, **14 а** (рис. 1.1) ще не були отримані синтетичним шляхом і є модельними об'єктами. Їх найпростішим аналогом є тетраокса[8]циркулен **7**, синтезований Хёгбергом ще у 1970 р. шляхом циклоолігомеризації *n*-бензохінону в присутності сильних мінеральних кислот [22]. Результати вивчення електронної будови та коливальних спектрів сідловидних S- і Se-вмісних гетеро[8]циркуленів на основі експериментальних даних та квантово-хімічних розрахунків наведені у даному дисертаційному дослідженні.

Як відомо, перші азаокса[8]циркулені, до яких належать алкілзаміщені азатриокса[8]циркулен **11**, його нафтил-похідне і діазадіокса[8]циркулен **12** (рис. 1.1), були отримані групою М. Піттелькова у 2013 році [15, 16]. У 2015 році Осука та ін. [23] представили синтез ще одного, останнього експериментально одержаного на сьогодні, гетероциркулену класу азаокса[8]циркуленів – тетрабензотетрааза[8]циркулену **16**, отриманого за реакцією внутрішньомолекулярного окиснення циклічного тетрапірольного похідного **15** (рис. 2.1). Структура молекули азациркулену **16** є повністю плоскою, і по суті, аналогічна до оксациркулену **7** (рис. 1.1). За даними роботи [23] циркулен **16** погано розчиняється у хлороформі, толуені і інших неполярних розчинниках, але добре розчиняється у тетрагідрофурані і диметилсульфоксиді [23].



призводить до поступової трансформації від чашоподібної структури циркуленів ($Y = N, BF_2$) до плоскої, а потім сідлоподібної форми ($Y = P, As, AlF_2, GaF_2$). Крім того, авторами робіт [18, 19] показано, що [8]циркулени **17b** ($n = 4, X = N, Y = BF_2$) і **17e** ($n = 4, X, Y = BF_2$) здатні до стекінг-димеризації з утворенням гіпотетичних гетерофулеренів, для яких передбачені висока стабільність і спорідненість до протону. В роботі [29] також було запропоновано ідею створення функціональних гетерофулеренів на основі гетероциркуленів. Зокрема, встановлено, що фулерен $C_{32}N_{16}$, побудований шляхом стекінг-димеризації гетероциркулену **19** (N-аналог сульфловелу), є термодинамічно стабільним і має високу схильність до гідрування [29].

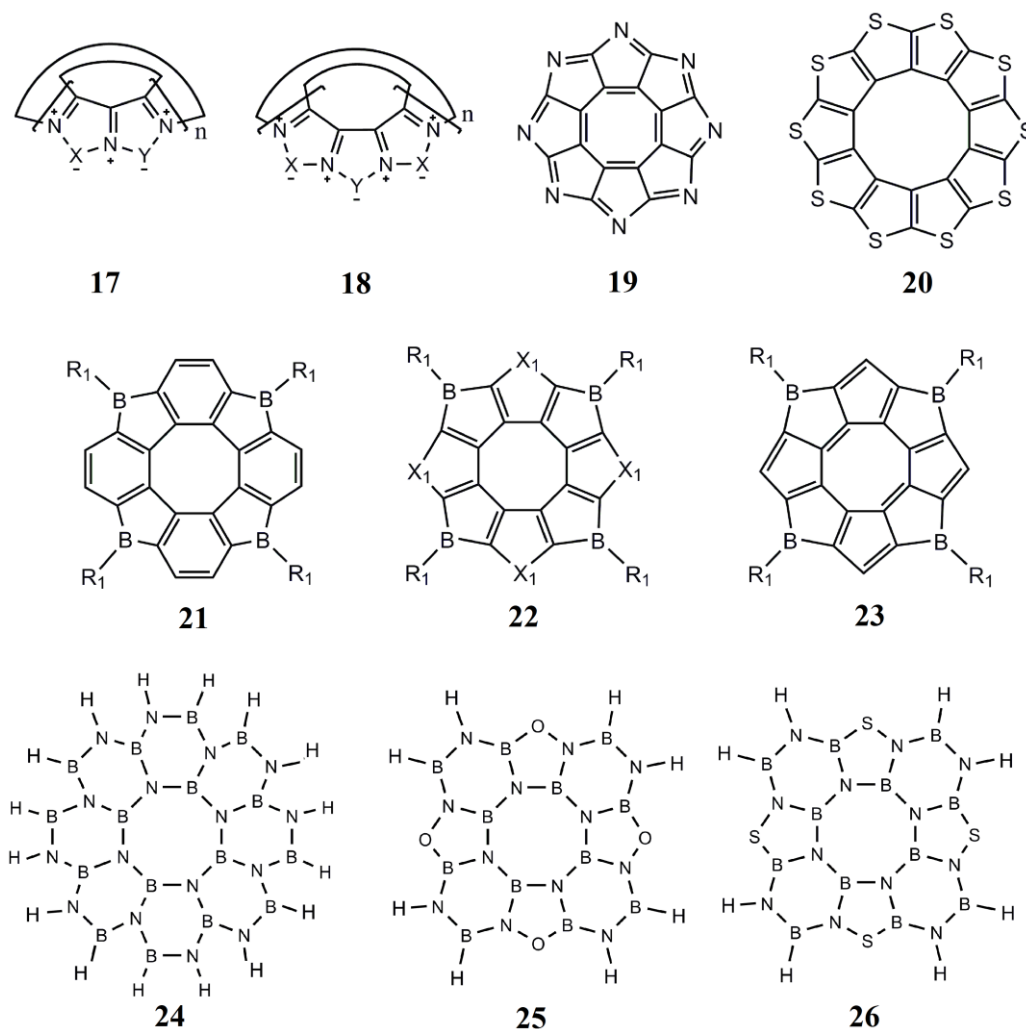


Рис. 1.3 Структура деяких гіпотетичних циркуленів **17–26**: **17** ($n = 4, 5$), **18** ($n = 3$) [**a**: $X = Y = N, P, As$; **b**: $X = N, Y = BF_2, AlF_2, GaF_2$; **e**: $X = Y = BF_2, AlF_2, GaF_2$]; **21–23** ($R' = -C_6H_4CH_3$; **22a**: $X_1 = S$; **22b**: $X_1 = BR'$).

Іншим змодельованим гетероциркуленом є декатіа[10]циркулен **20** (рис. 1.2), структура якого була досліджена методом B3LYP/6-311G(d) [24–28] в основному і збудженому електронних станах [30]. Авторами роботи [29] показано, що циркулен **20** (рис. 1.3) в основному синглетному електронному стані має сідловидну структуру (точкова група симетрії C_2). Відстань S---S між суміжними тіофеновими циклами становить 3.03–3.04 Å і є значно коротшою в порівнянні з октатіа[8]циркуленом (3.23 Å), що обумовлено стисненням тіофенових циклів по бічних гранях в циркулені **20** внаслідок збільшення макроциклу. При переході в триплетний стан симетрія молекули декатіа[10]циркулену знижується до точкової групи C_s , а сама молекула сильно деформується [30].

Особливий інтерес з точки зору електронної будови представляють тетраборовмісні гіпотетичні циркулени **21–23** (рис. 1.3), які досліджуються в роботі [31]. Зокрема, показано, що наявність електронodefіцітних атомів Бору істотно впливає на делокалізацію *p*-електронів в макроциклі. Як наслідок, циркулени **22b** і **23** стають повністю ароматичними (внутрішній ЦОТЦ і сконденсовані з ним цикли набувають ароматичного характеру, на відміну від усіх відомих гетеро[8]циркуленів), а молекули циркуленів **21** і **22a**, навпаки, мають антиароматичний внутрішній цикл, оточений неароматичною системою циклів. Великі значення параметру альтернації $C=C$ зв'язків у внутрішньому ЦОТ, що становлять 0.123 Å для циркулену **21** і 0.072 Å для **22a**, вказують на відсутність у ньому ефективного циклічного спряження, відповідального за продукування діатропних («ароматичних») кільцевих струмів [31]. Необхідно відзначити, що циркулени **21**, **22** є плоскими, що характерно для більшості ненапружених гетеро[8]циркуленів, в той час як циркулен **23** має чашоподібну форму, як у структурного аналога – [8,5]коронену [32].

Авторами роботи [33] досліджуються структурні та спектральні властивості модельних [8]BN-циркуленів **24–26** (рис. 1.3), які є структурними аналогами [8]циркуленів [12, 17]. Зокрема, показано, що циркулен **24** має

сідлоподібну структуру, що описується точковою групою симетрії S_4 . Довжини зв'язків B–N у молекулі **24** варіюються у вузькому діапазоні 1.42 – 1.47 Å [33], а центральний восьмичленний цикл має альтернантну систему коротких (1.45 Å) і довгих (1.47 Å) зв'язків B–N. Заміна шестичленних боразольних циклів на п'ятичленні цикли окса-3,5-діаза-2,4-диборолідину у молекулі **24** приводить до утворення плоского тетраокса[8]BN-циркулену **25** (точкова група симетрії C_{4h}), подібного до синтезованого тетраокса[8]циркулену **5** (рис. 1.1). Збільшення π -спряження у молекулі BN-циркулену **25** відображається на довжинах зв'язків, які скорочуються від 0.02 до 0.05 Å [33]. При заміні атома Оксигену на атом Сульфуру в молекулі BN-циркулену **25**, структура молекули циркулену **26** значно відхиляється від площини в порівнянні з майже плоским тетратіа[8]циркуленом **13** [33]. Змодельовані BN-вмісні циркулени **24–26** (рис. 1.3) демонструють високі енергії випромінювання в УФ-області (5.4 – 4.2 eV) і можуть бути гарним джерелом УФ-випромінювання [33].

1.2. ІЧ і КР спектри октатіа[8]циркулену

Важливим етапом при дослідженні та аналізі електронної та геометричної структури молекул ГЦ є характеристика інфрачервоних (ІЧ) спектрів та спектрів комбінаційного розсіяння (КР) їх молекул [34, 35]. До недавнього часу відомості про коливальні спектри гетероанельованих циклооктатетраєнів обмежувалися лише кількома роботами [6, 13, 36]. Так, у роботах Вінберга і Доппера, присвячених синтезу тіа[7]циркуленів, дані про їх ІЧ спектри майже відсутні, за виключенням проміжних продуктів синтезу, для яких ідентифіковані лише деякі функціональні групи [6, 36].

ІЧ та КР спектри октатіа[8]циркулену **9** (рис. 1.4), іменованого також як «сульфловєр» (співзвучно з англ.: sunflower – соняшник) вперше були детально досліджені як експериментально, так і із застосуванням квантово-хімічних розрахунків у роботі [34]. Його ІЧ спектр є дуже простим (рис. 1.4 а), що обумовлено високою симетрією молекули (точкова група

симетрії D_{8h}) і наявністю великого числа заборонених по симетрії коливальних мод. Дозволеними в ІЧ спектрі є лише плоскі коливання симетрії e_{1u} і неплоскі коливання симетрії a_{2u} ; в КР спектрі дозволені повно симетричні плоскі коливання a_{1g} , а також двічі вироджені плоскі коливання симетрії e_{2g} і неплоскі коливання симетрії e_{1g} [34]. Таким чином, коливальні спектри сульфловелу характеризуються наявністю 66 внутрішньо-молекулярних коливань ($3N - 6$, де число атомів $N = 24$, всі e -моди вироджені), які розподілені за симетрією наступним чином:

$$\Gamma_{\text{кол}} = 3a_{1g} + 2a_{2g} + 3b_{1g} + 3b_{2g} + 2e_{1g} + 6e_{2g} + 3e_{3g} + 2a_{2u} + 2b_{1u} + 1b_{2u} + 5e_{1u} + 3e_{2u} + 6e_{3u}.$$

У низькочастотній області ІЧ спектру спостерігаються лише дві смуги поглинання при 278 і 500 см^{-1} , перша з яких має низьку інтенсивність і віднесена до плоских e_{1u} коливань макроциклу, а друга, високоінтенсивна смуга належить до неплоских деформацій макроциклу a_{2u} -типу [34]. В середній області частот ідентифіковані дублетні смуги коливань ν (C–S) при $651/657$ і $948/958 \text{ см}^{-1}$, ν (C = C) при 1037 , 1110 , 1405 см^{-1} і дуже слабка смуга неплоских коливань макроциклу при 726 см^{-1} [34]. Однак, деякі слабкі смуги в ІЧ спектрі сульфловелу (1345 , 979 , 864 , 797 см^{-1}) не були ідентифіковані і, очевидно, належать до заборонених по симетрії коливань, які стають слабко-дозволеними під впливом міжмолекулярних взаємодій в кристалічній упаковці. На відміну від ІЧ спектру, спектр КР молекули сульфловелу є більш складним (рис. 1.4 б) і чутливим до типу кристалічної структури.

Спектр КР монокристалічного ОТЦ характеризується наявністю великого числа ліній в порівнянні зі спектром КР аморфного зразка. До того ж, інтенсивність цих ліній є більш високою у спектрі кристалічного зразка. У низькочастотній області спектру КР (до 200 см^{-1}) аморфного сульфловелу смуги КР є слабко інтенсивними і дуже розширеними, тому точно визначити їх максимуми досить складно. Однак, в спектрі кристалічного зразка дані лінії є добре дозволеними і ідентифіковані при 149 і 164 см^{-1} [34]. Передбачено, що ці лінії обумовлені неплоскими коливаннями макроциклу

симетрії e_{3g} , які заборонені по симетрії в КР спектрах, проте стають слабо дозволеними при пониженні симетрії молекул у кристалічній решітці [34].

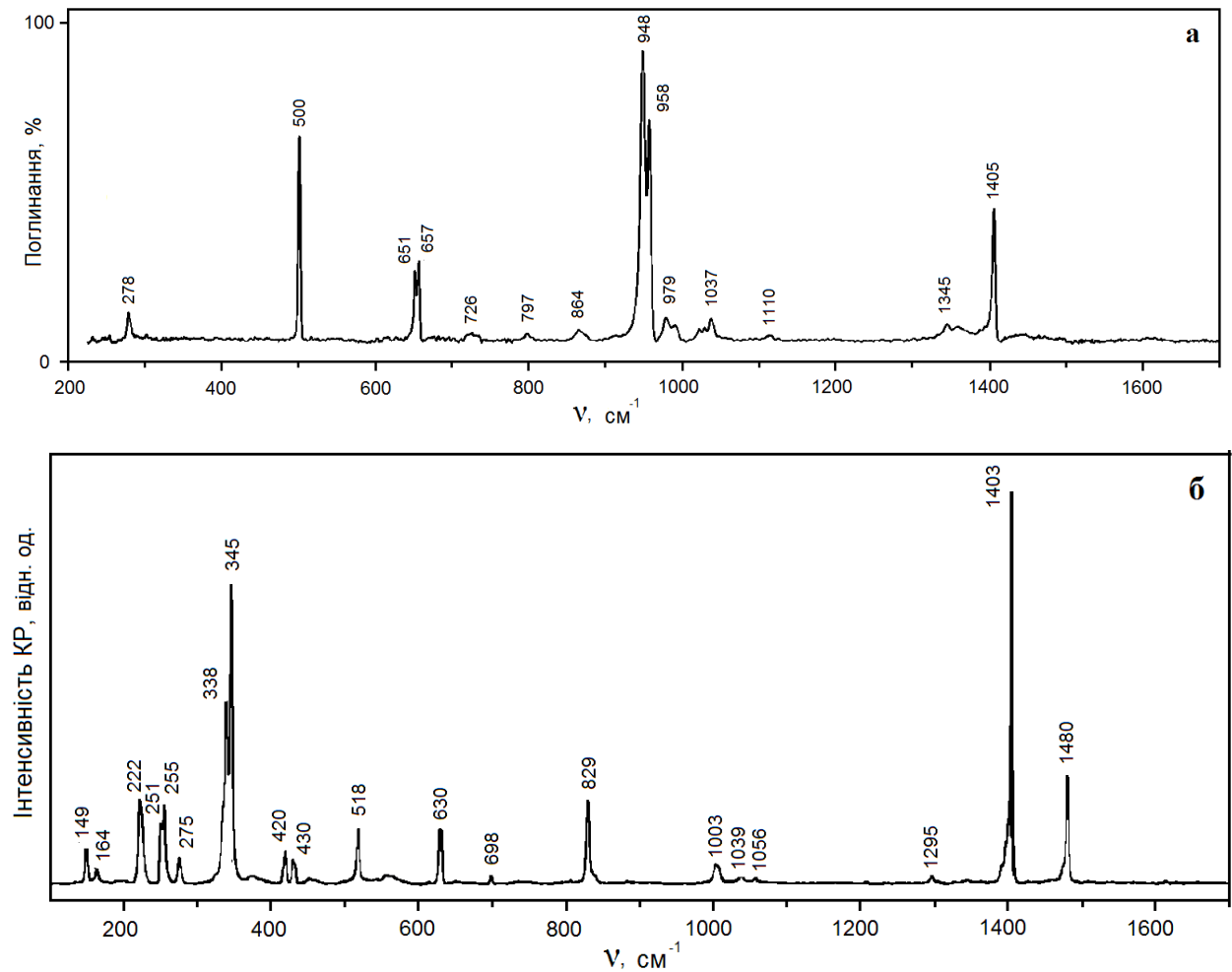


Рис. 1.4. ІЧ (а) і КР (б) спектри кристалічного октагіа[8]циркулену [34].

Плоскі коливання макроциклу обумовлюють серію ліній КР в області до 600 см^{-1} , серед яких варто виділити інтенсивну дублетну лінію з максимумами при 345 і 338 см^{-1} (рис. 1.4 б). Валентні коливання зв'язків C–S, за даними роботи [34], відповідають лініям середньої інтенсивності при 630 і 829 см^{-1} . В області частот вище 1000 см^{-1} спостерігаються лінії, які відповідають валентним коливанням зв'язків C=C різної форми [34]. Характерною особливістю ІЧ і КР спектрів кристалічного ОТЦ є Давидівське розщеплення ліній КР і смуг ІЧ поглинання, яке пов'язане з виникненням резонансних взаємодій між збудженими молекулами внаслідок перенесення збудження від однієї молекули до іншої, відомого як коливальний екситон [18]. Розщеплення ліній в спектрі КР кристалічного сульфловелу є досить

сильним і становить 2–4 см^{-1} [34], що доводить існування міцних міжмолекулярних взаємодій в кристалічному ОТЦ.

1.3. Коливальні спектри тетраокса[8]циркуленів

До недавнього часу відомості про коливальні спектри тетраокса[8]циркуленів обмежувалися лише кількома роботами [13, 37]. Зокрема, автори роботи [13] показали, що ІЧ спектр тетраокса[8]циркулену **5** є досить простим завдяки високій симетрії молекули (точкова група симетрії D_{4h}) і містить смуги (665, 760, 920, 1030, 1060, 1110, 1350, 1425 см^{-1}), які не були ідентифіковані авторами. Спектр ТОЦ **6** ($R = n\text{-C}_3\text{H}_7$) дуже схожий і містить подібні смуги при 740, 940, 1090, 1230, 1380, 1460, 1690 см^{-1} і високочастотні смуги при 2860, 2920, 2950 см^{-1} , які також не були віднесені авторами [37].

На сьогодні коливальні спектри найпростішого представника класу окса[8]циркуленів – тетраокса[8]циркулену (ТОЦ) **5** (рис. 1.1) досліджені найбільш детально [35, 38–42]. Таким чином, молекула ТОЦ, що належить до точкової групи симетрії D_{4h} , складається з 36 атомів і має 102 нормальних коливання (НК), які розподіляються за симетрією наступним чином:

$$\Gamma_{\text{кол}} = 34e_u + 9a_{1g} + 8a_{2g} + 9b_{1g} + 9b_{2g} + 16e_g + 4a_{1u} + 4a_{2u} + 5b_{1u} + 4b_{2u}.$$

В ІЧ спектрі активними є плоскі коливання симетрії e_u і неплоскі a_{2u} ; в КР спектрі – плоскі коливання a_{1g} , b_{1g} , b_{2g} і неплоскі e_g .

ІЧ і КР спектри усіх незаміщених тетраокса[8]циркуленів характеризуються наявністю валентних СН коливань ароматичних циклів, які ідентифіковані в області частот 3080–3030 см^{-1} – $\nu(\text{CH})$, 1240–950 см^{-1} – плоскі СН-деформації $\delta(\text{CH})$, нижче 900 см^{-1} – неплоскі СН-деформації. До того ж плоскі деформаційні коливання $\delta(\text{CH})$ зазвичай змішані з $\nu(\text{CO})$ фуранових циклів і плоскими деформаціями циклів [35, 38–42].

Найбільш інтенсивна лінія 1240 см^{-1} в розрахованому спектрі КР молекули ТОЦ (рис. 1.5) утворена НК, що належить до плоских деформаційних СН-коливань $\delta(\text{CH})$, змішаними з $\nu(\text{CO})$. Менш активні НК

при 1019 см^{-1} , 1101 см^{-1} , які також дають чіткі лінії в КР спектрі (рис. 1.5). Неплоскі деформаційні коливання $\gamma(\text{CH})$ в коливальних спектрах тетраокса[8]циркуленов мають низьку інтенсивність і тому практично не спостерігаються в ІЧ і КР спектрах [35, 38–41].

Смуги, що відповідають коливанням зв'язків СС ароматичних фрагментів спостерігаються в експериментальних ІЧ спектрах в області $1650\text{--}1430\text{ см}^{-1}$ [43]. Симетричні валентні СС коливання не викликають зміни дипольного моменту молекули ТОЦ і тому неактивні в ІЧ спектрі.

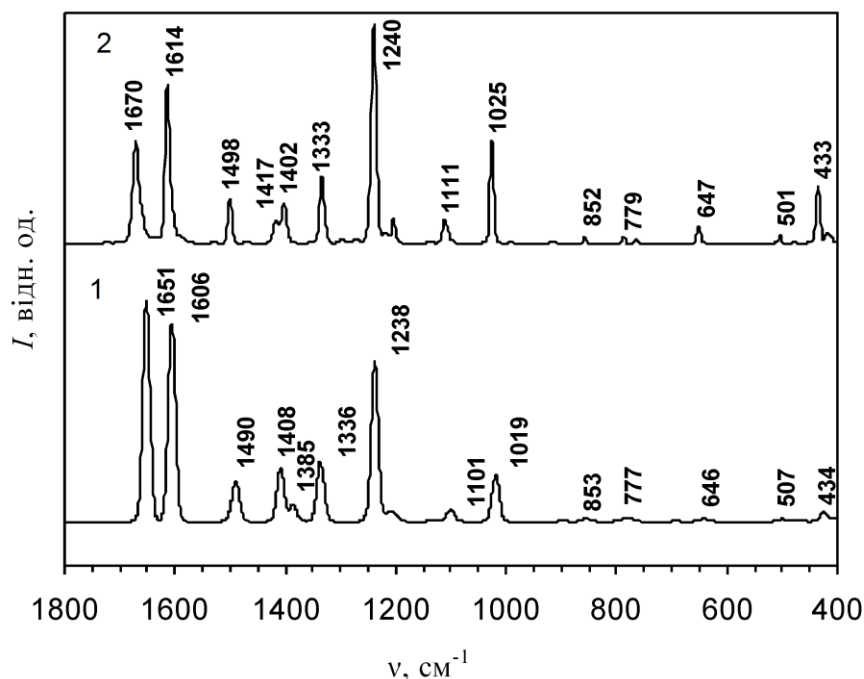


Рис. 1.5. Розрахований методом DFT/B3LYP/6-31G(d) (1) і експериментальний (2) спектри КР молекули тетраокса[8]циркулену [35].

Асиметричні валентні СС коливання активні, оскільки вони викликають зміну дипольного моменту молекули ТОЦ і спостерігаються в експериментальному ІЧ спектрі як сильні смуги поглинання при 1421 см^{-1} і 1472 см^{-1} , що відповідають двічі виродженим НК симетрії e_u $\nu_{82(81)}$ (теор. 1425 см^{-1} ; рис. 1.6) і $\nu_{85(84)}$ (теор. 1468 см^{-1} ; рис. 1.6). НК $\nu_{85(84)}$ належать до змішаних коливань СС-зв'язків фуранових і бензенових фрагментів. Коливання $\nu_{82(81)}$ утворюють найбільш інтенсивну смугу поглинання в ІЧ спектрі ТОЦ (рис. 1.6) [39–42].

У розрахованому КР спектрі молекули ТОЦ найбільш інтенсивну смугу (рис. 1.5) утворює НК ν_{94} симетрії a_{1g} з частотою 1651 см^{-1} (експ. 1670 см^{-1}), що належить валентним коливанням змішаних СС-зв'язків бенzenових і фуранових фрагментів. Скелетні коливання циклів пов'язані з розтягуванням і стисненням всіх зв'язків у бенzenових, фуранових фрагментах і октатетраеновому циклі та взаємодією між цими площинними деформаційними коливаннями. Цей тип коливань спостерігається у вигляді «дихання» вищенаведених циклів. «Дихання» бенzenових і фуранових циклів присутні у двічі вироджених модах з експериментальної частотою 870 см^{-1} [43].

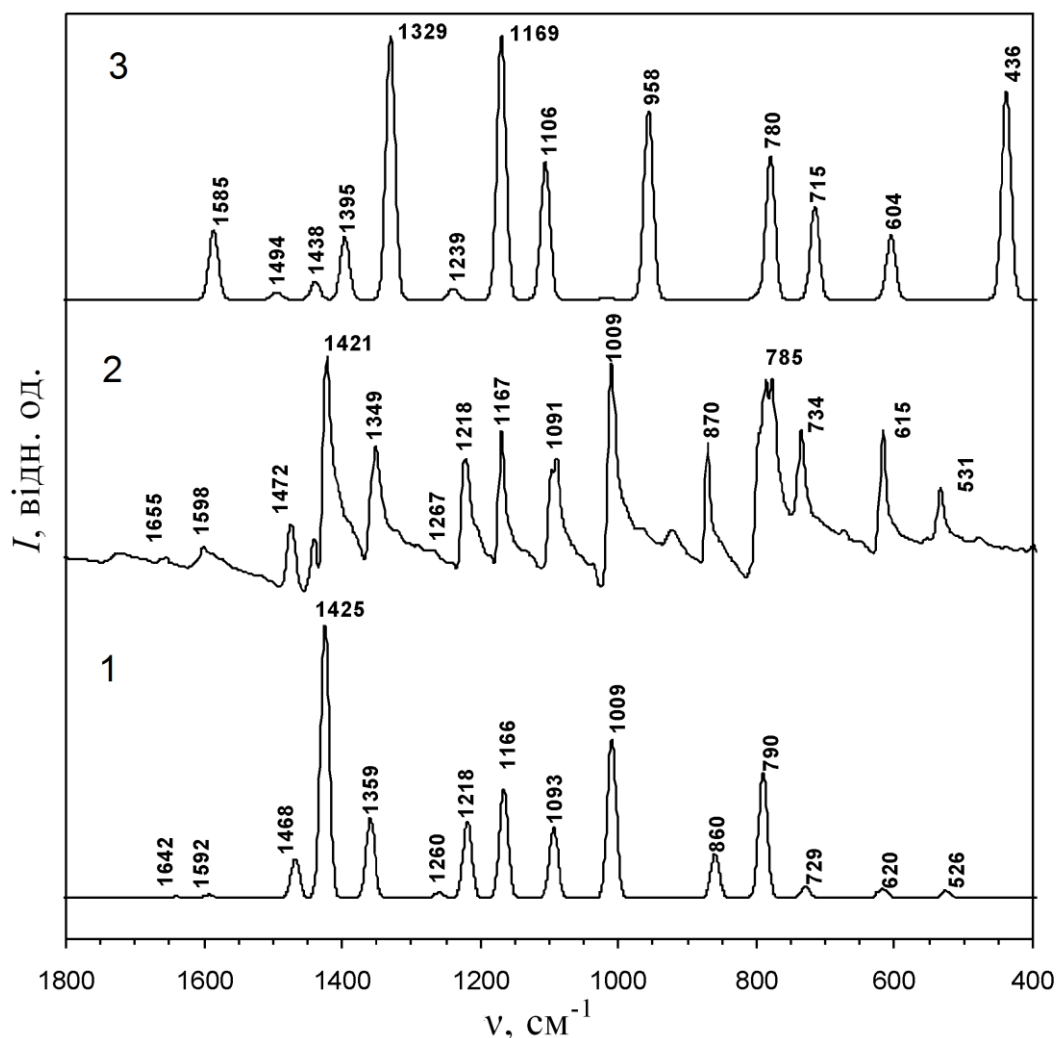


Рис. 1.6. ІЧ спектр тетраокса[8]циркулену: 1 – розрахунок молекули в основному стані методом DFT/B3LYP/6-31G(d) [35]; 2 – експериментальний ІЧ спектр [35]; 3 – розрахунок молекули ТОЦ у збудженому триплетному стані тим же методом [42].

Цікавим для аналізу є ІЧ спектр молекули ТОЦ **5** у збудженому триплетному стані, який можна виміряти експериментально методом дозволеного у часі ІЧ поглинання – TRIR (Time Resolved Infrared) [44]. Метод TRIR дозволяє визначити час формування триплетного стану молекули після збудження її в розчині. Збуджений триплетний стан існує короткий час [44] та обумовлює нове сильне поглинання в ІЧ області, тому ІЧ спектри молекул в основному і триплетному станах зазвичай істотно відрізняються.

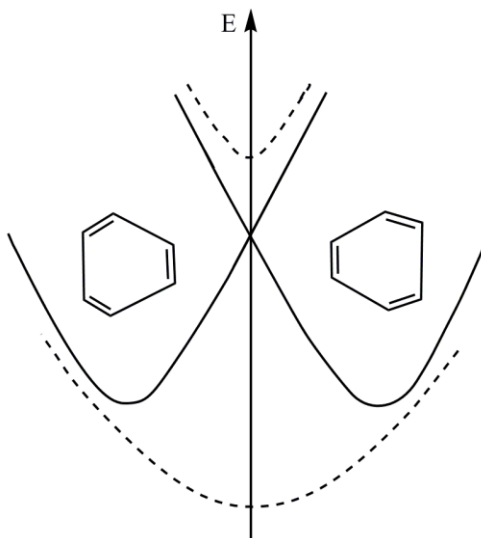


Рис. 1.7. Якісна діаграма потенціальних кривих, що пояснює різницю частот коливань типу Кекуле в основному і збудженому стані молекули ТОЦ [42].

Квантово-хімічні розрахунки дозволили точно передбачити різницю між ІЧ спектрами ТОЦ **5** у триплетному і синглетному станах [42]. Збуджений триплетний стан є низькосиметричним (точкова група симетрії C_{2v}) на відміну від основного синглетного (точкова група симетрії D_{4h}). Відповідно з цим у триплеті відсутнє виродження коливань e_g і e_u симетрії, які розподіляються по частотах (група симетрії C_{2v}) і для яких змінюються правила відбору. Найбільший частотний зсув в ІЧ спектрі триплетного ТОЦ **5** мають НК, відповідні плоским деформаціям бензенових циклів. Так, коливання типу Кекуле в основному синглетному стані мають частоту меншу (1359 см^{-1} , рис. 1.6), ніж аналогічні коливання в триплеті (1395 см^{-1} , рис. 1.6), але в основному стані їх ІЧ інтенсивність більша [42]. Таким чином, як видно з діаграми потенціальних кривих (рис. 1.7) з різною кривизною у верхньому і

нижньому станах, частоти коливань Кекуле у збудженому триплетному стані лежать вище по енергії в порівнянні з основним синглетним станом молекули ТОЦ [42].

1.4. ІЧ і КРС спектри азаокса[8]циркуленів

Відповідно до даних роботи [40], коливальні спектри молекул азациркуленів **11** і **12**, що складаються з 94 і 104 атомів, мають 276 і 306 НК симетрії a' і a'' відповідно до точкової групи симетрії C_s . В ІЧ спектрах найбільш активними є коливання симетрії a'' . В КР спектрах майже всі НК дають спостережувані лінії, проходять в фазі і є повносиметричними (a'). До валентних коливань СН зв'язків в КР спектрі молекули циркулену **11** належать чотири НК $\nu(\text{CH})$ бензенових фрагментів, з яких лише два є досить активними в КР спектрі і спостерігаються в експериментальному спектрі як слабкий дублет 3091 і 3076 см^{-1} (рис.1.8) [40].

Аналогічні дублетні смуги спостерігаються в ІЧ і КР спектрах діазадіокса[8]циркулену **12** (ІЧ: 3070 і 3048 см^{-1} , КР: 3089 і 3049 см^{-1} , рис. 1.8, 1.9) [40]. Плоскі деформаційні коливання СН ароматичних циклів $\delta(\text{CH})$ не мають індивідуальних НК в ІЧ і КР спектрах і в більшості випадків змішані з валентними коливаннями $\nu(\text{CO})$, $\nu(\text{CN})$ і $\nu(\text{CC})$. В експериментальному КР спектрі циркулену **11** вклад коливань $\delta(\text{CH})$ мають лінії 1257 , 1198 , 1134 і 1034 см^{-1} [40]. В КР спектрі діазадіокса[8]циркулену **12** їм відповідають експериментальні лінії 1255 , 1188 , 1138 і 1047 см^{-1} (рис. 1.8). В ІЧ спектрах азаокса[8]циркуленів лінії змішаних коливань $\delta(\text{CH})$ спостерігаються в тому ж діапазоні 1254 – 1044 см^{-1} . Неплоскі СН-деформації малоактивні і в КР спектрі не спостерігаються, оскільки вони не викликають зміни поляризуючої здатності. Проте в ІЧ спектрах азациркуленів **11** і **12** їм відповідають смуги середньої інтенсивності з максимумами при 848 і 846 см^{-1} , відповідно [15–17].

Валентні коливання ароматичних циклів, $\nu(\text{CC})$ ідентифіковані в експериментальних КР спектрах азаокса[8]циркуленів в області 1653 –

1329 cm^{-1} , причому лінія 1653 cm^{-1} є найбільш інтенсивною в КР спектрі циркулену **11** (рис. 1.8). В ІЧ спектрах цей тип коливань утворює слабкі смуги в області 1632–1576 cm^{-1} (рис. 1.9). Валентні коливання $\nu(\text{CC})$ типу Кекуле в ІЧ і КР спектрах циркуленів **11** і **12** проявляються в області частот 1340–1320 cm^{-1} , характеризуються малою інтенсивністю і перекриваються уширеними смугами інших коливань [40].

Плоскі скелетні деформаційні коливання бензенових і нафталінових фрагментів спостерігаються у вигляді «дихальних» коливань циклів і їх деформацій. «Дихання» всіх бензенових циклів у фазі в КР спектрах циркуленів **11** і **12** віднесене до експериментальних ліній 1228 и 1223 cm^{-1} , а «дихання» всього макроциклу у фазі спостерігається при 484 cm^{-1} і 494 cm^{-1} (рис. 1.8). В ІЧ спектрах азаокса[8]циркуленів дихальні моди малоактивні і перекриваються більш інтенсивними полосами [40].

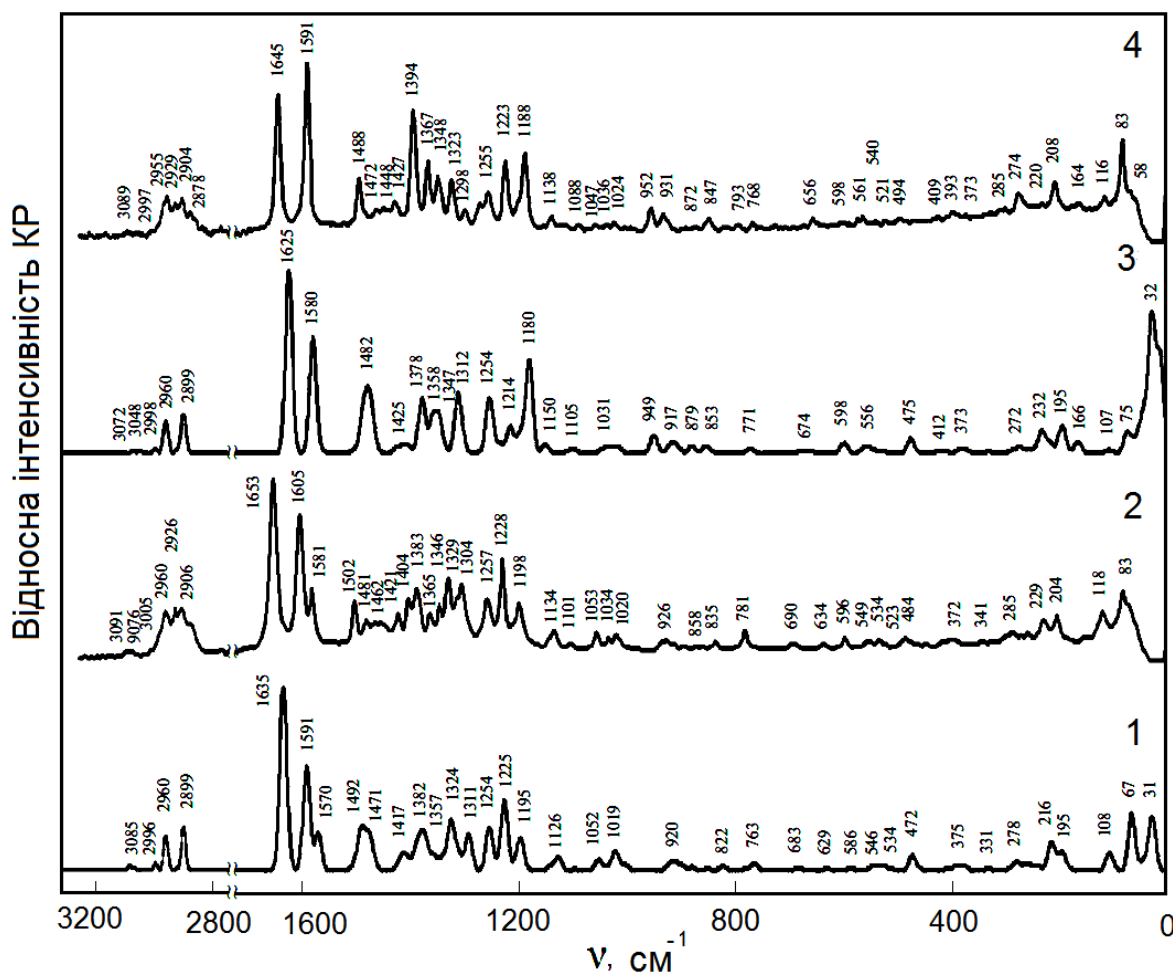


Рис. 1.8. Експериментальні (2, 4) і розраховані методом DFT/B3LYP/6-31G(d) (1, 3) спектри КР азаокса[8]циркуленів **11** (1, 2) і **12** (3, 4) [40].

Азаокса[8]циркулені відрізняються від попередньо розглянутих тетраокса[8]циркуленів [35, 38–42] наявністю пірольних фрагментів, коливання яких заслуговують окремого аналізу. Гетероциклічні сполуки групи піролу і фурану зазвичай мають три лінії КР, що належать валентним коливанням зв'язків C=C: 1580, 1490 і 1400 cm^{-1} [43]. В КР спектрі циркулену **11** перша з цих ліній (коливання зв'язку C–C, який лежить в основі піролу) повністю перекрита C=C смугами бензенових фрагментів. Друга і третя лінії зміщені в область низьких частот і мають місце при 1462 та 1383 cm^{-1} . У КР спектрі діазадіокса[8]циркулену **12** коливання зв'язку C–C, що лежить в основі піролу, формують сильну лінію при 1394 cm^{-1} . В ІЧ спектрах азаціркуленів ці коливання не утворюють індивідуальних смуг і змішані з іншими типами коливань. Так, в спектрі сполуки **12** коливання даного типу дають внесок у слабкі смуги 1632 та 1257 cm^{-1} , смуги середньої інтенсивності 1238 cm^{-1} і дуже сильну смугу 1054 cm^{-1} (рис. 1.9).

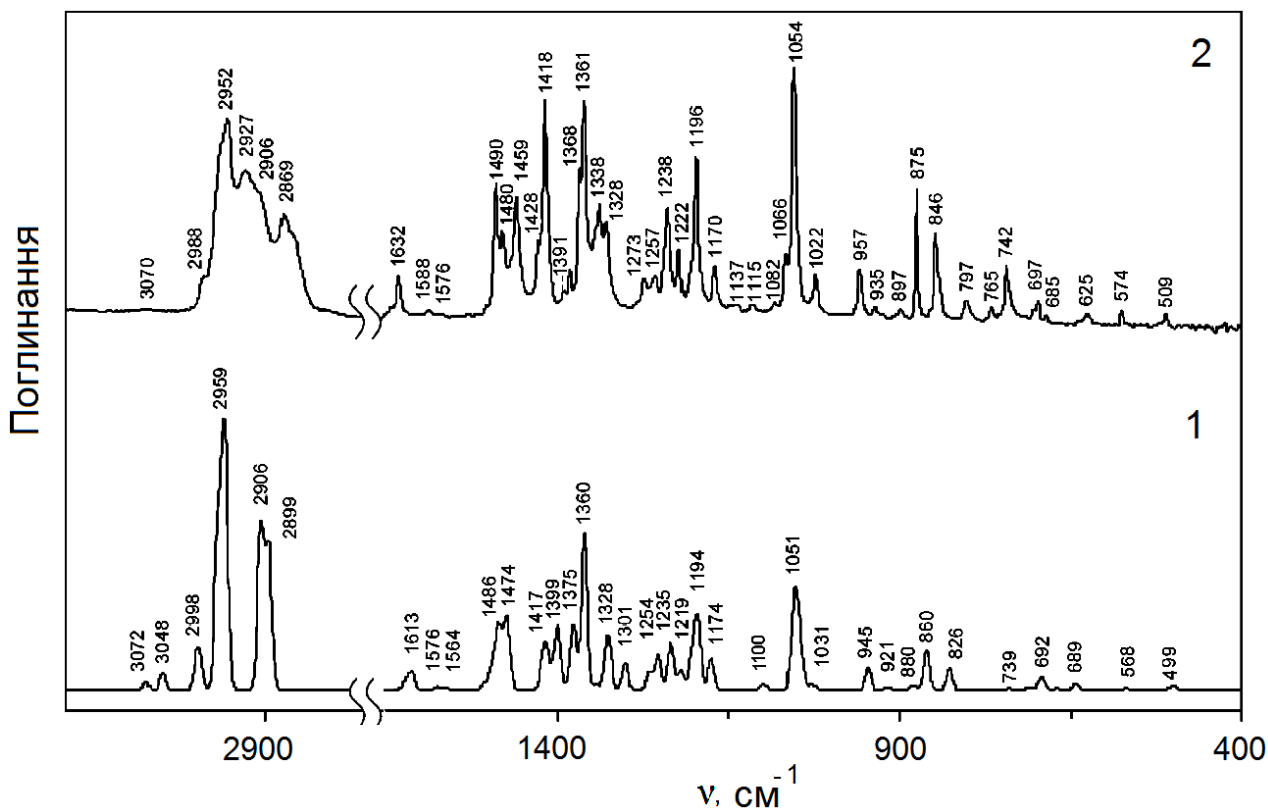


Рис. 1.9. Експериментальний (2) та розрахований методом DFT/B3LYP/6-31G(d) (1) ІЧ спектри діазадіокса[8]циркулену **12** [17].

Асиметричні коливання зв'язків $\nu(\text{C}=\text{C})$ малоактивні в КР спектрах азациркуленів за винятком смуги 1360 см^{-1} в спектрі циркулену **12**. Крім того, зв'язки $\text{C}=\text{C}$ пірольних і фуранових фрагментів є одночасно $\text{C}=\text{C}$ зв'язками бензенових циклів, тому окремий аналіз цих коливань є неможливим. В ІЧ спектрах азаоксациркуленів коливання зв'язків $\text{C}=\text{C}$ пірольних циклів дають внесок у смуги в діапазоні $1420\text{--}1150\text{ см}^{-1}$. Коливання зв'язків $\text{C}-\text{O}$ в ІЧ і КР спектрах молекул азациркуленів, зазвичай, змішані з деформаційними коливаннями $\delta(\text{CH})$, площинними деформаціями циклів та іншими типами коливань в області $1390\text{--}950\text{ см}^{-1}$ [40].

Коливання алкільних замісників загромаджують характерні лінії коливань макроциклів в ІЧ і КР спектрах азациркуленів [15–17], проте квантово-хімічні розрахунки дозволили точно ідентифікувати положення «алкільних» смуг [40] і виділити їх із експериментальних коливальних спектрів.

Таким чином, коливальні спектри розглянутих гетеро[8]циркуленів містять суто індивідуальний набір смуг, частота і форма яких значно відрізняються від відповідних НК у вільних молекулах бензену, піролу, фурану, нафталену тощо.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1

1. Гетероанельовані циклооктатетраени представляють окремий клас макроциклічних сполук із специфічною каркасною структурою та своєрідними фізичними властивостями, які у взаємозв'язку з їх функціональними можливостями можуть знайти застосування у напівпровідникових наноелектронних пристроях. До того ж, число гетероциклічних сполук даного типу постійно зростає, поновлюючись все новими представниками. В зв'язку з цим електронні та спектральні властивості даного класу сполук потребують подальшого детального дослідження.

2. Застосування комбінованого підходу при дослідженні коливальних спектрів гетеро[8]циркуленів, який включає порівняння експериментальних даних з даними, отриманими на основі квантово-хімічних розрахунків, дозволило співвіднести спостережувані смуги в їх спектрах з теоретично розрахованими. Однією з основних структурних особливостей гетероциркуленів є наявність високої симетрії їх молекул. В зв'язку з цим їх ІЧ і КР спектри є досить простими для аналізу за рахунок заборони за симетрією багатьох коливальних мод.

3. Виявлено, що коливальні спектри плоских гетеро[8]циркуленів містять характеристичний набір ліній, частота і форма яких сильно відрізняються від аналогічних ліній у спектрах структуроутворюючих молекул бензену, піролу, фурану, тіофену і нафталіну. Характерним типом коливань для усіх досліджених плоских гетеро[8]циркуленів є позаплощинні асиметричні коливання внутрішнього восьмичленного циклу, які дають значний вклад у електронно-коливальну структуру в їх спектрах поглинання. Отримані результати є надзвичайно важливими для аналізу вібронних ефектів в електронних спектрах поглинання і спектрах люмінесценції гетеро[8]циркуленів.

РОЗДІЛ 2

КОНЦЕПЦІЯ АРОМАТИЧНОСТІ ТА ЇЇ ЗАСТОСУВАННЯ ДО МАКРОЦИКЛІЧНИХ СПОЛУК

2.1. Критерії ароматичності органічних сполук

Ароматичність одночасно вважається однією з найбільш фундаментальних та дискусійних концепцій у хімії. Як правило, з ароматичністю пов'язують наявність сукупності особливих структурних, енергетичних та магнітних властивостей, а також особливості реакційної здатності циклічних хімічних сполук [45, 46]. Найбільш складною проблемою є те, що ароматичність не може бути виміряна безпосередньо експериментально і має багатовимірний характер [46–49]. В зв'язку з цим запропоновано численну кількість різноманітних підходів для ідентифікації та кількісного визначення ступеня ароматичності молекули в цілому або окремої її частини [50–52]. Серед найбільш поширених є класичні критерії (структурний [45, 53, 54] і енергетичний [55–58]) та магнітний критерій ароматичності [54, 59–62].

Енергетичний критерій ароматичності [55–58] розглядається як підвищення термодинамічної стійкості за рахунок делокалізації *p*-електронів (енергія делокалізації (ЕД) або енергія резонансу (ЕР)). Наприклад, ЕД, визначена з теплоти гідрування для молекули бензену, що формально містить три подвійні зв'язки, на 151 кДж/моль більше, ніж теплота гідрування трьох молекул етилену. Дану величину можна розглядати як енергію, що додатково витрачається на руйнування циклічної системи зв'язаних подвійних зв'язків бензенового циклу, тобто енергію, що стабілізує цю структуру. Очевидно, що делокалізація *p*-електронів в бензеновому циклі, призводить до вирівнювання π -зв'язків і дає вигреш енергії порівняно зі станом, коли ці зв'язки локалізовані. Енергія делокалізації нафталіну, становить 255 кДж/моль, тобто менше, ніж для двох ізольованих бензенових ядер ($150 \text{ кДж/моль} \times 2 = 300 \text{ кДж/моль}$). Аналогічна ситуація спостерігається і для інших конденсованих ароматичних

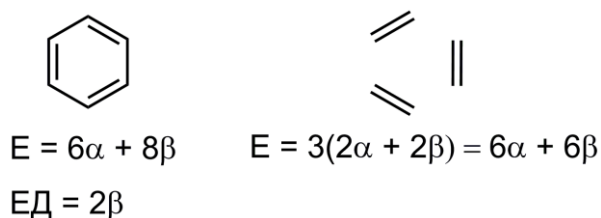
сполук – енергія їх стабілізації завжди менше суми енергій стабілізації відповідної кількості ізольованих молекул бензену [55–58].

Запропоновано ряд теоретичних методів розрахунку ЕД (ЕР), які різняться вибором структури порівняння, в якій порушено спряження, з циклічною формою. В загальному, енергія делокалізації визначається як різниця між повною електронною енергією молекули (Е) і енергіями ізольованих подвійних зв'язків ($E_{C=C}$), включених в склад молекули [56]:

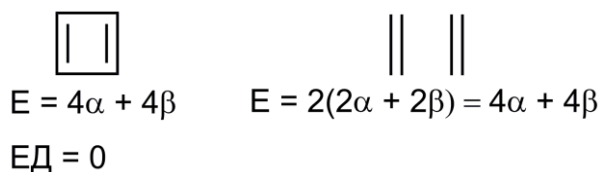
$$ED = E - nE_{C=C} \quad (2.1)$$

де n – кількість подвійних зв'язків.

Для молекули бензену $ED = 2\beta$ ($\beta = 75$ кДж/моль):



Для циклобутадієну $ED = 0$



Недолік розрахунку ЕД за формулою (2.1) пов'язаний з тим, що в методі МОХ збільшення розмірів π -системи приводить до збільшення значень ЕД, що часто суперечить експериментальним даним. В зв'язку з цим було введено величину енергії резонанса Дьюара (ЕРД), яка розраховується шляхом порівняння π -електронних енергій (E^π) циклічної структури і аналогічного ациклічного спряженого полієну [55]. При цьому ЕРД для бензену вираховується при зіставленні його $E^\pi = 8\beta$ з $E^\pi = 6.99\beta$ молекули 1,3,5-гексатрієну і становить 1.013β . Для циклобутадієну $ЕРД = -0.47\beta$ розрахована шляхом зіставлення його $E^\pi = 4\beta$ з $E^\pi = 4.47\beta$ для 1,3-бутадієну. Сполуки з позитивними значеннями ЕРД є ароматичними, з негативними ЕРД – антиароматичними, якщо ЕРД наближаються до нуля, то молекула має неароматичну природу [55]. Незважаючи на те, що розраховані значення ЕР

добре корелюють з експериментальними даними для великої кількості відносно простих спряжених систем [55], їх розрахунки значно ускладнюються для гетерополіциклічних сполук. До того ж оцінка ароматичності гіпотетичних структур на основі критерію ЕР залежить від вибору вихідних модельних сполук.

Структурний критерій ароматичності [45, 53, 54, 62] є одним з найважливіших, оскільки має не лише теоретичне, а й експериментальне підґрунтя. Специфіка геометрії молекул ароматичних сполук полягає в тенденції до розташування всіх атомів циклу в одній площині (компланарне розташування, правило Хюкеля) і вирівнювання довжин зв'язків. Вимога планарності ароматичних сполук витікає з необхідності паралельного розташування осей усіх *p*-орбіталей для їх ефективного перекривання. У молекулі бензену та деяких моноциклічних йонах $C_3H_3^+$, $C_5H_5^-$, $C_7H_7^+$ всі зв'язки еквівалентні. Для інших карбоциклічних і гетероциклічних сполук С–С зв'язки різняться за довжиною і можуть бути довшими чи коротшими ніж в бензені.

В якості критерію обрано міру відносного відхилення довжин сполучених зв'язків від середнього значення (параметр альтернації). При цьому в неароматичних і антиароматичних сполуках спостерігається альтернація (чергування) подвійних і одинарних зв'язків, тоді як для ароматичних сполук характерна відсутність чергування довжин зв'язків.

Іншим параметром, оснований на структурних параметрах молекул, є модель ароматичності гармонічного осцилятора (harmonic oscillator model of aromaticity (НОМА)). Індекс НОМА визначається як нормована сума квадратів відхилень окремих експериментальних (або розрахункових) значень довжин зв'язків і оптимальної довжини зв'язку, що відповідає повній π -електронній делокалізації [62]:

$$\text{НОМА} = 1 - a/n \sum (R_{\text{opt}} - R_i)^2 \quad (2.1)$$

де *n* – число зв'язків, які враховуються при сумуванні, *a* – емпірична константа, що рівна 98.89 і обрана таким чином, щоб індекс НОМА був

рівний 0 для моделі неароматичної системи (наприклад, структура Кекуле) і рівний 1 для системи з усіма довжинами зв'язків рівними оптимальному значенню R_{opt} . Довжини окремих зв'язків позначено R_i . Для бензену індекс НОМА максимальний і рівний 1, для циклобутадієну – мінімальний (0.863).

Іноді виділяють **хімічний критерій** ароматичності, що базується на здатності хімічних сполук до реакцій заміщення, а не приєднання. На основі даного критерію можна чітко розмежувати хімію ароматичних сполук від хімії полієнів. Проте хімічний критерій можна застосовувати далеко не до всіх хімічних систем. У йонних системах (наприклад, в циклопентадієніл-аніоні або тропілій-катіоні) процес заміщення спостерігати неможливо. Крім того, реакції заміщення іноді проходять і в неароматичних системах, а ароматичні завжди в певній мірі здатні до реакцій приєднання. Тому хімічний критерій можна розглядати лише як ознаку ароматичності.

Магнітний критерій є найбільш простим і надійним для визначення ароматичності. В даний час найбільш поширеним підходом для оцінки ароматичності є метод незалежних від ядер хімічних зсувів (Nucleus independent chemical shift, NICS), створений у 1996 році [50]. У рамках концепції ядерного магнітного резонансу індекси NICS відповідають абсолютним значенням магнітного екранування, яке розраховується в обраних точках молекулярного простору. Як правило, значення індексів NICS розраховують в центрі обраного циклу (NICS(0)) та у точках вище центру з кроком n , найчастіше кратним 1 \AA (NICS(1)), (NICS(2)) і т. д. Величини NICS(n) використовуються для кращого врахування π -електронних ефектів, в порівнянні з індексами NICS(0) [50, 52, 63]. Істотно негативні значення індексів NICS(0) і NICS(n) в центрі досліджуваного циклу визначають наявність індукованих діатропних кільцевих струмів, що відповідає «ароматичності», а позитивні значення NICS в даних точках визначають наявність паратропних кільцевих струмів, тобто «антиароматичності». Якщо величини NICS(0) і NICS(n) по абсолютній

величині близькі до нуля, то це вказує на неароматичний характер циклу [50, 52, 63].

Метод NICS дозволяє визначати локальну природу ароматичності/антиароматичності/неароматичності моноциклічних систем, таких як бензен, циклобутадієн, пірол, фуран тощо [50]. Проте критерій NICS не може бути використаний для оцінки загальної ароматичності більш складних молекул, таких як органічні поліароматичні вуглеводні [64, 65], порфірини [66], металовмісні ароматичні сполуки [67–71] і навіть молекулярні кластери з водневим зв'язком [73].

В зв'язку з цим, у 2004 році для визначення загального характеру ароматичності/антиароматичності/неароматичності поліциклічних сполук був запропонований метод магнітно-індукованих кільцевих струмів (Gauge-Including Magnetically Induced Currents, GIMIC) [74–79]. Метод GIMIC дозволяє розраховувати густини магнітно-індукованих кільцевих струмів в наближенні калібрувальних-незалежних атомних орбіталей (Gauge Independent Atomic Orbitals, GIAO). Крім того, GIMIC також може бути використаний для оцінки електронної делокалізації шляхом розрахунку сили кільцевих струмів, що проходять через обрані хімічні зв'язки в молекулі під впливом зовнішнього магнітного поля [74–79]. Даний метод добре зарекомендував себе при вивченні ароматичності поліциклічних сполук: поліаценів [75], порфіринів [76, 78, 79], ізофлоринів [77] та гетероциркуленів [18].

2.2. Ароматичність порфіринів

Порфірини – це циклічні сполуки, утворені чотирма пірольними циклами, що зв'язані між собою метенільними містками. Структура порфіринів характеризується двома особливостями. По-перше, порфірини представляють собою макроароматичні системи, тобто плоскі спряжені π -системи з $4n + 2$ числом p -електронів, що відповідає правилу Хюккеля. Друга структурна особливість порфіринів обумовлена характером розташування атомів Нітрогену гетероциклічних фрагментів: чотири атоми Нітрогену

розташовані в одній площині (всередині макроциклу), утворюючи порожнину, всередині якої можуть проходити хімічні реакції, зокрема, реакції комплексоутворення [80, 81].

Структуру π -електронної системи найпростішого представника порфіринів – порфіну можна зобразити у вигляді похідного [18]анулену [82] (рис. 2.1 а) або як макроциклічну хрестоподібну 18π -електронну систему (рис. 2.1. б).

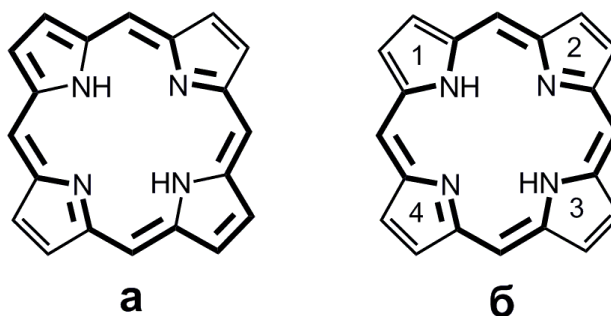


Рис. 2.1. Дві моделі π -електронної системи порфірину: (а) модель похідного [18]анулену, (б) хрестоподібна 18π -електронна модель.

Розрахунки ароматичності порфіну на основі NICS-критерію наведено в роботі [83]. Показано, що пірольні цикли з групами NH (1 і 3, рис. 2.2) проявляють більш виражені ароматичні властивості в порівнянні з двома іншими п'ятичленими циклами 2 і 4 (рис. 2.2). Індeksi NICS, розраховані в центрі циклів 1 і 3, складають -15.2 м.ч., що фактично ідентично зі значеннями NICS для молекули піролу (-15.1 м.ч.). Таким чином, NH групи не є інертними, як запропоновано у моделі [18]анулену (рис. 2.1 а), а є невід'ємною частиною при утворенні ароматичної системи. Цикли 2 і 4 мають набагато нижчі значення NICS (-4.5 м.ч., рис. 2.2), що припускає роль груп C_2H_2 як екзоциклічних «містків» [83].

В результаті комплексоутворення різниця в індексах NICS між пірольними циклами майже зникає, проте оптимізація структури порфіринового каркасу методом DFT/B3LYP/6-31G не приводить до точкової групи симетрії D_{4h} [83]. Значення індексів NICS для пірольних циклів складають -10.0 м.ч., що є середнім значенням, яке обчислене для вільної

основи порфірину (рис. 2.2). Це вказує, що всі чотири пірольних цикли беруть участь в утворенні ароматичної системи.

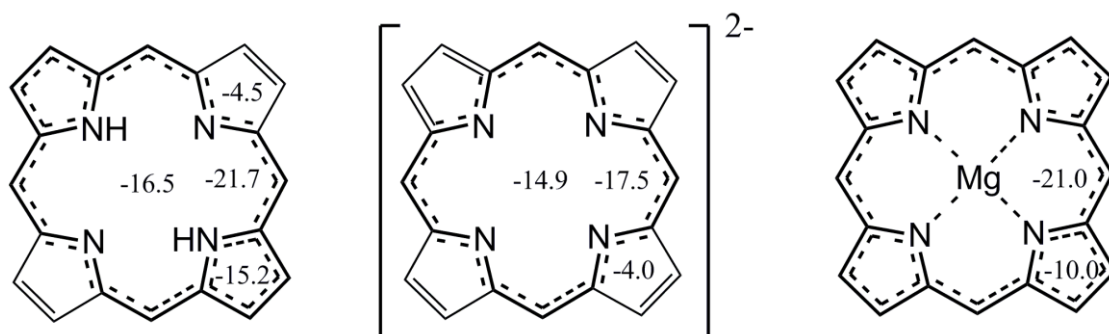


Рис. 2.2. Значення індексів NICS для вільної основи порфірину, його діаніону та магнієвого комплексу, розраховані методом GIAO-RHF/6-31+G(d) [83].

Цікаво, що набагато вищі значення індексів NICS (лише -4.0 м.ч.) обчислені для всіх пірольних циклів у діаніоні порфірину (рис 2.2). Отже, ароматична система діаніону складається основним чином з електронів внутрішнього хреста 18 π -електронної системи [83]. Аналогічні висновки отримані на основі розрахунків магнітних кільцевих струмів [84].

Окремої уваги заслуговують структурні та ароматичні властивості нещодавно синтезованого плоского тетрамеру вільної основи порфіну, що містить у структурі плоский тетрааза[8]циркулен [85–88] (рис. 2.3). У роботах Накамури та співавторів [85–87] для аналізу ароматичності порфіринового листа були використані дві моделі **1** і **2** (рис. 2.3). Оптимізовані структури **1** і **2** наближаються до точкової групи симетрії D_{4h} . При цьому довжини зв'язків коротші ніж 1.36 \AA ідентифіковані як подвійні зв'язки, довші ніж 1.45 \AA – одинарні зв'язки, проміжні зв'язки довжиною від 1.36 до 1.45 \AA визначені як частково π -зв'язки (рис. 2.3). Параметр альтернації зв'язків (ΔR) у внутрішньому ЦОТ становить 0.039 і 0.088 \AA для структур **1** і **2**, відповідно (рис. 2.3), вказуючи на значне чергування подвійних та одинарних зв'язків у ЦОТ моделі **2** [87]. Для порівняння, параметр альтернації ΔR для вільного ЦОТ рівний 0.133 \AA [89], для ТОЦ **5**, **7** $\Delta R = 0.015$ та 0.016 \AA , відповідно, для АОЦ **11**, **12** $\Delta R = 0.023$ та 0.021 \AA , відповідно. Довжини зв'язків C6–C7 складають 1.401 і 1.446 \AA для **1** і **2**,

відповідно, що свідчить про вищу електронну ізоляцію ЦОТЦ у структурі **2** від периферичної π -спряженої системи (рис. 2.3). Відомо, що конформація плоского ЦОТ симетрії D_{4h} з альтернуванням зв'язків є більш стійкою в порівнянні з конформацією делокалізованого ЦОТ симетрії D_{8h} [90]. Тож, висновки, отримані авторами роботи [87] про вищий параметр альтернації та більшу довжину зв'язку C6–C7 для структури **2**, є сумісними. З іншого боку, π -делокалізація внутрішнього ЦОТЦ з периферично спряженою системою є більш ефективною в структурі **1**, що обумовлено наявністю слабких ароматичних кільцевих струмів [87].

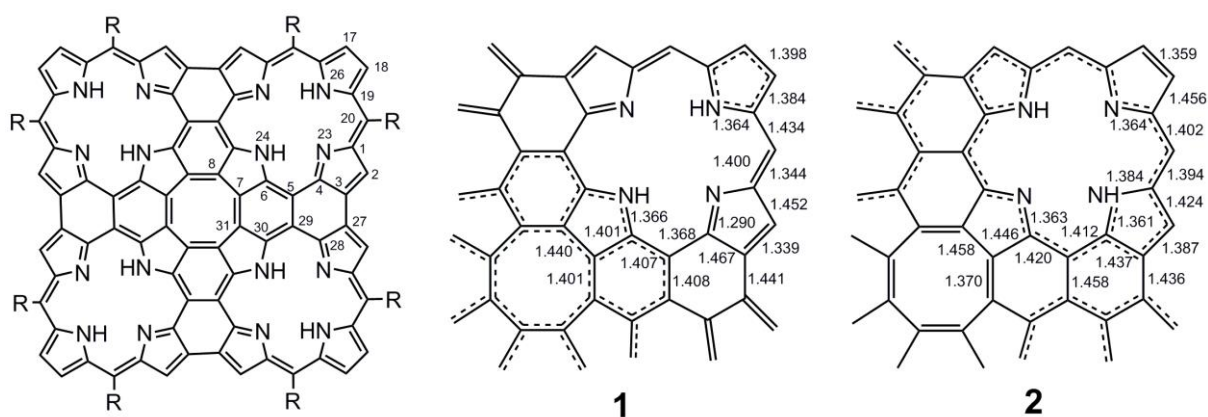


Рис. 2.3. Структура порфіринового листа (зліва) та довжини зв'язків у структурах **1** і **2**, розраховані методом DFT/B3LYP/6-31G(d) [87].

При цьому значення індексів NICS для ЦОТЦ у порфіриновому листі становлять 21.7 м.ч. для структури **1** і 35.1 м.ч. для структури **2**, відповідно (рис. 2.4), що свідчить про антиароматичний характер внутрішнього ЦОТЦ [87]. Значення NICS для порфіринових центрів складають 1.7 м.ч. для структури **1** і -6.9 м.ч. для структури **2** (рис. 2.4). Для пірольного циклу **C** індекси NICS мають більш негативні величини (-9.8 м.ч.) в порівнянні з індексами NICS, розрахованих для пірольного циклу **A** (-4.8 м.ч.) (рис. 2.4). При цьому розраховані хімічні зсуви груп NH пірольних циклів **A** і **C** складають 10.3 і 12.3 м.ч., відповідно, у структурі **1** (рис. 2.4), проте значно вищі значення хімічного зсуву розраховані для пірольних NH протонів у структурі **2** [87].

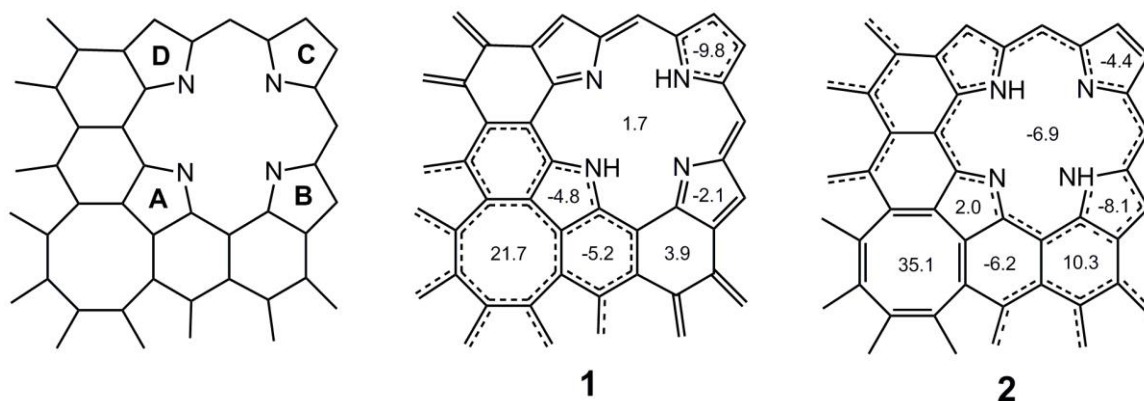


Рис. 2.4. Значення індексів NICS для структур **1** і **2**, розраховані методом GIAO/B3LYP/6-31G(d) [87].

Ці розрахунки якісно узгоджуються з результатами ^1H ЯМР [87]. Різні хімічні зсуви для пірольних протонів вказують на «заморожування» таутомерії NH груп і різні магнітні середовища для NH протонів, де один протон NH розташований близько до ядра ЦОТ, а інший є більш віддаленим. «Заморожений» NH-таутомеризм у порфіриновому листі може бути інтерпретований як випадок, коли внутрішнє ядро ЦОТ уникає утворення ізольованої 8π -електронної системи через спряження з периферичними π -системами.

Отримані дані на основі індексів NICS добре узгоджуються з розрахунками густини кільцевих струмів, наведеними в роботі [86]. Зокрема, показано, що внутрішній ЦОТ у порфіриновому листі характеризується наявністю індукованих паратропних кільцевих струмів, які визначають його антиароматичний характер.

2.3. Ароматичність гетероциркуленів

Особливий інтерес представляють молекули гетероциркуленів для дослідження за допомогою теорії NICS, яка останнім часом досить часто використовується для дослідження ароматичності органічних сполук [62] і, зокрема, плоских циклооктатетраєнів [14, 15, 18, 19, 31, 33, 50, 91 – 100].

На основі даного критерію встановлено, що внутрішній восьмичленний цикл серії молекул тетраокса[8]циркуленів **5**, **7**, **27–31** [94, 95],

восьмичленний цикл набуває ароматичного характеру, а сам дианіон стає двічі ароматичним [14, 15]. При цьому бензенові і фуранові цикли ТОЦ зберігають ароматичний характер при подвійній йонізації (як при утворенні дикатіонів, так і дианіонів, табл. 2.1), тому дианіони ТОЦ і АОЦ можна розглядати як системи з подвійною ароматичністю, що дозволяє передбачити їх високу стійкість.

В нейтральних молекулах ТОЦ всі бензенові цикли характеризуються істотно негативними значеннями NICS(0) і NICS(1), які варіюються в діапазоні $-10.53 - -7.56$ м.ч. і $-10.06 - -7.89$ м.ч., відповідно, та є досить близькими до вільної молекули бензену (рис. 2.5). Аналогічний висновок можна зробити і для нафталенових фрагментів ТОЦ у порівнянні з вільним нафталеном (рис. 2.5). Однак для вільного і конденсованого фуранового циклу індекси NICS(0) і NICS(1) істотно відрізняються за абсолютною величиною, що обумовлено значною делокалізацією π -системи фурану між сусідніми бензеновими циклами. Таким чином, в молекулах ТОЦ формується стрічкоподібна конденсована ароматична система бензенових і фуранових циклів, яка замкнена навколо антиароматичного ЦОТЦ. До аналогічного висновку дійшли С. Раденкович і співавтори [94] на основі розрахунків густин кільцевих струмів в молекулах тетраокса[8]циркуленів. Ними встановлено наявність в молекулах ТОЦ двох типів кільцевих струмів: паратропних – у внутрішньому ЦОТЦ і діатропних – у зовнішньому периметрі макроциклу молекул. Таким чином, всі розглянуті ТОЦ умовно належать до неароматичних сполук в рамках магнітного критерію ароматичності, оскільки сумарний магнітно-індукований кільцевий струм близький до нуля. До того ж молекули гетеро[8]циркуленів не підпорядковуються моделі «анулен в анулені», згідно якої зовнішній і внутрішній периметри повинні бути антиароматичними (оскільки містять $4n$ π -електронів: $n = 2$ для внутрішнього циклу і $n = 6$ для зовнішньої системи спряжених циклів) і характеризуватися наявністю тільки паратропних кільцевих струмів [101].

Таблиця 2.1

Індекси NICS(0) для нейтральних і двічі йонізованих молекул тетраокса[8]циркулену **5**, азаокса[8]циркулену **11a** і діазадіокса[8]циркулену **12a**

Циркулен	NICS(0)			
	ЦОТЦ	бензеновий цикл	фурановий цикл	пірольний цикл
5	8.3	-9.2	-7.5	-
5²⁺	2.6	-18.2	-9.9	-
5²⁻	-15.2	-9.0	-2.9	-
11a	8.4	-9.1, -9.4	-8.8, -8.7	-11.2
11a²⁺	7.9	-23.8, -12.6	-11.0, -9.7	-19.3
11a²⁻	-14.9	-8.7, -8.8	-2.5, -2.8	-5.4
12a	8.6	-9.1	-8.6	-10.6
12a²⁺	14.7	-21.2	-12.6	-20.1
12a²⁻	-14.5	-8.5	-2.4	-4.0

Таблиця 2.2*

Індекси NICS (м.ч.) для внутрішнього ЦОТЦ та гетероаренових і бензенових циклів молекул гетеро[8]циркуленів

Циркулен	NICS(0)	NICS(1)	NICS(0)	NICS(1)
17a (n = 4) ^[19]	-3.3 ÷ 6.6 ^a	-	-14.0 ^z , -8.9 ^z , -6.4 ^z	-
17a (n = 5) ^[19]	3.8 ÷ 5.5 ^a	-	-14.5 ^z , -6.9 ^z , -2.8 ^z	-
18a ^[19]	-0.3 ÷ 3.4 ^a	-	-14.2 ^z , -7.6 ^z , -4.1 ^z	-
21 ^[31]	[41.5] ^a	[25.9] ^a	[46.6] ^δ ; [19.4] ^ε	[19.9] ^δ ; [-1.8] ^ε
22a ^[31]	[35.5] ^a	[20.8] ^a	[72.5] ^δ ; [25,1] ^β	[42,1] ^δ ; [-0.3] ^β
22b ^[31]	[-15.0] ^a	[-55.5] ^a	[20.1] ^δ ; [20.3] ^δ	[-7.7] ^δ ; [-7.7] ^δ
23 ^[31]	[-35.7] ^a	[-51.2] ^a	[6.5] ^δ ; [-1.0] ^ε	[-32.6] ^δ ; [-34.5] ^ε
25 ^[33]	3.2 ^ε	[9.6] ^a	-3.6 ^ж ; -5.1 ^з	[-0.3] ^ж ; [-3.4] ^з
ЦОТ (<i>D</i> _{4h}) ^[50]	30.1	-	-	-

*Примітка до таблиці 2.2: у квадратних дужках наведено zz-компоненту тензора магнітного екранування (NICS_{zz}); вісь z перпендикулярна площині молекули; ^a – ЦОТЦ, ^β – тіофен, ^ε – бензен, ^z – X, Y = N, P, As (рис. 1.2), ^δ – борол, ^ε – циклопентадієніл, ^ε – 1,3,5,7-тетрааза-2,4,6,8-тетраборокан; ^ж – боразол; ^з – окса-3,5-діаза-2,4-диборолідин.

Введення пірольних циклів замість фуранових до складу макроциклу ТОЦ не приводить до істотних змін ароматичності азаоксациркуленів **11a**, **12a** (табл. 2.1). Внутрішній восьмичленний цикл азаокса[8]циркуленів має антиароматичний характер у нейтральній та дикатіонній формах, про що

свідчать позитивні значення індексів NICS, і набуває ароматичного характеру в дианіоні АОЦ. Пірольні, фуранові і бензеніві цикли зберігають ароматичний характер при подвійній йонізації, подібно до молекул ТОЦ (табл. 2.1).

«Подвійна» ароматичність характерна і для нейтральної молекули гіпотетичного циркулену **17a** ($n = 4$; X, Y = N), для якого магнітний критерій NICS передбачає ароматичний характер внутрішнього ЦОТ циклу (табл. 2.2) та оточуючих його гетероциклів [19]. Очевидно, що це обумовлено переважаючим внеском резонансної структури, в якій ЦОТЦ набуває умовного заряду $2+$ за рахунок електроноакцепторного оточення з атомів Нітрогену. Аналогічний висновок справедливий і для циркуленів **22б**, **23**, які в зовнішньому периметрі містять сильно електронодефіцитні атоми Бору. Для вільного дикатіону ЦОТ, який належить до точкової групи симетрії D_{8h} , індекс NICS(0) становить -6.4 м.ч. [50], що досить близько за значенням до -3.3 м.ч. для циркулену **17a** ($n = 4$; X, Y = N) (табл. 2.2). Внутрішній ЦОТ цикл в циркулені **18a** є неароматичним, оскільки для нього порушується плоска будова, а відповідні індекси NICS(0) близькі до нуля (табл. 2.2).

Таким чином, відомості про ароматичні властивості гетероанельованих циклооктатетраєнів обмежені, фактично, представниками тетраокса[8]циркуленів, азаокса[8]циркуленів та деякими модельними структурами гетероциркуленів. Даних щодо дослідження ароматичності новосинтезованих гетеро[8]циркуленів не наведено в літературі. Тому в даній дисертаційній роботі представлені нові результати вивчення ароматичності частково та повністю гетероанельованих циклооктатетраєнів з різними типами гетероатомів у зовнішньому макроциклі молекул, отриманих на основі застосування комплексного підходу методами NICS та GIMIC.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2

1. Для визначення ароматичності хімічних сполук запропоновано ряд критеріїв: енергетичний, структурний, хімічний та магнітний. Магнітний критерій зарекомендував себе як найбільш простий і надійний підхід для визначення ароматичності, який добре реалізується в рамках методу незалежних від ядер хімічних зсувів (NICS), методу ^1H ЯМР спектроскопії та методу магнітно-індукованих кільцевих струмів (GIMIC).

2. Магнітний критерій ароматичності є найбільш прийнятним для пояснення структури складних поліциклічних систем. Зокрема, π -електронну систему найпростішого представника порфіринів – порфіну можна розглядати у вигляді моделі похідного [18]анулену або хрестоподібної 18π -електронної моделі. На основі розрахунків індексів NICS встановлено, що пірольні цикли з групами NH проявляють більш виражені ароматичні властивості в порівнянні з двома іншими N-вмісними п'ятичленними циклами. Це вказує на пряму участь NH груп в утворенні ароматичної системи порфіну, доповнюючи, таким чином, запропоновану модель [18]анулену. При подвійному відновленні ароматичну систему дианіону порфіну утворюють головним чином електрони внутрішнього хреста 18π -електронної системи, що добре узгоджується з другим типом моделі.

3. На основі досліджень ароматичності тетраокса[8]циркуленів встановлено, що планаризація ЦОТ циклу викликає вирівнювання довжин C–C зв'язків у внутрішньому восьмичленному циклі, що характерно для ароматичних систем. Проте квантово-хімічні розрахунки на рівні теорії NICS спростовують ароматичний характер ЦОТ циклу і передбачають його антиароматичність. В цілому тетраокса[8]циркулені належать до неароматичних систем (значення загальної сили кільцевого струму наближаються до нуля), в яких внутрішній антиароматичний ЦОТ цикл стабілізується зовнішньою поліароматичною системою аренівих та гетероаренівих циклів. Як наслідок, молекули гетеро[8]циркуленів є термічно та електрохімічно стійкими сполуками.

РОЗДІЛ 3

РОЗРАХУНКИ АРОМАТИЧНОСТІ ТА СПЕКТРАЛЬНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЧАСТКОВО АНЕЛЬОВАНИХ ГЕТЕРОЦИРКУЛЕНІВ ТА ЇХ ДВІЧІ ЙОНІЗОВАНИХ ФОРМ

Частково анельовані циркулени (квазіциркулени) належать до сімейства плоских (або частково плоских) циклооктатетраєнів (ЦОТ), причому деякі квазіциркулени містять у своїх молекулах олефінові протони, що безпосередньо пов'язані з восьмичленним циклом [8–10], це дозволяє вивчати їх ароматичні властивості методом ^1H ЯМР спектроскопії [102]. Кількість квазіциркуленів, що містять саме такі незаміщені протони, до недавнього часу було обмежено лише двома вуглеводневими представниками **3** [9] і **4** [10] (рис. 3.1), в яких ЦОТ цикл анельований флуореном і біфеніленом, відповідно. У спектрах ^1H ЯМР молекул **3** і **4** сигнали протонів атомів Гідрогену восьмичленного циклу розміщені в області 5.7–5.9 м. ч. для молекули **3** [9] і 4.2–4.8 м. ч. для молекули **4** [10], що свідчить про слабкоантиароматичний або антиароматичний характер октатетраєнового циклу. У 2013 р. Аїта і співавтори [8] повідомили про синтез першого дитієнотіофенанельованого ЦОТ **2** (рис. 3.1), що містить незаміщені олефінові атоми Гідрогену. Виявлено, що їхні сигнали в спектрі ^1H ЯМР проявляються в області 4.4–4.7 м.ч., вказуючи на антиароматичну природу ОТЦ [102].

Таким чином, у зв'язку з останніми отриманими результатами передбачення нових гетероциклічних квазіциркуленів та дослідження їх електронної будови, ароматичних властивостей і спектрів поглинання є актуальним завданням обчислювальної квантової хімії. Крім того, досліджувані квазіциркулени становлять інтерес з практичної точки зору як перспективні органічні напівпровідники, а також як вихідні реагенти для синтезу нових циркуленів і матеріалів на їх основі. У даному розділі представлені нові результати квантово-хімічних розрахунків фотофізичних

властивостей деяких синтезованих квазіциркуленів **1–4** (рис. 3.1), а також передбачені нові квазіциркулени **32–36** (рис. 3.1). Для всіх досліджуваних сполук проведено порівняння ароматичних властивостей в нейтральній і двічі йонізованій формах, а також проаналізовано електронні УФ-видимі спектри поглинання.

3.1. Геометрична структура та ароматичні властивості молекул квазіциркуленів

Структури нейтральних молекул частково анельованих гетероциркуленів **1–4**, **32–36** (рис. 3.1), їх дикатіонів і дианіонів в основному синглетному і збудженому триплетному електронних станах оптимізовані методом теорії функціоналу густини DFT з використанням гібридного функціоналу B3LYP [26, 27] в базисі 6-31G(d, p) [103]. Розрахунок триплетних станів проведений необмеженим по спіну методом UB3LYP/6-31G(d, p). На основі цього ж методу також були розраховані частоти нормальних коливань для досліджуваних нейтральних і заряджених молекул. Дійсні значення всіх частот коливань вказують на знаходження істинного мінімуму на гіперповерхні повної енергії молекул.

На отриманій оптимізованій геометрії основного синглетного стану нейтральних молекул **1–4**, **32–36** нами були розраховані енергії 25 вертикальних електронних переходів методом залежної від часу теорії функціоналу густини (TD DFT) [104, 105] у вакуумному наближенні та із використанням сольватаційної моделі поляризованого континууму (PCM) [106] (розчинник – дихлорометан, який використовувався при експериментальному зніманні спектрів поглинання). Розраховані електронні спектри молекул **1–4**, **32–36** побудовані за допомогою програми SWizard [107] (напівширина лінії 3000 cm^{-1} , функція розподілу Гауса).

Ароматичні властивості частково гетероанельованих циркуленів та їх відповідних дикатіонів і дианіонів досліджені в рамках теорії незалежних від ядер хімічних зсувів (Nucleus-Independent Chemical Shifts, NICS) [62, 63]. Тензори ядерного магнітного екранування для кожного атома, в тому числі і для уявних V_q атомів розраховувалися в наближенні GIAO (gauge-

independent atomic orbital) [108] методом B3LYP/6-311++G(d,p) [103, 109]. Положення V_q атомів визначалось як центри кожного циклу (шляхом знаходження координат критичних точок типу (3,+1) методом QTAİM [110] за допомогою програми АІМАП [111]), яким відповідають індекси NICS(0) і точки над площиною циклу з кроком 1Å – NICS(1). Значення індексів NICS(1) були використані для кращого врахування π -електронних ефектів в порівнянні з NICS(0) [52]. Подібну методику розрахунків було використано авторами роботи [112]. Всі розрахунки на рівні теорії DFT виконані в рамках програмного пакету Gaussian 09 [113].

За даними наших розрахунків [114] молекули гетероанельованих циклооктатетраенів в основному синглетному стані є плоскими і належать до точкової групи симетрії C_{2v} . Виключення становлять сполуки **3** і **36**, молекули яких характеризуються невеликою позаплощинною деформацією і описуються точковою групою симетрії C_2 (рис. 3.1).

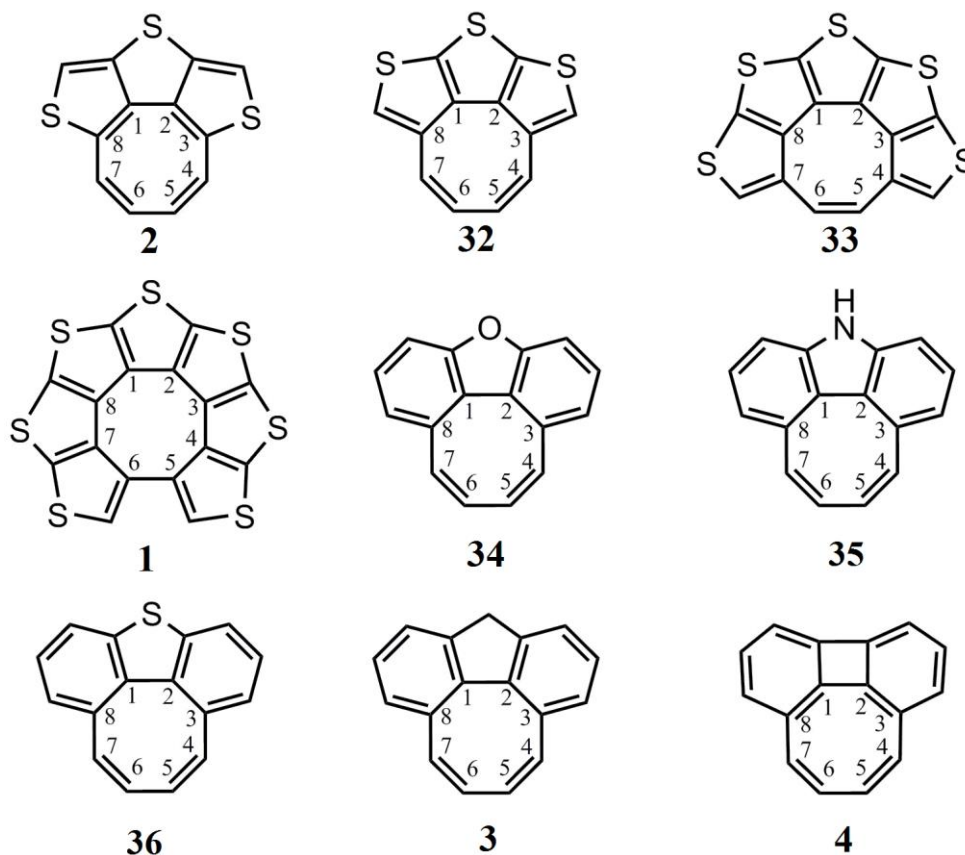


Рис. 3.1. Структура досліджуваних нейтральних молекул квазіциркуленів **1–4**, **32–36** та нумерація атомів в октатетраєновому циклі.

Важливим параметром досліджуваних молекул є параметр альтернації довжин зв'язків (ΔR) в циклі циклооктатетраену (ЦОТ) (табл. 3.1). Параметр альтернації (ΔR) розраховувався як усереднена різниця в довжинах сусідніх зв'язків, що може бути описано формулою 3.1:

$$\Delta R = \frac{\sum_{i=1}^8 |a_i - a_i^*|}{8}, \quad (3.1)$$

де a і a^* – довжини двох сусідніх зв'язків С–С (всього 8 пар в ЦОТ).

Параметр ΔR може бути інтерпретований як структурний критерій ароматичності: у випадку строгого чергування одинарних і подвійних зв'язків в циклі значення ΔR великі і вказують на антиароматичний характер циклу (наприклад, для плоского гіпотетичного циклооктатетраену симетрії D_{4h} $\Delta R = 0.121 \text{ \AA}$ [91], для циклобутадієну $\Delta R = 0.227 \text{ \AA}$ [115]), в той час як близькі до нуля значення ΔR (або нульові, як в молекулі бензену) вказують на наявність циклічного спряження, що обумовлює ароматичний характер і стабілізацію даного циклу.

На основі даного критерію нами встановлено, що в молекулах квазіциркуленів **1–4**, **32–36** восьмичленний цикл має антиароматичний або слабкоантиароматичний характер (відповідні значення ΔR варіюються в діапазоні від 0.11 \AA для циркулену **4** до 0.02 \AA для дегідрогеліцену **1**, табл. 3.1) [114]. Квантово-хімічні розрахунки індексів NICS(0) і NICS(1) на рівні теорії GIAO/B3LYP/6-311++G(d,p) підтверджують висновок про антиароматичний характер внутрішнього восьмичленного циклу квазіциркуленів **1–4**, **32–36**, виходячи з позитивних значень NICS(0) і NICS(1) (рис. 3.2, 3.3). Із рис. 3.2 помітно, що цикл ЦОТ квазіциркулену **2** є строго антиароматичним (NICS(0) = +22.7 м.ч., NICS(1) = +17.5 м.ч., $\Delta R = 0.091 \text{ \AA}$) і близький за своїми властивостями до вільного ЦОТ симетрії D_{4h} (NICS(0) = +41.7, $\Delta R = 0.121 \text{ \AA}$). Для гіпотетичного квазіциркулену **32** аналогічні значення NICS(0), NICS(1) і ΔR набагато нижчі і становлять всього +6.2 м.ч., +3.5 м.ч. і 0.053 \AA , що відповідає більш слабкому антиароматичному характеру ЦОТ [114]. Така

різниця індексів NICS і ΔR для двох ізомерів **2** і **32** обумовлена порушенням альтернації зв'язків C=C у внутрішньому ЦОТ молекули квазіциркулену **32**.

Таблиця 3.1*

Довжини зв'язків у восьмичленному циклі нейтральних молекул **1–4**, **32–36** та їх дикатіонів і дианіонів

Молекула	M ^a	ω_1 , см ⁻¹	Довжина зв'язку, Å					ΔR , Å
			C1–C2	C2–C3 C1–C8	C3–C4 C8–C7	C4–C5 C7–C6	C5–C6	
2	1	55.9	1.458	1.379	1.455	1.355	1.464	0.091
2 ²⁺	1	56.6	1.400	1.450	1.374	1.439	1.379	0.063
2 ²⁻	1	64.0	1.436	1.427	1.399	1.420	1.402	0.034
32	1	70.8	1.433	1.445	1.452	1.358	1.455	0.053
32 ²⁺	1	59.3	1.415	1.463	1.381	1.446	1.377	0.066
32 ²⁻	1	64.2	1.465	1.476	1.403	1.433	1.385	0.041
33	1	57.8	1.422	1.428	1.444	1.462	1.359	0.036
33 ²⁺	3	62.5	1.382	1.423 1.445	1.443 1.462	1.428 1.388	1.402	0.034
33 ²⁻	1	61.1	1.443	1.444	1.466	1.408	1.437	0.028
1	1	6.0	1.416	1.423	1.442	1.459	1.496	0.020
1 ²⁺	3	41.4	1.417	1.393 1.499	1.434 1.465	1.451 1.469	1.466	0.055
1 ²⁻	1	39.7	1.455	1.499 1.445	1.465 1.441	1.469 1.449	1.479	0.023
34	1	32.2	1.470	1.420	1.465	1.352	1.454	0.078
34 ²⁺	1	38.8	1.416	1.467	1.395	1.428	1.381	0.051
34 ²⁻	1	81.1	1.444	1.467	1.410	1.414	1.398	0.025
35	1	13.9	1.472	1.424	1.466	1.351	1.451	0.076
35 ²⁺	1	19.6	1.410	1.474	1.394	1.427	1.378	0.057
35 ²⁻	1	75.3	1.452	1.470	1.412	1.413	1.397	0.023
36	1	74.5	1.476	1.425	1.480	1.341	1.455	0.090
36 ²⁺	1	59.7	1.426	1.477	1.391	1.432	1.366	0.061
36 ²⁻	1	41.7	1.462	1.491	1.415	1.407	1.392	0.032
3	1	59.3	1.495	1.417	1.475	1.345	1.455	0.094
3 ²⁺	1	41.1	1.449	1.471	1.397	1.424	1.375	0.043
3 ²⁻	1	52.6	1.471	1.476	1.415	1.410	1.395	0.022
4	1	69.5	1.484	1.370	1.466	1.358	1.480	0.110
4 ²⁺	1	86.5	1.406	1.424	1.421	1.402	1.427	0.016
4 ²⁻	1	103.2	1.446	1.419	1.411	1.426	1.418	0.015

*Примітка до таблиці 3.1: ^aM – спінова мультиплетність основного стану;
 ω_1 – частота першої коливальної моди.

Так, розраховані довжини зв'язків C1–C8, C1–C2 і C2–C3, що лежать в основі трьох тіофенових циклів (рис. 3.1), є практично однаковими з відхиленням всього на 0.01 Å (табл. 3.1), внаслідок чого порушується структурний критерій антиароматичності ЦОТ, який потребує строгої альтернативи одинарних і подвійних зв'язків.

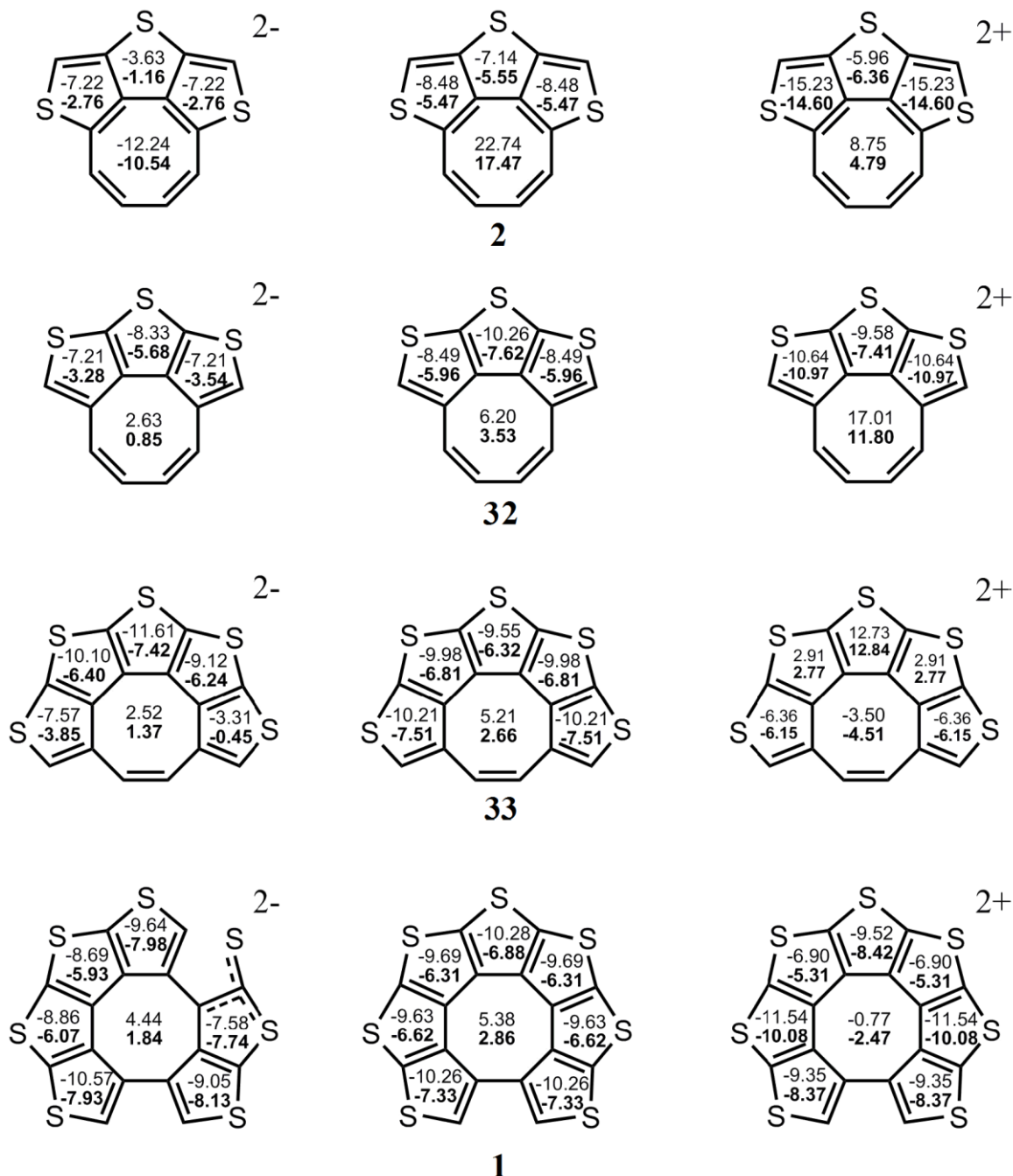


Рис. 3.2. Розраховані значення індексів NICS (0) (верхній) і NICS (1) (нижній) методом GIAO/B3LYP/6-311++G(d,p) для нейтральних молекул, дианіонів і дикатіонів квазіциркуленів **1**, **2**, **32**, **33**.

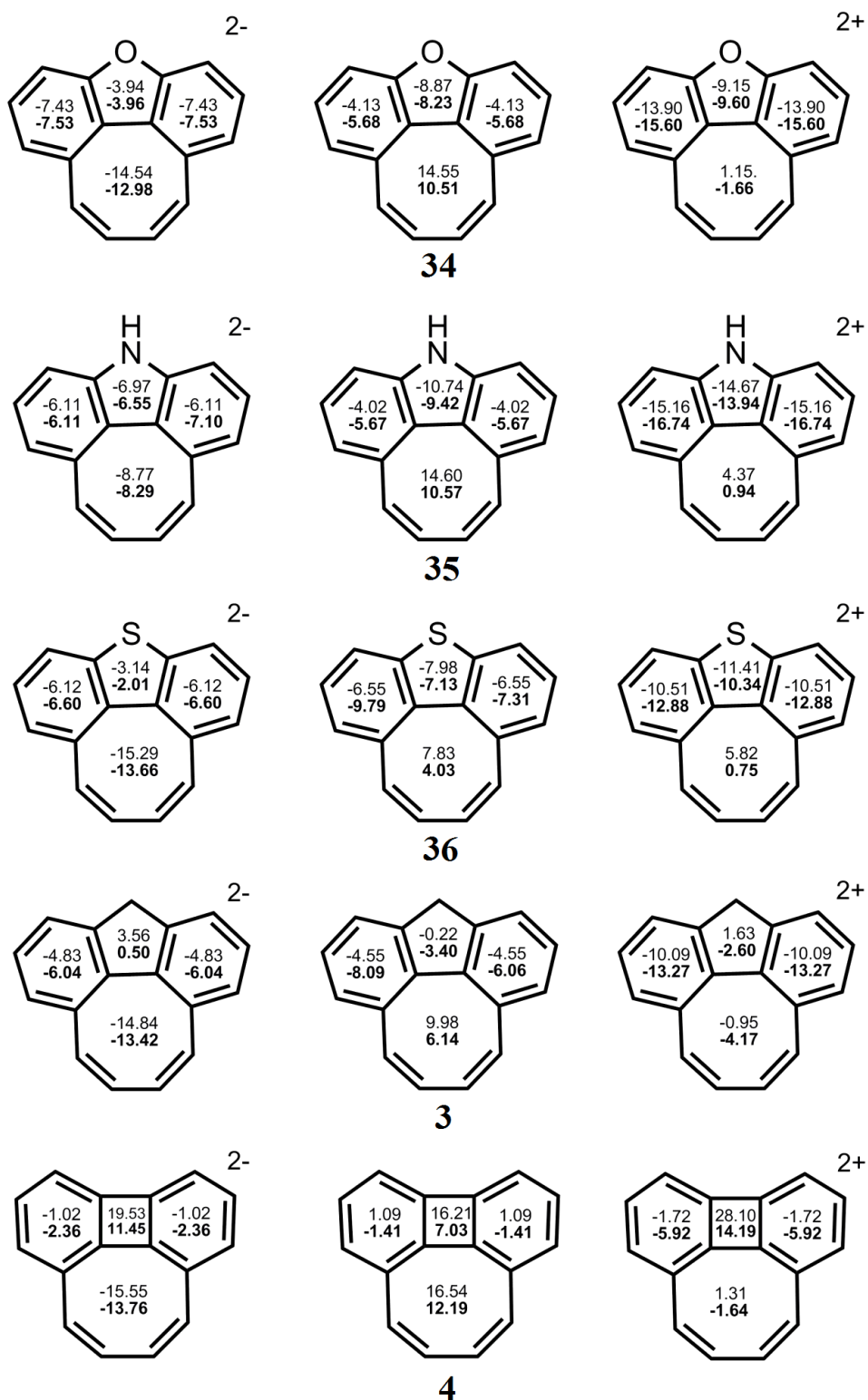


Рис. 3.3. Розраховані значення індексів NICS(0) (верхній) і NICS(1) (нижній) методом GIAO/B3LYP/6-311++G(d,p) для нейтральних молекул, дианіонів і дикатіонів квазіциркуленів **34–36**, **3**, **4**.

На рис. 3.4 показано функціональну залежність між параметром альтернативності (ΔR) ЦОТ і значеннями індексів NICS(0) і NICS(1) для молекул **1**,

2, 32–35 (в вибірку також включені параметри для вільного гіпотетичного циклооктатетраену симетрії D_{4h}). Апроксимація даних методом найменших квадратів показала, що характер зміни параметра альтернації зв'язків (ΔR) від значень індексів NICS(0) (крива 1, рис. 3.4) і NICS(1) (крива 2, рис. 3.4) для циклу ЦОТ найкращим чином описується експоненціальними кривими виду $NICS(0) = 2.584e^{22.57\Delta R}$ і $NICS(1) = 1.192e^{27.63\Delta R}$ (значення величини достовірності апроксимації $R^2 = 0.95$). У цю залежність не потрапляють молекули квазіциркуленів **3** і **36**, що є наслідком їх неплоскої структури, а також молекула квазіциркулену **4**, яка відрізняється від інших наявністю специфічної системи двох суміжних антиароматичних чотирьох- і восьмичленних циклів (рис. 3.3).

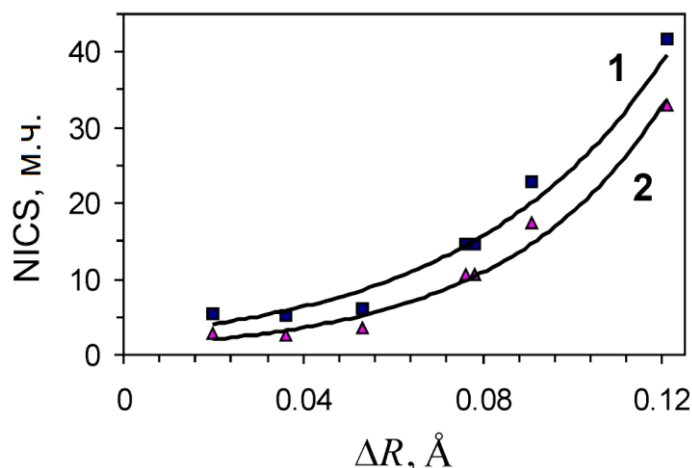


Рис. 3.4. Залежність параметра альтернації зв'язків (ΔR) від значень індексів NICS(0) (крива 1) і NICS(1) (крива 2) для циклу ЦОТ в молекулах **1**, **2**, **32–35**, а також неанельованого циклооктатетраена симетрії D_{4h} .

Строге чергування одинарних і подвійних зв'язків в ряду гіпотетичних квазіциркуленів **32**, **33**, **1** з непарним числом тіофенових фрагментів не дозволяє передбачити існування аналогічних квазіциркуленів з парним числом тіофенових циклів. Дані сполуки повинні мати хоча б один sp^3 -гібридний атом Карбону в анелюючому остові або мати катіонну структуру (як це показано на рис. 3.5 а, б, в), щоб задовольняти умові плоского ЦОТ. При подвійній йонізації квазіциркулени **2–4**, **34–36** поведуть себе аналогічно тетраокса[8]циркуленам і азаокса[8]циркуленам [15, 16, 95], а

саме, в дианіонах квазіциркуленів **2–4**, **34–36** цикл ЦОТ набуває ароматичного характеру, про що свідчать негативні значення індексів NICS (0) і NICS (1), а отже вся система стає ароматичною (рис. 3.2, 3.3). У дианіонах гіпотетичних квазіциркуленів **1**, **32**, **33** внутрішній восьмичленний цикл має слабкоантиароматичний (майже неароматичний) характер, про що свідчать малі позитивні значення NICS (0) і NICS (1) [114]. При подвійному окисненні молекул квазіциркуленів **3**, **4**, **34** відбувається позаплощинна деформація циклу ЦОТ, який набуває неароматичного характеру у всіх дикатіонах молекул **3**, **4**, **32–34**. При цьому анелюючі фрагменти зберігають наявність діатропних кільцевих струмів [114].

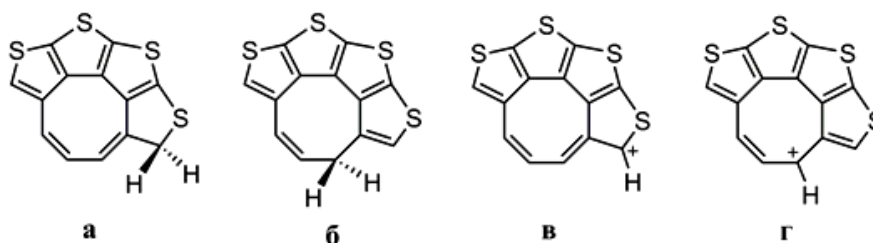


Рис. 3.5. Передбачувані нейтральні (а, б) і катіонні (в, г) структури квазіциркулену з парним числом тіофенових циклів (приклад для чотирьох тіофенових циклів).

Дикатіони молекул **2**, **32** мають плоску будову, а восьмичленний цикл зберігає антиароматичний характер, як і в нейтральних молекулах (рис. 3.2). Цікаво, що для дикатіонів квазіциркуленів **1**, **33** наші DFT-розрахунки передбачають триплетний основний стан, подібно до октатіа[8]циркулену і *сим*-тетратіатетраселена[8]циркулену [116], що буде більш детально розглянуто у 4-му розділі.

3.2. Електронні спектри поглинання частково гетероанельованих циклооктатетраєнів

УФ видимий спектр поглинання сполуки **2** (рис. 3.6) в розчині дихлорметану вперше отриманий і наведений в роботі [8]. Для пояснення спостережуваного спектру поглинання молекули **2**, яка належить до точкової групи симетрії C_{2v} , нами проведено розрахунок 25 вертикальних синглет-

синглетних електронних переходів методом TD DFT [114]. В експериментальному спектрі спостерігається дуже слабке поглинання в області 750–450 нм (вставка на рис 3.6, крива 1). Наш TD DFT розрахунок [114] із застосуванням сольватаційної моделі поляризуючого континууму передбачає лише один перехід в цій області симетрії $X^1A_1 \rightarrow 1^1B_2$ при ≈ 721 нм, обумовлений 100 % вкладом переходу з верхньої зайнятої молекулярної орбіталі (ВЗМО) на нижню вакантну молекулярну орбіталь (НВМО) (табл.3.2, рис 3.8). Всі інші смуги поглинання спостерігаються в області 700–450 нм і віднесені нами до вібронної прогресії першої смуги при 722 нм. Електронно-коливальний 0-0 перехід при 722 нм є менш інтенсивним, ніж 0-1 перехід при 657 нм (рис. 3.6), що свідчить про значну зміну геометрії молекули при електронному переході і малим значенням фактора Франка-Кондона для 0-0-перекривання коливальних функцій [117].

В області 450–400 нм спостерігається більш інтенсивна смуга з максимумом при 440 нм, яку ми співвідносимо з електронним переходом симетрії $X^1A_1 \rightarrow 1^1A_1$ у збуджений стан S_2 при 438 нм (табл. 3.2, рис. 3.6) [114]. Поглинання в області 350–300 нм в експериментальному спектрі молекули **2** (дублетна смуга з максимумами 324 і 339 нм, рис. 3.6) [8] ми співвідносимо з максимумом смуги, розрахованим при 331 нм (табл. 3.2), який обумовлений добре дозволеним переходом $X^1A_1 \rightarrow 2^1B_2$ у збуджений S_3 стан [114]. Передбачається, що другий спостережуваний максимум в цій області при 324 нм, що не має віднесення в розрахованому спектрі, є вібронним сателітом смуги при 339 нм, який індукується валентними коливаннями $\nu(\text{CC}) \sim 1360 \text{ см}^{-1}$.

В експериментальному спектрі поглинання молекули **2** спостерігається також слабке поглинання в області 300–280 нм (у вигляді плеча зліва на смузі 318 нм) [8], яке ми співвідносимо з розрахованим вертикальним електронним переходом $X^1A_1 \rightarrow 2^1A_1$ при 293 нм (рис. 3.6, табл. 3.2) [114]. Інтенсивна УФ смуга при 260 нм також добре відтворюється в розрахованому спектрі поглинання (рис. 3.6).

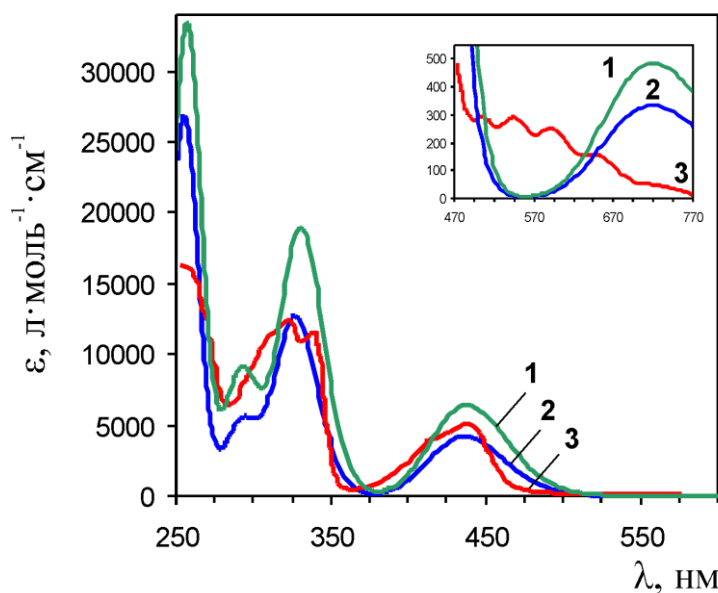


Рис. 3.6. УФ-видимий спектр поглинання сполуки **2**: 1 – розрахунок з урахуванням впливу розчинника CH_2Cl_2 , проведений методом TDDFT/B3LYP/6-31G(d,p), 2 – розрахунок у вакуумному наближенні, проведений тим же методом, 3 – експеримент [8] (спектр виміряно у дихлорметані).

Таблиця 3.2*

Максимуми смуг поглинання (λ_{max}) та їх інтенсивність (ϵ) в експериментальному і теоретично розрахованих методом TDDFT/B3LYP/6-31G(d,p) електронних спектрах поглинання молекули **2**

$\lambda_{\text{теор.}}/\lambda_{\text{експ.}}^a$, нм	$\epsilon_{\text{теор.}}/\epsilon_{\text{експ.}}$, $\text{Л}\cdot\text{МОЛЬ}^{-1}\cdot\text{СМ}^{-1} \times 10^4$	Віднесення δ	f
721/722	0.05/0.005	$S_1: X^1A_1 \rightarrow 1^1B_2$	0.007
438/440	0.64/0.50	$S_2: X^1A_1 \rightarrow 1^1A_1$	0.089
331/324 (339)	1.90/1.27(1.15)	$S_3: X^1A_1 \rightarrow 2^1B_2$	0.261
293/289	0.92/0.89	$S_5: X^1A_1 \rightarrow 2^1A_1$	0.124
259/260	3.33/1.61	$S_9: X^1A_1 \rightarrow 3^1A_1$	0.312

*Примітка до таблиці 3.2: ^a Розраховані максимуми поглинання $\lambda_{\text{теор.}}$ відповідають вертикальним електронним переходам; ^b віднесення (номер стану і симетрія переходу); f – сила осцилятора.

На рис. 3.7 наведено УФ-видимі спектри поглинання для інших сульфурвмісних гетероанельованих циклооктатетраєнів **1**, **32**, **33** з різним

числом тіофенових циклів. З рис. 3.6 і 3.7 помітно, що яскраво вираженою відмінністю в спектрах ізомерних квазіциркуленів **2** і **32** є відсутність будь-якого поглинання в області 720 нм для молекули **32**, в спектрі якої перша смуга (перехід $S_0 \rightarrow S_1$) розрахована при 398 нм (рис. 3.7). Даний факт добре пояснюється на основі діаграми молекулярних орбіталей (рис. 3.8). Для обох ізомерів конфігурація ВЗМО \rightarrow НВМО має переважаючий внесок у перехід $S_0 \rightarrow S_1$. Однак для ізомерного квазіциркулену **32** енергетична щілина між граничними орбіталями істотно розширена, в порівнянні з молекулою **2**, за рахунок зміни положення атомів Сульфуру в анелюючому фрагменті (рис. 3.8) і перерозподілу хвильових функцій граничних МО, що й обумовлює більш високу енергію S_1 стану сполуки **32**.

Таким чином, розрахунки методом TD DFT [114] добре відтворюють експериментальний спектр сполуки **1** [6] (рис. 3.7, криві 3 і 4). При цьому слабке поглинання в області 340–300 нм в експериментальному спектрі, яке спостерігається у вигляді розширення праворуч на смузі 252 нм, відповідає слабкодозволенним переходам в стани S_1 , S_2 і S_3 при 320 ($f = 0.017$), 313 ($f = 0.001$) і 301 нм ($f = 0.0004$) відповідно (рис. 3.7). Інтенсивне поглинання в області 300–280 нм (рис. 3.7, крива 4) обумовлено переходом у стан S_5 при 292 нм (плече на смузі праворуч, рис. 3.7, крива 3). В експериментальному спектрі в області 280–250 нм спостерігається інтенсивна смуга поглинання з максимумом при 252 нм, який ми співвідносимо з максимумом розрахованої смуги при 262 нм (рис. 3.7, криві 3, 4).

Спектр молекули **33** відрізняється від спектрів квазіциркуленів **1** і **32** наявністю інтенсивної смуги поглинання з максимумом при 311 нм, обумовленим електронним переходом у збуджений стан S_3 , природу якого можна інтерпретувати як змішування трьох конфігурацій ВЗМО \rightarrow НВМО, ВЗМО-2 \rightarrow НВМО, ВЗМО-2 \rightarrow НВМО + 2 [114]. У цій області розраховані також прилеглі переходи $S_0 \rightarrow S_1$ і $S_1 \rightarrow S_2$ (326 і 323 нм), що мають порівняно меншу інтенсивність ($f \approx 0.1$) і проявляються в УФ спектрі у вигляді уширення смуги праворуч (рис. 3.7).

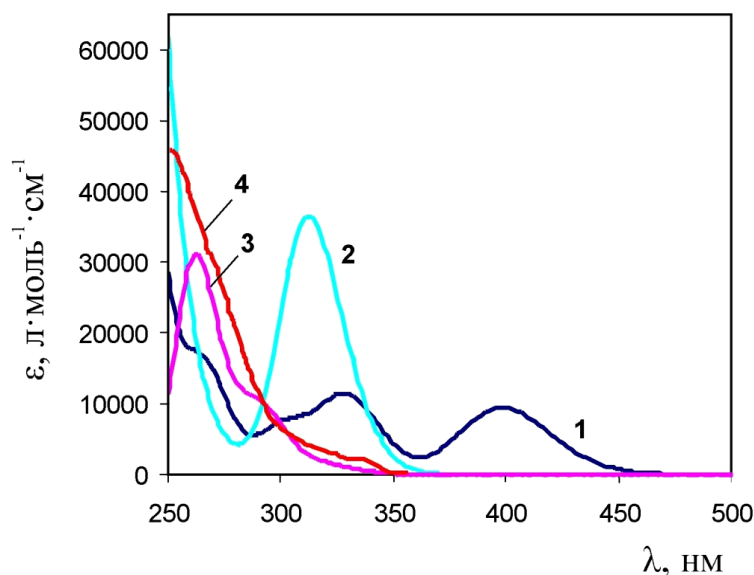


Рис. 3.7. УФ-видимі спектри поглинання: 1 – розрахунок для сполуки **32**, 2 – розрахунок для молекули **33**, 3 – розрахунок для сполуки **1**; 4 – експериментальний спектр для сполуки **1** [6] (розрахунок виконаний з урахуванням впливу розчинника CH_2Cl_2 в рамках моделі PCM методом TDDFT/B3LYP/6-31G(d,p)).

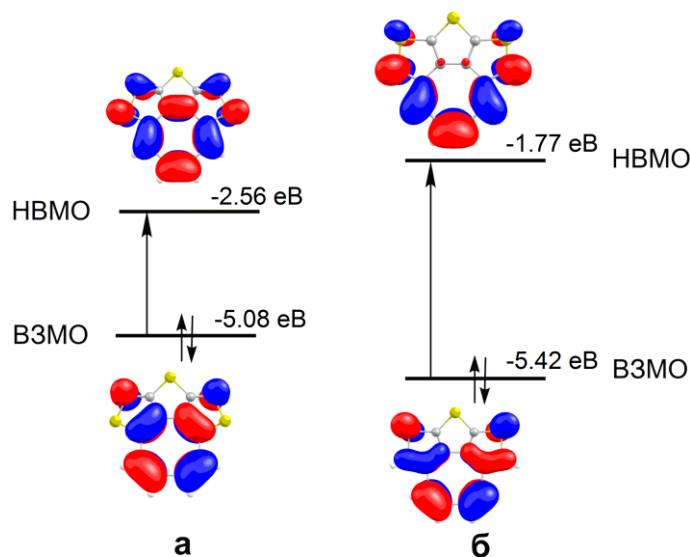


Рис. 3.8. Молекулярна діаграма, яка пояснює орбітальну природу першого електронного переходу в молекулах **2** (а) і **32** (б).

Спектри поглинання для гіпотетичних квазіциркуленів **34–36**, які є гетероциклическими аналогами добре відомого вуглеводню **3**, передбачені вперше в даному дисертаційному дослідженні. З рис. 3.9 помітно, що спектри

даних сполук досить схожі. Зокрема, добре відтворюється слабке поглинання в довгохвильовій області в спектрах молекул **34** і **35** з максимумом при 540 нм (табл. 3.3, вставка на рис. 3.9), віднесене нами до переходу $X^1A_1 \rightarrow ^1B_2$ (симетрія молекул C_{2v}). Молекула квазіциркулену **36** є неплоскою і належить до точкової групи симетрії C_2 . Як наслідок, перший збуджений стан симетрії 1B лежить істотно вище по енергії і обумовлює дуже слабке поглинання в спектрі молекули **36** при 410 нм (табл. 3.3), практично непомітне на рис. 3.9. Відповідно до даних TD DFT розрахунків [114], квазіциркулен **35** є єдиним серед сполук **34–36**, для якого характерне поглинання у видимій області спектру (смуга з максимумом при 403 нм), співвіднесене нами зі слабкодозволеним переходом симетрії $X^1A_1 \rightarrow 1^1A_1$ (табл. 3.3). Для всіх трьох сполук **34–36** спектри поглинання в УФ області дуже схожі, а саме добре відтворюється смуга з максимумом при ~ 350 нм (табл. 3.3) і наростаюче поглинання в області 300–250 нм.

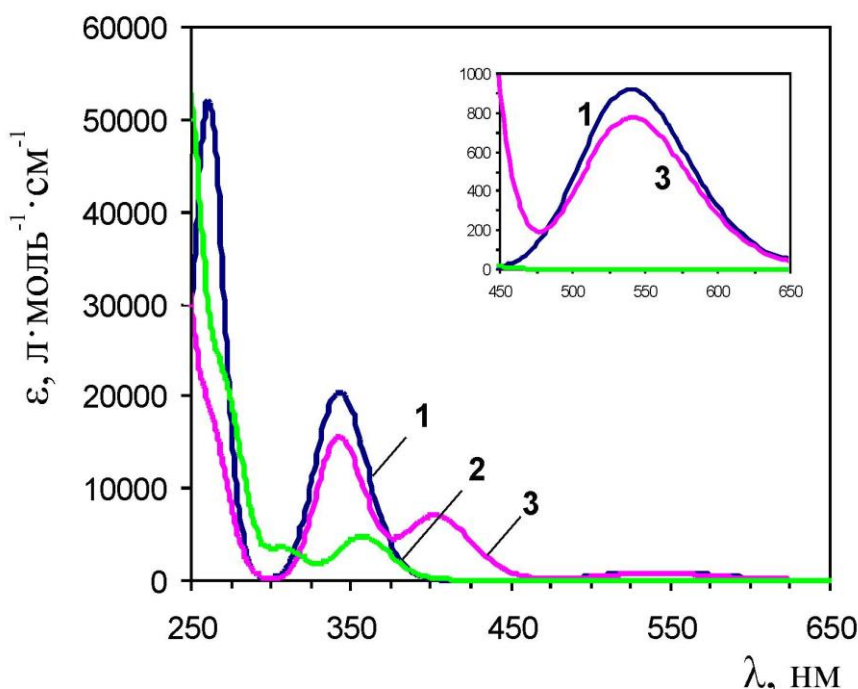


Рис. 3.9. Розраховані УФ-видимі спектри поглинання: 1 – для сполуки **34**, 2 – для сполуки **35**, 3 – для сполуки **36** (розрахунок виконаний з урахуванням впливу розчинника CH_2Cl_2 в рамках моделі PCM методом TDDFT/B3LYP/6-31G(d,p)).

Таблиця 3.3*

Положення максимумів (λ), інтенсивність поглинання (ϵ) і сила осцилятора (f) в теоретично розрахованих методом TDDFT/B3LYP/6-31G(d,p) електронних спектрах поглинання сполук **34–36**

$\lambda_{\text{теор.}}^a$ нм	$\epsilon_{\text{теор.}}$ л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹ × 10 ⁴	Віднесення ^b	f
Сполука 34			
540	0.09	S ₁ : X ¹ A ₁ → 1 ¹ B ₂	0.013
342	2.05	S ₂ : X ¹ A ₁ → 1 ¹ A ₁	0.103
		S ₃ : X ¹ A ₁ → 2 ¹ B ₂	0.202
262	5.21	S ₄ : X ¹ A ₁ → 3 ¹ B ₂	0.395
		S ₅ : X ¹ A ₁ → 2 ¹ A ₁	0.272
Сполука 35			
541	0.08	S ₁ : X ¹ A ₁ → 1 ¹ B ₂	0.011
403	0.70	S ₂ : X ¹ A ₁ → 1 ¹ A ₁	0.097
343	1.56	S ₃ : X ¹ A ₁ → 2 ¹ B ₂	0.215
268	1.40	S ₄ : X ¹ A ₁ → 2 ¹ A ₂	0.132
252	2.65	S ₆ : X ¹ A ₁ → 3 ¹ A ₁	0.178
Сполука 36			
410	0.02	S ₁ : X ¹ A → 1 ¹ B	0.001
357	0.48	S ₂ : X ¹ A → 1 ¹ A	0.067
309	0.36	S ₃ : X ¹ A → 2 ¹ B	0.048
250	5.29	S ₆ : X ¹ A → 4 ¹ A	0.138
		S ₇ : X ¹ A → 4 ¹ B	0.616

*Примітка до таблиці 3.3: ^a Розраховані максимуми поглинання $\lambda_{\text{теор.}}$ відповідають вертикальним електронним переходам; ^b віднесення (номер стану і симетрія переходу).

Електронні спектри поглинання вуглеводневих квазіциркуленів **3** і **4** вперше обговорюються в оригінальних роботах [9, 10, 118], присвячених синтезу та дослідженню фізико-хімічних властивостей цих сполук. Експериментальні дані [9] про спектр поглинання квазіциркулену **3** обмежені лише ідентифікацією одного з максимумів поглинання при 346 нм (табл. 3.4), який віднесений нами до слабо дозволеного електронного переходу в 2¹B стан (молекула належить до точкової групи симетрії C₂) [114]. Крім того, в спектрі сполуки **3** нами передбачено дуже слабе поглинання при 455 нм, що належить першому синглет-синглетному електронному переходу симетрії

$X^1A \rightarrow 1^1B$, і дуже інтенсивну смугу поглинання з максимумом при 283 нм, співвіднесену нами з переходом молекули **3** в стан 3^1B (рис. 3.10, табл. 3.4).

Спектр поглинання молекули **4** детально вивчений експериментально в роботах [10, 118]. Зокрема, автори роботи [118] виділяють три основні системи смуг в спектрі сполуки **4**: перша слабка смуга поглинання при 621 нм і її коливальна прогресія до максимуму 327 нм включно, інтенсивна смуга при 305 нм з коливальною структурою до 258 нм та інтенсивна смуга поглинання при 225 нм ($\epsilon_{\text{експ}} = 22.4 \times 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$).

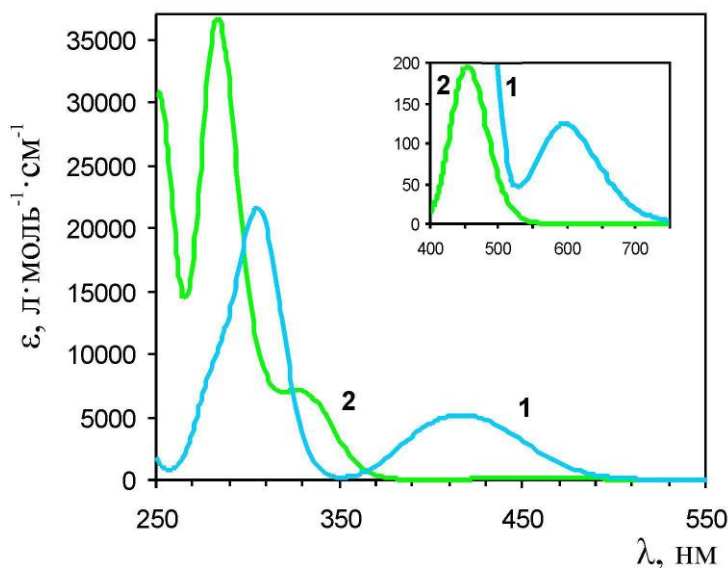


Рис. 3.10. Розраховані УФ-видимі спектри поглинання: 1 – для сполуки **4**, 2 – для сполуки **3** (розрахунок виконаний з урахуванням впливу розчинника CH_2Cl_2 в рамках моделі PCM методом TDDFT/B3LYP/6-31G(d,p)).

Наші розрахунки [114] добре відтворюють першу смугу поглинання, обумовлену електронним переходом симетрії $X^1A_1 \rightarrow 1^1B_2$ при 597 нм (табл. 3.4). Крім того, в розрахованому спектрі сполуки **4** нами передбачені два прилеглих електронних переходи при 432 і 398 нм, які відповідають розрахованій смузі поглинання з максимумом при 416 нм (рис. 3.10). Певне, що ці електронні переходи помилково віднесені авторами роботи [118] до коливальної прогресії першої смуги поглинання при 621 нм.

Слід зазначити, що коливальна прогресія в такому широкому діапазоні (621–327 нм) повинна бути обумовлена сильним спотворенням геометрії при

переході молекули **4** у збуджений стан. Однак оптимізація геометрії першого збудженого стану S_1 показує, що плоска будова молекули **4** зберігається і проходить лише вирівнювання довжин зв'язків у циклі ЦОТ, що також характерне для T_1 стану [114].

Таблиця 3.4*

Положення максимумів (λ), інтенсивність поглинання (ϵ) і сила осцилятора (f) в експериментальному і теоретично розрахованому методом TDDFT/B3LYP/6-31G(d,p) електронних спектрах поглинання сполук **3, 4**

$\lambda_{\text{теор.}}/\lambda_{\text{експ.}}$, нм	$\epsilon_{\text{теор.}}/\epsilon_{\text{експ.}}$, $\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1} \times 10^4$	Віднесення ^a	f^a
Сполука 3			
455	0.02	$S_1: X^1A \rightarrow 1^1B$	0.003
333/346	0.70/0.136	$S_2: X^1A \rightarrow 2^1B$	0.087
283	3.67	$S_4: X^1A \rightarrow 3^1B$	0.497
Сполука 4			
597 / 621	0.012/0.005	$S_1: X^1A_1 \rightarrow 1^1B_2$	0.002
416/(478 – 402)*	0.51/0.11	$S_2: X^1A_1 \rightarrow 2^1B_2$	0.051
		$S_3: X^1A_1 \rightarrow 3^1B_2$	0.045
306/305	2.16/2.04	$S_4: X^1A_1 \rightarrow 4^1B_2$	0.289

*Примітка до таблиці 3.4: Не вдається точно розділити електронні та електронно-коливальні смуги в експериментальному спектрі в діапазоні 478–402 нм [118].

Таким чином, слабке порушення геометрії молекули **4** при збудженні в перший синглетний стан не повинно викликати настільки довгої вібронаї прогресії в області 621–327 нм. Найбільш ймовірно, що коливальна структура першої смуги при 621 нм виражена в більш вузькій області спектру 621–512 нм, у той час як смуги поглинання в області 478–402 нм обумовлені двома близько лежачими переходами в стани S_2 і S_3 і відповідними їм електронно-коливальними переходами [114].

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3

1. Майже всі молекули досліджуваних частково гетероанельованих циклооктатетраєнів в основному синглетному стані є плоскими і належать до точкової групи симетрії C_{2v} . Виключення становлять молекули **3** і **36**, структура яких характеризується невеликою неплоскою деформацією за рахунок чого спостерігається пониження симетрії до точкової групи C_2 .

2. В усіх досліджуваних молекулах частково гетероанельованих циклооктатетраєнів внутрішній восьмичленний цикл характеризується наявністю «антиароматичних» паратропних (лівообертаючих) кільцевих струмів, в той час як анельована зовнішня частина макроциклу, навпаки, має ароматичний характер, обумовлений діатропним (правообертаючим) кільцевим струмом. Як наслідок, досліджувані молекули можна розглядати як неароматичні сполуки, в яких діатропний і паратропний кільцевий струми взаємно компенсують один одного.

3. При подвійному відновленні квазіциркуленів внутрішній ЦОТЦ набуває ароматичного або слабкоароматичного характеру, в той час як при подвійному окисненні восьмичленний цикл стає неароматичним для дикатіонів в результаті позаплощинної деформації ЦОТЦ або ж залишається антиароматичним для плоских дикатіонів. При цьому анелююча частина зберігає ароматичний характер при йонізації.

4. В рамках методу TD DFT розраховано і проаналізовано електронні спектри поглинання квазіциркуленів **1–4**, **32–36**. Показано, що енергії збуджених станів досліджуваних сполук дуже залежать від положення і типу гетероатомів в анелюючій частині молекули. Крім того, проведені розрахунки дозволили надійно співвіднести експериментально спостережувані смуги з розрахованими електронними переходами для синтезованих квазіциркуленів **1–4**, а також дали можливість вперше передбачити спектри поглинання гіпотетичних квазіциркуленів **32–36**, які можуть бути синтезовані в майбутньому.

РОЗДІЛ 4.

РОЗРАХУНКИ СТРУКТУРНИХ, АРОМАТИЧНИХ ТА СПЕКТРАЛЬНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОВНІСТЮ ГЕТЕРОАНЕЛЬОВАНИХ ЦИКЛООКТАТЕТРАЕНІВ

Серед великого різноманіття спряжених полігетероциклічних сполук гетеро[8]циркулені є цікавими об'єктами для дослідження їх своєї електронної структури, особливостей симетрії їх молекул та специфічних ароматичних властивостей з точки зору уточнення та розвитку теорії будови гетероциклічних сполук. На сьогодні відомо уже численна кількість гетеро[8]циркуленів, серед яких яскравими представниками є тетраокса[8]циркулен **ТОЦ** [35, 41], октатіа[8]циркулен **ОТЦ 9** [5, 13, 34], *сим*-тетратіатетраселена[8]циркулен **СТЦ 10** [14, 119], азаокса[8]циркулені **АОЦ** [15, 16], які характеризуються плоскою структурою молекул, та нещодавно синтезовані неплоскі тетратіа[8]циркулен (**ТТЦ**) [21] і тетраселена[8]циркулен (**ТСЦ**) [21]. Циркулені **9** і **10** були успішно використані в конструкції органічних польових транзисторів (OFETs) [5, 119–125].

4.1. Структурні особливості плоских гетеро[8]циркуленів та їх йонізованих форм

Структурні формули досліджуваних плоских молекул гетеро[8]циркуленів показані на рис. 4.1. Оптимізовані геометричні параметри гетеро[8]циркуленів та їх йонізованих форм наведено в таблицях 4.1, 4.2.

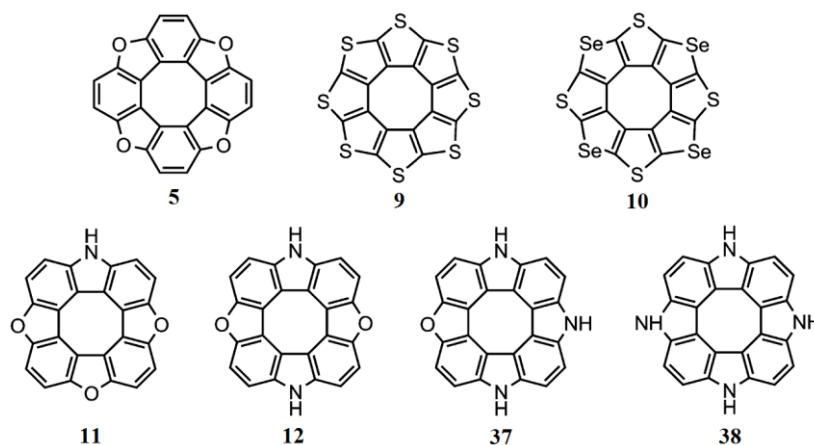


Рис. 4.1. Структура молекул плоских гетеро[8]циркуленів (для спрощення молекули **11** і **12** досліджувалися без замісників).

Таблиця 4.1*

Довжини зв'язків (Å) у внутрішньому циклооктатетраеновому циклі для молекул **9**, **10** та відповідних дикатіонів і дианіонів, розраховані методом DFT/B3LYP/6-31+G(d)

	M	(C–C) _S	(C–C) _{Se}
9	1	1.425/1.420, ^a 1.418 ^б /(1.419)	–
9²⁺	3	1.410, 1.399	–
9²⁻	1	1.444	–
10	1	1.439/1.429 ^a / (1.433)	1.441 / 1.431 ^a /(1.436)
10²⁺	3	1.416, 1.428	1.416÷1.423
10²⁻	1	1.445÷1.461	1.445÷1.494

* Примітка до таблиці 4.1: M – мультиплетність основного стану; в дужках наведені експериментальні дані PCA [13]; ^a – [126], ^б – [127]; (C–C)_S і (C–C)_{Se} позначено зв'язки C–C у тіофенових та селенофенових циклах, відповідно.

Таблиця 4.2*

Довжини зв'язків (Å) у внутрішньому ЦОТЦ для молекул тетраокса[8]циркулену **5**, аза[8]циркуленів **11**, **38** та відповідних дикатіонів і дианіонів, розраховані методом DFT/B3LYP/6-31+G(d)

	M	(C–C) _b	(C–C) _O	(C–C) _N
5	1	1.396 (1.406)	1.431 (1.421)	–
5²⁺	1	1.438	1.386	–
5²⁻	1	1.423	1.405	–
11	1	1.403, 1.396 (1.405, 1.399)	1.430, 1.434 (1.434, 1.441)	1.434 (1.423)
11²⁺	1	1.447, 1.436	1.398, 1.386	1.385
11²⁻	1	1.428, 1.423	1,409, 1.405	1.414
38	1	1.412/1.401 ^a	–	1.439/1.440 ^a
38²⁺	1	1.371	–	1.475
38²⁻	1	1.434	–	1.420

* Примітка до таблиці 4.2: M – мультиплетність основного стану; в дужках наведені експериментальні дані PCA [13]; ^a – [87]; (C–C)_b, (C–C)_O і (C–C)_N позначають зв'язки C–C у бензенових, фуранових та пірольних циклах, відповідно.

На основі проведених квантово-хімічних розрахунків методом DFT/B3LYP/6-31+G(d) [116] встановлено, що всі нейтральні молекули **5**, **9–12**, **37**, **38** (рис. 4.1) та їх відповідні катіони і дикатіони мають плоску структуру. Аніон (1–) та дианіон (2–) тетраокса[8]циркулену **5** також плоскі на відміну від інших досліджуваних аніонів та дианіонів циркуленів **9–12**, **37**, **38**, які

проявляють відхилення від плоскої структури. З рис. 4.2 помітно, що плоский скелет азаокса[8]циркулену **38** при послідовному відновленні викривляється, тому що атоми Нітрогену наближаються до sp^3 -гібридного стану. Аналогічна структурна деформація спостерігається також і для інших азаокса[8]циркуленів **11**, **12**, **37** при приєднанні електрону. При тих же умовах дианіони молекул **9** і **10** зазнають ще більшого відхилення від плоскої структури і набувають чашоподібної форми (рис. 4.2), що добре узгоджується з результатами роботи [126]. Крім того, необхідно відзначити, що 10^{2-} йон є досить напруженим, що може привести до розриву одного із зв'язків Se–C, в результаті чого структура йону набуває спіралеподібної форми.

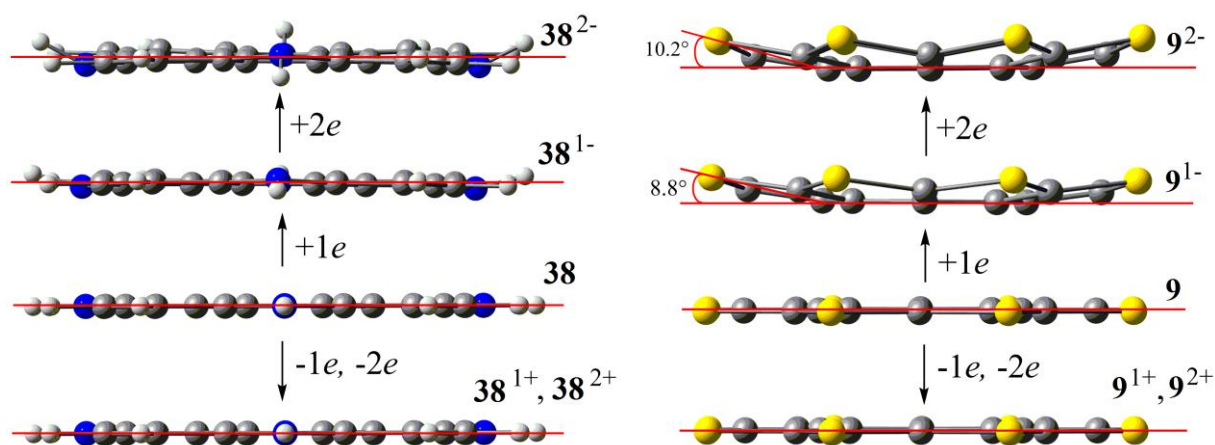


Рис. 4.2. Зміна молекулярної структури молекул октатіа[8]циркулену **9** (справа) і тетрааза[8]циркулену **38** (зліва) при відновленні та окисненні.

Характерною особливістю всіх гетероциркуленів **5**, **9–12**, **37**, **38** (рис. 4.1) є наявність високої симетрії, яка визначає специфічну альтернацію зв'язків у внутрішньому ЦОТ, тому цікаво порівняти особливості будови центрального восьмичленного циклу з аналогічними системами та іншими циркуленами (табл. 4.1 і 4.2). Зокрема, молекули **5**, **10** і **38** належать до точкової групи симетрії D_{4h} в основному синглетному стані ($^1A_{1g}$), а внутрішній октатетраєновий цикл цих сполук має строгу систему коротких (1.396, 1.439 і 1.412 Å) і довгих (1.431, 1.441 і 1.439 Å) С–С зв'язків для молекул **5**, **10** і **38**, відповідно, що добре узгоджується з даними

рентгеноструктурного аналізу (РСА) [13] і попередніми квантово-хімічними розрахунками [87, 126] (табл. 4.1 і 4.2).

Октатіа[8]циркулен або «сульфловєр» **9** є найбільш яскравим представником гетеро[8]циркуленів за рахунок наявності високої симетрії (D_{8h}) [5, 13]. Всі зв'язки С–С у внутрішньому ЦОТ молекули **9** абсолютно еквівалентні і складають по 1.425 Å (експ.: 1.419 Å) [13]. При одно- і двоелектронному відновленні октатіа[8]циркулену всі С–С зв'язки у внутрішньому ЦОТ залишаються еквівалентними (1.436 і 1.444 Å для 9^{1-} і 9^{2-} йонів, відповідно). Проте в результаті окиснення молекули **9** у восьмичленному ЦОТЦ спостерігається строга система коротких (1.409 і 1.390 Å) і довгих (1.423 і 1.410 Å) С–С зв'язків для йонів 2^{1+} і 2^{2+} , відповідно.

Азаокса[8]циркулени **11**, **12**, **37**, **38** належать до точкової групи симетрії C_{2v} (**11** і **37**), D_{2h} (**12**) і D_{4h} (**38**). Незважаючи на різну симетрію молекул, сполуки **11**, **12**, **37**, **38** мають подібні структурні параметри: довжини зв'язків у внутрішньому ЦОТ варіюються в короткому діапазоні 1.403–1.404, 1.430–1.438 і 1.434–1.443 Å для бензенових, фуранових і пірольних циклів, відповідно. Структурні параметри для йонізованих форм молекул **11**, **12**, **37**, **38** також подібні.

Таким чином, при окисненні чи відновленні гетеро[8]циркуленів **5**, **9–12**, **37**, **38** спостерігається пониження симетрії в порівнянні з нейтральними молекулами. При цьому альтернація коротких і довгих С–С зв'язків внутрішнього восьмичленного циклу також змінюється (табл. 4.1, 4.2). Тож зміни молекулярної геометрії нейтральних і йонізованих гетеро[8]циркуленів **5**, **9–12**, **37**, **38** є причиною їх різних ароматичних властивостей.

Стабільність йонізованих форм гетероциркуленів можна інтерпретувати на основі розрахованих значень першого та другого потенціалів йонізації (I) та спорідненості до електрону (A) (табл. 4.3). Значення I_1 варіюються в діапазоні від 5.95–7.13 eВ і їх можна порівнювати з енергіями хімічних зв'язків; другий потенціал йонізації для сполук **5**, **9–12**,

37, 38 становить близько 10 еВ, вказуючи відносну легкість формування дикатіонів [116].

Таблиця 4.3

Значення першого та другого потенціалів йонізації (I) та спорідненості до електрону (A) для сполук **5, 9–12, 37, 38**, розраховані методом B3LYP/6-31+G(d)

Молекула	I_1 , еВ	I_2 , еВ	A_1 , еВ	A_2 , еВ
5	7.05	10.85	-0.81	2.78
9	7.13	10.57	-0.46	2.43
10	6.91	10.24	-0.59	1.76
11	6.82	10.58	-0.60	2.95
12	6.54	10.38	-0.40	3.11
37	6.22	10.21	-0.20	3.26
38	5.95	9.84	-0.01	3.41

Крім того, досліджувані молекули характеризуються низькими значеннями спорідненості до електрону (табл. 4.3), які відповідають екзотермічному процесу формування аніонів. Значення спорідненості другого електрону (A_2) помірно позитивне, що відповідає ендотермічному ефекту та вказує на можливість формування дианіонів досліджуваних молекул **5, 9–12, 37, 38** (табл. 4.3).

4.2. Ароматичність нейтральних молекул плоских гетеро[8]циркуленів та їх йонізованих форм

Розрахунок густини та сили магнітно-індукованих кільцевих струмів проводився методом GIMIC [73–75] з використанням пакетів Turbomole [128] і JMOL [129]. Відомо, що для ароматичних сполук, таких як бензен, діатропна складова кільцевого струму зовні молекули ($16.7 \text{ нА}\cdot\text{T}^{-1}$) домінує над паратропною складовою кільцевого струму всередині циклу ($-4.9 \text{ нА}\cdot\text{T}^{-1}$), даючи загальний діатропний струм $I_{\text{заг.}} = 11.8 \text{ нА}\cdot\text{T}^{-1}$ [75]. Для антиароматичних молекул, таких як циклобутадієн, всередині циклу домінує паратропна складова кільцевого струму ($I_{\text{заг.}} = -19.9 \text{ нА}\cdot\text{T}^{-1}$, де міра діатропного та паратропного кільцевого струму складає 3.5 та $-23.4 \text{ нА}\cdot\text{T}^{-1}$, відповідно). Для неароматичних молекул, наприклад, циклогексану діатропна

і паратропна компоненти кільцевого струму врівноважують одна одну, даючи в результаті нульове значення загального кільцевого струму ($I_{\text{заг.}} = 0.2 \text{ нА}\cdot\text{T}^{-1}$) [73]. Відповідно до наведеної класифікації всі гетеро[8]циркулені **5**, **9–12**, **37**, **38** є неароматичними сполуками, оскільки паратропний струм всередині молекул, по суті, збалансовує діатропний струм ззовні молекул (рис. 4.3, табл. 4.3) подібно до відомих неароматичних циклічних вуглеводнів та фулерену C_{60} [73].

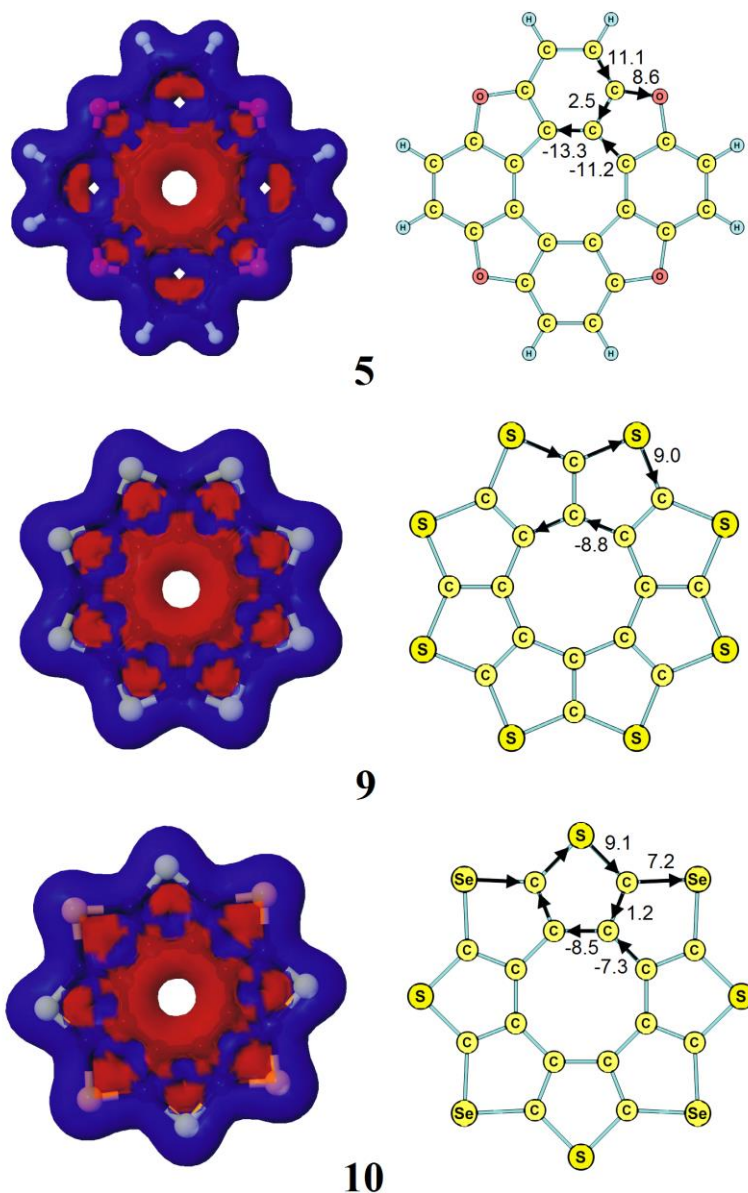


Рис. 4.3. Густина (зліва) і сили кільцевого струму (справа, в $\text{nA}\cdot\text{T}^{-1}$) для кожного зв'язку в молекулах гетеро[8]циркуленів **5**, **9**, **10**, розраховані методом GIMIC [73–75] (червоним і фіолетовим кольорами позначено паратропну і діатропну складову кільцевого струму, відповідно).

Так, для нейтральної молекули **9** з 36 π -електронною системою загальна сила кільцевого струму становить 0.2 нА·Т⁻¹ (табл. 4.4), що характерно для строго неароматичних систем. Інші молекули циркуленів **5**, **10–12**, **37**, **38** також мають неароматичний характер, при цьому значення сили кільцевого паратропного струму варіюються від –3.1 до 0.2 нА·Т⁻¹ (табл. 4.4).

Розрахунки індексів NICS якісно підтверджують неароматичний характер гетеро[8]циркуленів **5**, **10–12**, **37**, **38** [116]. Зокрема, для всіх досліджуваних нейтральних гетеро[8]циркуленів внутрішній восьмичленний цикл є антиароматичним і характеризується негативними значеннями NICS(0) і NICS(1), які наближено дорівнюють (але з протилежним знаком) відповідним значенням NICS для п'яти- і шестичленних ароматичних циклів (табл. 4.4) [116]. Таким чином, паратропна і діатропна компоненти сумарного кільцевого струму взаємно компенсуються у молекулах **5**, **10–12**, **37**, **38**.

Цікавою особливістю азаціркуленів **11**, **12**, **37**, **38** є збільшення загальної сили кільцевого струму зі збільшенням числа атомів Нітрогену у молекулі. З таблиці 4.4 можна побачити, що індекси NICS(0) і NICS(1) внутрішнього антиароматичного ЦОТ азаціркуленів монотонно зменшуються, тобто паратропний внесок у загальний кільцевий струм також знижується у ряду сполук **11**, **12**, **37**, **38**. З іншого боку, діатропна компонента кільцевого струму дещо зростає для сполук **11**, **12**, **37**, **38** (індекси NICS пірольних циклів стають все більш негативними) [116]. Таким чином, загальний кільцевий струм азаціркуленів **11**, **12**, **37**, **38** зменшується від –3.1 нА·Т⁻¹ для сполуки **11** до –0.5 нА·Т⁻¹ для молекули **38**, тобто циркулен **11** можна розглядати як слабо антиароматичну молекулу, тоді як циркулен **38** є практично неароматичним (табл. 4.4).

Молекули тіа[8]циркуленів **9** і **10** є високосиметричними сполуками і належать до точкових груп симетрії D_{8h} і D_{4h} , відповідно. При цьому чергування коротких і довгих зв'язків у внутрішньому антиароматичному ЦОТ повністю відсутнє для сполуки **9** і майже відсутнє для сполуки **10** (табл. 4.1).

Таблиця 4.4

Сила сумарного кільцевого струму ($I_{\text{заг}}$, у $\text{nA}\cdot\text{T}^{-1}$) для нейтральних молекул гетеро[8]циркуленів та відповідні індекси NICS (м.ч.) для внутрішнього октатетраєнового циклу, розраховані методом

GIAO/B3LYP/6-311++G(d,p)

Молекула	$I_{\text{заг}}$	NICS(0)	NICS(1)
5	-2.3	8.35	5.24
9	0.2	4.60	2.07
10	0.6	5.76	2.97
11	-3.1	8.32	5.13
12	-2.6	8.26	5.08
37	-0.6	8.11	4.95
38	-0.5	7.72	4.74
13	<-1	6.69	-
14	~-1	7.78	-
39	-2.5	9.07	-
40	-4	10.11	-

Слід зазначити, що вища зайнята молекулярна орбіталь (ВЗМО) молекул **9** і **10** є двічі виродженою (рис. 4.4). Тому логічно припустити, що подвійне окиснення молекул тіа[8]циркуленів може призвести до утворення триплетних дикатіонів відповідно до класичного правила Хунда (рис. 4.4). Дана пропозиція була передбачена в роботі [121] без будь-яких теоретичних та експериментальних доказів. Розрахунки методом DFT [116] доводять, що дикатіони тіа[8]циркуленів **9** і **10** мають основний триплетний стан, причому тіофенові і селенові цикли в триплетному стані дикатіонів є ароматичними ($\text{NICS}(0)$ і $\text{NICS}(1) < 0$), а цикл ЦОТ – неароматичним (індекси $\text{NICS}(0)$ і $\text{NICS}(1)$ близькі до нуля, рис. 4.5). Відповідно до розрахунків методом DFT/B3LYP/6-31+G(d) виявлено, що синглетний стан дикатіонів молекул **9**²⁺ і **10**²⁺ лежить на 5 ккал/моль вище по енергії, ніж основний триплетний стан, до того ж дикатіони в синглетному електронному стані є повністю антиароматичними (тобто дестабілізованими), включаючи тіофенові і селенофенові цикли [116].

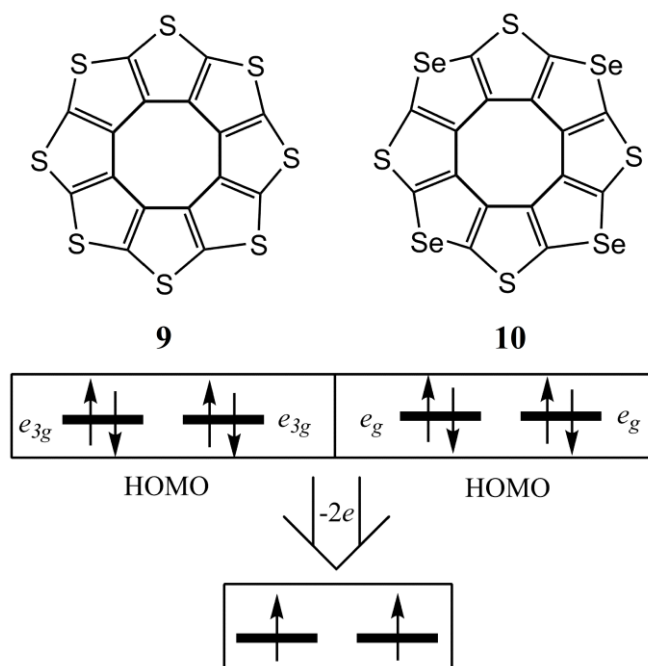


Рис. 4.4. Формування триплетного стану дикатіонів молекул **9** і **10**.

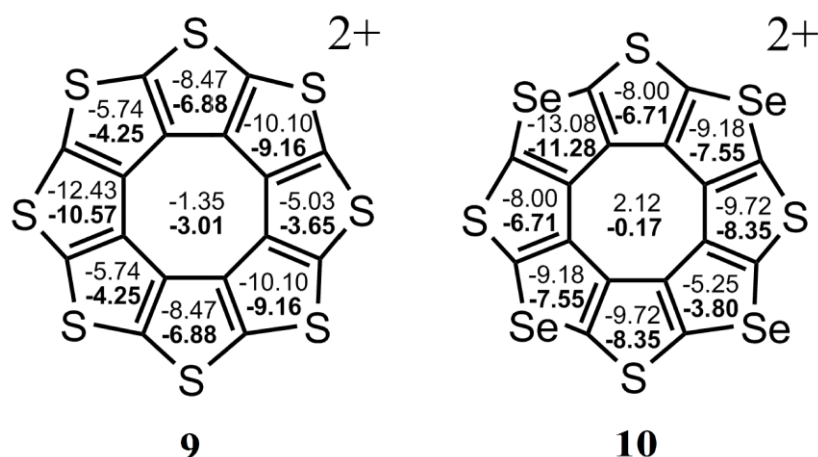


Рис. 4.5. Значення індексів NICS(0) (верхній) і NICS(1) (нижній) для дикатіонів молекул **9** і **10** у триплетному стані, розраховані методом GIAO/B3LYP/6-311++G(d,p).

Тим не менш, неемпіричні розрахунки в рамках методів CCSD [130] і CASSCF(8,8) [131, 132] передбачають для дикатіонів 9^{2+} і 10^{2+} замкнену оболонку синглетного основного стану (триплетний збуджений стан лежить вище по енергії близько на 75 ккал/моль за основний синглетний стан, табл. 4.5), що протирічить DFT-розрахункам. Таким чином, ми прийшли до висновку, що DFT-розрахунки сильно недооцінюють енергію нижнього триплетного стану для дикатіонів 9^{2+} і 10^{2+} .

Таблиця 4.5*

Відносні енергії (ккал/моль) збудженого триплетного стану для дикатіонів сполук ОТЦ і СТЦ (9^{2+} і 10^{2+})

Дикатіон	CCSD/6-31+G(d)	CASSCF(8,8)/6-31+G(d)
9^{2+}	+77.9	+76.2
10^{2+}	+74.1	+67.1

*Примітка до табл. 4.5: Загальну енергію основного синглетного стану (S_0) взято за нуль.

Розрахунки індексів NICS широко використовуються як магнітний критерій ароматичності і для багатозарядних йонів [50–52, 62, 63]. Як правило, ароматичні властивості катіонів, аніонів та багатозарядних йонів дуже відрізняються від відповідних нейтральних молекул [83, 133–135]. Така ж поведінка характерна і для йонізованих молекул **5**, **10–12**, **37**, **38**. При подвійному відновленні циркулені **5**, **11**, **12**, **37**, **38** набувають повністю ароматичного характеру, про що свідчать негативні значення індексів NICS як у внутрішньому ЦОТ, так і в оточуючих бензенових, фуранових і пірольних циклах [116]. Виключенням є аніони і дианіони октатіа[8]циркулену **9**, для яких восьмичленний ЦОТ є неароматичним (відповідні значення індексів NICS приблизно рівні нулю) в результаті значної позаплощинної деформації макроциклу. Слід відзначити, що аніони молекул **5**, **11**, **12**, **37**, **38** також мають подібну ароматичну природу [116].

Для йонів 10^{1-} і 10^{2-} передбачається розрив зв'язків C–Se [116], проте інші селенофенові і тіофенові цикли зберігають ароматичний характер, а внутрішній ЦОТ стає неароматичним за рахунок позаплощинної деформації макроциклу. Оскільки діатропна складова кільцевого струму, індукована ззовні молекул, домінує над паратропною складовою, індукованою від ЦОТ циклу, то йони 10^{1-} і 10^{2-} мають ароматичну природу.

Слід відзначити, що при подвійному окисненні циркуленів **5**, **11**, **12**, **37**, **38** спостерігається значне збільшення діатропної складової кільцевого струму в конденсованих бензенових, пірольних і фуранових циклах (числові значення індексів NICS в два рази більші в порівнянні з індексами в

нейтральних молекулах) [116]. У той же час, внутрішній ЦОТ цикл зберігає антиароматичний характер для сполук **11**, **12**, **37**, **38** (числові значення індексів NICS не набагато відрізняються від значень NICS в нейтральних молекулах) [116]. Таким чином, дикатіони циркуленів **5**, **11**, **12**, **37**, **38** представляють переважно ароматичні сполуки, оскільки діатропна складова кільцевого струму в зовнішньому макроциклі домінує над паратропною складовою кільцевого струму, що індукується внутрішнім ЦОТ. Цей факт свідчить, що ароматичність дикатіону циркулену **5** визначає його високу стійкість і дуже слабку фрагментацію в газовій фазі при бомбардуванні пучком електронів [22]. Аналогічна стабільність передбачається і для дикатіонів циркуленів **11**, **12**, **37**, **38** [116].

4.3. Особливості структури та ароматичність неплоских гетероциркуленів

Структурні формули досліджуваних молекул неплоских гетероциркуленів **13**, **14**, **39**, **40** наведені на рис. 4.6. На основі розрахунків рівноважної геометрії методом DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) [26, 27, 103, 109] встановлено, що молекули гетероциркуленів **13**, **14**, **39**, **40** виявляють відхилення від площини і належать до точкової групи симетрії D_{2d} , яка раніше не зустрічалася для даного класу сполук. Тим не менш, молекула **13** (рис. 4.6) є майже плоскою, а відхилення від площини складає лише близько 2° [136, 137]. Таке невелике відхилення передбачає наявність π -стекинг взаємодій у кристалічному **ТТЦ**, виявлених методом РСА (рис. 4.7 а) [21, 137]. Подібна кристалічна упаковка характерна і для монокристалів **ТСЦ**, при цьому спостерігається значне зміщення молекул в димері в порівнянні з упаковкою молекул в димері **ТТЦ** (рис. 4.7 б) [137]. Квазіплоска структура **ТТС** добре узгоджується з проведеними DFT розрахунками (рис. 4.8), при цьому відхилення від площини становить близько 0.5° [136, 137]. Інші змодельовані гетеро[8]циркулені **39**, **40** з гетероатомами Р і As мають чітко

виражену сідлоподібну структуру (кут вигину для внутрішнього циклооктатетраєну дорівнює 24° та 17° , відповідно) [136].

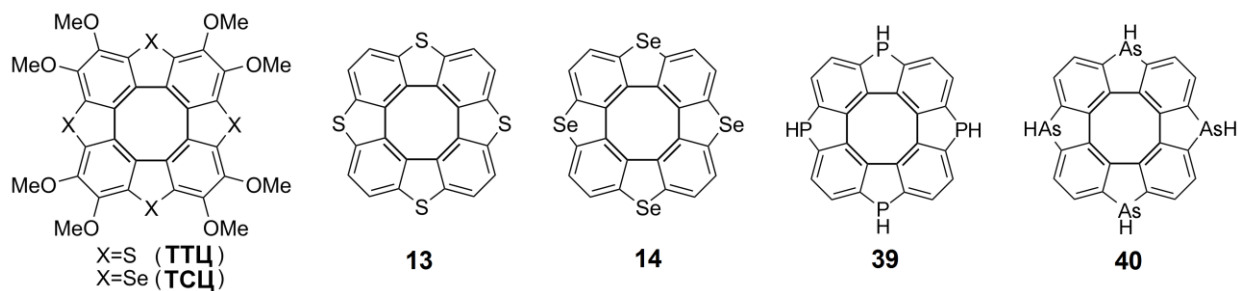


Рис. 4.6. Структурні формули синтезованих сполук тетрапіа- (ТТЦ) і тетраселена[8]циркулену (ТСЦ), а також модельних сполук неплоских гетеро[8]циркуленів **13**, **14**, **39**, **40** (молекули **13** і **14** також зображені без замісників для спрощення).

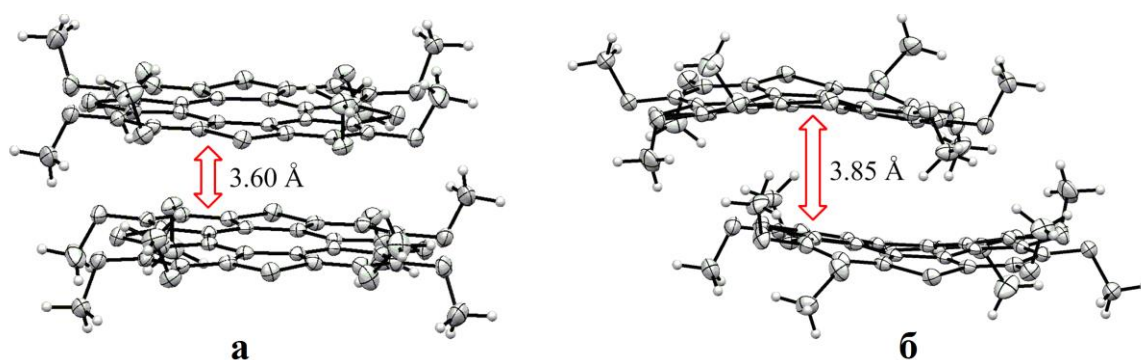


Рис. 4.7. Структура димерів молекул ТТЦ (а) і ТСЦ (б) за даними РСА.

Виявлено, що різниця в довжинах коротких і довгих С–С зв'язків внутрішнього ЦОТ циклу для досліджуваних циркуленів змінюється у вузьких межах і не перевищує 0.036 \AA (табл. 4.6), що набагато менше ніж різниця у довжинах зв'язків (0.136 \AA) для строго антиароматичної вільної молекули ЦОТ симетрії D_{2d} [91].

Таким чином, відповідно до структурного критерію ароматичності, внутрішній ЦОТ у молекулах неплоских циркуленів **13**, **14**, **39**, **40** повинен виявляти слабо антиароматичний характер. Слід зазначити, що розраховані довжини зв'язків добре узгоджуються з експериментальними даними для синтезованих сполук ТТЦ і ТСЦ (табл. 4.6) [21, 137].

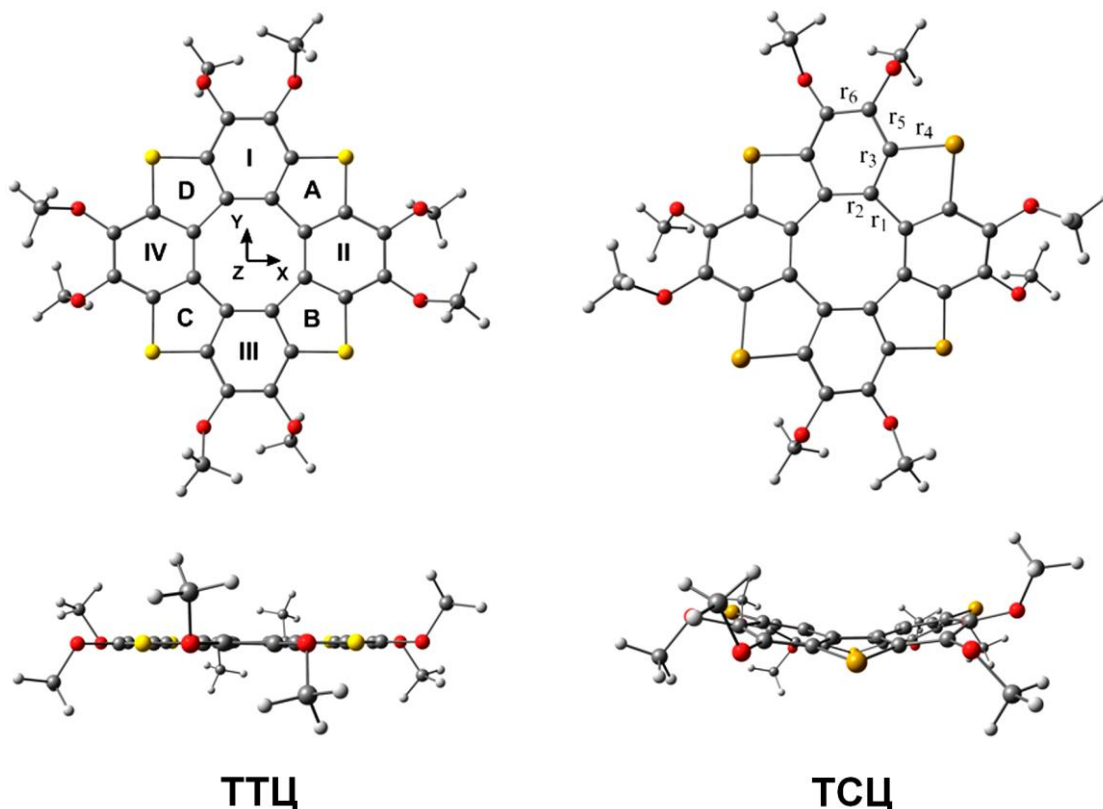


Рис. 4.8. Структура молекул **ТТЦ** і **ТСЦ** (вид зверху і вид збоку) за результатами оптимізації методом DFT/B3LYP/6-311++G(d,p).

Таблиця 4.6*

Довжини зв'язків (Å) у молекулах неплоских гетеро[8]циркуленів, розраховані методом DFT/B3LYP/6-311++G(d,p)

Циркулен	М	Г ₁ (СС довга)	Г ₂ (СС коротка)	Г ₃ (СС радіальна)	Г ₄ (СХ)	Г ₅ (СС бокова)	Г ₆ (СС верхня)
13 ^a	1	1.479/1.471	1.447/1.434	1.423/1.415	1.735/1.715	1.397/1.398	1.374/1.363
14 ^a	1	1.487/1.485	1.446/1.445	1.422/1.418	1.879/1.860	1.395/1.395	1.375/1.361
39	1	1.496	1.429	1.424	1.813	1.389	1.381
40	1	1.499	1.430	1.422	1.940	1.386	1.385

*Примітка до табл. 4.6:

М – мультиплетність основного стану молекули;

Х – гетероатом;

^a експериментальні дані, отримані методом РСА [21].

На основі проведених розрахунків густини та сили магнітно-індукованих кільцевих струмів методом GIMIC [73–75] встановлено, що гетеро[8]циркулені **13** і **14** є неароматичними молекулами, в яких діатропний і паратропний кільцевий струми взаємно компенсують один одного (табл. 4.4), подібно фулерену C₆₀, циклопарафеніленам і іншим специфічним

циклічним сполукам [73, 75]. Циркулени **39** і **40** проявляють слабкоантиароматичний характер (табл. 4.4, рис. 4.9) подібно до тетраокса[8]циркулену **5**, який обумовлений домінуванням паратропних кільцевих струмів.

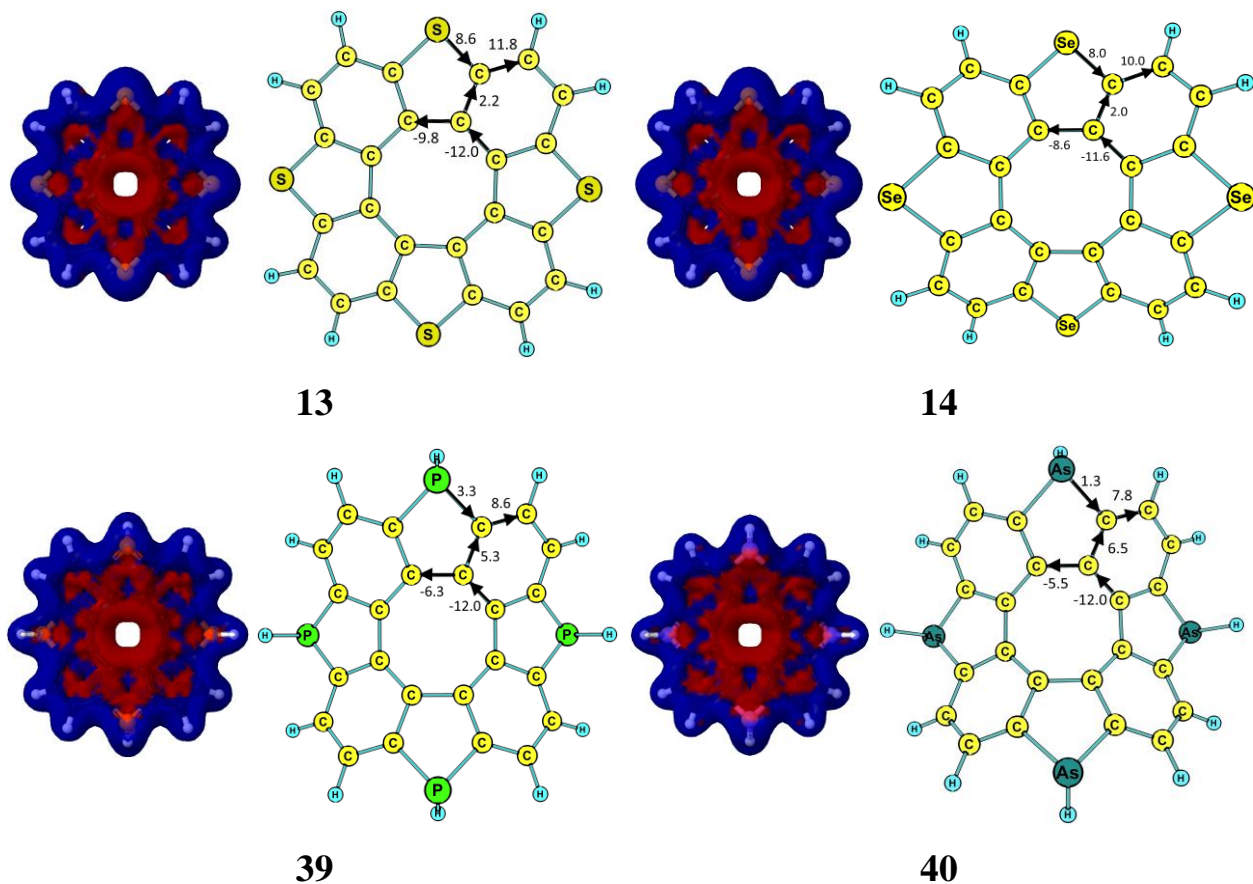
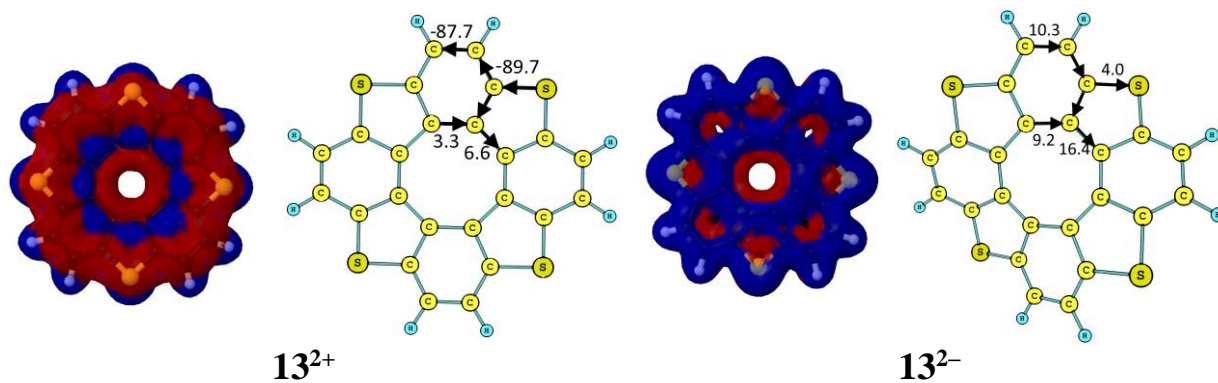


Рис. 4.9. Густина та сила кільцевого струму ($\text{nA}\cdot\text{T}^{-1}$) для кожного зв'язку у молекулах гетероциркуленів **13**, **14**, **39**, **40**, розрахована методом GIMIC (червоним і синім кольорами позначено паратропну і діатропну складову кільцевого струму, відповідно).



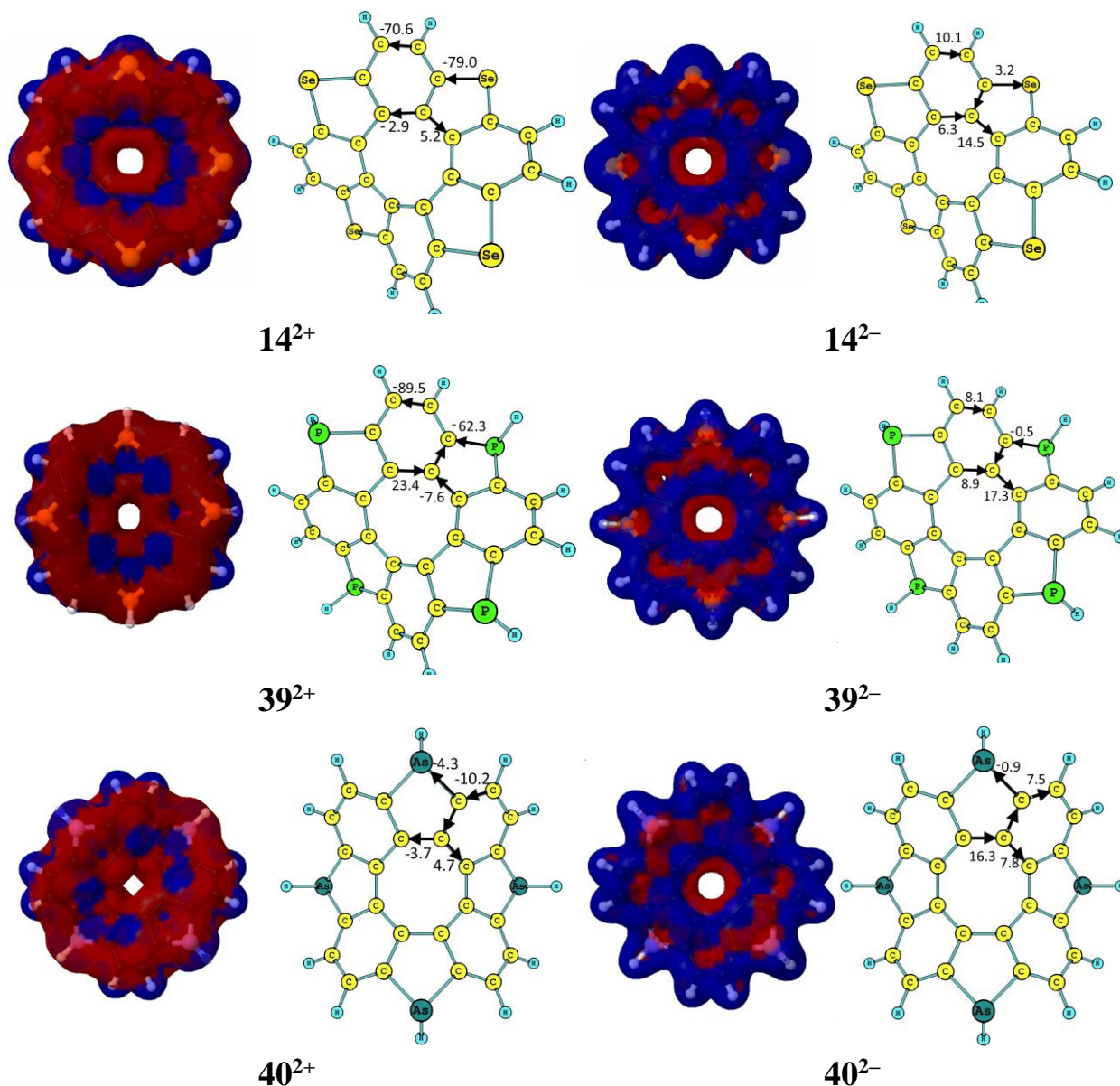


Рис. 4.10. Густина та сила кільцевого струму ($\text{nA}\cdot\text{T}^{-1}$) для кожного зв'язку у двічі йонізованих молекулах гетеро[8]циркуленів **13**, **14**, **39**, **40**, розраховані методом GIMIC (червоним і синім кольорами позначено паратропну і діатропну складову кільцевого струму, відповідно).

Розрахунки індексів NICS методом GIAO/B3LYP/6-311++G(d,p) [103, 108, 109] якісно підтверджують висновки про ароматичність циркуленів **13**, **14**, **39**, **40**, отримані методом GIMIC [136]. В загальному випадку, для всіх досліджуваних неплоских гетероциркуленів внутрішній ЦОТ характеризується позитивними значеннями індексів NICS(0) (табл. 4.4). Для молекул **13**, **14** індекси NICS(0) центрального восьмичленного циклу наближено рівні (з протилежним знаком) до відповідних усереднених

значень індексів NICS(0), розрахованих для п'яти- і шестичленних циклів [136], що свідчить про слабо антиароматичний або неароматичний характер молекул в цілому. Аналогічний висновок щодо ароматичності циркуленів **13**, **14** був зроблений авторами роботи [138] на основі NICS критерію.

Дианіони неплоских гетеро[8]циркуленів **13**, **14**, **39**, **40** мають повністю ароматичний характер, оскільки вони підтримують діатропний кільцевий струм як у зовнішньому периметрі молекули, так і у внутрішньому ЦОТ (рис. 4.10). При цьому значення сили загального кільцевого струму становлять 19.5, 17.3, 17.0 і 11.8 нА·Т⁻¹ для дианіонів молекул **13**, **14**, **39**, **40**, відповідно. При подвійному окисненні спостерігається домінування паратропної складової магнітно індукваного кільцевого струму і відповідні значення сумарної сили кільцевого струму складають -84, -74, -66 і -8 нА·Т⁻¹ для дикатіонів циркуленів **13**, **14**, **39**, **40** (рис. 4.10), вказуючи на їх антиароматичний характер.

4.4. Дослідження методом ¹Н ЯМР спектроскопії

Вимірювання хімічних зсувів сигналів протонів (¹Н ЯМР) є одним з найбільш розповсюджених експериментальних методів оцінки ароматичності поліциклічних сполук. Діатропний (ароматичний) кільцевий струм дезекранує протони у зовнішньому периметрі макроциклу молекул, що приводить до зсуву сигналу ¹Н ЯМР в сторону слабшого поля відносно тетраметилсилану Si(CH₃)₄ (ТМС), обраного в якості еталону. Відомо, що сигнали ароматичних протонів розміщені в інтервалі 6.5 – 9.0 м.ч. і величини хімічних зсувів в значній мірі залежать від типу і положення гетероатома, включеного у зовнішній макроцикл молекули.

Аналіз величин хімічних зсувів у спектрах ¹Н ЯМР досліджуваних гетероциркуленів, що містять незаміщені атоми Гідрогену, проводився шляхом порівняння розрахованих ізотропних констант магнітного екранування молекул гетеро[8]циркуленів та константою екранування ¹Н ЯМР для ТМС, розрахованих одним і тим же методом

GIAO/B3LYP/6-311++G(d,p) [103, 108, 109]. З таблиці 4.7 видно, що розраховані значення хімічних зсувів протонів бенzenових циклів нейтральних молекул гетеро[8]циркуленів розміщені в «ароматичному» діапазоні, що добре узгоджується з розрахунками природи ароматичності у зовнішньому макроциклі молекул гетеро[8]циркуленів методом GIMIC. Зокрема, в спектрі ^1H ЯМР молекули тетраокса[8]циркулену 5 сигнали «ароматичних» протонів, суміжних з фурановими циклами, спостерігаються при $\delta = 7.68$ (8H) м. ч. [157], що свідчить про наявність діатропних кільцевих струмів та ароматичний характер зовнішнього макроциклу.

Таблиця 4.7*

Розраховані методом GIAO/B3LYP/6-311++G(d,p) та експериментальні значення хімічних зсувів в спектрі ^1H ЯМР для досліджуваних повністю анельованих молекул циклооктатетраенів.

Циркулен	Хімічний зсув (δ), м. ч.		
	2^+	0	2^-
5	10.89 (8CH)	7.80/7.68 ^a (8CH)	6.58 (8CH)
13	9.80 (8CH)	8.23 (8CH)	6.96 (8CH)
14	6.86 (8CH)	7.92 (8CH)	7.05 (8CH)
38	10.12 (8CH), 12.58 (4NH)	7.68 (8CH), 7.95 (4NH)	6.18 (8CH), 5.16 (4NH)
39	9.43 (8CH), 7.73 (4PH)	7.63 (8CH), 5.82 (4PH)	7.07 (8CH), 6.74 (4PH)
40	7.26 (8CH), 9.08 (4AsH)	7.32 (8CH), 5.50 (4AsH)	6.89 (8CH), 6.26 (4AsH)

*Примітка до табл. 4.7:^a експеримент [157].

Для дианіонів гетероциркуленів хімічні зсуви протонів ^1H ЯМР бенzenових циклів розміщені в області 6.18 – 7.07 м.ч. (табл. 4.7), що свідчить про їх ароматичну природу. Те ж саме справедливо і для протонів гетероциклічних фрагментів NH-, PH-, AsH-вмісних циркуленів (табл. 4.7). Отримані результати ^1H ЯМР добре узгоджуються з результатами методів NICS і GIMIC.

Для дикатіонів циркуленів дані, що відносяться до характеру ароматичності на основі розрахунків хімічних зсувів ядер ^1H в спектрах ЯМР

значно різняться від результатів методу GIMIS. Величини хімічних зсувів дикатіонів відповідних циркуленів показують, що атоми Гідрогену бензенових циклів значно дезекрановані, що свідчить про наявність сильного діатропного кільцевого струму у зовнішньому периметрі молекул гетероциркуленів, що протирічить результатам отриманих методом GIMIS. Ми прийшли до висновку, що критерій ароматичності оснований на розрахунках хімічних зсувів ^1H ЯМР не нездатний правильно описати природу ароматичності дикатіонів гетеро[8]циркуленів. Іншим обмеженням цього методу є те, що внутрішній октатетраєновий цикл повністю гетероанельованих циркуленів не містить протонів, тобто даний критерій не може бути застосований для оцінки ароматичності внутрішнього макроциклу гетеро[8]циркуленів і молекули в цілому.

4.5. Вплив гетероатома на ароматичність гетероциркуленів

У роботі [136] показано, що ароматичність досліджуваних гетеро[8]циркуленів залежить від типу гетероатома, включеного у зовнішній периметр макроциклу молекул. З рис. 4.9 помітно, що включення масивного атома у зовнішній макроцикл гетероциркуленів приводить до викривлення структури молекули з подальшим утворенням сідлоподібної конформації. Цей феномен чітко прослідковується для серії циркуленів: **ТОЦ 1** – молекула строго плоска, **ТТЦ 13** – майже плоска, **ТСЦ 14** – неплоска, молекула **39** – неплоска, **40** більш неплоска в порівнянні з молекулою циркулену **39**. Такі структурні зміни безпосередньо впливають на ароматичність досліджуваних гетероциркуленів.

Відомо, що індекси NICS(0) і NICS(1) послідовно зменшуються у ряду фуран, селенофен, тіофен, оскільки молекула фурану є менш ароматичною ніж молекули селенофену і тіофену [62]. Аналогічний висновок можна зробити для сполук **ТОЦ**, **ТТЦ** і **ТСЦ** на основі значень сумарного кільцевого струму. Менш ароматичний фурановий фрагмент у молекулі **ТОЦ** є наслідком слабо антиароматичної природи молекули **ТОЦ**. Циркулени

ТТЦ і **ТСЦ** – неароматичні, оскільки ароматичність селенофенових і тіофенових циклів більш виражена ніж для фурану. Значення сумарного кільцевого струму в іншій частині молекули майже не змінюється. Таким чином, тип гетероатома, включеного у зовнішній периметр макроциклу молекул гетероциркуленів **ТОЦ**, **ТТЦ** і **ТСЦ**, має вирішальну роль.

Вплив гетероатома на ароматичні властивості гетероциркуленів більш чітко виражений в ряду молекул **38**, **39** і **40**. Як відомо [139], ступінь ароматичності молекули арсолу вдвічі менший ніж для піролу; молекула фосфолу менш ароматична ніж пірол і більше ніж арсол. В результаті, більш ароматичний пірольний фрагмент обумовлює майже нульовий кільцевий струм у молекулі **38**, а наявність менш ароматичного циклу арсолу у молекулі **40** забезпечує її антиароматичну природу. При цьому Фосфор-вмісний циркулен **39** по мірі ароматичності молекули в цілому розміщений між сполуками **38** і **40** в ряду молекул **38**, **39** і **40**. Таким чином, паратропний кільцевий струм, індукований тетрафеніленовими фрагментами молекул гетероциркуленів, домінує над діатропним кільцевим струмом, що індукується гетероциклічними фрагментами у ряду сполук **38**, **39** і **40**.

Таким чином, комплексне поєднання методів NICS і GIMIC дозволяє досить точно визначити міру діатропної і паратропної складової кільцевого струму у досліджуваних молекулах гетероциркуленів та зробити загальний висновок щодо природи їх ароматичності.

4.6. Електронні спектри поглинання молекул тетратіа[8]циркулену (ТТЦ) і тетраселена[8]циркулену (ТСЦ)

Експериментальний УФ-видимий спектр **ТТЦ** і **ТСЦ** наведений на рис. 4.11 (сині лінії). Наведені УФ-видимі спектри поглинання молекул **ТТЦ** і **ТСЦ** складаються з двох смуг: перша смуга поглинання спостерігається в довгохвильовій області (320–450 нм), а друга смуга розміщена в короткохвильовій області УФ спектру. Експериментальні УФ-видимі спектри [21] **ТТЦ** і **ТСЦ** добре відтворюються нашими розрахунками [137] методом

TDDFT/B3LYP/6-311++G(d,p) [103–105, 109] (рис. 4.11, червоні криві), які забезпечують можливість якісно інтерпретувати орбітальну природу усіх спостережуваних смуг поглинання (табл. 4.8).

Встановлено, що для обох досліджуваних молекул **ТТЦ** і **ТСЦ** перший електронний перехід $S_0 \rightarrow S_1$ є симетрично дозволеним, але має дуже низьку інтенсивність в електродипольному наближенні, що відповідає слабкій інтенсивності флуоресценції [21]. Цікаво, що для молекули **ТТЦ** інтенсивність флуоресценції відносно вища, ніж для **ТСЦ**, що є в хорошій відповідності з розрахованими силами осциляторів для $S_0 \rightarrow S_1$ електронного переходу (табл. 4.8). Нами припущено, що $S_0 \rightarrow S_1$ перехід утворює вібронний 0-1-сателіт близько 403 нм в спектрі поглинання **ТТЦ**, який спостерігається у вигляді плеча справа на смузі поглинання при 391 нм (рис. 4.11, синя лінія), що добре узгоджується з результатами роботи [21].

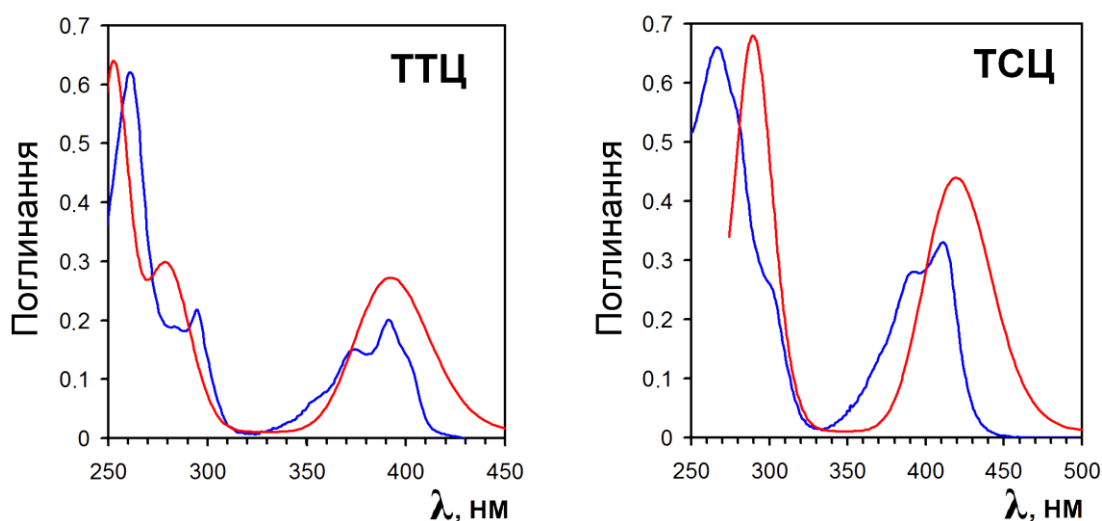


Рис. 4.11. УФ-видимі спектри поглинання для молекул **ТТЦ** і **ТСЦ**: синя лінія – експериментальний спектр, виміряний у розчині CH_2Cl_2 [21]; червона лінія – розрахунок методом TDDFT/B3LYP/6-311++G(d,p) з урахуванням впливу розчинника (розчинник – CH_2Cl_2).

Таблиця 4.8*

Довжини хвиль (λ), віднесення, природа і сили осциляторів (f) окремих електронних переходів в електронних спектрах поглинання ТТЦ і ТСЦ, розраховані методом TDDFT/B3LYP/6-311++G(d,p)

ЗС ^a	Перехід	$\lambda_{розр}^b$, нм	$\lambda_{експ}$, нм	f	Віднесення
ТТЦ					
T ₁	X ¹ A→1 ³ B ₁	515		0	ВЗМО-2 → НВМО (85%)
S ₁	X ¹ A→1 ¹ B ₁	414	422 (0-0) 403 (0-1)	0.0011	ВЗМО-2 → НВМО (99%)
S ₂	X ¹ A→1 ¹ B ₂	392	391 (0-0) 373 (0-1) 355 (0-2)	0.377	ВЗМО → НВМО (96%)
S ₃	X ¹ A→1 ¹ B ₃	392		0.377	ВЗМО-1 → НВМО (96%)
S ₈	X ¹ A→2 ¹ B ₂	285	294	0.207	ВЗМО-2 → НВМО+1 (71%)
S ₉	X ¹ A→2 ¹ B ₃	285		0.207	ВЗМО-2 → НВМО+2 (71%)
S ₁₃	X ¹ A→3 ¹ B ₃	275		0.260	ВЗМО-3 → НВМО+1 (76%)
S ₁₄	X ¹ A→3 ¹ B ₃	275		0.260	ВЗМО-3 → НВМО+2 (76%)
S ₂₆	X ¹ A → 7 ¹ B ₂	252	261	0.811	ВЗМО → НВМО+4 (62%)
S ₂₇	X ¹ A → 7 ¹ B ₃	252		0.813	ВЗМО-1 → НВМО+4 (62%)
ТСЦ					
T ₁	X ¹ A→1 ³ B ₁	556		0	ВЗМО-2 → НВМО (87%)
S ₁	X ¹ A→1 ¹ B ₁	442		0.0009	ВЗМО-2 → НВМО (99%)
S ₂	X ¹ A→1 ¹ B ₃	420	411 (0-0) 391 (0-1)	0.346	ВЗМО → НВМО (97%)
S ₃	X ¹ A→1 ¹ B ₂	419		0.335	ВЗМО-1 → НВМО (97%)
S ₉	X ¹ A→2 ¹ B ₃	300	301	0.139	ВЗМО-2 → НВМО+1 (61%)
S ₁₀	X ¹ A→2 ¹ B ₂	300		0.107	ВЗМО-2 → НВМО+2 (55%)
S ₁₅	X ¹ A→4 ¹ B ₂	289	267	0.330	ВЗМО → НВМО+3 (48%) ВЗМО-2 → НВМО+2 (36%)
S ₁₆	X ¹ A→4 ¹ B ₃	288		0.331	ВЗМО-1 → НВМО+3 (50%) ВЗМО-2 → НВМО+1 (31%)

*Примітка до табл. 4.8:

^a ЗС – збуджений стан;

^b розрахунок проводився в рамках сольватаційної моделі РСМ (розчинник – CH₂Cl₂).

Для ТСЦ перший S₀→S₁ перехід є вібронно неактивним і проявляється у спектрі флуоресценції та електронному спектрі поглинання у вигляді

одиначної смуги [21]. Другий і третій електронні переходи у квазивиродженні 1^1B_3 і 1^1B_2 збуджені стани (табл. 4.8) обумовлюють сильні смуги в експериментальних спектрах при 391 і 411 нм для **ТТЦ** і **ТСЦ**, відповідно. У спектрах також видно 0-1 смугу з відповідними максимумами при 373 і 391 нм для сполук **ТТЦ** і **ТСЦ** (табл. 4.8). У спектрі поглинання **ТТЦ** помітно навіть дуже слабкий 0-2 вібронний перехід (рис. 4.11, табл. 4.8).

Поглинання в короткохвильовій області експериментального спектру **ТТЦ** складається з двох смуг з максимумами при 294 і 261 нм. Відповідно до проведених нами TDDFT/B3LYP/6-311++G(d,p) [103–105, 109] розрахунків, смуга при 294 нм обумовлена комбінацією двічі вироджених переходів у 3^1B_3 і 3^1B_2 стани (табл. 4.8). Низьколежачі електронні переходи у стани 2^1B_3 і 2^1B_2 (табл. 4.8) перекриваються переходами $S_0 \rightarrow S_{13}$, S_{14} , в результаті чого утворюється смуга з максимумом при 279 нм. Смуга при 261 нм віднесена нами [137] до переходів $X^1A \rightarrow 7^1B_3$ і $X^1A \rightarrow 7^1B_2$, які мають відносно високі сили осциляторів (табл. 4.8). Електронні переходи $X^1A \rightarrow n^1B_3$ і $X^1A \rightarrow n^1B_2$ поляризовані вздовж осей x і y , відповідно (рис. 4.11) і відповідають $\pi \rightarrow \pi^*$ збудженням (форми МО представлені на рис. 4.12). Слід відмітити, що виродження електронних станів B_2 і B_3 в спектрі **ТТЦ** є нестрогим в рамках точкової групи симетрії D_2 .

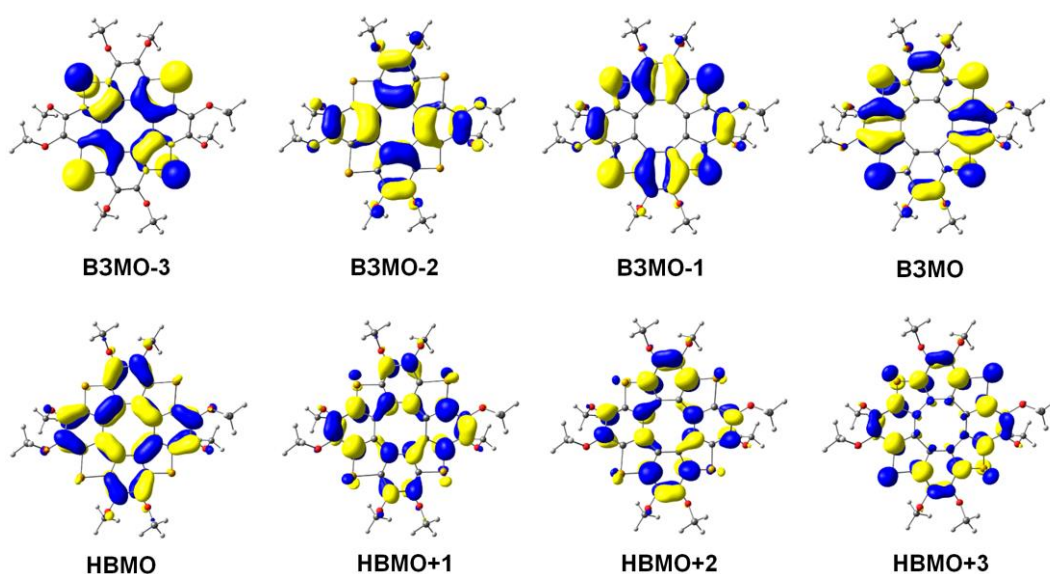


Рис. 4.12. Форми окремих молекулярних орбіталей для **ТТЦ** і **ТСЦ**. (Для обох сполук форми МО однакові).

Молекула **ТТЦ** є майже плоскою і її симетрія наближається до точкової групи D_{4h} , в якій B_2 і B_3 стани повинні трансформуватися у строго вироджені стани E_u [41, 42]. З іншого боку, структура молекули **ТСЦ** значно вигнута, тобто її геометрія значно відхиляється від площини і точкової групи симетрії D_{4h} , що забезпечує розщеплення B_2 і B_3 станів в розрахованому спектрі **ТСЦ** як по енергії, так і по інтенсивності відповідних переходів (табл. 4.8).

Аналогічно до **ТТС**, в експериментальному спектрі поглинання молекули **ТСЦ** спостерігається інтенсивна смуга при 267 нм на якій виділяється праве плече близько 301 нм. Наш розрахунок [137] передбачає наявність лише однієї смуги в спектрі **ТСЦ** при 289 нм, (табл. 4.8), що відповідає експериментальному максимуму при 267 нм. Таким чином, плече близько 301 нм віднесене нами до електронних переходів $X^1A \rightarrow 2^1B_3$ і $X^1A \rightarrow 2^1B_2$, розрахованих при 300 нм (табл. 4.8). Однак у теоретичному спектрі вони повністю накладаються, утворюючи основну смугу при 289 нм (рис. 4.11, табл. 4.8).

4.7. Коливальні спектри тетратіа[8]циркулену і тетраселена- [8]циркулену

Для оптимізованих структур молекул **ТТЦ** і **ТСЦ** в основному синглетному стані нами також розраховані ІЧ та КР спектри методом DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) [26, 27, 103, 109] із застосуванням програмного пакету Gaussian09 [113]. Дійсні значення всіх частот нормальних коливань (НК) вказують на знаходження істинного мінімуму на гіперповерхні повної енергії молекул. Масштабуючі множники [140], типові для різних спектральних областей ІЧ діапазону (0.950 для високочастотної області та 0.969 для іншої частини спектру [35, 38–42]), отримані як середнє значення відношень експериментальних і розрахованих частот НК у відповідних областях спектру.

Оскільки розрахунок активностей ліній КР не враховує енергію збудження молекул лазером, то значення активностей НК (S_i) у спектрах КР, розраховані методом DFT, не ідентичні виміряним інтенсивностям КР. Для перерахунку активності КР у відповідну інтенсивність для i -го НК (I_i) нами була використана формула, апробована в роботах [35, 39, 40, 141, 142]:

$$I_i = \frac{f(\nu_0 - \nu_i)^4 S_i}{\nu_i \left[1 - \exp\left(-\frac{hc_0 \nu_i}{kT}\right) \right]}, \quad (4.1)$$

де ν_0 – робоча частота лазера (9398.5 см^{-1}), ν_i – частота (хвильове число) i -го НК (см^{-1}), c – швидкість світла у вакуумі (см/с), h – стала Планка ($\text{ерг}\cdot\text{с}$), k – стала Больцмана (ерг/К), T – стандартна температура (298 К), f – довільно обраний фактор перерахунку інтенсивності всіх піків.

Молекули **ТТЦ** і **ТСЦ** (точкова група симетрії D_2) складаються з 68 атомів і містять 198 НК в коливальних спектрах, які розподілені за типами симетрії наступним чином: $51a$, $49b_1$, $49b_2$, $49b_3$. В ІЧ спектрі активними є коливання симетрії b_1 , b_2 , b_3 . У КР спектрі немає симетричних обмежень для точкової групи симетрії D_2 молекул **ТТЦ** і **ТСЦ**. Усі дозволені коливальні моди в ІЧ і КР спектрах молекул **ТТЦ** і **ТСЦ** (крім мод низької інтенсивності та низької частоти) представлені в таблицях 4.9 і 4.10 та віднесені до спостережуваних спектрів.

Розраховані ІЧ-спектри для молекул **ТТЦ** і **ТСЦ** представлені на рис. 4.13а, 4.13б, відповідно (крива 1); для області спектру $3200\text{--}400 \text{ см}^{-1}$ проведено порівняння з експериментальними ІЧ-спектрами (крива 2).

Розраховані та експериментальні спектри КР для молекул **ТТЦ** і **ТСЦ** представлені на рис. 4.14а, 4.14б, відповідно. У діапазоні $1200\text{--}800 \text{ см}^{-1}$ в спектрах КР є багато слабких зашумлених сигналів; тим не менш, нам вдалося ідентифікувати їх у вигляді набору чітких сигналів з низькою інтенсивністю в розрахованих спектрах.

Коливання метоксиарильних груп (Ar-O-CH_3) спостерігаються у вигляді наступних видів коливань: валентних та деформаційних коливань

C–H зв'язків, крутильних та торсійних коливань метильних груп (CH_3), а також скелетних коливань C–O зв'язків. У зв'язку з великим числом замісників та C–H зв'язків значна кількість коливань цього типу є виродженими.

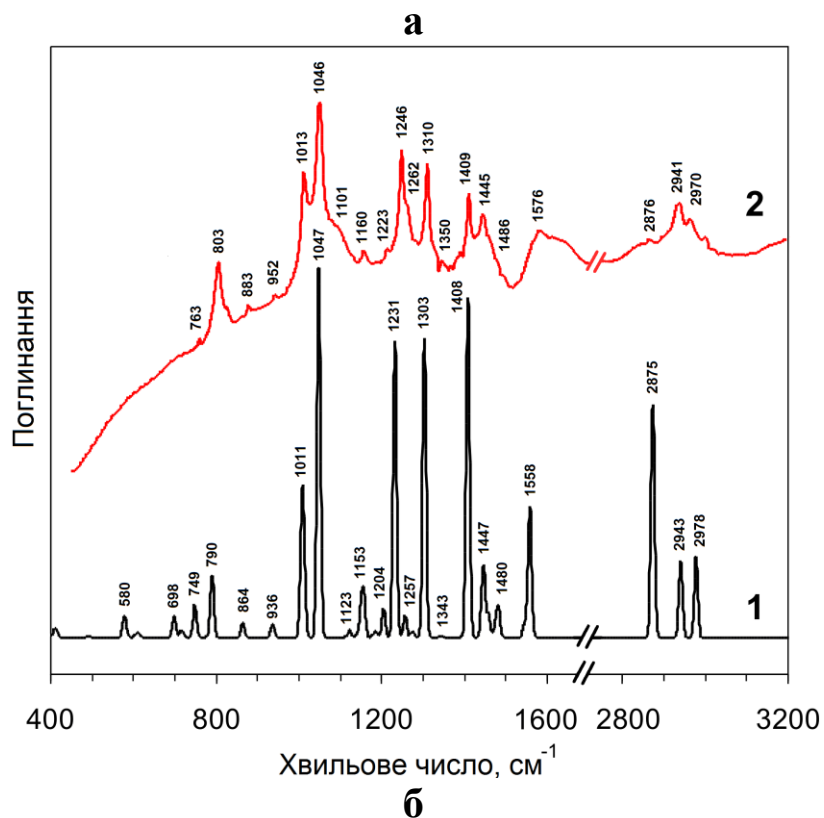
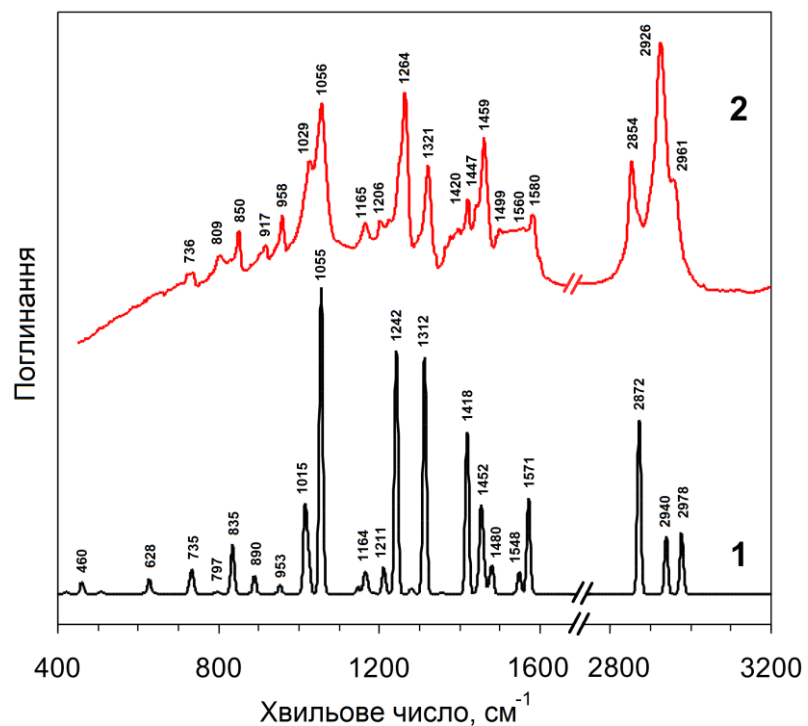


Рис. 4.13. Розраховані (криві 1) методом DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) та експериментальні [21, 137] (криві 2) ІЧ спектри молекул ТТЦ (а) і ТСЦ (б).

Коливання груп CH₃. Коливання метоксиарильних функціональних груп Ar–O–CH₃ зазвичай проходять в області: 3005–2815 см⁻¹ – валентні коливання зв'язків C–H; 1485–1420 см⁻¹ – деформаційні CH коливання; 1235–855 см⁻¹ – крутильні коливання зв'язків C–H метильних груп і нижче 265 см⁻¹ – торсійні коливання груп CH₃ [43]. Незважаючи на велику кількість вироджених мод і мале число відповідних їм смуг, спостережуваних в ІЧ спектрі, їх аналіз цікавий для структурної хімії.

Валентні асиметричні коливання зв'язків C–H метильних груп розраховані в області 2978–2939 см⁻¹ (ν_{198} – ν_{183} табл. 4.9) в ІЧ спектрі молекули **ТТЦ** (рис. 4.13 а, крива 1) і утворюють лише дві смуги поглинання середньої інтенсивності з максимумами при 2978 і 2940 см⁻¹. В експериментальному ІЧ спектрі цей тип коливань спостерігається у вигляді однієї широкої дуже інтенсивної смуги з максимумом при 2926 см⁻¹ і правого плеча при 2961 см⁻¹ (рис. 4.13 а, крива 2), що добре узгоджується з DFT-розрахунками. Валентні симетричні коливання зв'язків C–H (ν_{182} – ν_{175} , табл. 4.9) розраховані у вузькому діапазоні 2873–2872 см⁻¹ ІЧ спектру і утворюють смугу поглинання середньої інтенсивності (експ.: 2854 см⁻¹, рис. 4.13 а, крива 1). Складна структура ІЧ спектру **ТТЦ** у високочастотному діапазоні чітко помітна з експериментальної форми смуги (рис. 4.13 а, крива 2), де має місце зміщення частот на 14–19 см⁻¹ по відношенню до розрахованого спектру (рис. 4.13 а, крива 1, табл. 4.9).

На противагу ІЧ спектру молекули **ТТЦ**, відповідні ІЧ-смуги в експериментальному спектрі молекули **ТСЦ** добре узгоджуються з DFT-розрахованими (табл. 4.10). Відповідно до наших розрахунків [137], валентні симетричні та асиметричні коливання зв'язків C–H метильних груп у молекулі **ТСЦ** проявляються в ІЧ спектрі з частотами, близькими до відповідних частот у молекулі **ТТЦ** (табл. 4.9 і 4.10). Однак в експериментальному ІЧ спектрі молекули **ТТЦ** ці смуги зміщені в область нижчих частот на 22–9 см⁻¹, в порівнянні з ІЧ спектром **ТСЦ**, в якому розраховані значення максимумів смуг поглинання валентних коливань

зв'язків С–Н метильних груп близькі до експериментально спостережуваних (рис. 4.13).

Зміщення частот у коливальних спектрах можна пояснити наявністю сильних міжмолекулярних взаємодій в кристалі **ТТЦ**. За рахунок неплоскої структури молекули **ТСЦ** (рис. 4.8) міжмолекулярна відстань в кристалі **ТСЦ** більша ніж в **ТТЦ** і π -стекинг взаємодії у кристалі **ТСЦ** слабкіші. Міжмолекулярні взаємодії $\text{CH}_3\dots\text{C}$ у молекулі **ТТЦ** обумовлюють відхилення експериментальних спектрів від теоретично розрахованих для вільної молекули **ТТЦ**. Крім того, у ІЧ спектрах кристалічних **ТТЦ** і **ТСЦ** проходить розщеплення багатьох близьколежачих смуг, які є практично виродженими для вільних молекул (табл. 4.9 і 4.10), що обумовлює додаткове уширення ІЧ-смуг.

Асиметричні деформаційні коливання зв'язків С–Н груп CH_3 ($\delta(\text{CH}_3)$) розраховані в ІЧ спектрі молекули **ТТЦ** в діапазоні $1480\text{--}1458\text{ см}^{-1}$ ($\nu_{166} - \nu_{150}$, табл. 4.8). Значна їх кількість є слабко інтенсивними або забороненими. Тому вони утворюють в розрахованому ІЧ спектрі лише дві слабкі смуги при 1480 см^{-1} (експ. 1499 см^{-1}) і 1458 см^{-1} (рис. 4.13 а). Остання смуга перекривається смугою більшої інтенсивності при 1452 см^{-1} (експ. 1459 см^{-1}), яка належить до симетричних $\delta(\text{CH}_3)$, змішаних з асиметричними $\nu(\text{C}=\text{C})$ коливаннями бензенових циклів (ν_{149} , ν_{148} , табл. 4.9, рис. 4.13 а). У розрахованому та експериментальному ІЧ спектрах молекули **ТСЦ** (рис. 4.13 б) для цих смуг (теор. 1447 і 1446 см^{-1} , експ. 1445 см^{-1}) спостерігається слабкий зсув у низькочастотну область (ν_{150} , ν_{148} , табл. 4.10) і нижча інтенсивність.

Симетричні деформаційні коливання зв'язків С–Н груп CH_3 ($\nu_{142} - \nu_{139}$, табл. 4.9) розраховані в діапазоні $1425\text{--}1406\text{ см}^{-1}$ і змішані з асиметричними $\nu(\text{C}=\text{C})$ коливаннями бензенових циклів. Відповідні їм смуги середньої інтенсивності спостерігаються в експериментальному ІЧ спектрі молекули **ТТЦ** при 1420 см^{-1} (рис. 4.13 а, крива 2); однак в розрахованому ІЧ спектрі їх інтенсивність значно переоцінена (теор. 1418 см^{-1} , рис. 4.13 а, крива 1). Аналогічні смуги в ІЧ спектрі молекули **ТСЦ** (теор. 1408 см^{-1} , експ. 1409 см^{-1} ,

рис. 4.13 б) зміщені на 10 см^{-1} в низькочастотну область в порівнянні з **ТТЦ** і мають вищу розраховану інтенсивність (ν_{141} , ν_{140} , табл. 4.10). Причина зсуву пояснюється значною різницею в довжинах $\text{C}=\text{C}$ зв'язків бензенових циклів (r_2 , табл. 4.6), спряжених з центральним ЦОТ. Розбіжності теоретичних і експериментальних значень ІЧ інтенсивностей часто спостерігається для СН коливань [35, 38 – 40].

У спектрі КР до симетричних деформаційних коливань СН груп CH_3 молекули **ТТЦ** відносяться нормальні моди ν_{158} , ν_{150} симетрії a при 1463 і 1455 см^{-1} , відповідно (табл. 4.9), яким відповідає лінія середньої інтенсивності (рис. 4.14 б) при 1463 см^{-1} (експ. 1465 і 1457 см^{-1}). У молекулі **ТСЦ** до асиметричних деформаційних коливань СН груп CH_3 належать нормальні моди $\nu_{166} - \nu_{151}$, які лежать в діапазоні $1482-1458 \text{ см}^{-1}$ КР спектру (табл. 4.10). У розрахованому КР спектрі вони спостерігаються у вигляді слабкої лінії при 1480 см^{-1} (експ.: 1496 , 1482 , 1479 і 1474 см^{-1} , табл. 4.10, рис. 4.14 б) і плеча 1460 см^{-1} (експ.: 1463 см^{-1} , табл. 4.10, рис. 4.14 б). Моди ν_{142} , ν_{139} належать до симетричних деформаційних коливань СН груп CH_3 , що змішані з валентними коливаннями $\text{C}=\text{C}$ зв'язків бензенових і тіофенових циклів (табл. 4.9), і обумовлюють добре помітну лінію в спектрі КР молекули **ТТЦ** при 1425 см^{-1} (експ. 1426 см^{-1} , рис. 4.14 а) та слабкоактивну лінію при 1406 см^{-1} (експ. 1406 см^{-1} , рис. 4.14 а). В КР спектрі молекули **ТСЦ** до цього типу коливань нами віднесено більш інтенсивну лінію при 1416 см^{-1} (експ. 1412 см^{-1} , рис. 4.14 б) і слабку лінію при 1398 см^{-1} (експ. 1392 см^{-1} , рис. 4.14 б). Важливо відзначити, що лінія при 1437 см^{-1} в експериментальному КР спектрі молекул **ТТЦ** (рис. 4.14 а, табл. 4.9, ν_{147} симетрії a і ν_{145} симетрії e_1) і **ТСЦ** (рис. 4.14 б, табл. 4.10, ν_{146} і ν_{144}) обумовлена лише симетричними деформаційними коливаннями СН груп CH_3 і тому не має зміщень у КР спектрі молекули **ТСЦ** в порівнянні з **ТТЦ**.

Таким чином, загальною особливістю для симетричних деформаційних коливань СН метильних груп є їх змішування з валентними асиметричними

коливаннями C=C бензенових циклів в ІЧ та КР спектрах молекули ТСЦ, демонструючи зсув у низькочастотну область в порівнянні з ТТЦ.

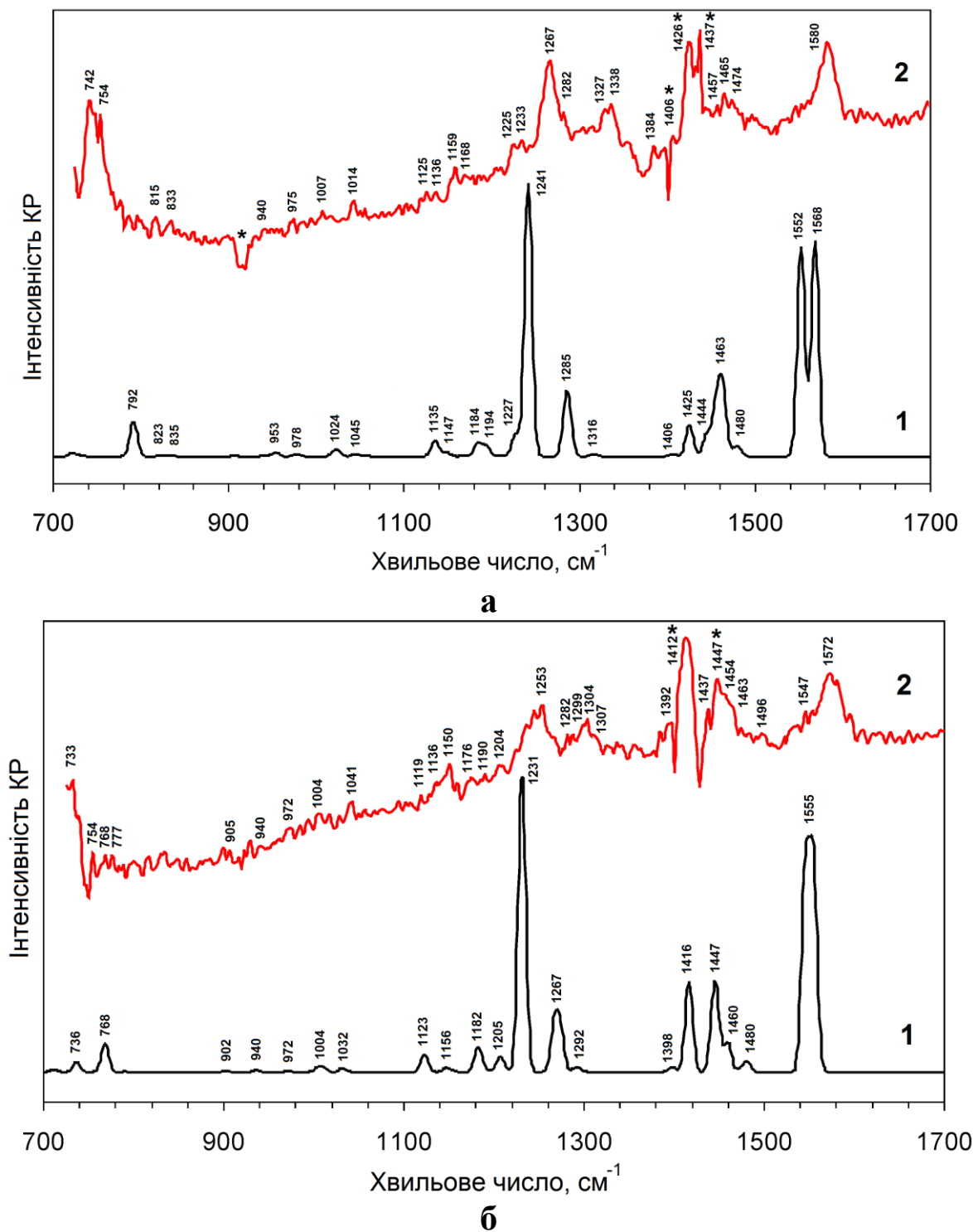


Рис. 4.14. Розрахований (крива 1) методом DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) та експериментальний (крива 2) КР спектр молекул ТТЦ (а) і ТСЦ (б) [21] (* – позначено артефакт або лінію лазера).

Крутильні коливання груп CH₃ розраховані в діапазоні 1242–835 см⁻¹ для молекули ТТЦ (табл. 4.9) і 1232–790 см⁻¹ для молекули ТСЦ (табл. 4.10).

В області 1211–1147 см^{-1} для **ТТЦ** (1189–1146 см^{-1} для **ТСЦ**) цей тип коливань не змішується з іншими типами коливань. Відповідні їм смуги слабкої інтенсивності спостерігаються в експериментальних ІЧ спектрах молекул **ТТЦ** і **ТСЦ** при 1206, 1165 см^{-1} (рис. 4.13 а) і 1223, 1160 см^{-1} (рис. 4.13 б), відповідно. У спектрах КР крутильні коливання груп CH_3 обумовлюють лінії при 1168, 1159, 1153, 1136 см^{-1} для **ТТЦ** і 1190, 1176, 1159, 1150, 1136 см^{-1} для **ТСЦ**, відповідно (рис. 4.14 а і б). Крутильні коливання метильних груп також містять вклад валентних коливань зв'язків C-O , C-S (C-Se) (табл. 4.9, 4.10).

Скелетні C–O коливання. Коливання $\nu(\text{C}_{\text{бенз.}}-\text{O})$ симетрії b_1 розраховані при 1135 см^{-1} у молекулі **ТТЦ** і при 1123 см^{-1} у молекулі **ТСЦ** (ν_{106} , табл. 4.9 і 4.10). В експериментальному ІЧ спектрі **ТСЦ** ці коливання дають вклад у плече при 1101 см^{-1} ; в ІЧ спектрі **ТТЦ** коливання $\nu(\text{C}_{\text{бенз.}}-\text{O})$ мають нульову інтенсивність. В експериментальних КР спектрах досліджуваних молекул вони сприяють утворенню слабкої смуги при 1125 см^{-1} для **ТТЦ** (рис. 4.14 а) і 1119 см^{-1} для **ТСЦ** (рис. 4.14 б), відповідно.

Скелетні коливання метоксильних груп (O-CH_3) спостерігаються в діапазоні 1055–890 см^{-1} для молекули **ТТЦ** (1048–864 см^{-1} для **ТСЦ**) та є змішаними з крутильними коливаннями груп CH_3 та валентними коливаннями C-S (C-Se) (табл. 4.9 і 4.10). Серія ІЧ-смуг, відповідних цьому типу коливань, спостерігається при 1056, 1029, 958, 917 см^{-1} (рис. 4.13 а) для сполуки **ТТЦ** і 1046, 1013, 952, 883 см^{-1} (рис. 4.13 б) для **ТСЦ**. Інтенсивність валентних O-CH_3 коливань при 1056 см^{-1} у **ТТЦ** і 1046 см^{-1} у **ТСЦ** висока в ІЧ спектрах, в той час як в КР спектрах O-CH_3 коливання є малоактивними (табл. 4.9 і 4.10).

Коливання циклів. Валентні коливання C=C молекули бензену спостерігаються в ІЧ спектрі в області 1625–1430 см^{-1} [43]. Оскільки, постійний дипольний момент молекули бензену рівний нулю, тому лише асиметричні C=C коливання є дозволеними в ІЧ спектрі бензену (коливання

e_{1u}) (експ. 1484 см^{-1} в газовій фазі [143], 1479 см^{-1} в конденсованій фазі [144]).

В ІЧ спектрі молекули **ТТЦ**, в структурі якої міститься чотири конденсовані бензенові цикли, ці коливання розщеплені та змішані з іншими типами коливань, обумовлюючи три смуги середньої інтенсивності з розрахованими частотами при 1452 , 1418 і 1242 см^{-1} (квазівироджені НК $\nu_{149(148)}$, $\nu_{141(140)}$ і $\nu_{130(129)}$, відповідно, табл. 4.9). В експериментальному ІЧ спектрі молекули **ТТЦ** спостерігається добре помітна смуга при 1420 см^{-1} та смуги при 1459 і 1264 см^{-1} (рис. 4.13 а), які відносяться до коливань типу $\nu_{ac}(C=C)$. В розрахованому ІЧ спектрі молекули **ТСЦ** (табл. 4.10, рис. 4.13 б) розраховані (1447 , 1408 і 1231 см^{-1}) та відповідні їм експериментальні частоти (1445 , 1409 і 1246 см^{-1}) асиметричних $C=C$ коливань є трохи зміщеними в низькочастотну область в порівнянні з молекулою **ТТЦ**.

В КР спектрі **ТСЦ** валентні асиметричні $C=C$ коливання бензенових циклів є більш активними в порівнянні з тими ж коливаннями в молекулі **ТТЦ**. При змішуванні з іншими типами коливань вони обумовлюють лінії середньої інтенсивності при 1447 см^{-1} (експ.: 1447 см^{-1}) і 1416 см^{-1} (експ.: 1412 см^{-1}) в КР спектрі молекули **ТТЦ**.

Моди ν_{136} , ν_{135} у молекулі **ТТЦ** (теор.: 1312 см^{-1} , експ.: 1321 см^{-1} , табл. 4.9) і ν_{137} , ν_{136} у молекулі **ТСЦ** (теор.: 1303 см^{-1} , експ.: 1310 см^{-1} , табл. 4.10) є сильно інтенсивними в ІЧ спектрі і належать до скелетних коливань бензенових циклів, включаючи валентні коливання $C=C$ зв'язків і коливання типу Кекуле. Цей тип коливань (b_{2u}) розрахований в ІЧ і КР спектрах молекули бензену при 1311 см^{-1} і є забороненим по симетрії. Чітка поява цього піку в ІЧ спектрі **ТТЦ** і **ТСЦ** (рис. 4.13) є яскравим проявом взаємного впливу атомів та ефекту спряження. У спектрах КР молекул **ТТЦ** і **ТСЦ** коливання типу Кекуле ν_{133} симетрії a обумовлюють лінії помірної інтенсивності при 1285 см^{-1} (експ.: 1282 см^{-1}) і 1267 см^{-1} (експ.: 1253 см^{-1}), відповідно (табл. 4.9 і 4.10, рис. 4.14).

В експериментальному ІЧ спектрі молекул ТТЦ і ТСЦ моди ν_{173} симетрії b_2 (теор.: 1571 см^{-1}) і ν_{172} симетрії b_3 (теор.: 1558 см^{-1}) відповідають слабким смугам, обумовленими симетричними С=С коливаннями при 1580 см^{-1} (рис. 4.13 а) і 1576 см^{-1} (рис. 4.13 б), відповідно. До коливань цього типу належать також ν_{169} і ν_{168} симетрії b_2 і b_3 , відповідно, що дають слабку смугу в ІЧ спектрі молекули ТТЦ.

Таблиця 4.9*

Розраховані та експериментальні дані ІЧ і КР спектру для молекули
тетратіа[8]циркулену

Мода	Сим.	$\tilde{\nu}$	$I_{\text{ІЧ}}$	S_i	$I_{\text{КР}}$	Експ.	Тип коливань
1	2	3	4	5	6	7	8
ν_{198}	a	2978	0	630.6	$9.9 \cdot 10^{-2}$		$\nu_{\text{ac}}(\text{CH}_3)$, I–IV
ν_{197}	b_3	2978	75.5	0.03	$4.9 \cdot 10^{-6}$	2961 ІЧ	$\nu_{\text{ac}}(\text{CH}_3)$, II, IV
ν_{196}	b_2	2978	75.7	0.03	$4.9 \cdot 10^{-6}$	2961 ІЧ	$\nu_{\text{ac}}(\text{CH}_3)$, I, III
ν_{189}	b_3	2940	61.1	35.8	$5.7 \cdot 10^{-3}$	2926 ІЧ	$\nu_{\text{ac}}(\text{CH}_3)$, II, IV
ν_{188}	b_2	2940	61.1	35.9	$5.7 \cdot 10^{-3}$	2926 ІЧ	$\nu_{\text{ac}}(\text{CH}_3)$, I, III
ν_{185}	b_2	2939	20.5	13.9	$2.2 \cdot 10^{-3}$	2926 ІЧ	$\nu_{\text{ac}}(\text{CH}_3)$, II, IV
ν_{184}	b_3	2939	20.5	13.9	$2.2 \cdot 10^{-3}$	2926 ІЧ	$\nu_{\text{ac}}(\text{CH}_3)$, I, III
ν_{182}	a	2873	0	1259.3	$2.1 \cdot 10^{-1}$		$\nu_{\text{c}}(\text{CH}_3)$, I–IV у фазі.
ν_{181}	b_2	2873	125.1	17.1	$2.8 \cdot 10^{-3}$	2854 ІЧ	$\nu_{\text{c}}(\text{CH}_3)$, I, III у прф
ν_{180}	b_3	2873	125.1	17.1	$2.8 \cdot 10^{-3}$	2854 ІЧ	$\nu_{\text{c}}(\text{CH}_3)$, II, IV у прф.
ν_{178}	b_1	2872	237.2	0.0005	$8.2 \cdot 10^{-8}$	2854 ІЧ	$\nu_{\text{c}}(\text{CH}_3)$, I і III у прф., II і IV у прф.
ν_{175}	b_1	2872	0.007	16.4	$2.7 \cdot 10^{-3}$		$\nu_{\text{c}}(\text{CH}_3)$, I і III у прф., II і IV у прф.
ν_{173}	b_2	1571	143.7	3.5	$1.3 \cdot 10^{-3}$	1580 ІЧ	$\nu_{\text{c}}(\text{CC})$, I, III у прф.
ν_{172}	b_3	1571	143.7	3.5	$1.3 \cdot 10^{-3}$	1580 ІЧ	$\nu_{\text{c}}(\text{CC})$, II, IV у прф.
ν_{171}	a	1568	0	1650.9	$5.9 \cdot 10^{-1}$	1580 КР	$\nu_{\text{c}}(\text{CC})$, I–IV у фазі
ν_{170}	b_1	1552	0	1605.9	$5.9 \cdot 10^{-1}$	1580 КР	$\nu_{\text{c}}(\text{CC})$, I–IV, $\nu_{\text{c}}(\text{C}^{\alpha}\text{C}^{\beta})$ і $\nu_{\text{c}}(\text{C}^{\alpha}\text{C}^{\beta})$, $\delta(\angle\text{CSC})$, А, С у фазі і В, D, у фазі
ν_{169}	b_2	1548	29.3	9.7	$3.6 \cdot 10^{-3}$	1560 ІЧ	$\nu_{\text{c}}(\text{CC})$, II, IV у фазі
ν_{168}	b_3	1548	29.3	9.7	$3.6 \cdot 10^{-3}$		$\nu_{\text{c}}(\text{CC})$, I, III у фазі
ν_{167}	b_1	1546	10.4	0.0004	$1.5 \cdot 10^{-7}$		$\nu_{\text{c}}(\text{CC})$, I, III у прф., II, IV у прф., $\nu_{\text{ac}}(\text{C}^{\alpha}\text{C}^{\beta})$ $\nu_{\text{ac}}(\text{C}^{\alpha}\text{C}^{\beta})$, А, В, С, D
ν_{166}	a	1480	0	33.4	$1.3 \cdot 10^{-2}$	1474 КР	Деф. CH_3 , ас., I–IV
ν_{165}	a	1480	0	29.8	$1.2 \cdot 10^{-2}$	1474 КР	Деф. CH_3 , ас., I–IV
ν_{164}	b_2	1480	38.8	2.8	$1.1 \cdot 10^{-3}$	1499 ІЧ	Деф. CH_3 , ас., I, III
ν_{163}	b_3	1480	38.8	2.8	$1.1 \cdot 10^{-3}$	1499 ІЧ	Деф. CH_3 , ас., II, IV
ν_{158}	a	1463	0	494.4	$2.0 \cdot 10^{-1}$	1465 КР	Деф. CH_3 , ас., I–IV
ν_{157}	b_3	1461	22.5	9.0	$3.6 \cdot 10^{-3}$	1459 ІЧ	Деф. CH_3 , ас., II, IV
ν_{156}	b_2	1461	22.5	9.0	$3.6 \cdot 10^{-3}$	1459 ІЧ	Деф. CH_3 , ас., I, III
ν_{154}	b_1	1458	0.001	47.6	$1.9 \cdot 10^{-2}$	1457 КР	Деф. CH_3 , ас., I–IV
ν_{153}	b_2	1458	25.7	1.6	$6.4 \cdot 10^{-4}$	1459 ІЧ	Деф. CH_3 , ас., II, IV
ν_{152}	b_3	1458	25.7	1.6	$6.4 \cdot 10^{-4}$	1459 ІЧ	Деф. CH_3 , ас., I, III
ν_{150}	a	1455	0	318.8	$1.3 \cdot 10^{-1}$	1457 КР	Деф. CH_3 , ас., I–IV

Продовження таблиці 4.9

1	2	3	4	5	6	7	8
V149	b_3	1452	118.2	0.4	$1.4 \cdot 10^{-4}$	1459 ГЧ	Деф. CH_3 , сим., II, IV у прф., I у прф., III у прф., $\nu_{\text{ac}}(\text{CC})$, II, IV, у прф.
V148	b_2	1452	118.2	0.4	$1.4 \cdot 10^{-4}$	1459 ГЧ	Деф. CH_3 , сим., I, III у прф., II у прф., IV у прф., $\nu_{\text{ac}}(\text{CC})$, I, III, у прф.
V147	a	1448	0	33.2	$1.3 \cdot 10^{-2}$	1437 КР	Деф. CH_3 , сим., I, III у фазі, II, IV у фазі
V145	b_1	1444	0	135.7	$5.4 \cdot 10^{-2}$	1437 КР	Деф. CH_3 , сим., I у прф., III у прф., II у прф., IV у прф.
V144	b_3	1443	2.3	2.3	$9.3 \cdot 10^{-4}$	1447 ГЧ	Деф. CH_3 , сим., I у прф., III у прф.
V143	b_2	1443	2.3	2.3	$9.3 \cdot 10^{-4}$	1447 ГЧ	Деф. CH_3 , сим., II у прф., IV у прф.
V142	a	1425	0	236.4	$9.6 \cdot 10^{-2}$	1426 КР	Деф. CH_3 , сим., I–IV у фазі, $\nu_{\text{ac}}(\text{CC})$, I–IV у фазі, $\nu(\text{C}^{\alpha}\text{C}^{\beta})$, $\nu(\text{C}^{\alpha'}\text{C}^{\beta'})$, у фазі і $\nu(\text{C}^{\beta}\text{C}^{\beta'})$ у прф., деф. $\angle(\text{CSC})$ у фазі
V141	b_2	1418	243.6	0.4	$1.5 \cdot 10^{-4}$	1420 ГЧ	Деф. CH_3 , сим., I, III у прф., $\nu_{\text{ac}}(\text{CC})$, I, III
V140	b_3	1418	243.6	0.4	$1.5 \cdot 10^{-4}$	1420 ГЧ	Деф. CH_3 , сим., II, IV у прф., $\nu_{\text{ac}}(\text{CC})$, II, IV
V139	a	1406	0	15.8	$6.5 \cdot 10^{-3}$	1406 КР	Деф. CH_3 , сим., I, III і II, IV у прф., $\nu_{\text{ac}}(\text{CC})$, I, III і II, IV у прф.
V137	a	1316	0	18.8	$8.4 \cdot 10^{-3}$	1338 КР	$\nu_{\text{ac}}(\text{CC})$, I–IV, коливання типу Кекуле, у фазі
V136	b_3	1312	357.4	0.6	$2.7 \cdot 10^{-4}$	1321 ГЧ	$\nu_{\text{ac}}(\text{CC})$, II–IV, коливання типу Кекуле, у прф.
V135	b_2	1312	357.4	0.6	$2.7 \cdot 10^{-4}$	1321 ГЧ	$\nu_{\text{ac}}(\text{CC})$, I, III, коливання типу Кекуле, у прф.
V134	b_1	1288	0	240.3	$1.1 \cdot 10^{-1}$	1327 КР	$\nu(\text{C}^{\beta}\text{C}^{\beta'})$, А, С і В, D, у прф.
V133	a	1285	0	291.9	$1.3 \cdot 10^{-1}$	1282 КР	$\nu_{\text{ac}}(\text{CC})$, коливання типу Кекуле, I, III і II, IV, у прф., $\nu_{\text{ac}}(\text{C}^{\alpha}\text{C}^{\beta})$ і $\nu_{\text{ac}}(\text{C}^{\alpha'}\text{C}^{\beta'})$, А, В, С, D
V132	b_3	1280	7.8	1.5	$6.9 \cdot 10^{-4}$		$\nu_{\text{ac}}(\text{CC})$, I, III, $\nu(\text{C}^{\beta}\text{C}^{\beta'})$, II, IV у прф.
V131	b_2	1280	7.8	1.5	$6.9 \cdot 10^{-4}$		$\nu_{\text{ac}}(\text{CC})$, II, IV, $\nu(\text{C}^{\beta}\text{C}^{\beta'})$, I, III у прф.
V130	b_2	1242	366.0	0.08	$3.9 \cdot 10^{-5}$	1264 ГЧ	$\nu_{\text{ac}}(\text{CC})$, I, III у прф., CH_3 рок., I–IV
V129	b_3	1242	366.0	0.08	$3.9 \cdot 10^{-5}$	1264 ГЧ	$\nu_{\text{ac}}(\text{CC})$, II, IV у прф., CH_3 рок., I–IV
V128	a	1241	0	2099.0	1.0	1267 КР	$\nu(\text{C}^{\alpha}\text{C}^{\beta})$, $\nu(\text{C}^{\alpha'}\text{C}^{\beta'})$, у фазі і $\nu(\text{C}^{\beta}\text{C}^{\beta'})$, у прф., деф. ОТЦ сим., $\nu_{\text{c}}(\text{CS})$, у фазі, CH_3 рок., I–IV
V127	b_1	1227	0	168.9	$8.2 \cdot 10^{-2}$	1233 КР	$\nu_{\text{c}}(\text{C}^{\alpha}\text{C}^{\beta})$, $\nu_{\text{c}}(\text{C}^{\alpha'}\text{C}^{\beta'})$, $\nu_{\text{c}}(\text{CS})$, I, III і II, IV, у прф., деф. ОТЦ, ас., CH_3 рок., I–IV
V126	b_2	1211	9.8	5.0	$2.4 \cdot 10^{-3}$	1206 КР	Деф. I, III бенз. сим., у прф., CH_3 рок., II, IV, $\nu(\text{C}^{\alpha}\text{C}^{\beta})$, $\nu(\text{C}^{\alpha'}\text{C}^{\beta'})$, у фазі і $\nu(\text{C}^{\beta}\text{C}^{\beta'})$ у прф., $\nu_{\text{c}}(\text{CS})$
V125	b_3	1211	9.8	5.0	$2.4 \cdot 10^{-3}$	1206 КР	Деф. II, IV бенз., сим., у прф., CH_3 рок., I, III, $\nu(\text{C}^{\alpha}\text{C}^{\beta})$, $\nu(\text{C}^{\alpha'}\text{C}^{\beta'})$, у фазі і $\nu(\text{C}^{\beta}\text{C}^{\beta'})$ у прф., $\nu_{\text{c}}(\text{CS})$
V124	b_1	1211	57.5	0	0	1206 ГЧ	CH_3 рок., I–IV
V123	b_1	1194	0	69.8	$3.5 \cdot 10^{-2}$	1168 КР	CH_3 рок., I–IV
V119	a	1184	0	102.4	$5.2 \cdot 10^{-2}$	1159 КР	CH_3 рок., I–IV
V115	b_1	1164	55.2	0	0	1165 ГЧ	CH_3 рок., I–IV, $\nu_{\text{ac}}(\text{CS})$
V110	a	1147	0	17.1	$8.9 \cdot 10^{-3}$	1136 КР	CH_3 рок., I–IV
V109	b_2	1147	11.2	2.4	$1.2 \cdot 10^{-3}$		CH_3 рок., I, III
V108	b_3	1147	11.2	2.4	$1.2 \cdot 10^{-3}$		CH_3 рок., II, IV
V107	a	1147	0	7.8	$4.1 \cdot 10^{-3}$	1136 КР	CH_3 рок., I–IV
V106	b_1	1135	0	121.5	$6.4 \cdot 10^{-2}$	1125 КР	$\nu(\text{C}_{\text{бенз}}-\text{O})$, I у прф., II у прф., III у прф., IV у прф., деф. I–IV ас., $\nu(\text{C}^{\beta}\text{C}^{\beta'})$, А, С і В, D, у прф., CH_3 рок., I–IV
V105	b_2	1055	459.8	2.1	$1.2 \cdot 10^{-3}$	1056 ГЧ	$\nu(\text{H}_3\text{C}-\text{O})$, I у фазі, III у фазі, II у прф., IV у прф., коливання ОТЦ
V104	b_3	1055	459.8	2.1	$1.2 \cdot 10^{-3}$	1056 ГЧ	$\nu(\text{H}_3\text{C}-\text{O})$, I у прф., III у прф., II у фазі, IV у фазі, коливання ОТЦ
V103	a	1045	0	16.9	$9.8 \cdot 10^{-3}$	1041 КР	$\nu(\text{H}_3\text{C}-\text{O})$, I–IV у фазі, деф. I–IV бенз., сим., у фазі, $\nu_{\text{c}}(\text{CS})$ у фазі

Продовження таблиці 4.9

1	2	3	4	5	6	7	8
v ₁₀₂	b ₂	1024	55.2	14.5	8.6·10 ⁻³	1029 ІЧ 1012 КР	v (H ₃ C–O), I у фазі, III у фазі, II у прф., IV у прф., деф. I, III бенз. сим., у прф., деф. ЦОТЦ, II, IV бенз. ас., v _c (CS)
v ₁₀₁	b ₃	1024	55.2	14.5	8.6·10 ⁻³	1029 ІЧ 1012 КР	v (H ₃ C–O), I у прф., III у прф., II у фазі, IV у фазі, II, деф. IV бенз., сим., у прф., деф. ОТЦ, I, III бенз. ас., v _c (CS)
v ₁₀₀	a	1022	0	29.6	1.8·10 ⁻²	1007 КР	v (H ₃ C–O), I, III у фазі, II, IV у фазі, деф. I, III і II, IV бенз., сим., у прф., v _{ас} (CS)
v ₉₉	b ₁	1015	259.6	0	0	1029 ІЧ	v (H ₃ C–O), I у прф., II у прф., III у прф., IV у прф., деф. I–IV бенз., ас., v _{ас} (CS)
v ₉₈	b ₁	978	0	19.0	1.2·10 ⁻²	975 КР	v (H ₃ C–O), I у прф., II у прф., III у прф., IV у прф., деф. I–IV бенз., ас., ∠(CSC), A, C і B, D у прф.
v ₉₇	b ₃	953	13.2	14.9	9.6·10 ⁻³	958 ІЧ 940 КР	v (H ₃ C–O), I у прф., III у прф., деф. I, III бенз. ас., деф. II, IV бенз., сим., у прф., CH ₃ рок., I, III
v ₉₆	b ₂	953	13.2	15.0	9.7·10 ⁻³	958 ІЧ 940 КР	v (H ₃ C–O), II у прф., IV у прф., деф. II, IV бенз., ас., деф. I, III бенз., сим., у прф., CH ₃ рок., II, IV
v ₉₁	b ₁	890	55.0	0	0	917 ІЧ	v (H ₃ C–O), I у прф., II у прф., III у прф., IV у прф., деф. I–IV бенз., ЦОТЦ, ас., CH ₃ рок., I–IV, v _{ас} (CS)
v ₉₀	b ₃	835	74.0	3.2	2.4·10 ⁻³	850 ІЧ 833 КР	v _{ас} (CS), I–IV, зміщення I, III бенз. циклів вздовж осі у, деф. ОТЦ, ас., CH ₃ рок., I, III
v ₈₉	b ₂	835	74.0	3.2	2.4·10 ⁻³	850 ІЧ 833 КР	v _{ас} (CS), I–IV, зміщення II, IV бенз. циклів вздовж осі у, деф. ЦОТЦ, ас.
v ₈₈	b ₁	823	0	8.5	6.5·10 ⁻³	815 КР	v _c (CS), I, III і II, IV, у прф.
v ₈₇	b ₁	797	5.8	0	0	809 ІЧ	Коливання I–IV бензенових циклів, пл., деф. ОТЦ, A, B, C, D тіоф. ас.
v ₈₆	a	792	0	264.4	2.1·10 ⁻¹	742 КР	«Дихання» ОТЦ
v ₈₄	b ₂	735	29.5	1.2	1.1·10 ⁻³	736 ІЧ	Коливання II, IV бенз. циклів, пл., деф. I, III бенз., непл., деф. ЦОТЦ, ас. пл., ∠(COC)
v ₈₃	b ₃	735	29.5	1.2	1.1·10 ⁻³	736 ІЧ	Коливання I, III бенз. циклів, пл., деф. II, IV бенз., непл., деф. ЦОТЦ, ас. пл., ∠(COC)
v ₈₂	b ₃	729	13.6	0.1	8.9·10 ⁻⁵	736 ІЧ	Коливання I, III бенз. циклів, пл., деф. II, IV бенз., непл., деф. ЦОТЦ, ас., ∠(COC)
v ₈₁	b ₂	729	13.6	0.1	8.9·10 ⁻⁵	736 ІЧ	Коливання II, IV бенз. циклів, деф. I, III бенз., непл., деф. ЦОТЦ, ас., пл., ∠(COC)
v ₈₀	a	722	0	27.1	2.4·10 ⁻²		Деф. ∠(CSC), у фазі, деф. I, III і II, IV бенз. непл., «дихання» ЦОТЦ, ∠(COC)

Таблиця 4.10*

Розраховані та експериментальні дані ІЧ і КР спектру молекули
тетраселена[8]циркулену

Мода	Сим.	$\tilde{\nu}$	I _{ІЧ}	S _i	I _{КР}	Експ.	Тип коливань
1	2	3	4	5	6	7	8
v ₁₉₈	a	2978	0	411.5	5.9·10 ⁻²		v _{ас} (CH ₃), I, III
v ₁₉₇	b ₂	2978	53.0	7.3	1.1·10 ⁻³	2970 ІЧ	v _{ас} (CH ₃), I, III
v ₁₉₆	b ₃	2978	24.8	51.9	7.5·10 ⁻³		v _{ас} (CH ₃), I, III
v ₁₉₅	b ₁	2978	10.8	295.5	4.3·10 ⁻²		v _{ас} (CH ₃), I, III
v ₁₉₄	a	2978	0	361.4	5.2·10 ⁻²		v _{ас} (CH ₃), II, IV
v ₁₉₃	b ₃	2978	55.7	6.3	9.2·10 ⁻⁴	2970 ІЧ	v _{ас} (CH ₃), II, IV
v ₁₈₉	b ₂	2943	69.1	57.2	8.4·10 ⁻³	2941 ІЧ	v _{ас} (CH ₃), I, III
v ₁₈₅	b ₃	2940	59.5	0.005	7.1·10 ⁻⁷	2941 ІЧ	v _{ас} (CH ₃), II, IV

Продовження таблиці 4.10

1	2	3	4	5	6	7	8
V182	<i>a</i>	2875	0	798.0	$1.2 \cdot 10^{-1}$		v_c (CH ₃), I, III у фазі
V181	<i>b</i> ₂	2875	138.2	10,5	$1.6 \cdot 10^{-3}$	2876 ІЧ	v_c (CH ₃), I, III у прф.
V178	<i>a</i>	2872	0	553.4	$8.4 \cdot 10^{-2}$		v_c (CH ₃), II, IV у фазі
V177	<i>b</i> ₃	2872	138.9	4.5	$6.9 \cdot 10^{-4}$	2876 ІЧ	v_c (CH ₃), II, IV у прф.
V176	<i>b</i> ₁	2872	125.3	1.9	$2.9 \cdot 10^{-4}$	2876 ІЧ	v_c (CH ₃), II у прф. і IV у прф.
V173	<i>b</i> ₃	1558	145.2	7.8	$2.7 \cdot 10^{-3}$	1576 ІЧ	v_c (CC), II, IV у прф.
V172	<i>b</i> ₂	1558	137.4	0.004	$1.5 \cdot 10^{-6}$	1576 ІЧ	v_c (CC), I, III у прф.
V171	<i>a</i>	1555	0	1534.3	$5.2 \cdot 10^{-1}$	1572 КР	v_c (CC), I–IV у фазі
V170	<i>B</i> ₁	1548	14.9	129.6	$4.4 \cdot 10^{-2}$	1563 КР	v_c (CC), I, III у прф., II, IV у прф., v_{ac} (C ^α C ^β) і v_{ac} (C ^α C ^β), A, B, C, D
V169	<i>B</i> ₁	1546	3.5	1365.6	$4.7 \cdot 10^{-1}$	1547 КР	v_c (CC), I–IV, v_c (C ^α C ^β) і v (C ^α C ^β), δ (∠CseC), A, C у фазі і B, D, у фазі
V168	<i>B</i> ₂	1545	1.7	32.3	$1.1 \cdot 10^{-2}$	1534 КР	v_c (CC), II, IV у фазі
V167	<i>B</i> ₃	1544	13.2	0	0		v_c (CC), I, III у фазі
V166	<i>a</i>	1482	0	31.6	$1.1 \cdot 10^{-2}$	1496 КР	γ_{ac} (CH ₃), II, IV
V165	<i>B</i> ₃	1482	41.5	6.6	$2.4 \cdot 10^{-3}$	1496 КР	γ_{ac} (CH ₃), II, IV
V164	<i>a</i>	1480	0	42.7	$1.5 \cdot 10^{-2}$	1482 КР	γ_{ac} (CH ₃), I, III
V163	<i>b</i> ₂	1480	26.0	0.05	$1.9 \cdot 10^{-5}$		γ_{ac} (CH ₃), I, III
V161	<i>b</i> ₁	1475	0.05	8.7	$3.1 \cdot 10^{-3}$	1479 КР	γ_{ac} (CH ₃), II, IV
V159	<i>b</i> ₁	1473	4.0	11.8	$4.3 \cdot 10^{-3}$	1474 КР	γ_{ac} (CH ₃), I, III
V158	<i>a</i>	1460	0	139.8	$5.1 \cdot 10^{-2}$	1463 КР	γ_{ac} (CH ₃), I–IV
V157	<i>b</i> ₃	1460	1.8	8.3	$3.0 \cdot 10^{-3}$	1463 КР	γ_{ac} (CH ₃), II, IV
V155	<i>a</i>	1459	0	29.5	$1.1 \cdot 10^{-2}$	1463 КР	γ_{ac} (CH ₃), I–IV
V154	<i>b</i> ₁	1458	9.1	22.9	$8.4 \cdot 10^{-3}$	1463 КР	γ_{ac} (CH ₃), II, IV
V152	<i>b</i> ₁	1458	0.07	19.2	$7.0 \cdot 10^{-3}$	1463 КР	γ_{ac} (CH ₃), I, III
V151	<i>b</i> ₃	1458	21.9	0.1	$3.9 \cdot 10^{-5}$		γ_{ac} (CH ₃), I, III
V150	<i>b</i> ₃	1447	64.6	0.0007	$2.6 \cdot 10^{-7}$	1445 ІЧ	γ_c (CH ₃), II у прф., IV у прф., I у прф., III у прф., v_{ac} (CC), II, IV у прф.
V149	<i>a</i>	1447	0	462.2	$1.7 \cdot 10^{-1}$	1447 КР	γ_c (CH ₃), v_{ac} (CC), I–IV у прф.
V148	<i>b</i> ₂	1446	55.2	0.03	$1.3 \cdot 10^{-5}$	1445 ІЧ	γ_c (CH ₃), I, III у прф., II у прф., IV у прф., v_{ac} (CC), I, III у прф.
V147	<i>b</i> ₁	1445	3.7	52.5	$1.9 \cdot 10^{-2}$	1437 КР	γ_c (CH ₃), II у прф., IV у прф.
V146	<i>a</i>	1444	0	138.0	$5.1 \cdot 10^{-2}$	1437 КР	γ_c (CH ₃), I, III у фазі, II, IV у фазі
V144	<i>b</i> ₁	1442	4.0	84.3	$3.1 \cdot 10^{-2}$	1437 КР	γ_c (CH ₃), I у прф., III у прф., II у прф., IV у прф.
V142	<i>a</i>	1416	0	699.4	$2.6 \cdot 10^{-1}$	1412 КР	γ_c (CH ₃), I–IV у фазі, v_{ac} (CC), I–IV у фазі, v (C ^α C ^β), v (C ^α C ^β), у фазі і v (C ^β C ^β) у прф., δ (∠CSC) у фазі
V141	<i>b</i> ₃	1408	373.1	0.05	$1.7 \cdot 10^{-5}$	1409 ІЧ	γ_c (CH ₃), II, IV у прф., v_{ac} (CC), II, IV
V140	<i>b</i> ₂	1408	353.5	2.2	$8.3 \cdot 10^{-4}$	1409 ІЧ	γ_c (CH ₃), I, III у прф., v_{ac} (CC), I, III
V139	<i>a</i>	1398	0	38.3	$1.5 \cdot 10^{-2}$	1392 КР	γ_c (CH ₃), I, III і II, IV у прф., v_{ac} (CC), I, III і II, IV у прф.
V138	<i>b</i> ₁	1343	3.6	0.3	$1.4 \cdot 10^{-4}$	1350 ІЧ	v_{ac} (CC), I, III у прф., II, IV у прф., v_{ac} (C ^α C ^β) і v_{ac} (C ^α C ^β), v_{ac} (CSe) A, B, C, D
V137	<i>b</i> ₃	1303	336.2	0.3	$1.5 \cdot 10^{-4}$	1310 ІЧ	v_{ac} (CC), II, IV коливання Кекуле, у прф.
V136	<i>b</i> ₂	1303	301.1	2.5	$1.1 \cdot 10^{-3}$	1310 ІЧ	v_{ac} (CC), I, III коливання Кекуле, у прф.
V135	<i>a</i>	1292	0	43.3	$1.8 \cdot 10^{-2}$	1307 КР	v_{ac} (CC), I–IV коливання Кекуле, у фазі
V134	<i>b</i> ₁	1274	13.2	286.1	$1.2 \cdot 10^{-1}$	1304 КР	v (C ^β C ^β), A, C і B, D, у прф.
V133	<i>a</i>	1267	0	369.3	$1.6 \cdot 10^{-1}$	1253 КР	v_{ac} (CC), I, III і II, IV коливання Кекуле, у прф., v_{ac} (C ^α C ^β) v_{ac} (C ^α C ^β), A, B, C, D
V132	<i>b</i> ₃	1257	19.0	0.03	$1.1 \cdot 10^{-5}$	1262 ІЧ	v_{ac} (CC), I, III, v (C ^β C ^β), II, IV у прф.
V131	<i>b</i> ₂	1257	27.7	5.3	$2.3 \cdot 10^{-3}$		v_{ac} (CC), II, IV, v (C ^β C ^β), I, III у прф.
V130	<i>b</i> ₂	1232	283.2	6.3	$2.8 \cdot 10^{-3}$	1246 ІЧ	v_{ac} (CC), I, III у прф., CH ₃ рок., I–IV

Продовження таблиці 4.10

1	2	3	4	5	6	7	8
V129	b_3	1231	355.8	10.1	$4.5 \cdot 10^{-3}$	1246 ІЧ	$\nu_{ас}$ (СС), II, IV у прф., CH ₃ рок., I–IV
V128	a	1231	0	2249.2	1.0	1253 КР	ν (C ^α C ^β), ν (C ^α C ^β), у фазі і ν (C ^β C ^β), у прф., деф. ОТЦ, сим., ν_c (CSe), у фазі, CH ₃ рок., I–IV
V127	b_1	1208	8.3	87.7	$4.0 \cdot 10^{-2}$	1208 КР	ν_c (C ^α C ^β), ν_c (C ^α C ^β), ν_c (CSe), I, III і II, IV, у прф., деф. ЦОТЦ ас., CH ₃ рок., I–IV
V126	b_2	1205	21.9	4.3	$1.9 \cdot 10^{-3}$	1223 ІЧ	Деф. I, III бенз. сим., у прф., CH ₃ рок., II, IV, ν (C ^α C ^β), ν (C ^α C ^β), у фазі і ν (C ^β C ^β) у прф., ν_c (CSe)
V125	b_1	1204	29.0	36.4	$1.7 \cdot 10^{-2}$	1223 ІЧ 1204 КР	ν_c (C ^α C ^β), ν_c (C ^α C ^β), ν_c (CSe), I, III і II, IV, у прф., деф. ЦОТЦ ас., CH ₃ рок., I–IV
V123	a	1189	0	15.6	$7.2 \cdot 10^{-3}$	1190 КР	CH ₃ рок., I–IV
V122	b_1	1185	13.6	22.5	$1.0 \cdot 10^{-2}$	1190 КР	CH ₃ рок., I–IV
V120	a	1182	0	170.3	$7.9 \cdot 10^{-2}$	1176 КР	CH ₃ рок., I–IV
V117	b_2	1157	39.1	0.02	$1.1 \cdot 10^{-5}$	1160 ІЧ	CH ₃ рок., II, IV
V115	b_1	1153	64.6	0.005	$2.4 \cdot 10^{-6}$	1160 ІЧ	CH ₃ рок., I–IV, $\nu_{ас}$ (CSe)
V111	a	1149	0	15.0	$7.2 \cdot 10^{-3}$	1150 КР	CH ₃ рок., II, IV
V108	a	1146	0	14.1	$6.8 \cdot 10^{-3}$	1136 КР	CH ₃ рок., I, III
V106	b_1	1123	16.6	138.1	$6.8 \cdot 10^{-2}$	1101 ІЧ 1119 КР	ν (C _{бенз} –O), I у прф., II у прф., III у прф., IV у прф., деф. I–IV бенз. ас., ν (C ^β C ^β), А, С і В, D, у прф., CH ₃ рок., I–IV
V105	b_3	1048	501.1	4.4	$2.4 \cdot 10^{-3}$	1046 ІЧ	ν (H ₃ C–O), I у прф., III у прф., II у фазі, IV у фазі, коливання ЦОТЦ
V104	b_2	1047	303.4	2.3	$1.2 \cdot 10^{-3}$	1046 ІЧ	ν (H ₃ C–O), I у фазі, III у фазі, II у прф., IV у прф., коливання ЦОТЦ
V103	a	1032	0	31.4	$1.7 \cdot 10^{-2}$	1041 КР	ν (H ₃ C–O), I–IV у фазі, деф. I–IV бенз., сим., у фазі, ν_c (Cse), у фазі
V102	b_2	1011	140.2	27.0	$1.5 \cdot 10^{-2}$	1013 ІЧ 1027 КР	ν (H ₃ C–O), I у фазі, III у фазі, II у прф., IV у прф., деф. I, III бенз., сим., у прф., деф. ЦОТЦ, II, IV бенз. ас., ν_c (CSe)
V101	b_3	1009	8.5	5.6	$3.2 \cdot 10^{-3}$	1015 КР	ν (H ₃ C–O), I у прф., III у прф., II у фазі, IV у фазі, деф. II, IV бенз., сим., у прф., деф. ЦОТЦ, I, III бенз. ас., ν_c (CSe)
V100	b_1	1007	218.4	7.2	$4.1 \cdot 10^{-3}$	1013 ІЧ 1004 КР	ν (H ₃ C–O), I у прф., II у прф., III у прф., IV у прф., деф. I–IV бенз., ас., $\nu_{ас}$ (CSe)
V99	a	1004	0	26.5	$1.5 \cdot 10^{-2}$	992 КР	ν (H ₃ C–O), I, III у фазі, II, IV у фазі, деф. I, III і II, IV бенз., сим., у прф., $\nu_{ас}$ (CSe)
V98	b_1	972	0.3	11.0	$6.4 \cdot 10^{-3}$	972 КР	ν (H ₃ C–O), I у прф., II у прф., III у прф., IV у прф., деф. I–IV бенз., ас., δ (\angle CSeC), А, С і В, D у прф.
V97	b_2	938	2.0	9,7	$5.9 \cdot 10^{-3}$	940 КР	ν (H ₃ C–O), II у прф., IV у прф., деф. II, IV бенз., ас., деф. I, III бенз. сим., у прф., CH ₃ рок., II, IV
V96	b_3	936	26.3	7,4	$4.5 \cdot 10^{-3}$	952 ІЧ 929 КР	ν (H ₃ C–O), I у прф., III у прф., деф. I, III бенз. ас., деф. II, IV бенз., сим., у прф., CH ₃ рок., I, III
V95	a	902	0	14.7	$9.3 \cdot 10^{-3}$	905 КР	ν (H ₃ C–O), I–IV у фазі, деф. I, III і II, IV бенз., сим., у прф., деф. ЦОТЦ, сим., CH ₃ рок., I–IV, ν_c (CSe)
V94	b_3	883	0.2	0.5	$3.0 \cdot 10^{-4}$	859 КР	ν (H ₃ C–O), II, IV у прф., деф. II, IV бенз., сим., у прф., CH ₃ рок., II, IV
V93	b_2	883	0.1	0.7	$4.3 \cdot 10^{-4}$	847 КР	ν (H ₃ C–O), I, III у прф., деф. I, III бенз., сим., у прф., CH ₃ рок., I, III

Продовження таблиці 4.10

1	2	3	4	5	6	7	8
v ₉₂	a	866	0	1.7	1.1·10 ⁻³	830 КР	ν (H ₃ C–O), I, III і II, IV у прф., деф. I, III і II, IV бенз. сим., у прф., CH ₃ рок., I–IV, ν _{ас} (CSe)
v ₉₁	b ₁	864	31.1	2.0	1.3·10 ⁻³	883 ІЧ 815 КР	ν (H ₃ C–O), I у прф., II у прф., III у прф., IV у прф., деф. I–IV бенз., деф. ЦОТЦ, ас., CH ₃ рок., I–IV, ν _{ас} (CSe)
v ₉₀	b ₁	792	17.7	4.4	3.3·10 ⁻³	777 КР	ν _с (CSe), I, III і II, IV, у прф., CH ₃ рок., I–IV
v ₈₉	b ₃	791	51.2	1.4	1.1·10 ⁻³	803 ІЧ 768 КР	ν _{ас} (CSe), I–IV, зміщення I, III бенз. циклів вздовж осі у, деф. ЦОТЦ, ас., CH ₃ рок., I, III
v ₈₈	b ₂	790	61.6	1.6	1.2·10 ⁻³	803 ІЧ 754 КР	Зміщення II, IV бенз. циклів вздовж осі у, ν _{ас} (CSe), деф. I–IV, ОТЦ, ас., CH ₃ рок., II, IV
v ₈₆	a	768	0	222.3	1.7·10 ⁻¹	733 КР	«Дихання» ОТЦ
v ₈₄	b ₂	749	56.0	0.5	3.6·10 ⁻⁴	763 ІЧ	Коливання II, IV бенз. циклів, деф. I, III бенз., непл., деф. ЦОТЦ, ас., пл., ∠(COC)
v ₈₂	a	736	0	74.9	6.0·10 ⁻²		δ(∠CSeC), у фазі, деф. I, III і II, IV бенз., непл., «дихання» ЦОТЦ, ∠(COC)

*Примітка до табл. 4.9 і 4.10:

Експ. – експеримент, сим. – симетрія моди, I_{ІЧ} – ІЧ інтенсивність НК, км/моль; I_{КР} – відносна інтенсивність КР, відн. од.; S_i – активність КР, Å⁴/а.о.м., $\tilde{\nu}$ – хвильове число, см⁻¹. Типи коливань: ν – валентне; с – симетричне; ас – асиметричне; пл. – площинне; непл. – позаплощинне; рок. – маятникове коливання; δ – деформаційне коливання (зміна валентного кута); γ – позаплощинне СН коливання; I, II, III, IV – нумерація бензенових циклів; ЦОТЦ – циклооктатетраєновий цикл; бенз. – бензеновий цикл; тіоф. – тіофеновий цикл; деф. – деформація; прф. – у протифазі.

В КР спектрі молекули ТСЦ лінія при 1555 см⁻¹ перекривається більш інтенсивною лінією при 1546 см⁻¹, яка крім симетричних С=С коливань містить вклад валентних і деформаційних коливань селенофенових фрагментів (табл. 4.10). В експериментальному КР спектрі ТСЦ спостерігаються дві лінії при 1572 і 1547 см⁻¹. Аналогічні лінії, що не перекриваються, були також розраховані в спектрі молекули ТТЦ (рис. 4.14 а, крива 1).

Коливання тіофенових і селенофенових фрагментів. Симетричні коливання С^αС^β зв'язків змішані з позаплощинними коливаннями С^αС^β зв'язків симетрії *a* (точкова група симетрії C_{2v}), які активні в ІЧ та КР спектрах, розраховані при 1414 см⁻¹ (експ. 1410 і 1408 см⁻¹) [145] для тіофену, і при 1429 см⁻¹ для молекули селенофену (експ. 1423, 1421 і 1419 см⁻¹ в

газовій, рідкій та твердій фазах, відповідно) [145]. У розрахованих коливальних спектрах молекул **ТТЦ** і **ТСЦ** ці коливання розщеплюються на відповідні моди: ν_{142} , ν_{128} симетрії a , ν_{126} симетрії b_2 , ν_{125} (ν_{124} у молекулі **ТСЦ**) симетрії b_3 (табл. 4.9 і 4.10), яким відповідають більш інтенсивна лінія при 1241 см^{-1} і слабкіша лінія при 1425 см^{-1} у спектрі КР молекули **ТТЦ** (рис. 4.14 а), 1231 і 1416 см^{-1} , відповідно, – для **ТСЦ** (рис. 4.14 б). Найбільш інтенсивна лінія обумовлена вкладом симетричних валентних коливань CX , слабка лінія – вкладом деформаційних коливань CX ($X = S, Se$). Моди симетрії b_2 і b_3 дають також внесок у слабку смугу в ІЧ спектрах, що спостерігається при 1211 см^{-1} (експ.: 1206 см^{-1} , рис. 4.13 а) і 1204 см^{-1} (експ.: 1223 см^{-1} , рис. 4.13 б) для молекул **ТТЦ** і **ТСЦ**, відповідно.

Симетричні коливання $C^\alpha C^\beta$ зв'язків симетрії b_2 дозволені у ІЧ і КР спектрах молекул тіофену і селенофену і розраховані при 1520 см^{-1} для тіофену, при 1528 см^{-1} для селенофену. В ІЧ спектрах молекул тіофену і селенофену ці моди є слабкими і тому не спостерігаються. У молекулах **ТТЦ** і **ТСЦ** цей тип коливань змішується з коливаннями $C=C$ зв'язків бензенових фрагментів. В ІЧ спектрі молекули **ТТЦ** моди ν_{167} і ν_{138} симетрії b_1 з частотами 1546 і 1354 см^{-1} , відповідно, відповідають змішаним валентним коливанням $C=C$ зв'язків бензенових і тіофенових фрагментів, але є дуже слабкими і тому не спостерігаються в спектрі. В ІЧ спектрі молекули **ТСЦ** до цього типу коливань належать моди ν_{170} і ν_{138} з розрахованими частотами 1548 і 1343 см^{-1} (табл. 4.10). У розрахованих КР спектрах молекул **ТТЦ** (рис. 4.14 а) і **ТСЦ** (рис. 4.14 б) спостерігаються лінії слабкої інтенсивності при 1285 см^{-1} (експ.: 1282 см^{-1}) і 1267 см^{-1} (1253 см^{-1}), відповідно, що обумовлені змішаними валентними асиметричними коливаннями $C=C$ зв'язків бензенових і тіофенових (селенофенових) фрагментів.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4

1. Нейтральні молекули гетеро[8]циркуленів є абсолютно плоскими, за виключенням новосинтезованих тетратіа- і тетраселена[8]циркуленів, для яких спостерігається незначне відхилення структури від площини. Основні структурні зміни спостерігаються при послідовному відновленні тетрааза[8]циркулену, а саме плоский скелет молекули викривляється, оскільки атоми Нітрогену наближаються до sp^3 -гібридного стану. При тих же умовах молекули октатіа[8]циркулену і *сим*-тетратіатетраселена[8]циркулену зазнають ще більшого відхилення від плоскої структури і набувають чашоподібної форми.

2. На основі магнітного критерію ароматичності встановлено, що нейтральні молекули гетеро[8]циркуленів демонструють подвійну ароматичну/антиароматичну природу, а саме мають антиароматичний внутрішній восьмичленний цикл, який стабілізується зовнішньою ароматичною системою аренових і гетероаренових циклів. В цілому молекули гетеро[8]циркуленів можна розглядати як неароматичні сполуки, в яких діатропний і паратропний кільцевий струми взаємно компенсують один одного. Окиснення/відновлення молекул гетеро[8]циркуленів приводить до утворення ароматичних дианіонів та антиароматичних дикатіонів.

3. Тип та кількість гетероатомів в структурі молекул гетеро[8]циркуленів має вирішальний вплив на їх ароматичні властивості. Так, для аза[8]циркуленів спостерігається збільшення загальної сили кільцевого струму зі збільшенням числа атомів Нітрогену у молекулі.

4. Електронні спектри поглинання молекул ТТЦ і ТСЦ дуже схожі та містять дві смуги: перша смуга поглинання спостерігається в області 320-450 нм, друга смуга розміщена в короткохвильовому діапазоні УФ спектру. Перший електронний перехід $X^1A \rightarrow 1^1B_1$ у спектрах молекул ТТЦ і ТСЦ є симетрично дозволеним, але має слабку інтенсивність, що свідчить про низький вихід флуоресценції.

РОЗДІЛ 5

ВІБРОННІ ЕФЕКТИ В ЕЛЕКТРОННИХ СПЕКТРАХ ПОГЛИНАННЯ
ГЕТЕРОАНЕЛЬОВАНИХ ЦИКЛООКТАТЕТРАЕНІВ

Структура та електронні спектри поглинання гетероанельованих циклооктатетраенів детально проаналізовані у роботах [8, 12, 15–17, 41, 42, 114, 146, 147], проте вібронні ефекти кількісно не оцінювалися. Наочним прикладом для розгляду прояву електронно-коливальних ефектів в електронному спектрі поглинання може слугувати молекула найпростішого тетраокса[8]циркулену **5** (рис. 5.1). В її спектрі перший $S_0 \rightarrow S_1$ перехід при 415 нм строго заборонений за симетрією (точкова група симетрії D_{4h}) в електро-дипольному наближенні, однак він проявляється як слабе поглинання в експериментальному спектрі [41]. Більше того, молекула тетраокса[8]циркулену проявляє флуоресценцію при 508 нм з низьким квантовим виходом ($\Phi = 0.09$) [41]. Очевидно, що цей перехід $S_0 \rightarrow S_1$ стає дозволеним за рахунок електронно-коливальних взаємодій. Подібна вібронна структура спостерігається в електронних спектрах інших гетероанельованих циклооктатетраенів **2**, **8**, **11**, **12** (рис. 5.1).

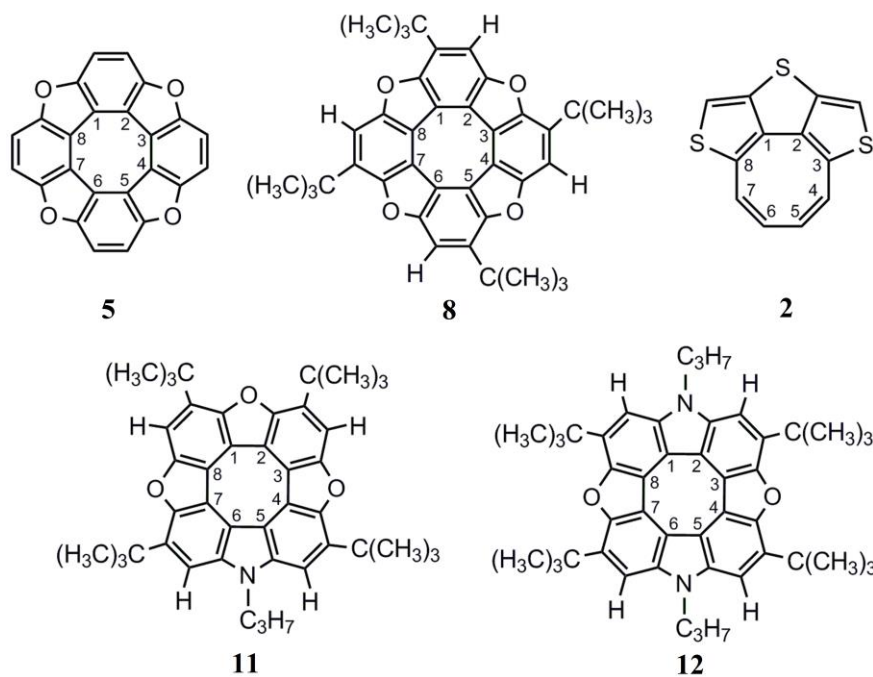


Рис. 5.1. Структура молекул гетероанельованих циклооктатетраенів, для яких проводиться аналіз вібронних ефектів в електронних спектрах поглинання.

В зв'язку з цим нами проведено кількісну оцінку прояву вібронних ефектів на основі розрахунків електронно-коливальної структури в спектрах поглинання серії гетероанельованих циклооктатетраєнів **2, 8, 11, 12** (рис. 5.1) [148] в рамках наближень Франка-Кондона (ФК) [149–151] і Герцберга-Теллера (ГТ) [152], а також виявлено вібронно-активні моди та їх комбінації, форми коливань, що дають основний вклад у вібронну прогресію. Проведено аналіз структурних параметрів молекул в основному та збудженому електронних станах, оскільки зміна геометрії при збудженні має визначальну роль на формування електронно-коливальної структури в електронних спектрах.

Теоретичний аспект. В загальному випадку інтенсивність електронного переходу з початкового стану ψ_n у кінцевий стан ψ_m пропорційна квадрату дипольного моменту переходу:

$$\mu_{n,m} = \langle \psi_n | \hat{\mu} | \psi_m \rangle \quad (5.1)$$

з оператором моменту електро-дипольного переходу:

$$\hat{\mu} = -e \sum_i \hat{r}_i + e \sum_s Z_s \hat{R}_s = \hat{\mu}_e + \hat{\mu}_N, \quad (5.2)$$

де \hat{r} і \hat{R} позначено електронні і ядерні координати, відповідно, Z_s – заряди ядер.

Для опису електронно-коливальних переходів потрібно враховувати як електронні, так і ядерні координати [152, 153]. Використовуючи адіабатичне наближення Борна-Оппенгеймера і модель квантового гармонічного осцилятора для поверхні потенціальної енергії, дипольний момент $\mu_{k'v',kv}$ електронно-коливального переходу $kv \rightarrow k'v'$ можна записати у вигляді [152, 153]:

$$\mu_{k'v',kv} = \langle v'(Q') | \mu_{k',k}(Q) | v(Q) \rangle, \quad (5.3)$$

де κ і κ' , ν і ν' – квантові числа для електронної і коливальної частин початкового і кінцевого електронних станів, відповідно, $\nu(Q)$ і $\nu'(Q')$ – коливальні функції, Q і Q' – нормальні моди початкового і кінцевого електронних станів, відповідно, $\mu_{\kappa',\kappa}(Q)$ позначено електричний дипольний момент переходу як функцію початкового стану нормальних мод.

Шляхом розкладання в ряд Тейлора рівноважної геометрії початкового стану Q_0 , наближення ФК [149–151] для дипольного моменту переходу розраховується як:

$$\mu_{\kappa'\nu',\kappa\nu} = \mu_{\kappa',\kappa}(Q_0) \langle \nu'(Q') | \nu(Q) \rangle. \quad (5.4)$$

Це наближення прийнятне для опису строго дозволених в електро-дипольному наближенні електронних переходів [154, 155]. Проте розрахунок заборонених або слабо дозволених переходів неможливий в рамках наближення ФК, оскільки дане наближення не враховує коливально-індуковані переходи. Тому такі переходи можуть бути описані в наближенні Франка-Кондона-Герцберга-Теллера (ФК-ГТ):

$$\mu_{\kappa'\nu',\kappa\nu} = \mu_{\kappa',\kappa}(Q_0) \langle \nu'(Q') | \nu(Q) \rangle + \sum_i \frac{\partial \mu_{\kappa',\kappa}}{\partial Q_i} \langle \nu'(Q') | Q_i - Q_{i,0} | \nu(Q) \rangle. \quad (5.5)$$

Для опису дипольнозаборонених переходів перший член в рівнянні (5.5) зникає, і в результаті вираз позначається просто як наближення Герцберга-Теллера (ГТ).

Ймовірність коливального переходу під час електронного переходу може бути отримана через фактор Хуанга-Ріса, який визначається як усереднене число фотонів, утворених протягом вертикального переходу

$$[156]: S = \frac{\Delta E}{\hbar\Omega} \text{ і } S' = \frac{\Delta E'}{\hbar\Omega'}, \text{ де } \Omega \text{ і } \Omega' - \text{ефективні частоти, } \Delta E \text{ і } \Delta E' - \text{енергії}$$

релаксації в основному і збудженому станах, відповідно.

5.1. Електронно-коливальна структура спектру поглинання тетра-*трет*-бутилтетраокса[8]циркулену

В якості першого прикладу розглянемо електронно-коливальну структуру першої смуги поглинання в спектрі поглинання тетра-*трет*-бутилтетраокса[8]циркулену **8**, який включає найпростіший тетраокса[8]циркулен **5** (рис. 5.1). Необхідно відмітити, що перший електронний перехід є строго забороненим за симетрією (точкова група симетрії C_{4h}) і проявляється у вигляді слабкого поглинання в експериментальному спектрі при 420 нм (рис. 5.2) [157] (23810 см^{-1} , табл. 5.1). Дана смуга віднесена нами [148] до 0-0 смуги, розрахованої при 21304 см^{-1} в рамках наближення ГТ (не представлена на рис 5.3., напівширина лінії складає 15 см^{-1}). Наступна більш інтенсивна 0-1 смуга чітко помітна в експериментальному спектрі близько 400 нм (рис. 5.2) [157] ($\sim 25316 \text{ см}^{-1}$, табл. 5.1).

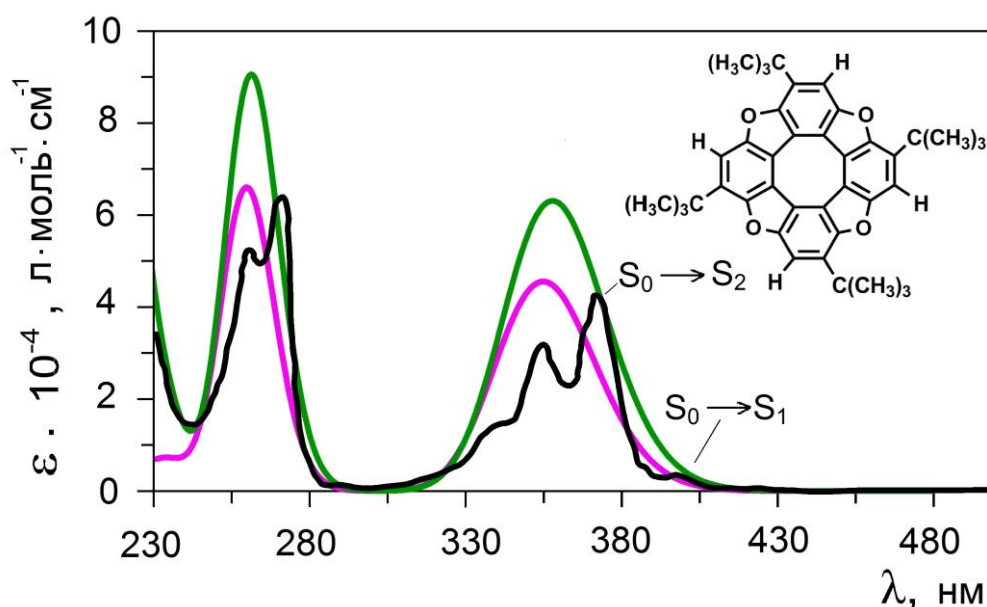


Рис. 5.2. УФ-видимий спектр поглинання для сполуки **8**: чорна лінія – експеримент [157] (спектр виміряно у CH_2Cl_2); зелена лінія – розрахунок з урахуванням впливу розчинника CH_2Cl_2 , проведений методом TDDFT/B3LYP/6-31G(d,p); рожева лінія – розрахунок у вакуумному наближенні.

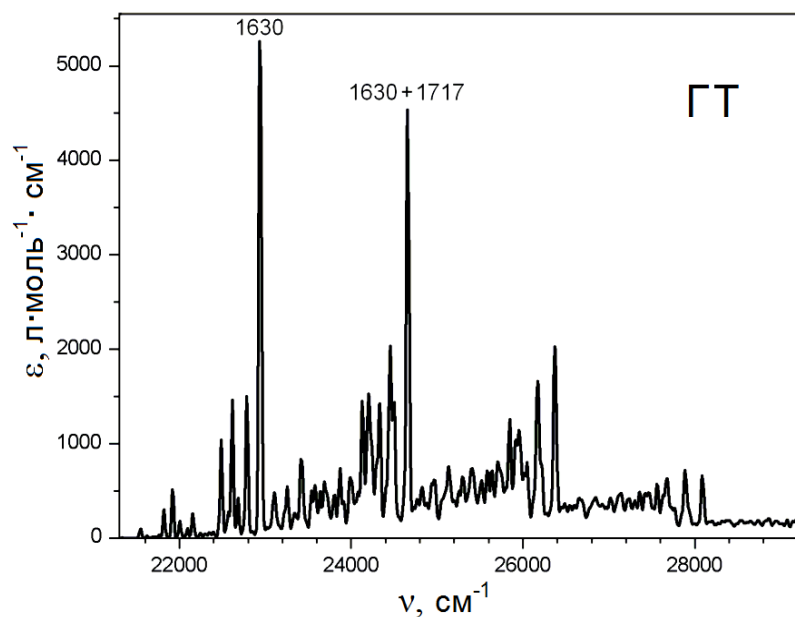


Рис. 5.3. Електронно-коливальна структура першої смуги поглинання в спектрі тетра-*трет*-бутилтетраокса[8]циркулену, розрахована в наближенні ГТ.

Таблиця 5.1*

Основні фотофізичні дані гетероанельованих циклооктатетраєнів **2**, **8**, **11**, **12**

Молекула	Стан	Перехід	$\nu_{\text{експ}}$, cm^{-1}	Теоретичне віднесення*
8	S_1	$X^1A_g \rightarrow 1^1A_g$	0-0 23810 [157]	0-0 21304
			0-1 25316 [157]	0-1 ~22800
2	S_1	$X^1A_1 \rightarrow 1^1B_2$	0-0 13850 [8, 114]	0-0 9619
			0-1 15221 [8, 114]	0-1 ~10990
	S_2	$X^1A_1 \rightarrow 1^1A_1$	0-0 22727 [8, 114]	0-0 21042
			0-1 23923 [8, 114]	0-1 ~22240
11	S_1	$X^1A' \rightarrow 1A''$	0-0 23866 [15]	0-0 21053
			0-1 ~24390 [15]	0-1 ~22750
12	S_1	$X^1A' \rightarrow 1A''$	0-0 23809 [16]	0-0 21411
			0-1 ~24280 [16]	0-1 ~21880

*Примітка до табл. 5.1.

Розрахунок виконаний з врахуванням широкої напівширини лінії 3000 cm^{-1}

При цьому віброна прогресія $S_0 \rightarrow S_1$ переходу обумовлена основним внеском двічі виродженої e_u моди $\nu_{201} 1630 \text{ cm}^{-1}$ (0.004) в комбінації з модою $\nu_{206} 1717 \text{ cm}^{-1}$ (0.003) (рис. 5.3). Квадрат матричного елемента між початковим

і кінцевим електронно-коливальними станами ($\langle v' | \mu_{nm} | v'' \rangle$) наведений в дужках в атомних одиницях. Вектори зміщення вібронактивних мод для сполуки **8** зображені на рис. 5.4.

З рис 5.4 помітно, що мода ν_{201} відповідає валентним деформаціям Кекуле у протилежно розміщених бензенових циклах з невеликим вкладом площинних СН-коливань. Наступна мода ν_{206} відповідає площинним асиметричним деформаціям внутрішнього циклооктатетраєнового циклу. Цей тип коливань характерний для усіх молекул плоских гетеро[8]циркуленів [35, 38–40, 42].

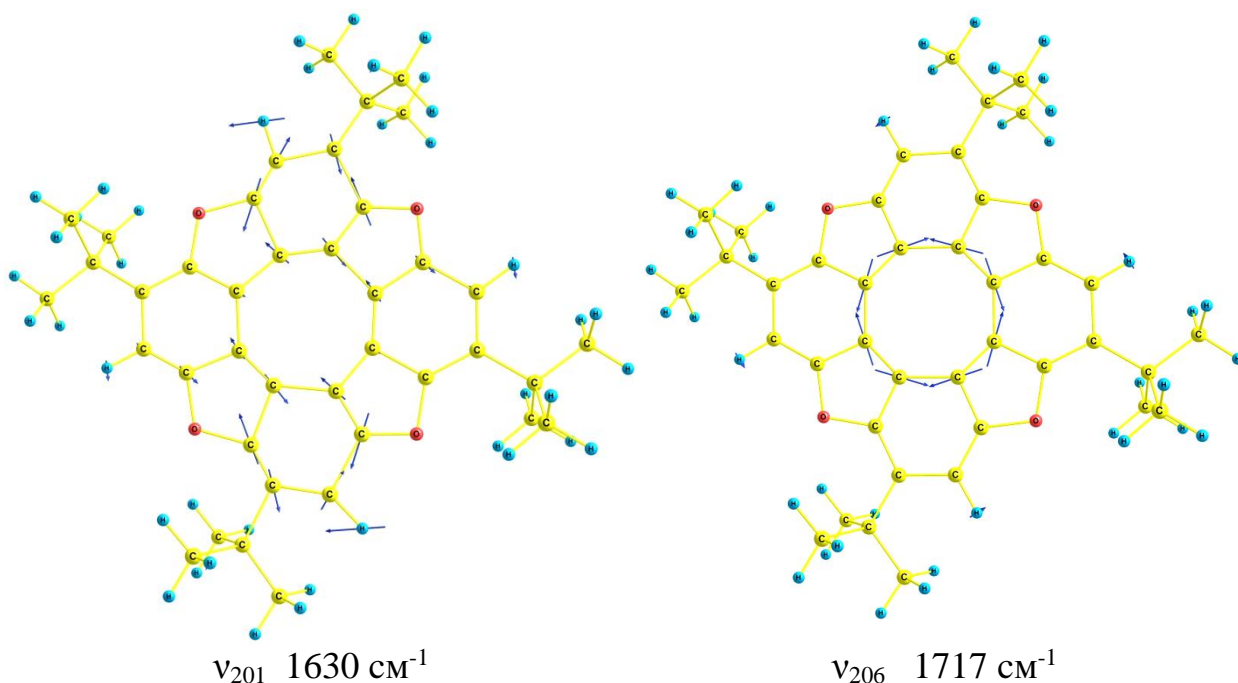


Рис. 5.4. Вектори зміщення для промотуючих мод, які обумовлюють віброну прогресію $S_0 \rightarrow S_1$ електронного переходу у спектрі поглинання молекули **8**.

5.2. Віброна структура електронного спектру поглинання молекули дитієно[3,4-*b*:3',4'-*d*]тіофен-заміщеного циклооктатетраєну

Як згадувалося вище, в експериментальному спектрі (рис. 5.5) сполуки **3** спостерігається дуже слабе поглинання в області 750–450 нм [8]. Проведені нами TDDFT-розрахунки [114] передбачають лише один перехід симетрії $X^1A_1 \rightarrow 1^1B_2$ при 721 нм, що обумовлений домінуючим

вкладом ВЗМО \rightarrow НВМО конфігурації (рис. 3.8). Всі інші експериментально спостережувані смуги в області 750–450 нм віднесені нами [114] до вібронної прогресії першого переходу при 721 нм. При цьому 0-0 смуга при 721 нм має меншу інтенсивність в порівнянні з 0-1 смугою при 627 нм, що вказує на значну зміну молекулярної геометрії при електронному збудженні і низьке значення фактора Франка-Кондона для 0-0 перекривання електронно-коливальних функцій.

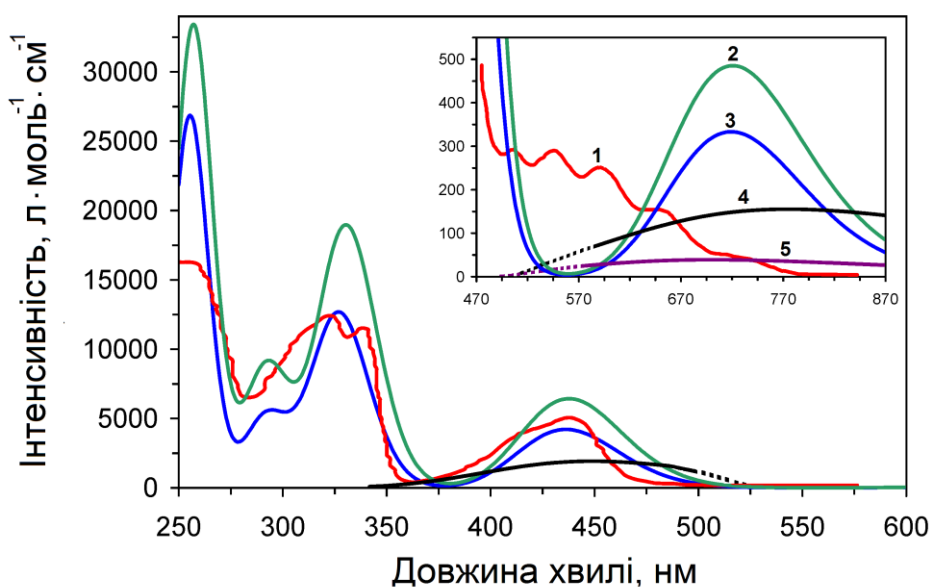


Рис. 5.5. УФ-видимий спектр поглинання для сполуки **2**: 1 – експеримент [8] (спектр виміряно у дихлорметані), 2 – розрахунок з урахуванням впливу розчинника CH_2Cl_2 проведений методом TDDFT/V3LYP/6-31G(d,p), 3 – розрахунок у вакуумному наближенні проведений тим же методом, 4 – розрахунок в наближенні ФК, 5 – розрахунок в наближенні ГТ.

Розраховані вібронні прогресії для $S_0 \rightarrow S_1$ і $S_0 \rightarrow S_2$ електронних переходів в рамках наближень ФК і ГТ зображені на рис. 5.6 (ГТ даний без ФК промотуючих мод). Слід зазначити, що для сполуки **2** переходи $S_0 \rightarrow S_1$ і $S_0 \rightarrow S_2$ не строго заборонені (сила осцилятора для $S_0 \rightarrow S_1$ і $S_0 \rightarrow S_2$ рівна 0.005 і 0.06, відповідно), тому електронно-коливальна прогресія для цих переходів містить промотуючі моди в наближеннях ФК і ГТ.

З рис. 5.6 можна побачити, що обидві смуги поглинання мають дуже складну електронно-коливальну структуру в рамках наближень ФК і ГТ, оскільки вона обумовлена вкладками одиничних, подвійних та комбінаційних мод з подібними значеннями інтегралів перекривання електронно-коливальних функцій $\langle v' | \mu_{nm} | v'' \rangle$.

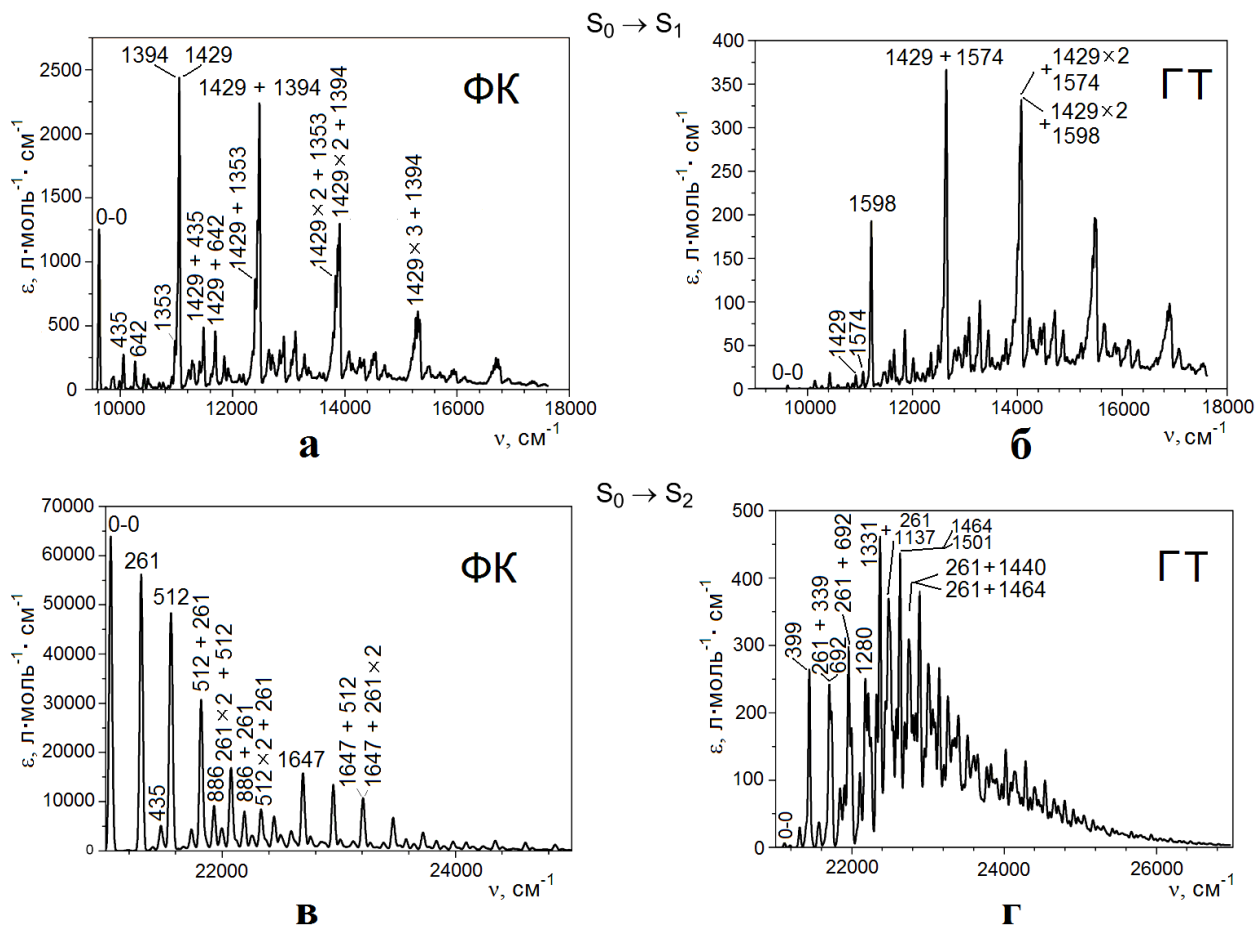


Рис. 5.6. Вібронна структура в спектрі поглинання молекули **2** для $S_0 \rightarrow S_1$ і $S_0 \rightarrow S_2$ електронних переходів, розрахована в наближеннях Франка-Кондона і Герцберга-Теллера.

Найбільш вібронно активними модами та їх комбінації при $S_0 \rightarrow S_1$ переході в наближенні ФК є наступні: ν_{43} 1394 cm⁻¹ (0.003), ν_{44} 1429 cm⁻¹ (0.01) і (1429 + 1394) cm⁻¹ (0.004), (1429 × 2 + 1394) cm⁻¹ (0.003), (1429 × 3 + 1394) cm⁻¹ (0.002). Ці моди відповідають деформаційним коливанням СН зв'язків у молекулі квазіциркулену **2** (рис. 5.7). Для переходу $S_0 \rightarrow S_2$ вібронно активними коливаннями є: ν_6 261 cm⁻¹ (0.1) та його комбінація 261 × 2 cm⁻¹

(0.05), $261 \times 3 \text{ cm}^{-1}$ (0.01); $\nu_{13} 435 \text{ cm}^{-1}$ (0.01); $\nu_{16} 512 \text{ cm}^{-1}$ (0.06) та його комбінація $512 \times 2 \text{ cm}^{-1}$ (0.01); $\nu_{31} 886 \text{ cm}^{-1}$ (0.02), $\nu_{51} 1647 \text{ cm}^{-1}$ (0.03). Наступна високолежача вібронна смуга відповідає змішаним коливанням $(512+261) \text{ cm}^{-1}$ (0.05), $(512 \times 2+261) \text{ cm}^{-1}$ (0.01), $(512+261 \times 2) \text{ cm}^{-1}$ (0.02), $(886+261) \text{ cm}^{-1}$ (0.01), $(1647+261 \times 2) \text{ cm}^{-1}$ (0.01), $(1647+512) \text{ cm}^{-1}$ (0.01) (рис. 5.6). Вектори зміщення вібронно-активних мод наведені на рис. 5.7.

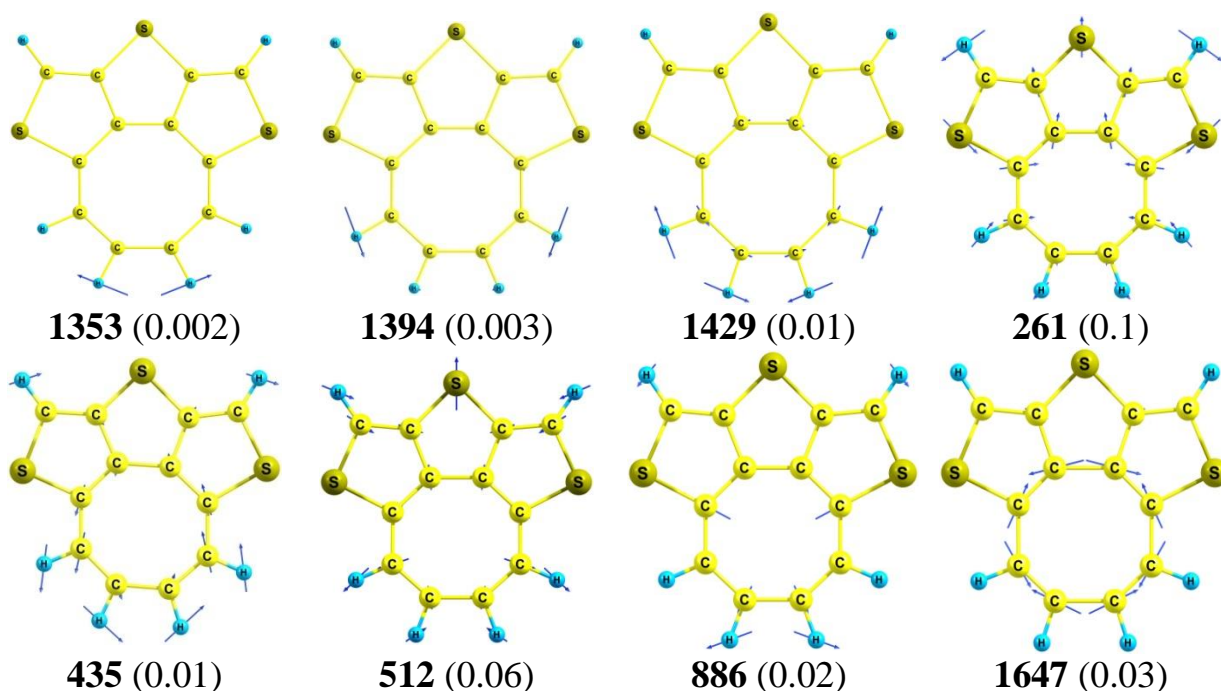


Рис 5.7. Вібронно активні моди (u cm^{-1}) в електронному спектрі поглинання молекули **2** в рамках наближень ФК і ГТ і (в дужках наведені значення інтегралів перекривання електронно-коливальних функцій $\langle \nu' | \mu_{nm} | \nu'' \rangle$).

Розрахунки першої $S_0 \rightarrow S_1$ смуги в наближеннях ГТ і ФК вказують на незначний вклад ГТ, що добре відображено на рис. 5.5 при порівнянні значень інтенсивності. З рис. 5.6 **а, б** помітно, що 0-0 смуга переходу $S_0 \rightarrow S_1$ є менш інтенсивною ніж відповідні вібронні сателіти, що добре узгоджується з експериментальними даними [8]. Для другої смуги, навпаки, інтенсивність 0-0 смуги набагато вища, ніж відповідні електронно-коливальні піки (рис. 5.6 **в**) у відповідності з експериментом [8].

5.3 Електронно-коливальна структура спектрів поглинання азаокса[8]циркуленів

Заміна фуранових циклів у молекулі **8** на пірольні у гетероциркуленах **11** і **12** обумовлюють значні зміни їх фотофізичних властивостей. Зокрема, для азаокса[8]циркуленів **11** і **12** спостерігається інтенсивне поглинання у видимій області в діапазоні 380–450 нм (рис. 5.8). Крім того, вони мають відносно високий квантовий вихід флуоресценції ($\Phi = 0.3\text{--}0.9$) [15, 16]. Для того, щоб пояснити ці особливості, ми розрахували електронно-коливальну структуру електронних спектрів поглинання азаокса[8]циркуленів **11**, **12**. Вібронну прогресію для $S_0 \rightarrow S_1$ переходу отримано в наближеннях ФК і ГТ (рис. 5.9, 5.10). При цьому вклад ГТ є незначним в порівнянні з внеском ФК. Молекули АОЦ **11**, **12** належать до точкової групи симетрії C_s (основний стан $1A'$), тому в їх електронних спектрах проявляються лише переходи типу $X^1A' \rightarrow ^1A'$, $X^1A' \rightarrow ^1A''$, які є дозволеними в електро-дипольному наближенні. TDDFT-розрахунки електронних спектрів поглинання АОЦ передбачають слабо дозволений $S_0 \rightarrow S_1$ перехід (сила осцилятора рівна 0.0352 і 0.007 для сполук **11** і **12**, відповідно), що добре узгоджується з експериментом. В обох молекулах даний перехід обумовлений ВЗМО-1 \rightarrow НВМО конфігурацією [16].

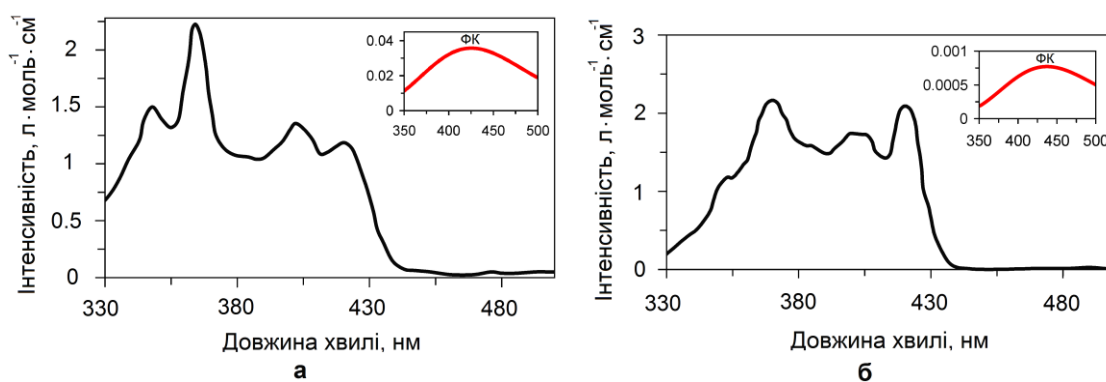


Рис. 5.8. УФ-видимий спектр поглинання сполук **11** (а) і **12** (б): чорна лінія – експериментальний спектр поглинання, виміряний у CH_2Cl_2 [15, 16], червона лінія – розрахунок в наближенні ФК.

Промотуючими модами для $S_0 \rightarrow S_1$ переходу сполуки **11** у наближенні ФК є наступні: ν_{145} 1202 cm^{-1} (0.003), ν_{156} 1250 cm^{-1} (0.002), ν_{162} 1316 cm^{-1} (0.002), ν_{191} 1489 cm^{-1} (0.003), ν_{196} 1501 cm^{-1} (0.002), ν_{229} 1700 cm^{-1} (0.02), 1700+1202 cm^{-1} (0.002), 1700+1489 cm^{-1} (0.002) (рис. 5.9). Коливальні моди такого ж типу є вібронно-активними у спектрі поглинання молекули **12** (ν_{156} 1193 cm^{-1} (0.0001), ν_{208} 1479 cm^{-1} (0.0001), ν_{252} 1686 cm^{-1} (0.0003), 1686×2 cm^{-1} (0.0001), $1686+1193$ cm^{-1} (0.0001), $1686+1479$ cm^{-1} (0.0001)), проте відповідні значення інтенсивностей для електронно-коливальних переходів є значно нижчими в порівнянні з тими ж для сполуки **11**. Це можна пояснити на основі низьких значень квадрату дипольного моменту переходу μ_{nm} , який обумовлює малі матричні елементи між початковим та кінцевим електронно-коливальними станами $\langle \nu' | \mu_{nm} | \nu'' \rangle$.

В наближенні ГТ найбільш вібронно активними модами та їх комбінації для сполуки **11** при $S_0 \rightarrow S_1$ переході є наступні: 1624 cm^{-1} (0.003), 1635 cm^{-1} (0.004), 1624 + 1700 (0.002), 1634 + 1700 (0.003); для сполуки **12**: 1610 cm^{-1} (0.004), 1633 cm^{-1} (0.004), 1610 + 1687 (0.003), 1633 + 1687 (0.003) (рис. 5.10).

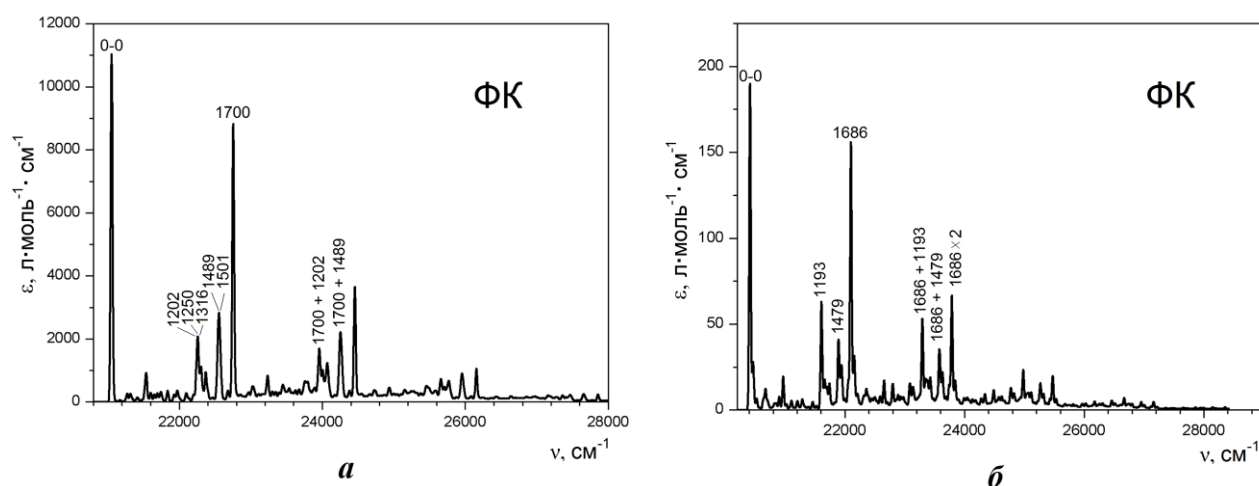


Рис. 5.9. Вібронна структура $S_0 \rightarrow S_1$ переходу, розрахована в рамках наближення Франка-Кондона для АОЦ **11** (а) і **12** (б).

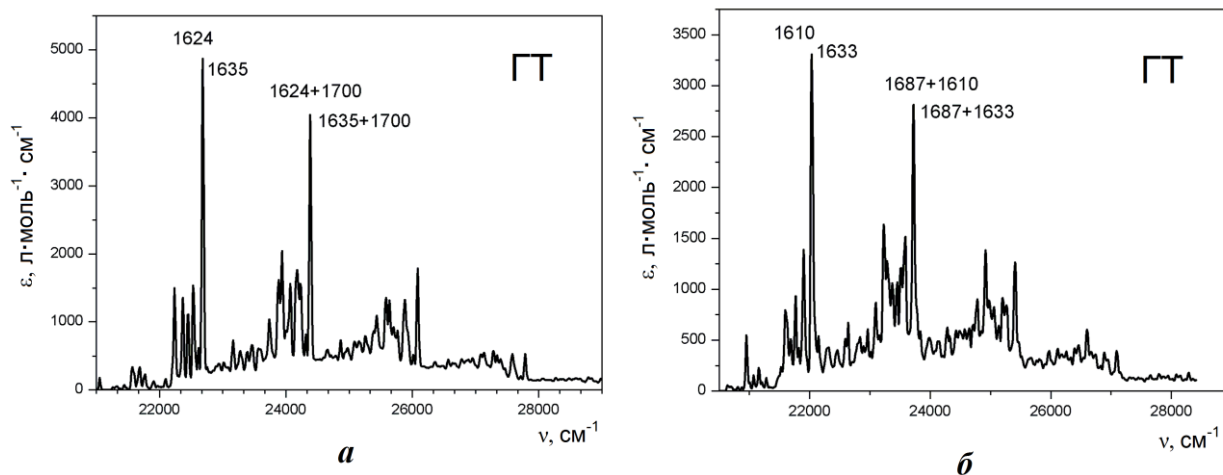


Рис. 5.10. Вібронна структура $S_0 \rightarrow S_1$ переходу, розрахована в рамках наближення Герцберга-Теллера для АОЦ **11** (а) і **12** (б).

5.4. Аналіз зміни структурних параметрів гетероанельованих циклооктатетраєнів при $S_0 \rightarrow S_1$ переході

Аналіз структурних параметрів у збудженому стані є важливим для розуміння природи електронно-коливального спектру поглинання молекул. Досліджувані циркулені **2**, **8**, **11**, **12** зазнають значних деформацій при переході у S_1 стан. При цьому основні зміни спостерігаються для довжин зв'язків внутрішнього октатетраєнового циклу. Довжини зв'язків у восьмичленному циклі наведено у табл. 5.2.

Добре відомо, що процес флуоресценції, як правило, починається з найнижчого рівноважного синглетного стану, в який система переходить після коливальної релаксації з вертикального наближення. Електронне збудження циркуленів в S_1 стан супроводжується збільшенням ефективних зарядів на атомах Карбону внутрішнього восьмичленного ядра. В результаті спостерігається реструктуризація цих циклів при адіабатичному переході Франка-Кондона: збільшення довжин подвійних зв'язків і зменшення довжин одинарних зв'язків (табл. 5.2). Таким чином, для всіх досліджуваних гетероанельованих циклооктатетраєнів відбувається чергування одинарних і подвійних зв'язків внутрішнього восьмичленного циклу.

Таблиця 5.2

Довжини зв'язків у центральному циклооктатетраєновому циклі для молекул **2, 8, 11, 12** у S_0 і S_1 станах

Сполука	Стан	Довжина зв'язків, Å				
		C1–C2	C2–C3 C1–C8	C3–C4 C8–C7	C4–C5 C7–C6	C5–C6
8	$S_0 (C_{4h})$	1.396	1.431	1.396	1.431	1.396
	$S_1 (C_{4h})$	1.424	1.395	1.424	1.395	1.424
2	$S_0 (C_{2v})$	1.456	1.377	1.452	1.352	1.462
	$S_1 (C_{2v})$	1.398	1.433	1.386	1.414	1.392
11	$S_0 (C_s)$	1.433	1.399	1.436	1.401	1.430
	$S_1 (C_s)$	1.398	1.425	1.399	1.430	1.394
12	$S_0 (C_s)$	1.435	1.402	1.438	1.404	1.432
	$S_1 (C_s)$	1.399	1.431	1.401	1.432	1.397

Всі інші C–C і C–X (X – гетероатом) довжини зв'язків при $S_0 \rightarrow S_1$ переході змінюються в діапазоні 0.001 – 0.033 Å.

Для бічних замісників у молекулах **8, 11, 12** спостерігаються лише незначні зміни в довжинах зв'язків (менше 0.001 Å) при переході у S_1 стан.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5

1. Гетероциркулені є яскравими представниками прояву вібронних ефектів в їх електронних спектрах поглинання. Аналіз електронно-коливальної структури для серії гетероанельованих циклооктатетраєнів проведений в рамках теорії функціоналу густини в наближеннях Франка-Кондона і Герцберга-Теллера. Виявлено всі вібронно-активні коливальні моди та оцінено їх інтенсивність. Представлені спектри Шпольського добре узгоджуються з експериментальними даними. Розрахунки точно передбачили інтенсивності електронно-коливальних сателітів, віднесених до 0-0 смуги. Розраховані енергії 0-0 і 0-1 смуг також добре відповідають експериментальним спектрам з різницею близько 0.3 еВ.

2. Перший електронний перехід в електронних спектрах поглинання досліджуваних гетероанельованих циклооктатетраєнів є слабкодозволений. Проте його інтенсивність значно зростає за рахунок електронно-коливальних взаємодій. Отже, флуоресценція є добре дозволеною, що дає можливість застосовувати їх у конструкції світловипромінюючих пристроїв.

3. Для розуміння природи електронно-коливального спектру поглинання проведено порівняння структурних параметрів в основному (S_0) і збудженому (S_1) станах. При цьому основні зміни спостерігаються в чергуванні одинарних і подвійних зв'язків у внутрішньому октатетраєновому циклі, а саме: зменшення довжин одинарних зв'язків і збільшення довжин подвійних зв'язків.

4. Найбільш вібронно активні моди у досліджуваних молекулах відповідають валентним деформаціям бензенових циклів в комбінації з позаплощинними СН коливаннями. Позаплощинні асиметричні коливання внутрішнього восьмичленного циклу також дають значний вклад у електронно-коливальну прогресію. Цей тип коливань характерний для усіх плоских гетероциркуленів.

РОЗДІЛ 6

РОЗРАХУНКИ НОВИХ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ТЕТРАОКСА[8]ЦИРКУЛЕНУ

Перспективним напрямом матеріалознавства є створення нових графеноподібних матеріалів (ГМ), структура яких крім атомів Карбону містила б гетероатоми Бору, Берилію, Нітрогену, Сульфуру, Силіцію, Оксигену тощо [158 – 160]. При цьому ефективним і більш простим підходом для створення таких полімерних сполук є цілеспрямований процес «самозбірки» матеріалів з окремих елементарних одиниць (будівельних блоків), в якості яких можуть виступати атоми, молекули тощо. Яскравими прикладами 2D матеріалів є полімери на основі молекул порфірину [161, 162], фталоціаніну [163], трифеніламіну [164] та інших [164]. Зазвичай, такі матеріали зберігають хороші механічні властивості, але при цьому володіють привабливими напівпровідниковими, оптичними і магнітними властивостями [165–167]. Останні виявляються в тому випадку, якщо в структуру ГМ вводити йони перехідних металів, зокрема Cu^{2+} , Cu^{1+} , Fe^{2+} тощо.

Розвиток хімії циркуленів призвів до виникнення ідеї моделювання нових одно- (1D) та двовимірних (2D) сітчастих полімерів на основі найпростішого тетраокса[8]циркулену [168–170]. Подібна «збірка» експериментально спостерігалася для молекул порфірину [85–87], які утворюють стабільний порфіриновий «лист» (тетрамер) з внутрішнім плоским циклооктатетраєновим ядром. Іншим прикладом самоорганізації циркуленів є утворення тривимірного графену з негативною гаусовою кривизною (Schwarzite P192) з вихідного сідлоподібного тетрабенза[8]циркулену [171]. В зв'язку з цим нами передбачено, що такі органічні 2D полімери основі ТОЦ [168–170] є перспективними матеріалами для наноелектроніки і нанофотоніки, а також в якості альтернативних полімерних молекулярних «рамок» (молекулярних сит). Тому дослідження електронної структури та спектральних властивостей та здатності до

комплексоутворення сітчастих ТОЦ-полімерів має бути інформативним для розвитку сучасного матеріалознавства графеноподібних матеріалів.

6.1. Структурні властивості сітчастих полімерів на основі ТОЦ та можливі шляхи їх синтезу

Великою перевагою тетраокса[8]циркуленів, ефективним для їх функціоналізації, є висока симетрія молекул, а також термічна і хімічна стійкість. Основними центрами функціоналізації ТОЦ є зв'язки СН, на підставі чого передбачено можливість «еволюції» тетраокса[8]циркуленів у одно- (1D) або двовимірні (2D) нанорозмірні матеріали (рис. 6.1) шляхом хімічної модифікації. До того ж залежно від способу з'єднання молекул ТОЦ між собою, можна отримати ГМ різної пористості, а в якості вихідних мономерів можуть виступати не лише молекули ТОЦ, але і їх похідні (наприклад тетрааза[8]циркулені), що істотно розширює можливості дизайну нових полімерів із заданими структурними параметрами та функціональними властивостями.

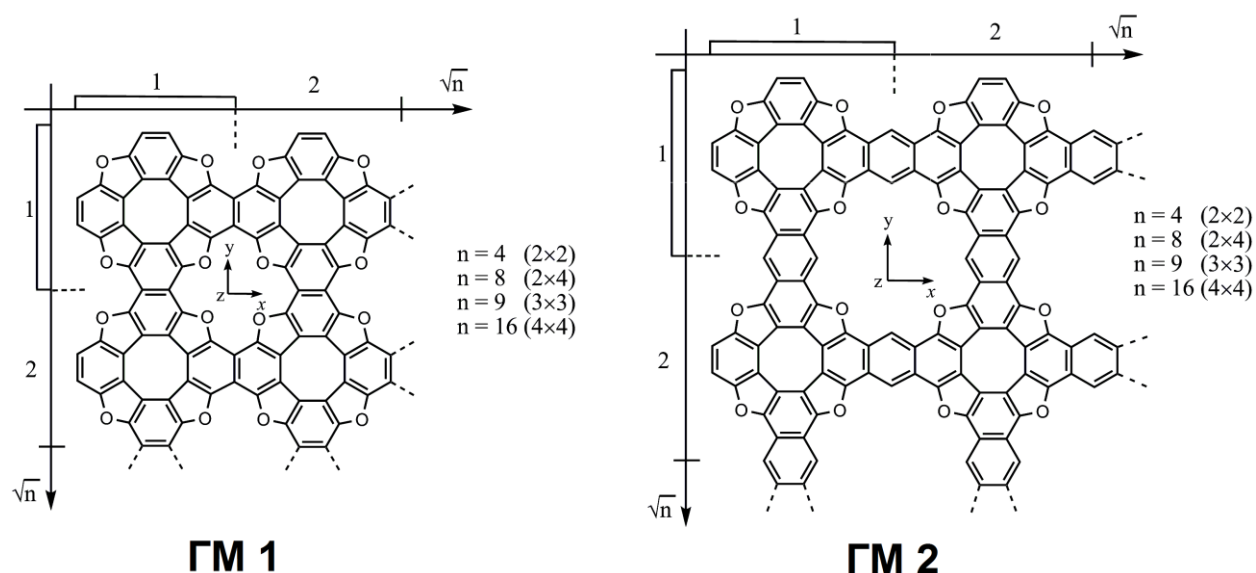


Рис. 6.1. Структура сітчастих полімерів на основі ТОЦ (n – загальне число структурних ТОЦ-одиниць, \sqrt{n} вказує на розмір відповідної сполуки).

Будову досліджуваних полімерів розглянемо на прикладі ГМ 1 і ГМ 2 (розмір 2x2), що відрізняються наявністю проміжного бензенового циклу в

системі **ГМ 2** (рис. 6.1). Для аналізу електронно-спектральних властивостей досліджуваних ГМ нами також були змодельовані високорозмірні структури складу 3×3 , 4×4 і був виконаний розрахунок енергії кристалічних орбіталей для безкінечних 2D структур із застосуванням періодичних граничних умов.

Розрахунки рівноважних геометричних параметрів моделей **ГМ 1, 2** проведено на рівні теорії функціоналу густини (DFT) із застосуванням гібридного обмінно-кореляційного функціоналу густини B3LYP [26, 27] і базису атомних орбіталей 6-21G(d) [103]. Відсутність уявних коливальних частот в ІЧ спектрах досліджуваних систем свідчить про знаходження істинного мінімуму на гіперповерхні повної енергії молекул.

За даними наших розрахунків [168–170] встановлено, що **ГМ 2** (2×2) у S_0 і T_1 станах має плоску структуру, яка відповідає точковій групі симетрії D_{4h} . Збуджений T_1 стан лежить вище по енергії на 2.24 eV в порівнянні з основним синглетним станом, проте геометричні параметри S_0 і T_1 станів мало відрізняються один від одного (рис. 6.2). В обох станах центральний октатетраєновий цикл характеризується альтернантною системою «коротких» і «довгих» C–C зв'язків, однак строге чергування C–C зв'язків порушується для напівциклів, що примикають до нафталенових фрагментів. Усереднений параметр альтернації зв'язків C–C (ΔR) у внутрішньому ЦОТ для основного стану S_0 становить 0.021 Å, що майже вдвічі більше, ніж для T_1 стану ($\Delta R = 0.013$ Å). Довжини радіальних зв'язків C–C і зв'язків C–O фуранових фрагментів для станів S_0 і T_1 слабо відрізняються один від одного з максимальним відхиленням 0.003 Å і 0.007 Å (рис. 6.2 *a*), відповідно. Всі інші довжини C–C зв'язків в бензенових циклах також варіюються у вузькому діапазоні з максимальним відхиленням 0.007 Å (рис. 6.2 *a*). Структурну подібність S_0 і T_1 станів можна пояснити сильною спіноюю делокалізацією в T_1 стані (рис. 6.2 *б*). Цей факт повинен також обумовлювати слабку спін-орбітальну взаємодію синглетів і триплетів [172] і великий час життя T_1 стану, що повинно відповідати малому виходу фосфоресценції $T_1 \rightarrow S_0$.

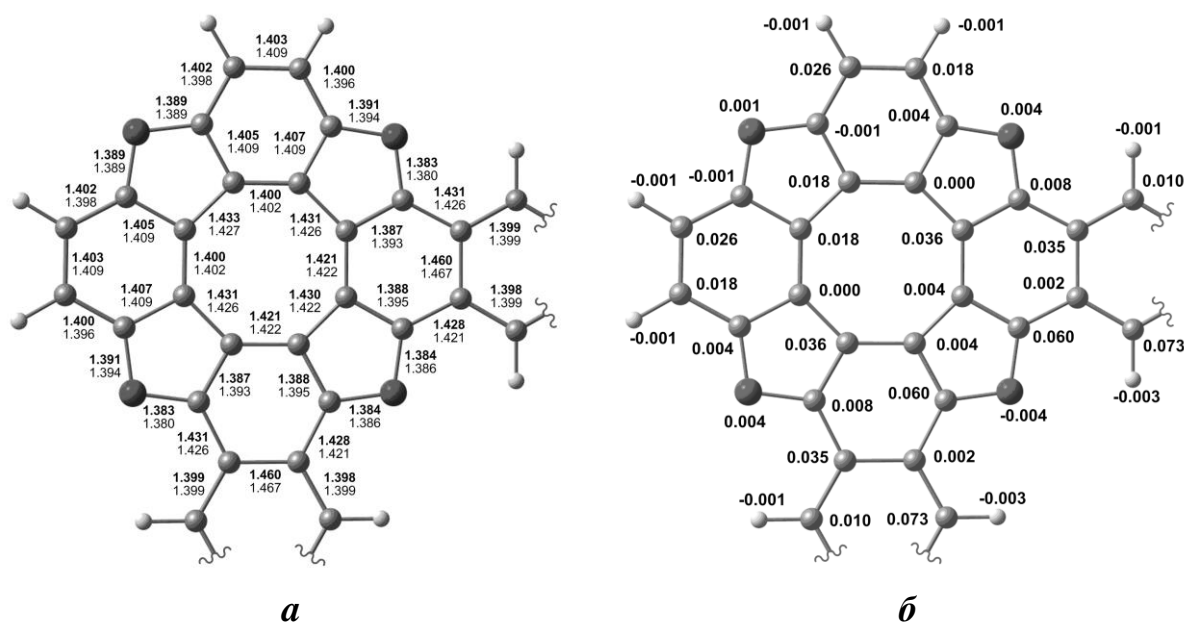


Рис. 6.2. Довжини зв'язків (**а**) для S_0 (верхнє значення) і T_1 (нижнє значення) станів **ГМ 2** (2×2) і розподіл спінової густини (по Малікену) для T_1 стану (**б**).

Для **ГМ 1** (2×2) характерні подібні структурні особливості [169], зокрема, збереження плоскої будови в T_1 стані, який має просторову симетрію основного синглетного стану (D_{4h}). Для **ГМ 1** (2×2) перший триплет має енергію 2.11 eV відносно основного синглетного стану, але геометричні параметри в обох станах схожі. Подібно **ГМ 2** (2×2), для **ГМ 1** (2×2) спостерігається альтернація С–С зв'язків у внутрішньому восьмичленному циклі; за аналогією параметр альтернації для S_0 стану (0.027 \AA) значно вищий, ніж для збудженого стану T_1 (0.017 \AA). Однак, для обох графеноподібних матеріалів **ГМ 1** і **ГМ 2** параметр ΔR є невисоким в порівнянні зі звичайним циклооктатетраеном симетрії D_{4h} ($\Delta R = 0.121 \text{ \AA}$) [91]. Цей факт якісно доводить слабкий антиароматичний характер внутрішнього ЦОТ досліджуваних ГМ, що підтверджено розрахунками індексів незалежних від ядер хімічних зсувів в роботах [168, 169].

Досліджувані полімери на основі ТОЦ мають здатність до згинання, утворюючи в результаті сідлоподібні структури. Так, наприклад, енергія вигину для лінійної структури **ГМ 2** розміром 2×4 становить 55.4 ккал/моль (рис. 6.3), яка може бути досягнута при нагріванні. Стрічкоподібні структури більшого розміру характеризуються нижчою енергією вигину за рахунок

меншого кута вигину π -спряженої системи. Таким чином, нами передбачено можливість утворення нанорозмірних одностінних високосиметричних нанотрубок на основі ТОЦ-полімерів (точкова група симетрії D_{8h}), які можуть утворюватися відповідно до механізму спіралізації (модель «равлика»), подібно до механізму утворення фулеренів [173]. Відповідно до цієї моделі, графеноподібний кластер, такий як ГМ 2 розміром 2×4 , поступово зростає (наприклад, до розміру ГМ 2×8), утворюючи зігнуту ГМ структуру, яка з метою мінімізації вільних вакансій замикається у циліндричну нанотрубку (рис. 6.3) Діаметр і довжина даного типу нанотрубок залежить від розміру вихідного ТОЦ-листа (наприклад, діаметр нанотрубки, побудованої на основі ТОЦ-структури розміром 2×8 , становить 27 \AA , рис. 6.3).

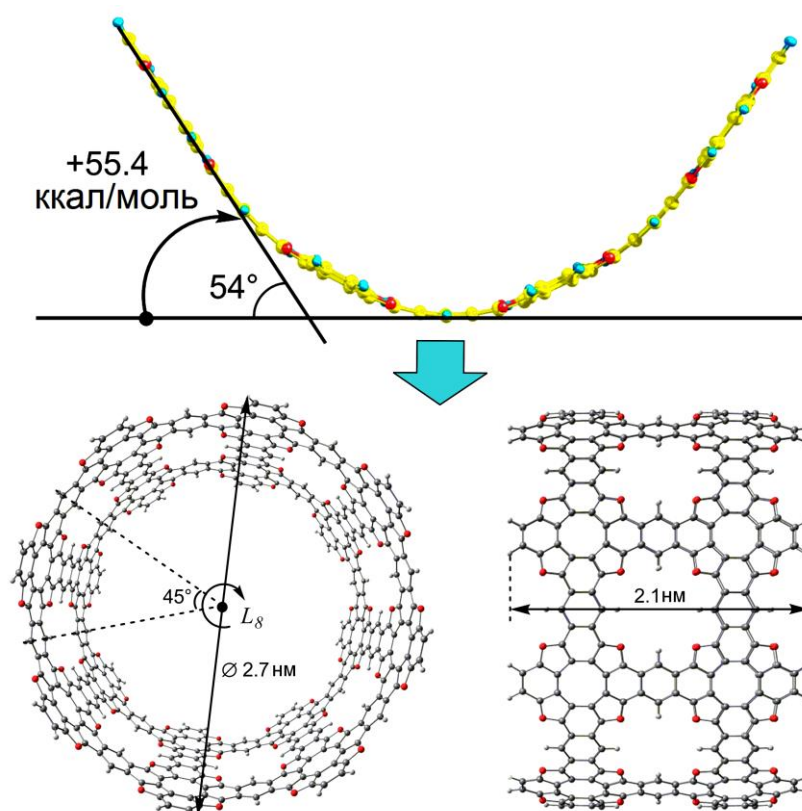


Рис. 6.3. Механізм спіралізації та оптимізована структура одностінної нанотрубки, утвореної з ТОЦ-листа розміром 2×8 (метод розрахунку DFT/B3LYP/6-21G(d)).

Нами [169] також запропоновано можливі шляхи синтезу цих ТОЦ-структур (схема 6.1). Перший спосіб включає міжмолекулярне дегідрогалогенування відповідних дибромодегідрогеліценів (схема 6.1 а). Такі реакції широко використовуються для функціоналізації СН зв'язків у молекулах гетероаренів [174]. Наступним потенційним шляхом синтезу є реакція Ульмана. На даний час саме за цією реакцією синтезовано більшість відомих на сьогодні 1D і 2D полімерів [175–178]. Розраховані значення зміни ентальпії і вільної енергії Гіббса вказують на термодинамічну можливість даних реакцій. До того ж термодинамічна і кінетична стабільність утворених полімерів на основі ТОЦ доведено в недавній роботі [179] на основі розрахунків молекулярної динаміки при температурі 300 К. Таким чином, синтез нових сітчастих полімерів на основі ТОЦ є актуальним завданням синтетичної хімії.

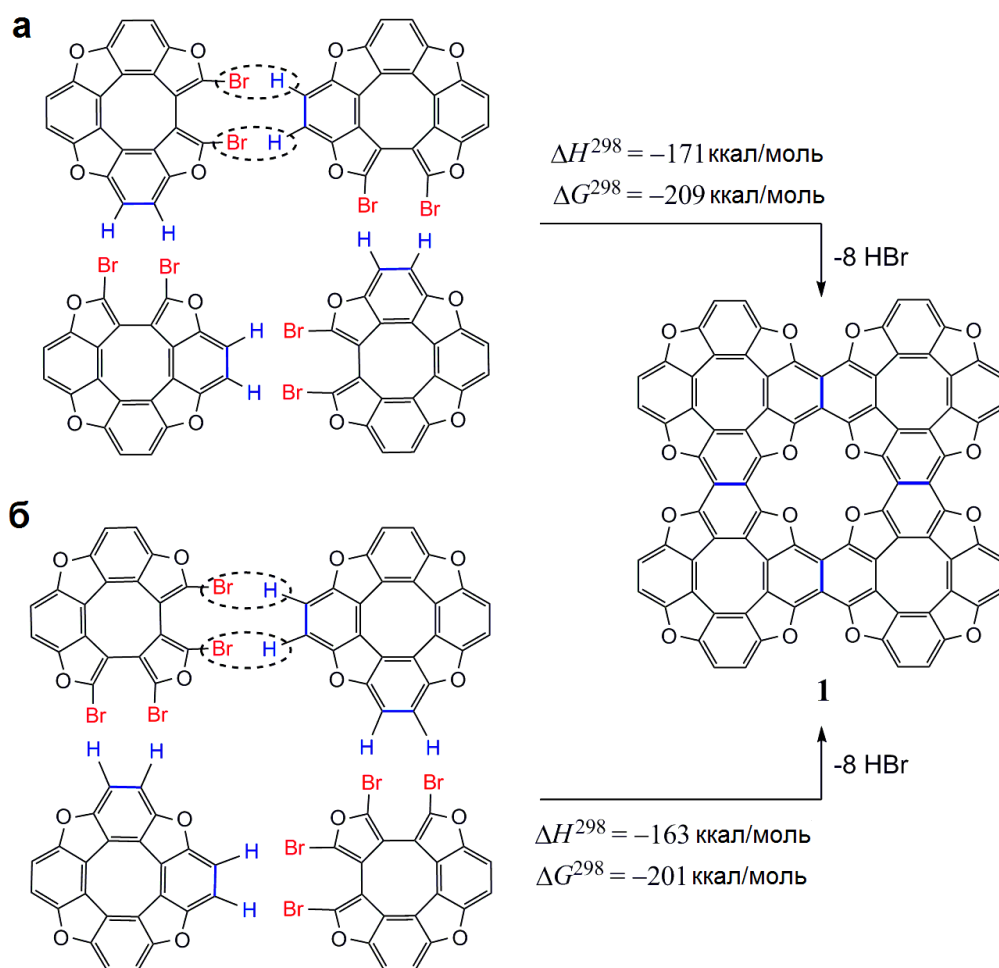


Рис. 6.4. Запропоновані шляхи синтезу сітчастих полімерів на основі тетраокса[8]циркулену.

6.2. Електронні спектри поглинання графеноподібних матеріалів на основі ТОЦ

Спектри поглинання вихідного тетраокса[8]циркулену, включаючи алкіл-заміщені похідні, отримані групами Хегберга і Піттелькова [11, 37, 180] і детально досліджені методом TD DFT в роботах [41, 42]. Показано, що молекула **ТОЦ** характеризується відсутністю помітного поглинання у видимій області спектру: перший максимум поглинання з дуже малою інтенсивністю спостерігається при 415 нм і може бути віднесений до забороненого по симетрії електронного переходу $X^1A_{1g} \rightarrow 1^1A_{2g}$, який набуває слабкої інтенсивності за рахунок прояву вібронних ефектів, що обговорювалося вище; другий інтенсивний максимум поглинання спостерігається уже у ближній УФ області при 376 нм і віднесений до двічі виродженого електронного переходу симетрії $X^1A_{1g} \rightarrow 1^1E_u$ [41, 42]. На відміну від вихідного **ТОЦ**, в спектрах досліджуваних **ГМ 1**, **ГМ 2** у видимій області спектра спостерігається дуже інтенсивне поглинання (рис. 6.5, табл. 6.1), яке пояснюється виникненням аценових хромофорів при спряженні фрагментів тетраокса[8]циркуленів.

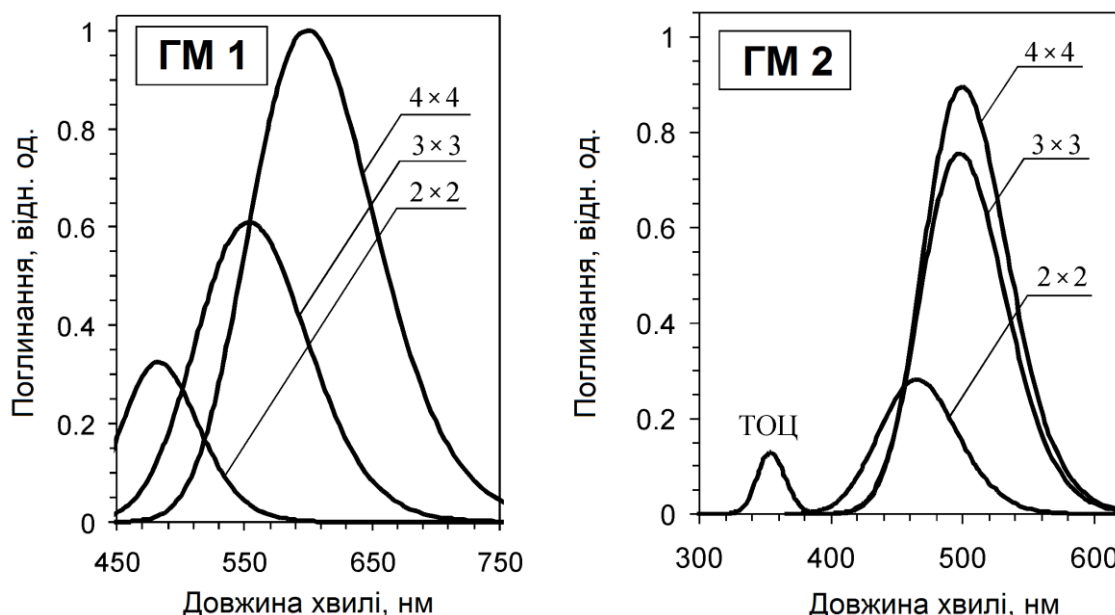


Рис. 6.5. Розраховані методом DFT/B3LYP/3-21G електронні спектри поглинання для різного розміру 2D **ГМ 1** і **ГМ 2** в порівнянні з молекулою найпростішого тетраокса[8]циркулену (**ТОЦ**).

У розрахованих спектрах поглинання полімерних сполук на основі ТОЦ перший електронний перехід $X^1A_{1g} \rightarrow 1^1A_{2g}$ заборонений по симетрії в електродипольному наближенні ($M_{xy} = 0$), проте проявляє високі значення магнітно-дипольного моменту переходу μ_z (табл. 6.1). Сильне поглинання у видимій області спектру обумовлене дозволенними в електродипольному наближенні двічі виродженими електронними переходами симетрії $X^1A_{1g} \rightarrow 1^1E_{1u}$, для яких характерні високі значення сили осцилятора (табл. 6.1).

Таблиця 6.1*

Основні фотофізичні дані сітчастих полімерів ГМ 1 і ГМ 2

Сполука	Стан	Перехід	λ , нм	$M_{xy},^a$ а.о	μ_z, β^b	f^c
ГМ 1						
2×2	S ₁	$X^1A_{1g} \rightarrow 1^1A_{2g}$	519	0	6.22	0
	S ₂₍₃₎	$X^1A_{1g} \rightarrow 1^1E_u$	482	3.40	0	0.730
	S ₁₁₍₁₂₎	$X^1A_{1g} \rightarrow 3^1E_u$	382	1.66	0	0.219
3×3	S ₁	$X^1A_{1g} \rightarrow 1^1A_{2g}$	592	0	10.69	0
	S ₂₍₃₎	$X^1A_{1g} \rightarrow 1^1E_u$	561	0.89	0	1.158
4×4	S ₁	$X^1A_{1g} \rightarrow 1^1A_{2g}$	635	0	15.62	0
	S ₂₍₃₎	$X^1A_{1g} \rightarrow 1^1E_u$	610	5.69	0	1.605
	S ₅₍₆₎	$X^1A_{1g} \rightarrow 2^1E_u$	576	3.87	0	0.788
2×4	S ₁	$X^1A_g \rightarrow 1^1B_{1u}$	562	6.52	0	2.296
	S ₆	$X^1A_g \rightarrow 2^1B_{2u}$	500	3.47	0	0.732
	S ₁₁	$X^1A_g \rightarrow 2^1B_{2u}$	459	2.48	0	0.407
	S ₁₆	$X^1A_g \rightarrow 4^1B_{1u}$	435	2.52	0	0.443
	S ₁₇	$X^1A_g \rightarrow 5^1B_{1u}$	430	0.39	0	0.150
	S ₂₅	$X^1A_g \rightarrow 8^1B_{1u}$	408	1.90	0	0.270
	S ₂₈	$X^1A_g \rightarrow 9^1B_{1u}$	400	2.57	0	0.501
ГМ 2						
2×2	S ₁	$X^1A_{1g} \rightarrow 1^1A_{2g}$	508	0	8.30	0
	S ₂₍₃₎	$X^1A_{1g} \rightarrow 1^1E_u$	454	3.23	0	0.700
3×3	S ₁	$X^1A_{1g} \rightarrow 1^1A_{2g}$	518	0	18.80	0
	S ₅₍₆₎	$X^1A_{1g} \rightarrow 2^1E_u$	484	5.60	0	1.965
4×4	S ₁	$X^1A_{1g} \rightarrow 1^1A_{2g}$	522	0	32.50	0
	S ₄₍₅₎	$X^1A_{1g} \rightarrow 2^1E_u$	500	6.19	0	2.311
2×4	S ₁	$X^1A_g \rightarrow 1^1B_{2u}$	505	0.23	0	0.003
	S ₂₍₃₎	$X^1A_g \rightarrow 1^1B_{1u}$	498	6.991	0	2.978

*Примітка до табл. 6.1. ^a M_{xy} – електричний дипольний момент переходу у площині xy ;

^b β – магнетон Бора; ^c f – сила осцилятора.

Цікавою особливістю спектрів поглинання **ГМ 2** (рис. 6.5) є те, що інтенсивність поглинання є розмірно-залежною величиною і пропорційно зростає при збільшенні розміру ГМ. Довжина хвилі поглинання при цьому досягає граничного значення при розмірі структури 3×3 . Подібна картина спостерігається також для одновимірних (лінійних) і двовимірних «сітчастих» моделей **ГМ 1** [169], однак для них не спостерігається досягнення граничного значення довжини хвилі першого (найбільш інтенсивного) максимуму поглинання, який продовжує монотонно зростати при збільшенні площини спряження **ГМ 1**. Аналогічний ефект спостерігається також для спряжених порфіринів: зростання полімерного ланцюга приводить до лінійного росту довжини хвилі першого максимуму поглинання, що дозволяє досягти інтенсивного поглинання в широкому діапазоні ІЧ спектру [181]. Таким чином, сітчасті полімери на основі тетраокса[8]циркулену демонструють цікаві розмірно-залежні оптичні властивості, перспективні для цілей нанофотоніки і фотовольтаїки.

6.3. Напівпровідникові властивості полімерів на основі ТОЦ

Для дослідження напівпровідникових властивостей **ГМ 1** і **ГМ 2** було використано концепцію «НОМО-LUMO gap» (HLG) інженерії [164], яка передбачає дизайн матеріалів із заданою шириною забороненої зони між вищою зайнятою (ВЗМО або НОМО) і нижчою вакантною (НВМО або LUMO) молекулярними орбіталями.

Поведінку параметру HLG при зміні розміру спряженого полімеру **ГМ 1** показано на рис. 6.6. Помітно, що значення HLG зменшуються на ~ 1.2 eV у випадку 1D полімеру (при переході від мономеру $n = 1$ до нескінченної лінійної структури, коли $n \rightarrow \infty$), тоді як у випадку 2D полімеру зменшення HLG більш різке і становить ~ 2.0 eV. Таким чином, принципова відмінність між спряженими 1D і 2D полімерами на основі ТОЦ є очевидною і полягає в тому, що при зростанні параметра n величина HLG швидко зменшується і досягає межі для лінійних 1D полімерів, в той час як для

плоских 2D полімерів спостерігається більш різке зменшення параметру HLG при зростанні полімерного листа.

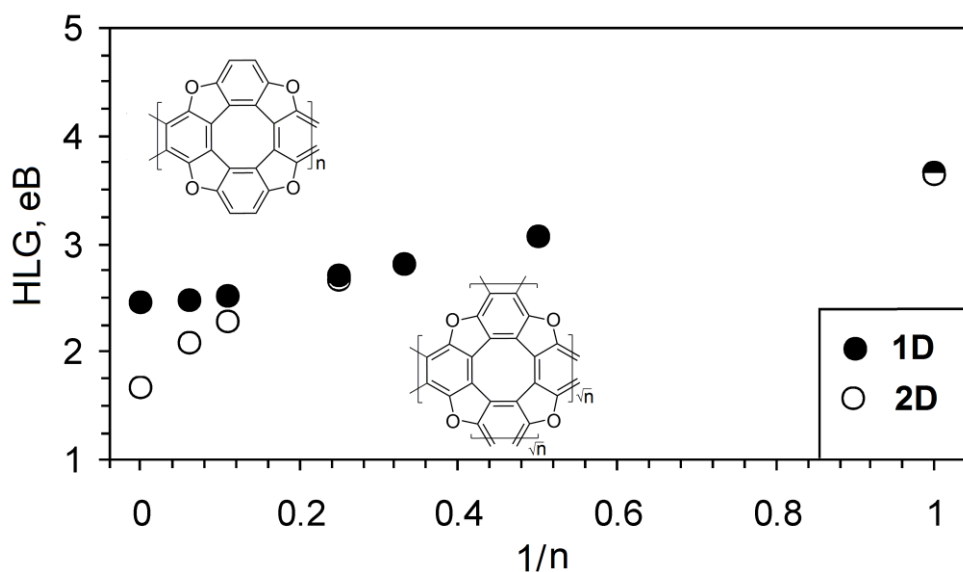


Рис.6.6. Розмірна залежність параметра HLG від числа ланок (n) 1D і 2D полімерів для ГМ 1.

Це дозволяє передбачити, що досліджувані моделі двовимірних ГМ 1 мають досить низькі значення HLG (~ 1.66 eV при граничній умові $n \rightarrow \infty$) в порівнянні з більшістю відомих 2D-спряжених полімерів [164], тобто належать до органічних напівпровідників. Одномірні стрічкоподібні тетраокса[8]циркулени також характеризуються істотно низькими значеннями HLG, якщо порівнювати з іншими спряженими 1D полімерами [164].

Для визначення типу провідності досліджуваних моделей ГМ нами виконані розрахунки енергій реорганізації дірок (λ_+) і електронів (λ_-) в умовах поступового зростання ГМ за рівнянням [182–184]:

$$\lambda_{-/+} = (E_{-/+}^* - E_{-/+}) + (E_{-/+}^{**} - E_0),$$

де E_0 – величина повної енергії основного стану нейтральної молекули (після процедури оптимізації), $E_{-/+}$ – повна енергія відповідних аніон- і катіон радикалів (після процедури оптимізації), $E_{-/+}^{**}$ – енергія нейтральної молекули, розрахована без оптимізації на геометрії аніон- і катіон радикалів, $E_{-/+}^*$ – енергія аніон- і катіон радикалів, розрахована без оптимізації на

геометрії нейтральної молекули. Електронно-діркова провідність тим вище, чим менше значення величини $\lambda_-(\lambda_+)$. Розраховані енергії реорганізації наведені в таблиці 6.2 на прикладі ГМ 1.

Таблиця 6.2

Енергії реорганізації дірок (λ_+) і електронів (λ_-) для 1D і 2D моделей ГМ 1

ГМ 1		λ_+ , eV	λ_- , eV
2D	(2×2)	0.045	0.066
	(3×3)	0.042	0.041
	(4×4)	0.032	0.035
1D	(1×2)	0.155	0.115
	(1×3)	0.107	0.081
	(1×4)	0.066	0.068
	(1×9)	0.033	0.032
	(2×16)	0.019	0.020
ТОЦ	(1×1)	0.203	0.196

З таблиці 6.2 видно, що для початкової системи ГМ 1 (2×2) діркова провідність частково переважає над електронною ($\lambda_+ > \lambda_-$), проте з подальшим ростом ГМ провідність набуває амбіполярного характеру. Для лінійних 1D полімерів ТОЦ спостерігається схожа картина, з тією відмінністю, що на початкових стадіях росту полімерного ланцюга електронна провідність частково переважає над дірковою ($\lambda_+ < \lambda_-$).

6.4. Комплексоутворення з йонами лужних, лужноземельних та перехідних металів

Структурні особливості комплексів на основі ТОЦ

Як видно з рис. 6.6, структури на основі ТОЦ містять оксигеновмісні порожнини, подібні за будовою до краун-ефірів, які здатні утворювати стійкі комплекси з йонами металів і, зокрема, з катіонами лужних, лужноземельних та перехідних металів [185–188]. Подібне явище «самозбірки» функціональних макроциклічних лігандів спостерігалось експериментально для інших металічних комплексів [166, 189, 190].

Нами проведено квантово-хімічне моделювання комплексів з макроциклічними лігандами на основі ТОЦ [191, 192] з йонами металів

методом DFT/B3LYP [26, 27] в базисних наборах 6-31G(d) для легких атомів [103] та двооекспонентного базису з ефективними потенціалами остову Lan12Dz для важких атомів Барію, Стронцію та атомів перехідних металів [193].

В результаті встановлено [191, 192], що майже всі досліджувані комплекси **1–13** належать до точкової групи симетрії D_{4h} (рис. 6.7) (за виключенням менш симетричного комплексу **11**, який належить до точкової групи симетрії C_{2h} , в основному триплетному стані) (рис. 6.7). Аналогічне пониження симетрії спостерігається і для комплексу **12** у збудженому триплетному стані, який лежить на 4.16 ккал/моль вище за основний синглетний стан. Звідси слідує, що чотири зв'язки M–O у плоских комплексах **1–5**, **8–10**, **11** ($S=0$) і **12** ($S=1$) (рис. 6.7) і вісім M–O зв'язків у сендвічевих комплексах **6**, **7**, **13** (рис. 6.8) еквівалентні за довжиною та електронними критеріями (табл. 6.3, 6.4). Для комплексу **11**, для якого збуджений синглетний стан ($S=0$) лежить вище на 33.5 ккал/моль від основного триплетного стану з двома неспареними електронами ($S=1$), чотири координаційні зв'язки є попарно еквівалентні (табл. 6.4). Таким чином, внутрішня координаційна сфера має плоско-квадратну структуру для комплексів **1–5**, **8–10**, **11** ($S=0$) і **12** ($S=1$) і форму прямокутної призми для сендвічевих комплексів **6**, **7**, **13**.

Селективність комплексоутворення йонів лужних, лужноземельних та перехідних металів з ТОЦ-листами можна інтерпретувати з точки зору строгої кореляції між розміром катіона і макроциклічної порожнини ТОЦ-тетрамера (аналогічно до комплексоутворення краун-ефірів з йонами металів [185–188]). Виявлено, що ТОЦ-лист, для якого діаметр 16-краун-4 порожнини дорівнює 4.1 Å (відстань між двома протилежними атомами Оксигену), найбільш відповідає для включення в порожнину йонів лужних металів Li^+ і Mg^{2+} з йонними радіусами 0.59 і 0.57 Å [194], відповідно, а також йонів перехідних металів Cu^{1+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} і Pt^{2+} , які мають майже однакові йонні радіуси ~ 0.60 Å [194]. Збільшення порожнини шляхом

введення проміжних чотирьохчленних циклів в ТОЦ-тетрамер (рис. 6.7) робить можливим включення в розширену порожнину 20-краун-4 (відстань між двома протилежними атомами Оксигену дорівнює 6.0 Å) йонів K^+ , Ba^{2+} та Sr^{2+} з йонними радіусами 1.37, 1.35 і 1.26 Å, відповідно (рис.6.7) [194]. При цьому, менші за розміром йони (Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} і Ca^{2+}) не можуть ефективно утримуватися у великій порожнині 20-краун-4, так як і великі йони (K^+ , Ba^{2+} і Sr^{2+}) не здатні зайняти порожнину 16-краун-4 у зв'язку з сильним кулонівським відштовхуванням. Тим не менш, ми не виключаємо можливості включення в макроциклічну порожнину катіонів з меншим йонним радіусом, з врахуванням того, що при комплексоутворенні катіон повинен зміщуватися від центру порожнини до одного з атомів Оксигену [195].

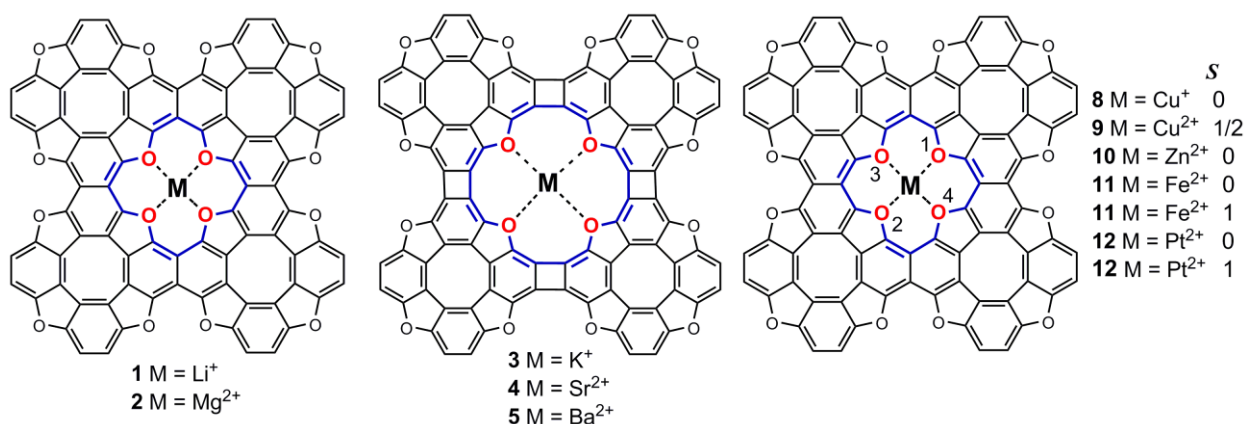


Рис. 6.7. Структура комплексів йонів лужних, лужноземельних і перехідних металів з макроциклічними лігандами на основі тетраокса[8]циркулену.

Якщо йони є занадто великими для включення в макроциклічну порожнину, то вони можуть утворювати комплекси сендвічевого типу, формуючи при цьому кубічну координаційну сферу з восьми атомів Оксигену. Це один з небагатьох прикладів кубічної кисневої координації навколо йонів лужних, лужноземельних і перехідних металів.

QТАІМ аналіз $M-O$ зв'язків у ТОЦ-комплексах

Для рівноважної геометрії кожного комплексу проведено аналіз функції розподілу електронної густини $\rho(r)$ в рамках теорії Бейдера «Атоми в молекулах» (QТАІМ) [110, 196–198]. Для розрахунку енергії координаційних $M-O$ зв'язків та інших міжмолекулярних контактів (π -стекінг взаємодій в

комплексах **6, 7, 13**) використовувалась кореляційна залежність Еспінози [199–203]:

$$E = 313.754 \nu(r), \quad 6.1$$

де E – енергія міжатомної взаємодії (ккал/моль), $\nu(r)$ – густина потенціальної енергії (а.о.) у відповідній критичній точці (3, –1). Відповідно до теорії Бейдера, критичною точкою (КТ) називається точка в просторі, в якій перша похідна функції електронної густини $\rho(r)$ рівна нулю [110, 196–198]. Саме наявність критичної точки (3, –1) є необхідною і достатньою умовою існування хімічних зв'язків (незалежно від їх типу та міцності).

Відповідно до методу Бейдера всі хімічні зв'язки можна класифікувати на основі знаків Лапласіана електронної густини $\nabla^2\rho(r)$ в КТ зв'язку і густини електронної енергії Кремера-Крака [204], яка виражається формулою:

$$h_e(r) = g(r) + \nu(r), \quad 6.2$$

де $g(r)$ – густина кінетичної енергії в КТ (3, –1), $\nu(r)$ – густина потенціальної енергії в КТ (3, –1):

- 1) $\nabla^2\rho(r) < 0$, $h_e(r) < 0$ – більшість слабкополярних ковалентних зв'язків;
- 2) $\nabla^2\rho(r) > 0$, $h_e(r) < 0$ – полярні ковалентні зв'язки, міцні водневі зв'язки, координаційні зв'язки;
- 3) $\nabla^2\rho(r) > 0$, $h_e(r) > 0$ – взаємодії замкнених оболонок (йонні зв'язки, водневі і ван-дер-ваальсові взаємодії).

Топологію електронної густини аналізували за допомогою програмного пакету AIMAll [111]. Розрахунки в рамках методу DFT проведено в рамках програмного комплексу Gaussian09 [113].

На основі проведеного QTAİM аналізу встановлено, що співвідношення елементів кривизни $|\lambda_1/\lambda_3|$ для всіх М–О зв'язків у комплексах з йонами лужних та лужноземельних металів варіюється у вузькому діапазоні 0.149–0.189 (тобто $|\lambda_1/\lambda_3| < 1$). Цей факт вказує на значне зниження концентрації електронної густини в міжатомному просторі, що

зазвичай характерно для взаємодій замкнених оболонок. При цьому для всіх критичних точок M–O зв'язків виконуються умови: $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$, $h_e(\mathbf{r}) > 0$ ($|\nu(\mathbf{r})| < g(\mathbf{r})$), (табл. 6.3, 6.4), що дозволяє додатково класифікувати M–O зв'язки як взаємодії замкнених оболонок з точки зору формалізму теорії Бейдера [110, 196–198].

Дійсно, дуже низькі значення індексів делокалізації (DI) для зв'язків M–O (табл. 6.3, 6.4) у комплексах з йонами лужних та лужноземельних металів вказують на незначну концентрацію електронів в міжатомному просторі між атомами Оксигену і відповідного йону металу. В цьому випадку індекси делокалізації можуть бути прямо інтерпретовані як порядок M–O зв'язку [198].

Таблиця 6.3*

Значення функції $\rho(r)$, елементів кривизни (λ), їх відношення ($|\lambda_1/\lambda_3|$ і $\varepsilon = \lambda_1/\lambda_2 - 1$) в критичній точці M–O зв'язку та параметри локалізації електронної густини (DI – індекс делокалізації, LI – індекс локалізації, q – заряд атома) для комплексів 1–13

Комплекс	Зв'язок	$\lambda_1, e \times a_0^{-5} *$	$\lambda_2, e \times a_0^{-5}$	$\lambda_3, e \times a_0^{-5}$	$ \lambda_1/\lambda_3 $	ε	DI	LI (M)	q
1 (S = 0)	Li ⁺ ...O	-3.26×10 ⁻²	-3.15×10 ⁻²	0.204	0.160	0.034	0.0511	1.962	0.9265
2 (S = 0)	Mg ²⁺ ...O	-5.96×10 ⁻²	-5.39×10 ⁻²	0.402	0.148	0.105	0.1286	9.932	1.7878
3 (S = 0)	K ⁺ ...O	-9.01×10 ⁻³	-8.33×10 ⁻³	5.68×10 ⁻²	0.159	0.081	0.0545	17.918	0.9601
4 (S = 0)	Sr ²⁺ ...O	-1.20×10 ⁻²	-1.05×10 ⁻²	7.29×10 ⁻²	0.165	0.138	0.1002	35.916	1.8484
5 (S = 0)	Ba ²⁺ ...O	-1.66×10 ⁻²	-1.50×10 ⁻²	8.79×10 ⁻²	0.189	0.103	0.1307	53.846	1.8546
6 (S = 0)	K ⁺ ...O	-1.19×10 ⁻²	-1.13×10 ⁻²	7.56×10 ⁻²	0.157	0.053	0.0554	17.817	0.9354
7 (S = 0)	Ca ²⁺ ...O	-2.15×10 ⁻²	-1.99×10 ⁻²	0.131	0.164	0.077	0.1166	17.839	1.8078
8 (S = 0)	Cu ¹⁺ – O	-8.84×10 ⁻²	-8.37×10 ⁻²	0.4610	0.192	0.055	0.3280	27.496	0.7695
9 (S = 1/2)	Cu ²⁺ – O	-8.83×10 ⁻²	-8.38×10 ⁻²	0.4614	0.191	0.054	0.3273	27.495	0.7725
10 (S = 0)	Zn ²⁺ – O	-1.01×10 ⁻¹	-9.46×10 ⁻²	0.5565	0.182	0.065	0.3416	27.773	1.4770
11 (S = 0)	Fe ²⁺ – O _{1,2}	-1.34×10 ⁻¹	-4.47×10 ⁻²	0.5945	0.225	1.993	0.4564	24.097	1.3338
	Fe ²⁺ – O _{3,4}	-2.58×10 ⁻²	-1.05×10 ⁻²	0.4865	0.053	1.455	0.4572		
11 (S = 1)	Fe ²⁺ – O	-0.89×10 ⁻¹	-0.02×10 ⁻²	0.5450	0.163	2.155	0.4380	24.075	1.1625
12 (S = 0)	Pt ²⁺ – O	-1.10×10 ⁻¹	-9.83×10 ⁻²	0.7140	0.154	0.114	0.6099	75.546	1.0820
12 (S = 1)	Pt ²⁺ – O _{1,2}	-9.24×10 ⁻²	-9.15×10 ⁻²	0.6439	0.1435	0.010	0.4900	76.246	0.6449
	Pt ²⁺ – O _{3,4}	-9.23×10 ⁻²	-9.14×10 ⁻²	0.6429	0.1436	0.010	0.4896		
13 (S = 0)	Cd ²⁺ – O	-2.94×10 ⁻²	-2.78×10 ⁻²	0.1660	0.177	0.586	0.2551	45.744	1.5489

*Примітка до таблиці 6.3.:

a_0 – радіус першої Борівської орбіти;

S – спінове число.

Таблиця 6.4*

Довжини зв'язків (d) і топологічні параметри функції розподілу електронної густини $\rho(\mathbf{r})$ М–О зв'язків для комплексів 1–13

Комплекс	Зв'язок	$d, \text{Å}$	$\rho(\mathbf{r}), e \times a_0^{-3}$	$v(\mathbf{r}), a.o.$	$g(\mathbf{r}), a.o.$	$h_e(\mathbf{r}), a.o.$	$\nabla^2 \rho(\mathbf{r}), e \times a_0^{-5}$	$E,$ ккал/моль
1 ($S = 0$)	Li ⁺ – O	2.040	2.03×10^{-2}	-2.08×10^{-2}	2.80×10^{-2}	0.12×10^{-2}	0.140	–6.526
2 ($S = 0$)	Mg ²⁺ – O	2.036	3.85×10^{-2}	-4.90×10^{-2}	6.04×10^{-2}	1.15×10^{-2}	0.288	–15.374
3 ($S = 0$)	K ⁺ – O	2.983	9.28×10^{-3}	-7.15×10^{-3}	8.51×10^{-3}	1.36×10^{-3}	3.95×10^{-2}	–2.243
4 ($S = 0$)	Sr ²⁺ – O	2.954	1.25×10^{-2}	-7.89×10^{-3}	1.02×10^{-2}	2.34×10^{-3}	5.03×10^{-2}	–2.477
5 ($S = 0$)	Ba ²⁺ – O	2.976	1.77×10^{-2}	-1.26×10^{-2}	1.33×10^{-2}	0.74×10^{-3}	5.63×10^{-2}	–3.953
6 ($S = 0$)	K ⁺ – O	2.853	1.21×10^{-2}	-9.92×10^{-3}	1.15×10^{-2}	1.58×10^{-3}	5.23×10^{-2}	–3.112
7 ($S = 0$)	Ca ²⁺ – O	2.622	1.95×10^{-2}	-1.77×10^{-2}	2.00×10^{-2}	2.34×10^{-3}	8.94×10^{-2}	–5.542
8 ($S = 0$)	Cu ¹⁺ – O	2.082	6.444×10^{-2}	–0.1196	0.0958	–0.0238	0.2890	–37.512
9 ($S = 1/2$)	Cu ²⁺ – O	2.081	6.443×10^{-2}	–0.1195	0.0959	–0.0236	0.2893	–37.500
10 ($S = 0$)	Zn ²⁺ – O	2.042	6.815×10^{-2}	–0.1183	0.1040	–0.0140	0.3604	–37.023
11 ($S = 0$)	Fe ²⁺ – O _{1,2}	2.012	7.249×10^{-2}	–0.1246	0.1143	–0.0107	0.4161	–39.219
	Fe ²⁺ – O _{3,4}	2.038	5.509×10^{-2}	–0.1074	0.1099	0.0025	0.4514	–33.703
11 ($S = 1$)	Fe ²⁺ – O	2.018	6.720×10^{-2}	–0.1210	0.1114	–0.0096	0.4340	–37.964
12 ($S = 0$)	Pt ²⁺ – O	2.063	9.801×10^{-2}	–0.1560	0.1410	–0.0150	0.5061	–48.946
12 ($S = 1$)	Pt ²⁺ – O _{1,2}	2.138	8.201×10^{-2}	–0.1303	0.1226	–0.0077	0.4600	–40.880
	Pt ²⁺ – O _{3,4}	2.139	8.190×10^{-2}	–0.1300	0.1224	–0.0076	0.4592	–40.790
13 ($S = 0$)	Cd ²⁺ – O	2.554	2.830×10^{-2}	–0.0276	0.0274	–0.0002	0.1085	–8.660

* Примітка до таблиці 6.4: S – спінове число;

$h_e(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + g(\mathbf{r})$, де $g(\mathbf{r})$ – густина кінетичної енергії в КТ (3, –1);

$1/4 \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) = 2g(\mathbf{r}) + v(\mathbf{r})$.

Слід зазначити, що для координаційних зв'язків М²⁺–О, утворених йонами лужноземельних металів, значення індексів ДІ варіюються в діапазоні 0.1002–0.1307 і майже в два рази вищі, ніж ДІ значення для М⁺–О у комплексах лужних металів 1 і 3 (табл. 6.3). З таблиці 6.3 можна побачити, що розраховані ДІ індекси безпосередньо корелюють з індексами локалізації (L) і величиною атомного заряду (q), а саме збільшення ДІ призводить до зменшення заселеності електронами атомного остову, яка визначається з параметрів L і q .

Щодо стабільності комплексів 1–5, то очевидно, що 16-краун-4 порожнина утримує катіони Mg²⁺ і Li⁺ сильніше, ніж розширена 20-краун-4, яка зв'язує йони K⁺, Ba²⁺, Sr²⁺. Розрахована енергія М–О зв'язків, утворених йонами Li⁺ і Mg²⁺, за формулою Еспінози (6.1) рівна 26.1 і 61.5 ккал/моль, відповідно, визначаючи велику стабільність комплексу 2 ([Mg(ТОС)]²⁺).

Вища стабільність комплексу **2** відносно комплексу **1** може бути пояснена сильнішою взаємною поляризацією і електростатичним притягуванням між двохранядним йоном Mg^{2+} і атомами Оксигену центральної краун-порожнини. Енергія зв'язування катіонів для комплексів **3–5** значно нижча (табл. 6.4) за рахунок великого розміру порожнини 20-краун-4, яка неповністю компенсується розміром катіона при комплексоутворенні.

Всі критичні точки M–O зв'язків у комплексах з йонами перехідних металів характеризуються позитивними значеннями Лапласіана електронної густини $\nabla^2\rho(r) > 0$ і негативними значеннями густини електронної енергії Кремера-Крака $h_e(r) < 0$, що дозволяє віднести ці M–O зв'язки до проміжного типу взаємодій. Співвідношення елементів кривизни $|\lambda_1/\lambda_3|$ для M–O зв'язків у комплексах перехідних металів варіюється в діапазоні 0.154–0.225 (табл. 6.3), тобто $|\lambda_1/\lambda_3| < 1$, що вказує на розрідження електронної густини в міжатомному просторі і відповідає слабо ковалентним хімічним зв'язкам.

Важливим критерієм стабільності M–O зв'язків є параметр еліптичності (ϵ) [198], який розраховується як співвідношення елементів кривизни $(\lambda_1/\lambda_2 - 1)$ в критичній точці зв'язку M–O. Значення еліптичності для всіх координаційних зв'язків M–O у досліджуваних комплексах з йонами перехідних металів є досить низькими (табл. 6.3), вказуючи на динамічну стабільність координаційних M–O зв'язків.

З рис. 6.8 помітно, що катіони K^+ , Ca^{2+} , Cd^{2+} симетрично утримуються між двома площинами ТОЦ-тетрамерів за рахунок утворення восьми еквівалентних M–O зв'язків з енергіями -3.1 , -5.5 , -8.6 ккал/моль, відповідно (табл. 6.4). QТАІМ аналіз також передбачив додаткову стабілізацію сендвічевих комплексів **6**, **7** і **13** за рахунок наявності π -стекинг взаємодій, які виникають між двома паралельними площинами ТОЦ-тетрамерів. Повна енергія π -стекинг взаємодій, розрахована за формулою Еспінози (6.1), складає -2.2 , -12.6 , -10.18 ккал/моль для комплексів **6**, **7** і **13**, відповідно (табл. 6.4). Така велика різниця в енергіях обумовлена наявністю коротших міжплощинних відстаней між тетрамерами в комплексі **7** і **13** ($b = 3.945$ в

комплексі **6**, в той час як для комплексів **7** $b = 3.254$, **13** $b = 3.024$ Å рис. 6.8). В результаті чого спостерігається значно більше накопичення локальної густини потенціальної енергії в міжатомному просторі комплексу **6** у порівнянні з комплексами **7** і **13**. На закінчення слід зазначити, що ТОЦ-листи є плоскими у вільному стані, але при комплексоутворенні вони вигинаються (рис. 6.8, **b**) через утворення зв'язків М–О і виникнення π -стекінг взаємодій (кут вигину становить 4° , 6° і 7° для комплексів **6**, **7** і **13**, відповідно).

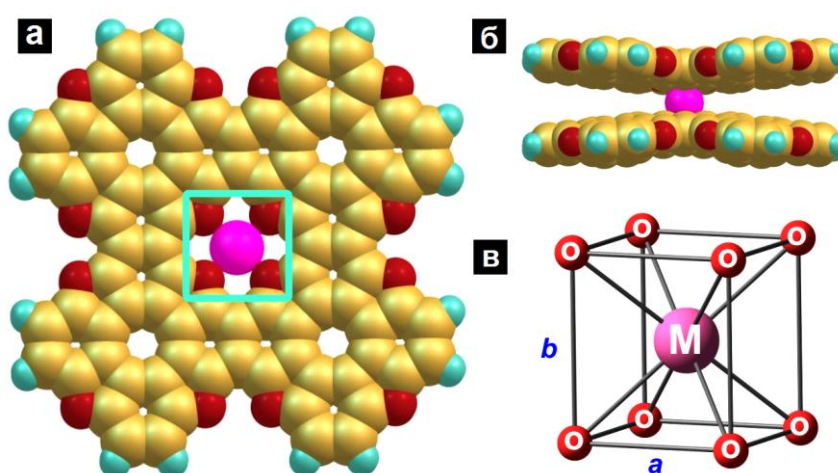


Рис. 6.8. Оптимізована структура сендвічевих комплексів $[M(\text{ТОЦ})_2]^{n+}$ ($M = \text{K}^+$, **6**; Ca^{2+} , **7**; Cd^{2+} , **13**): а – вид зверху, б – вид збоку, в – координаційна сфера йонів металів K^+ , Ca^{2+} , Cd^{2+} ($a \neq b$).

Таким чином, такі ТОЦ-листи є можливими аналогами біологічних каналів, які відіграють ключову роль у регуляції потоку йонів металів через кліткову мембрану. Подібні біоміметичні оксигеновмісні нанопори на основі графену були нещодавно змодельовані Кангом та співавторами [205].

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 6

1. Виявлено, що тетраокса[8]циркулені здатні до функціоналізації за рахунок СН зв'язків. На основі цього проведено квантово-хімічне моделювання сітчастих одно- та двовимірних полімерів на основі тетраокса[8]циркулену. Змодельовані функціональні сполуки мають плоску будову і високу симетрію молекул. Електронний спектр досліджуваних сполук характеризується інтенсивним розмірно-залежним поглинанням у видимій області спектра, що пояснюється наявністю в системі специфічного π -спряження. Таким чином, досліджувані сполуки представляють інтерес для цілей нанофотоніки і фотовольтаїки, що актуалізує завдання їх синтезу. Потенційними шляхами синтезу полімерних сполук запропоновано дегідрогалогенування відповідних дибромодигідрогеліценів та реакція Ульмана. На термодинамічну можливість даних реакцій вказують розраховані значення зміни ентальпії і вільної енергії Гіббса.

2. Застосовуючи концепцію «НОМО-LUMO gap» інженерії до одно- та двовимірних модельних сполук виявлено, що значення HLG більш різко зменшується в разі поступового зростання 2D полімеру в порівнянні з його лінійним 1D аналогом. Це є принциповою відмінністю між досліджуваними 1D і 2D полімерами. Всі змодельовані сполуки можуть знайти застосування як амбіполярні напівпровідники, на що вказують дуже низькі значення енергій реорганізації носіїв заряду електронів і дірок.

3. Подібно до краун-ефірів, досліджувані ТОЦ-тетрамери здатні до селективного комплексоутворення з йонами лужних, лужноземельних та перехідних металів. При цьому спостерігається строга кореляція між радіусом катіона і розміром макроциклічної оксигеновмісної порожнини, що має перспективи впровадження при створенні біоміметичних йонообмінних мембран. Крім того, наявність порожнин в структурі полімерів на основі тетраокса[8]циркулену може бути також корисним для збереження водню та інших газів, якщо врахувати шарувату структуру матеріалу.

4. Ефективність комплексоутворення тетрамерів на основі тетраокса[8]циркулену з лужними, лужноземельними та перехідними металами доведено на основі встановлення електронних параметрів $M-O$ зв'язків в рамках формалізму теорії Бейдера. Встановлено, що $M-O$ зв'язки за участю йонів лужних та лужноземельних металів мають переважно йонний характер і відповідно до умов $\rho(\mathbf{r}) > 0$, $h_e(\mathbf{r}) > 0$ ($|v(\mathbf{r})| < g(\mathbf{r})$) можуть бути інтерпретовані як взаємодії замкнених оболонок. Зв'язки $M-O$, утворені йонами перехідних металів, характеризуються умовами $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$, $h_e(\mathbf{r}) < 0$, що дозволяє їх віднести до проміжного типу взаємодій. Сендвічеві комплекси додатково стабілізуються за рахунок π -стекинг взаємодій.

ВИСНОВКИ

Проведений детальний аналіз структури, електронних та спектральних властивостей частково та повністю гетероанельованих циклооктатетраенів та змодельованих на їх основі одно- і двовимірних полімерних сполук забезпечує теоретичне обґрунтування створення нових світло-випромінюючих пристроїв, а також цілеспрямованого синтезу нових матеріалів для органічної електроніки. Зокрема, за результатами квантово-хімічних розрахунків було встановлено, що:

1. Молекули гетероанельованих циклооктатетраенів характеризуються наявністю концентричної системи паратропних (антиароматичних) та діатропних (ароматичних) магнітних кільцевих струмів. Застосування комплексного підходу в рамках критерію магнітно індукованих кільцевих струмів та критерію незалежних від ядер хімічних зсувів дозволило інтерпретувати гетероанельовані циклооктатетраени як неароматичні сполуки. В результаті окиснення/відновлення баланс магнітно-індукованих струмів сильно порушується, що приводить до утворення ароматичних діаніонів та антиароматичних дикатіонів відповідних гетеро[8]циркуленів.

2. Енергії збуджених станів молекул частково гетероанельованих циклооктатетраенів залежать від типу і положення гетероатомів Сульфуру, Оксигену, Нітрогену у зовнішній гетероанельованій частині циркуленів. Спектри неплоских тетратіа- і тетраселена[8]циркуленів характеризується розщепленням електронних станів B_2 і B_3 в рамках точкової групи симетрії D_2 .

3. Інтенсивність першого електронного переходу $S_0 \rightarrow S_1$ в спектрах поглинання досліджуваних гетероциркуленів значно зростає за рахунок електронно-коливальних взаємодій, оцінених в наближенні Франка-Кондона і Герцберга-Теллера. Таким чином, досліджувані сполуки є флуоресцентно активними, що відкриває можливості їх застосування для створення ефективних світловипромінюючих пристроїв. Основний вклад у електронно-коливальну прогресію дають валентні деформації бензенових фрагментів в

комбінації з позаплощинними СН коливаннями, а також неплоскі коливання восьмичленного октатетраенового циклу.

4. Помітною особливістю гетероанельованих циклооктатетраєнів є висока симетрія та термохімічна стійкість їх молекул, що відкриває перспективи для подальшої функціоналізації в нові 1D та 2D нанорозмірні матеріали на їх основі. Змодельовані сітчасті полімери на основі тетраокса[8]циркулену є стабільними, зберігають плоску структуру і високу симетрію та набувають специфічних розмірно-залежних оптичних та напівпровідникових властивостей, не характерних для вихідного мономеру тетраокса[8]циркулену, а саме: досліджувані полімери інтенсивно поглинають у видимій області спектру, характеризуються низькими значеннями енергій реорганізацій носіїв зарядів та ширини забороненої зони. Унікальний набір фізико-хімічних властивостей змодельованих полімерів на основі ТОЦ визначає можливість їх потенціального застосування для цілей молекулярної електроніки та нанофотоніки.

5. Сітчаста структура тетрамерів на основі тетраокса[8]циркулену дозволяє селективно утворювати комплекси з іонами лужних, лужноземельних та перехідних металів за рахунок наявності краун-ефірних порожнин. На основі QТАІМ аналізу М–О зв'язків встановлено, що зв'язки, утворені йонами лужних та лужноземельних металів, мають іонний характер і відносяться до взаємодій замкнених оболонок, а зв'язки за участю іонів перехідних металів належать до проміжного типу взаємодій (координаційні зв'язки).

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Groen M. B. Synthesis and Resolution of Some Heterohelicenes / M. B. Groen, H. Schadenberg, H. Wynberg // *J. Org. Chem.* – 1971. – Vol. 36, N 19. – P. 2797–2809.
2. Dopfer J. H. Use of Thieno[2,3-b]thiophene in the Synthesis of Heterohelicenes by Double Photocyclizations / J. H. Dopfer, D. Oudman, H. Wynberg // *J. Am. Chem. Soc.* – 1973. – Vol. 95, N 11. – P. 3692–3698.
3. Shen Y. Helicenes: Synthesis and Applications / Y. Shen, C.-F. Chen, *Chem. Rev.* – 2012. – Vol. 112, N 3. – P. 1463 – 1535.
4. Dopfer J. H. Synthesis and Properties of Some Heterocirculenes / J. H. Dopfer, F. H. Wynberg // *J. Org. Chem.* – 1975. – Vol. 40, N 13. – P. 1957–1966.
5. Chernichenko K. Yu. From thiophene to Sulflower / K. Yu. Chernichenko, E. S. Balenkova, V. G. Nenajdenko // *Mendeleev Commun.* – 2008. – Vol. 18, N 4. – P. 171–179.
6. Intramolecular Cyclization of Thiophene-Based [7]Helicenes to Quasi-[8]Circulenes / A. Rajca, M. Miyasaka, S. Xiao, P. J. Boratynski, M. Pink, S. Rajca // *J. Org. Chem.* – 2009. – Vol. 74, N 23. – P. 9105–9111.
7. Cyclic Tetrathiophenes Planarized by Silicon and Sulfur Bridges Bearing Antiaromatic Cyclooctatetraene Core: Syntheses, Structures, and Properties / T. Ohmae, T. Nishinaga, M. Wu, M. Iyoda // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – Vol. 132, N 3. – P.1066–1074.
8. Dithieno[3,4-b:3',4'-d]thiophene-Annulated Antiaromatic Planar Cyclooctatetraene with Olefinic Protons / K. Aita, T. Ohmae, M. Takase, K. Nomura, H. Kimura, T. Nishinaga // *Org. Lett.* – 2013. – Vol. 15, N 14. – P. 3522–3525.
9. Willner I. Cycloocta[def]fluorene: a planar cyclooctatetraene derivative. Paratropicity of hydrocarbon and anion / I. Willner, M. Rabinovitz // *J. Org. Chem.* – 1980. – Vol. 45, N 9. – P.1628–1633.

10. Wilcox C. F. Preparation of cycloocta[def]biphenylene, a novel benzenoid antiaromatic hydrocarbon / C. F. Wilcox, Jr., J. P. Utrecht, K. K. Grohman // *J. Am. Chem. Soc.* – 1972. – Vol. 94, N 7. – P. 2532–2533.

11. Erdtman H. Tetranaphthocyclo-octatetraene Tetra-oxide, a Cyclisation Product from α -Naphthoquinone / H. Erdtman, H.-E. Högberg // *Chem. Commun.* – 1968. – N 14. – P. 773–774.

12. Rathore R. Soluble cycloannulated tetroxa[8]circulane derivatives: synthesis, optical and electrochemical properties, and generation of their robust cation–radical salts / R. Rathore, S. H. Abdelwahed // *Tetrahedron Lett.* – 2004. – Vol. 45, N 26. – P. 5267–5270.

13. “Sulflower”: A New Form of Carbon Sulfide / K. Yu. Chernichenko, V. V. Sumerin, R. V. Shpanchenko [et. al.] // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2006. – Vol. 45, N 44. – P. 7367–7370.

14. Heterocirculenes as a new class of organic semiconductors / A. Dadvand, F. Cicoira, K. Yu. Chernichenko [et. al.] // *Chem. Commun.* – 2008. N 42. – P. 5354–5356.

15. Azatrioxa[8]circulenes: Planar Anti-Aromatic Cyclooctatetraenes / C. B. Nielsen, T. Brock-Nannestad, P. Hammershøj, T. K. Reenberg, M. Schau-Magnussen, D. Trpceviski, T. Hensel, R. Salcedo, G. V. Baryshnikov, B. F. Minaev, M. Pittelkow // *Chem. Eur. J.* – 2013. – Vol. 19, N 12. – P. 3898–3904.

16. Diazadioxa[8]circulenes: Planar Antiaromatic Cyclooctatetraenes / T. Hensel, D. Trpceviski, C. Lind, R. Grosjean, P. Hammershoj, C. B. Nielsen, T. Brock-Nannestad, B. E. Nielsen, M. Schau-Magnussen, B. Minaev, G. V. Baryshnikov, M. Pittelkow // *Chem. Eur. J.* – 2013. – Vol. 19, N 50. – P. 17097–17102.

17. Baryshnikov G. V. Electronic structure, aromaticity and spectra of hetero[8]circulenes / G. V. Baryshnikov, B. F. Minaev, V. A. Minaeva // *Russ. Chem. Rev.* – 2015. – Vol. 84. – P. 455–484.

18. Griбанова Т. Н. Quantum-Chemical Study of Heteroanalogues of [8]Circulenes and Their Derivatives / T. N. Griбанова, N. S. Zefirov, V. I. Minkin // *Doklady Chem.* – 2009. – Vol. 426, N 1. – P. 105–110.

19. Griбанова Т. Н. Structure and stability of the heteroannulated [8–10]circulenes: A quantum-chemical study / T. N. Griбанова, N. S. Zefirov, V. I. Minkin // *Pure Appl. Chem.* – 2010. – Vol. 82, N 4. – P. 1011–1024.

20. Structures and Electronic Properties of Heavier Congeners of Disk-Like Molecules: (Si, Ge) Sulflower and (Si, Ge) Olympicene / T. K. Mandal, D. Jose, A. Nijamudheen, A. Datta // *J. Phys. Chem. C.* – 2014. – Vol. 118, N. 23. – P. 12115–12120.

21. Tetrathio and Tetraseleno[8]circulenes: Synthesis, Structures, and Properties / X. Xiong, C.-L. Deng, B. F. Minaev, G. V. Baryshnikov, X.-S. Peng, H. N. C. Wong // *Chem. Asian J.* – 2014. – Vol. 9, N. 4. – P. 969–977.

22. Erdtman H. Cyclooligomerisation of quinones / H. Erdtman, H.-E. Högberg // *Tetrahedron Lett.* – 1970. – Vol. 11, N. 38. – P. 3389–3392.

23. Synthesis of a Tetrabenzotetraaza[8]circulene by a “Fold-In” Oxidative Fusion Reaction / F. Chen, Y. S. Hong, S. Shimizu, D. Kim, T. Tanaka, A. Osuka // *Angew. Chem.* – 2015. – Vol. 127, N 36. – P. 10785–10788.

24. Hohenberg P. Inhomogeneous Electron Gas / P. Hohenberg, W. Kohn // *Phys. Rev.* – 1964. – Vol. 136, N 3B. – P. B864–B871.

25. Kohn W. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects / W. Kohn, L. J. Sham // *Phys. Rev.* – 1965. – Vol. 140, A4. – P. A1133–A1138.

26. Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / A. D. Becke // *J. Chem. Phys.* – 1993. – Vol. 98, N 7. – P. 5648–5652.

27. Lee C. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density / C. Lee, W. Yang, R. G. Parr // *Phys. Rev. B.* – 1988. – Vol. 37, N 2. – P. 785–789.

28. Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions / R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople // *J. Chem. Phys.* – 1980. – Vol. 72, N 1. – P. 650–654.

29. Structure and Relative Stability of Drum-like $C_{4n}N_{2n}$ ($n = 3-8$) Cages and Their Hydrogenated Products $C_{4n}H_{4n}N_{2n}$ ($n = 3-8$) Cages / L.-W. Shi, B. Chen, J.-H. Zhou, T. Zhang, Q. Kang, M.-B. Chen // *J. Phys. Chem. A* – 2008. – Vol. 112, N 46. – P. 11724–11730.

30. Theoretical Investigation into the Structural, Thermochemical, and Electronic Properties of the Decathio[10]circulene / B. Napolion, F. Hagelberg, M.-J. Huang J. D. Watts, T. M. Simeon, D. Vereen, W. L. Walters, Q. L. Williams // *J. Phys. Chem. A* – 2011. – Vol. 115, N 31. – P. 8682–8690.

31. Tai T. B. Design of aromatic heteropolycyclics containing borole frameworks / T. B. Tai, V. T. T.Huong, M. T. Nguyen // *Chem. Commun.* – 2013. – Vol. 49, N 98. – P. 11548–11550.

32. Designing Paramagnetic Circulenes / G. Monaco, P. W. Fowler, M. Lillington, R. Zanasi // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2007. – Vol. 46, N 11. – P. 1889–1892.

33. Kar T. Structure and Properties of [8]BN-Circulenes – Inorganic Analogues of [8]Circulenes / T. Kar, S. Scheiner, A. K. Roy // *J. Phys. Chem. C* – 2015. – Vol. 119, N 27. – P. 15541–15546.

34. Two Modifications Formed by “Sulflower” $C_{16}S_8$ Molecules, Their Study by XRD and Optical Spectroscopy (Raman, IR, UV-Vis) Methods / S. S. Bukalov, L. A. Leites, K. A. Lyssenko, R. R. Aysin, A. A. Korlyukov, J. V. Zubavichus, K.Yu. Chernichenko, E. S. Balenkova, V. G. Nenajdenko, M. Yu. Antipin // *J. Phys. Chem. A*. – 2008. – Vol. 112, N 43. – P. 10949–10961.

35. Experimental and theoretical study of IR and Raman spectra of tetraoxa[8]circulenes / V. A. Minaeva, B. F. Minaev, G. V. Baryshnikov, H. Ågren, M. Pittelkow // *Vib. Spectrosc.* – 2012. – Vol. 61. – P. 156–166.

36. Dopfer J. H. Heterocirculenes a new class of polycyclic aromatic hydrocarbons / J. H. Dopfer, H. Wynberg // *Tetrahedron Lett.* – 1972. – Vol. 13, N 9. – P. 763–766.

37. Högberg H.-E. Cyclo-oligomerization of Quinones. III. The Action of Strong Acids on 1,4-Naphthoquinone / H.-E. Högberg // *Acta Chem. Scand.* – 1972. – Vol. 26, N 1. – P. 309–316.

38. The FTIR spectra of substituted tetraoxa[8]circulenes and their assignments based on DFT calculations / V. A. Minaeva, B. F. Minaev, G. V. Baryshnikov, O. M. Romeyko, M. Pittelkow // *Vib. Spectrosc.* – 2013. – Vol. 65. – P. 147–158.

39. Raman spectra of tetraoxa[8]circulenes. p-dinaphthalenodiphenylenotetrafurane and its tetraalkyl derivatives (DFT study and experiment) / V. A. Minaeva, B. F. Minaev, G. V. Baryshnikov, O. N. Romeyko, M. Pittelkow // *J. Appl. Spectrosc.* – 2012. – Vol. 79, N 5. – P. 695–707.

40. Raman Spectra of Alkyl-Substituted Azaoxa[8]circulenes: DFT Calculation and Experiment / V. A. Minaeva, B. F. Minaev, G. V. Baryshnikov, M. Pittelkow // *Opt. Spectrosc.* – 2013. – Vol. 114, N 4. – P. 509–521.

41. Minaev B. F. Density functional theory study of electronic structure and spectra of tetraoxa[8]circulenes / B. F. Minaev, G. V. Baryshnikov, V. A. Minaeva // *Comput. Theor. Chem.* – 2011. – Vol. 972, N 1–3. – P. 68–74.

42. A Comparative Study of the Electronic Structure and Spectra of Tetraoxa[8]circulene and Octathio[8]circulene / N. N. Karaush, B. F. Minaev, G. V. Baryshnikov, V. A. Minaeva // *Opt. Spectrosc.* – 2014. – Vol. 116, N 1. – P. 33–46.

43. Socrates G. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies – Tables and Charts, 3rd edn. / G. Socrates. – Chichester: J. Wiley & Sons, 2001. – 347 p.

44. Time-resolved infrared spectroscopy of the lowest triplet stage of thymine and thymidine / M. P. Hare, C. T. Middleton, K. I. Mertel, J. M. Herbert, B. Kohler // *Chem. Phys.* – 2008. Vol. 347. N 2–3. – P. 383–392.

45. Krygowski T. M. Structural Aspects of Aromaticity / T. M. Krygowski, M. Cyrański // *Chem. Rev.* – 2001. – Vol. 101, N. 5. – P. 1385–1419.

46. Cyrański M. K. Energetic Aspects of Cyclic Pi-Electron Delocalization: Evaluation of the Methods of Estimating Aromatic Stabilization Energies / M. K. Cyrański // *Chem. Rev.* – 2005. – Vol. 105, N. 10. – P. 3773–3811.

47. Aromaticity as a Quantitative Concept. 1. A Statistical Demonstration of the Orthogonality of “Classical” and “Magnetic” Aromaticity in Five- and Six Membered Heterocycles / A. R. Katritzky, P. Barczynski, G. Musumarra, D. Pisano, M. Szafran // *J. Am. Chem. Soc.* – 1989. – Vol. 111, N. 1. – P. 7–15.

48. To What Extent Can Aromaticity Be Defined Uniquely? / M. K. Cyrański, T. M. Krygowski, A. R. Katritzky, P. v. R. Schleyer // *J. Org. Chem.* – 2002. – Vol. 67, N 4. – P. 1333–1338.

49. J. K. Koster, A. M. Aromaticity as a multi-dimensional phenomenon / K. Jug, A. M. Koster, // *J. Phys. Org. Chem.* – 1991. – Vol. 4, N. 3. – P. 163–169.

50. Nucleus-Independent Chemical Shifts: A Simple and Efficient Aromaticity Probe / P. v. R. Schleyer, C. Maerker, H. C. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. Van Eikema Hommes, // *J. Am. Chem. Soc.* – 1996. – Vol. 118, N. 26. – P. 6317–6318.

51. Foroutan-Nejad C. The electron density vs. NICS scan: a new approach to assess aromaticity in molecules with different ring sizes / C. Foroutan-Nejad, S. Shahbazian, P. Rashidi-Ranjbar // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2010. – Vol. 12, N. 39. – P. 12630–12637.

52. Gershoni-Poranne R. Magnetic criteria of aromaticity / R. Gershoni-Poranne, A. Stanger // *Chem. Soc. Rev.* – 2015. – Vol. 18, N. 44. – P. 6597–6615.

53. Kruszewski J. Definition of aromaticity basing on the harmonic oscillator model / J. Kruszewski, T. M. Krygowski // *Tetrahedron Lett.* – 1972. – Vol. 13, N 36. – P. 3839–3842.

54. Krygowski T. M. Crystallographic studies of inter- and intramolecular interactions reflected in aromatic character of pi-electron systems / T. M. Krygowski // *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* – 1993. – Vol. 33, N 1. – P. 70–78.

55. Aihara J. A new definition of Dewar-type resonance energies / J. Aihara // *J. Am. Chem. Soc.* – 1976. – Vol. 98, N 10. – P. 2750–2758.
56. Gutman I. Graph theory and molecular orbitals. 19. Nonparametric resonance energies of arbitrary conjugated systems / I. Gutman, M. Milun, N. Trinajstić // *J. Am. Chem. Soc.* – 1977. – Vol. 99, N 6. – P. 1692–1704.
57. Mohar B. On computation of the topological resonance energy / B. Mohar, N. Trinajstić // *J. Comput. Chem.* – 1982. – Vol. 3, N 1. – P. 28–36.
58. Sekine R. Aromatic character of polycyclic π systems formed by fusion of two or more rings of the same size / R. Sekine, Y. Nakagami and J. Aihara // *J. Phys. Chem. A.* – 2011. – Vol. 115, N 24. – P. 6724–6731.
59. Merino G. Description of Electron Delocalization via the Analysis of Molecular Fields / G. Merino, A. Vela, T. Heine // *Chem. Rev.* – 2005. – Vol. 105, N 10. – P. 3812–3841.
60. Islas R. The Induced Magnetic Field / R. Islas, T. Heine and G. Merino // *Acc. Chem. Res.* – 2012. – Vol. 45, N 2. – P. 215–228.
61. Merino G. The Induced Magnetic Field in Cyclic Molecules / G. Merino, T. Heine, G. Seifert // *Chem. – Eur. J.* – 2004. – Vol. 10, N 17. – P. 4367–4371.
62. Nucleus Independent Chemical Shifts (NICS) as an Aromaticity Criterion / Z. F. Chen, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. v. R. Schleyer // *Chem. Rev.* – 2005. – Vol. 105, N 10. – P. 3842–3888.
63. Stanger A. Nucleus-Independent Chemical Shifts (NICS): Distance Dependence and Revised Criteria for Aromaticity and Antiaromaticity / A. Stanger // *J. Org. Chem.* – 2006. – Vol. 71, N 3. – P. 883–893.
64. Jusélius J. Ab initio determination of the induced ring current in aromatic molecules / J. Jusélius, D. Sundholm // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 1999. – Vol. 1, N 15. – P. 3429–3435.
65. Current-density maps as probes of aromaticity: Global and Clar π ring currents in totally resonant polycyclic aromatic hydrocarbons / E. Steiner, P. Fowler, A. Soncini, L. W. Jenneskens // *Faraday Discuss.* – 2007. – Vol. 135. – P. 309–323.

66. Jusélius J. The Aromatic Character of Magnesium Porphyrins / J. Jusélius, D. Sundholm // *J. Org. Chem.* – 2000. – Vol. 65, N 17. – P. 5233–5237.

67. Sundholm D. Magnetically induced current densities in Al_4 (2-) and Al_4 (4-) species studied at the coupled-cluster level / Y-C. Lin, J. Jusélius, D. Sundholm, // *J. Chem. Phys.* – 2005. – Vol. 122, N 21. – P. 214308–214337.

68. Fowler P. W. Ring current and electron delocalization in an all-metal cluster, Al_4^{2-} / P. W. Fowler, R. W. A. Havenith, E. Steiner // *Chem. Phys. Lett.* – 2002. – Vol. 359, N 5–6. – P. 530–536.

69. Jusélius J. Magnetic-Shielding Calculations on Al_4^{2-} and Analogues. A New Family of Aromatic Molecules? / J. Jusélius, S. Michal, D. Sundholm // *J. Phys. Chem. A* – 2001. – Vol. 105, N 43. – P. 9939–9939.

70. Experimental and Computational Studies of Alkali-Metal Coinage-Metal Clusters / Y-C. Lin, D. Sundholm, J. Jusélius, L-F. Cui, H-J. Zhai, L-S. Wang // *J. Phys. Chem. A* – 2006. – Vol. 110, N 12. – P. 4244–4250.

71. Tsipis C. A. DFT study of «all-metal» aromatic compounds / C. A. Tsipis // *Coord. Chem. Rev.* – 2005. – Vol. 249, N 24. – P. 2740–2762.

72. Sundholm D. On the Aromaticity of the Planar Hydrogen-Bonded $(HF)_3$ Trimer / Y.-C. Lin, D. Sundholm // *J. Chem. Theory Comput.* – 2006. – Vol. 2, N 3. – P. 761–764.

73. The gauge including magnetically induced current method / H. Fliegl, S. Taubert, O. Lehtonen, D. Sundholm // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – Vol. 13, N 46. – P. 20500–20518.

74. Jusélius J. Calculation of current densities using gauge-including atomic orbitals / J. Jusélius, D. Sundholm, J. Gauss // *J. Chem. Phys.* – 2004. – Vol. 121, N 9. – P. 3952–3963.

75. Magnetically Induced Current Densities in Aromatic, Antiaromatic, Homoaromatic, and Nonaromatic Hydrocarbons / H. Fliegl, D. Sundholm, S. Taubert, J. Jusélius, W. Klopper, // *J. Phys. Chem. A* – 2009. – Vol. 113, N 30. – P. 8668–8676.

76. Aromatic pathways in thieno-bridged porphyrins: understanding the influence of the direction of the thiophene ring on the aromatic character / H. Fliegl, N. Özcan, R. Mera-Adasme, F. Pichierri, J. Jusélius, D. Sundholm // *Mol. Phys.* – 2013. – Vol. 111, N 9–11. – P. 1364–1372.

77. Valiev R. R. Insights into magnetically induced current pathways and optical properties of isophlorins / R. R. Valiev, H. Fliegl, D. Sundholm // *J. Phys. Chem. A* – 2013. – Vol. 117, N 37. – P. 9062–9068.

78. Valiev R. R. Aromatic Pathways in Carbathiaporphyrins / R. R. Valiev, H. Fliegl, D. Sundholm // *J. Phys. Chem. A* – 2015. – Vol. 119, N 7. – P. 1201–1207.

79. Valiev R. R. Predicting the degree of aromaticity of novel carbaporphyrinoids / R. R. Valiev, H. Fliegl, D. Sundholm // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2015. – Vol. 17, N 21. – P. 14215–14222.

80. Fleischer E. B. The Structure of Porphyrins and Metalloporphyrins / E. B. Fleischer // *Acc. Chem. Res.* – 1970. – Vol. 3, N. 3. – P. 105–112.

81. Brothers P. J. The organometallic chemistry of transition-metal porphyrin complexes / P. J. Brothers, J. P. Collman // *Acc. Chem. Res.* – 1986. – Vol. 19, N. 7. – P. 209–215.

82. Vogel E. Novel porphyrinoid macrocycles and their metal complexes / E. Vogel // *J. Heterocycl. Chem.* – 1996. – Vol. 33, N. 5. – P. 1461–1487.

83. Global and Local Aromaticity in Porphyrins: An Analysis Based on Molecular Geometries and Nucleus-Independent Chemical Shifts / M. K. Cyrański, T. M. Krygowski, M. Wisiorowski, N. J. R. van Eikema Hommes, P. v. R. Schleyer // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* – 1998. – Vol. 37, N. 1–2. – P. 177–180.

84. Steiner, E. Ring Currents in the Porphyrins: A Four-Orbital Model / E. Steiner, P. W. Fowler // *Chem. Phys. Chem.* – 2002. – Vol. 3, N. 1. – P. 114–116.

85. Directly Fused Tetrameric Porphyrin Sheet and Its Anomalous Electronic Properties That Arise from the Planar Cyclooctatetraene Core /

Y. Nakamura, N. Aratani, H. Shinokubo, A. Takagi, T. Kawai, T. Matsumoto, Z. S. Yoon, D. Y. Kim, T. K. Ahn, D. Kim, A. Muranaka, N. Kobayashi, A. Osuka // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – Vol. 128, N. 12. – P. 4119–4127.

86. Nakamura Y. Experimental and theoretical investigations into the paratropic ring current of a porphyrin sheet // Y. Nakamura, N. Aratani, A. Osuka // *Chem Asian J.* – 2007. – Vol. 2, N. 7. – P. 860–866.

87. Synthesis and characterizations of free base and Cu(II) complex of a porphyrin sheet / Y. Nakamura, N. Aratani, K. Furukawa, A. Osuka // *Tetrahedron* – 2008. – Vol. 64, N. 50. – P. 11433–11439.

88. Electron delocalization in various triply linked zinc(II) porphyrin arrays: role of antiaromatic junctions between aromatic porphyrins / S. Cho, M.-C. Yoon, K. S. Kim [et. al.] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – Vol. 13, N. 48. – P. 16175–16181.

89. Accurate determination of the structure of cyclooctatetraene by femtosecond rotational coherence spectroscopy and ab initio calculations / D. S. Kummlı, S. Lobsiger, H. M. Frey [et. al.] // *J. Phys. Chem. A.* – 2008. – Vol. 112, N 38. – P. 9134–9143.

90. Klärner, F.-G. About the Antiaromaticity of Planar Cyclooctatetraene / F.-G. Klärner // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2001. – Vol. 40, N. 21. – P. 3977–3981.

91. Karadakov P. B. Aromaticity and antiaromaticity in the low-lying electronic states of cyclooctatetraene / P. B. Karadakov // *J. Phys. Chem. A* – 2008. – Vol. 112, N. 49. – P. 12707–12713.

92. Antiaromaticity and Reactivity of a Planar Cyclooctatetraene Fully Annulated with Bicyclo[2.1.1]hexane Units / T. Nishinaga, M. Rabinovitz, K. Komatsu [et. al.] // *Chem. Eur. J.* – 2008. – Vol. 14, N 7. – P. 2067–2074.

93. Nishinaga T. Recent Studies on the Aromaticity and Antiaromaticity of Planar Cyclooctatetraene / T. Nishinaga, T. Ohmae, M. Iyoda // *Symmetry* – 2010. – Vol. 2, N 1. – P. 76–97.

94. Radenković S. Comparative Study of Aromaticity in Tetraoxa[8]circulenes / S. Radenković, I. Gutman, P. Bultinck // *J. Phys. Chem. A.* – 2012. – Vol. 116, N 37. – P. 9421–9430.

95. Nucleus-independent chemical shift criterion for aromaticity in π -extended tetraoxa[8]circulenes / G. V. Baryshnikov, B. F. Minaev, M. Pittelkow [et. al.] // *J. Mol. Model.* – 2013. – Vol. 19, N 2. – P. 847–850.

96. Free Cyclooctatetraene Dianion: Planarity, Aromaticity, and Theoretical Challenges / A. Yu. Sokolov, D. B. Magers, J. I. Wu [et. al.] // *J. Chem. Theory Comput.* – 2013. – Vol. 9, N 10. – P. 4436–4443.

97. An experimental estimate of the relative aromaticity of the cyclooctatetraene dianion by fusion to dimethyldihydropyrene / R. H. Mitchell, P. Zhang, D. J. Berg, R. V. Williams // *Chem. Commun.* – 2012. – Vol. 48, N 65. – P. 8144–8146.

98. Is Free Cyclooctatetraene Dianion an Aromatic System? A Quantum Chemistry Study / T. Cao, Y. Ma, X. Yan, J. Cheng, Y. Luo, L. He, W. Zhu // *Chin. J. Chem.* – 2009. – Vol. 27, N. 10. – P. 1914–1918.

99. Induced magnetic fields in aromatic [n]-annulenes – interpretation of NICS tensor components / C. Corminboeuf, T. Heine, G. Seifert, P. v. R. Schleyer, J. Weber // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2004. – Vol. 6, N 48. – P. 273–276.

100. Which NICS Aromaticity Index for Planar π Rings Is Best? / H. Fallah-Bagher-Shaidaei, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. v. R. Schleyer // *Org. Lett.* – 2006. – Vol. 8, N. 5. – P. 863–866.

101. Dickens T. K. p-Electron ring-currents and bond-currents in [10,5]-Coronene and related structures conforming to the ‘Annulene-Within-an-Annulene’ model / T. K. Dickens, R. B. Mallion // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – Vol. 15, N. 21. – P. 8245–8253.

102. Wilcox C. F. Empirically corrected ab initio calculation of proton NMR chemical shifts of antiaromatic hydrocarbons / C. F. Wilcox // *J. Mol. Struct.: THEOCHEM.* – 2006. – Vol. 759, N. 1–2. – P. 125–132.

103. Self-consistent molecular orbital methods. XXIII. A polarization-type basis set for second-row elements. / M. M. Francl, W. J. Pietro, J. A. Pople [et. al.] // *J. Chem. Phys.* – 1982. – Vol. 77. – P. 3654–3665.

104. Runge E. Density-functional theory for time-dependent systems / E. Runge, E. K. U. Gross // *Phys. Rev. Lett.* – 1984. – Vol. 52, N 12. – P. 997–1000.

105. Burke K. Time-dependent density functional theory: Past, present, and future / K. Burke, J. Werschnik, E. K. U. Gross // *J. Chem. Phys.* – 2005. – Vol. 123, N 6. – P. 062206-1–062206-9.

106. Miertus S. Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of Ab initio molecular potentials for the prevision of solvent effects / S. Miertus, E. Scrocco, J. Tomasi // *Chem. Phys.* – 1981. – Vol. 55, N 1. – P. 117–129.

107. Gorelsky S. I. SWizard program [Электронный ресурс] / S. I. Gorelsky // University of Ottawa. – Ottawa, Canada, 2010. – Режим доступа до програми: <http://www.sg-chem.net>.

108. Wolinski K. Efficient implementation of the gauge-independent atomic orbital method for NMR chemical shift calculations / K. Wolinski, J. F. Hinton, P. Pulay // *J. Am. Chem. Soc.* – 1990. – Vol. 112, N. 23. – P. 8251–8260.

109. Efficient diffuse function-augmented basis sets for anion calculations. III. The 3-21+G basis set for first-row elements, Li–F / T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. v. R. Schleyer // *J. Comp. Chem.* – 1983. – Vol. 4, N. 3. – P. 294–301.

110. Bader R. W. F. Atoms in molecules. A Quantum Theory / R. W. F. Bader. – Oxford: Calendon Press, 1990. – 436 p.

111. Keith T. A. AIMAll (Version 10.07.25) [Электронный ресурс] / T. A. Keith // TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, 2010. – Режим доступа до програми: www.aim.tkgristmill.com.

112. Dissected ring current model for assessing magnetic aromaticity: a general approach for both organic and inorganic rings / C. Foroutan-Nejad,

S. Shahbazian, F. Feixas [et. al.] // *J. Comput. Chem.* – 2011. – Vol. 32, N 11. – P. 2422–2431.

113. Gaussian 09, Revision A.02 [Электронный ресурс] / M. J. Frisch [et. al.] // Gaussian Inc. – Wallingford CT, 2009. – Режим доступа до програми: <http://www.gaussian.com/>.

114. Baryshnikov G. V. The Electronic Structure of Heteroannelated Cyclooctatetraenes and their UV-Vis Absorption Spectra / G. V. Baryshnikov, N. N. Karaush, B. F. Minaev // *Chem. Heterocycl. Comp.* – 2014. – Vol. 50, N 3. – P. 349–363.

115. Thompson S. J. Effects of Ethynyl Substituents on the Electronic Structure of Cyclobutadiene / S. J. Thompson, F. L. Emmert III, L. V. Slipchenko // *J. Phys. Chem. A.* – 2012. – Vol. 116, N 12. – P. 3194–3201.

116. Aromaticity of the planar hetero[8]circulenes and their doubly charged ions: NICS and GIMIC characterization / G. V. Baryshnikov, R. R. Valiev, N. N. Karaush, B. F. Minaev // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. – Vol. 16, N 29. – P. 15367–15374.

117. Density functional theory study of vibronic structure of the first absorption Q_x band in free-base porphin / B. F. Minaev, Y.-H. Wang, C.-K. Wang [et. al.] // *Spectrochim. Acta A.* – 2006. – Vol. 65, N 2. – P. 308–323.

118. Synthesis and properties of cycloocta[def]biphenylene, a stable benzenoid paratropic hydrocarbon / C. F. Wilcox, Jr., J. P. Uetrecht, G. D. Grantham, K. G. Grohmann // *J. Am. Chem. Soc.* – 1975. – Vol. 97, N 7. – P. 1914–1920.

119. Supramolecular assembly of heterocirculenes in 2D and 3D / O. Ivasenko, J. M. MacLeod, K. Yu. Chernichenko [et. al.] // *Chem. Commun.* – 2009. – N 10. – P. 1192–1194.

120. Fujimoto T. Dual-gate field-effect transistors of octathio[8]circulene thin-films with ionic liquid and SiO₂ gate dielectrics / T. Fujimoto, M. M. Matsushita, K. Awaga // *Appl. Phys. Lett.* – 2010. – Vol. 97, N 12. – P. 123303–123305.

121. Electrochemical and Electrochromic Properties of Octathio[8]circulene Thin Films in Ionic Liquids / T. Fujimoto, M. M. Matsushita, H. Yoshikawa, K. Awaga // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – Vol. 130, N 47. – P. 15790–15791.

122. Fujimoto T. Electrochemical field-effect transistors of octathio[8]circulene robust thin films with ionic liquids / T. Fujimoto, M. M. Matsushita, K. Awaga // *Chemical Physics Letters.* – 2009. – Vol. 483, N 1–3. – P. 81–83.

123. Gahungu G. Shedding light on octathio[8]circulene and some of its plate-like derivatives / G. Gahungu, J. Zhang // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2008. – Vol. 10, N 13. – P. 1743–1747.

124. Mohakud S. Large carrier mobilities in octathio[8]circulene crystals: a theoretical study / S. Mohakud, S. K. Pati // *J. Mater. Chem.* – 2009. – Vol. 19, N 25. – P. 4356–4361.

125. Theoretical study of the bridging effect on the charge carrier transport properties of cyclooctatetrathiophene and its derivatives / X.-D. Tang, Y. Liao, H.-Z. Gao [et. al.] // *J. Mater. Chem.* – 2012. – Vol. 22, N 14. – P. 6907–6918.

126. Gahungu G. Charge Transport Parameters and Structural and Electronic Properties of Octathio[8]circulene and Its Plate-like Derivatives / G. Gahungu, J. Zhang, T. Barancira // *J. Phys. Chem. A.* – 2009. – Vol. 113, N 1. – P. 255–262.

127. Datta A. Computational Design of High Hydrogen Adsorption Efficiency in Molecular “Sulflower” / A. Datta, S. K. Pati // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – Vol. 111, N 12. – P. 4487–4490.

128. Electronic structure calculations on workstation computers: the program system turbomole / R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel // *Chem. Phys. Lett.* – 1989. – Vol. 162, N 3. – P. 165–169

129. JMOL: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D., <http://www.jmol.org>

130. Bartlett R. J. Coupled-cluster theory in quantum chemistry / R. J. Bartlett, M. Musiał // *Rev. Mod. Phys.* – 2007. – Vol. 79, N 1. – P. 291–352.

131. Roos B. O. A Complete Active Space SCF Method (CASSCF) Using a Density-matrix Formulated Super-CI Approach / B. O. Roos, P. R. Taylor, P. E. M. Siegbahn // *Chem. Phys.* – 1980. – Vol. 48, N 2. – P. 157–173.

132. Olsen J. The CASSCF method: A perspective and commentary / J. Olsen // *Int. J. Quant. Chem.* – 2011. – Vol. 111, N 13. – P. 3267–3272.

133. Dominikowska J. Does the concept of Clar's aromatic sextet work for dicationic forms of polycyclic aromatic hydrocarbons?—testing the model against charged systems in singlet and triplet states / J. Dominikowska, M. Palusiak // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – Vol. 13, N 25. – P. 11976–11984.

134. The substituent effect on benzene dications / M. Palusiak, M. Domagała, J. Dominikowska, F. M. Bickelhaupt // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. – Vol. 16, N 10. – P. 4752–4763.

135. Pyrrole-Fused Azacoronene Family: The Influence of Replacement with Dialkoxybenzenes on the Optical and Electronic Properties in Neutral and Oxidized States / M. Takase, T. Narita, W. Fujita, M. S. Asano, T. Nishinaga, H. Benten, K. Yoza and K. Müllen // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – Vol. 135, N 21. – P. 8031–8040.

136. Aromaticity of the completely annelated tetraphenylenes: NICS and GIMIC characterization / G. V. Baryshnikov, N. N. Karaush, R. R. Valiev, B. F. Minaev // *J. Mol. Mod.* – 2015. – Vol. 21, N 6. – P. 1–9.

137. Structure and spectroscopic characterization of tetrathia- and tetraselena[8]circulenes as a new class of polyaromatic heterocycles / V. A. Minaeva, G. V. Baryshnikov, B. F. Minaev, N. N. Karaush, X.-D. Xiong, D. P. Lee, H. N. C. Wong // *Spectrochim. Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* – 2015. – Vol. 151, N 5. – P. 247–261.

138. Huong V. T. T. Design of novel tetra-hetero[8]circulenes: a theoretical study of electronic structure and charge transport characteristics / V. T. T. Huong, T. B. Tai, M. T. Nguyen // *RSC Adv.* – 2015. – Vol. 5, N 31. – P. 24167–24174.

139. Johansson M. P. Arsole aromaticity revisited / M. P. Johansson, J. Juselius // *Let. Org. Chem.* – 2005. – Vol. 2, N 5. – P. 469–474.
140. Scott A. P. Harmonic Vibrational Frequencies: An Evaluation of Hartree–Fock, Møller–Plesset, Quadratic Configuration Interaction, Density Functional Theory, and Semiempirical Scale Factors / A. P. Scott, L. Radom // *J. Phys. Chem.* – 1996. – Vol. 100, N 41. – P. 16502–16513.
141. Polavarapu P. L. Ab initio vibrational Raman and Raman optical activity spectra / P. L. Polavarapu // *J. Phys. Chem.* – 1990. – Vol. 94, N 21. – P. 8106–8112.
142. Vibrational spectra of monothiocarbamates-II. IR and Raman spectra, vibrational assignment, conformational analysis and ab initio calculations of S-methyl-N,N-dimethylthiocarbamate / G. Keresztury, S. Holly, G. Besenyeyi [et. al.] // *Spectrochim. Acta.* – 1993. – Vol. 49, N 13–14. – P. 2007–2026.
143. Goodman L. A benchmark vibrational potential surface: ground-state benzene / L. Goodman, A. G. Ozkabak, S. N. Thakur // *J. Phys. Chem.* – 1991. – Vol. 95, N 23. – P. 9044–9058.
144. The official web site of National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Research Information Database (RIO-DB). <http://riodb.ibase.aist.go.jp/riohomee.html>
145. Kwiatkowski J. S. Molecular structure and infrared spectra of furan, thiophene, selenophene and their 2,5-N and 3,4-N derivatives: density functional theory and conventional post-Hartree-Fock MP2 studies / J. S. Kwiatkowski, J. Leszczyński, I. Teca // *J. Mol. Struct.* – 1997. – Vol. 436–437. – P.451–480.
146. Yin J. Structures and Charge Transport Properties of “Selenosulflower” and its Selenium Analogue “Selflower”: Computer-Aided Design of High-Performance Ambipolar Organic Semiconductors / J. Yin, C. Kadali, X.-H. Ju // *J. Mater. Chem.* – 2015. – Vol. 3, N 14. – P. 3472–3481.
147. Diversity-oriented synthesis of tetrathia[8]circulenes by sequential C–H borylation and annulations / S. Kato, Y. Serizawa, D. Sakamaki [et. al.] // *Chem. Comm.* – 2015. – Vol. 51, N 95. – P. 16944–16947.

148. DFT simulation of the heteroannelated octatetraenes vibronic spectra with the Franck-Condon and Herzberg-Teller approaches including Duschinsky effect / N. N. Karaush, R. R. Valiev, G. V. Baryshnikov, B. F. Minaev, H. Ågren // *Chem. Phys.* – 2015. – Vol. 459, N 28. – P. 65–71.

149. Franck J. Elementary processes of photochemical reactions / J. Franck, E. G. Dymond // *Trans. Faraday Soc.* – 1925. – Vol. 21. – P. 536–542.

150. Condon E. U. A Theory of Intensity Distribution in Band Systems / E. U. Condon // *Phys. Rev.* – 1926. – Vol. 28, N 6. – P. 858–872.

151. Condon E. U. Nuclear Motions Associated with Electron Transitions in Diatomic Molecules / E. U. Condon // *Phys. Rev.* – 1928. – Vol. 32, N 6. – P. 1182–1201.

152. Grimme S. Density functional calculations of the vibronic structure of electronic absorption spectra / M. Dierksen, S. Grimme // *J. Chem. Phys.* – 2004. – Vol. 120, N 8. – P. 3544–3554.

153. Ågren H. Theory of Molecular Auger Spectra / H. Ågren, A. Cesar, C. M. Liegener // *Adv. Quantum Chem.* – 1992. – Vol. 23. – P. 1–82.

154. Fluorescence and absorption spectra of oligophenylenevinylens: Vibronic coupling, band shapes, and solvatochromism / J. Gierschner, H.-G. Mack, L. Lüer, D. Oelkrug // *J. Chem. Phys.* – 2002. – Vol. 116, N 19. – P. 8596–8609.

155. Rigorous Franck–Condon absorption and emission spectra of conjugated oligomers from quantum chemistry / S. Karabunarliev, M. Baumgarten, E. R. Bittner, K. Müllen // *J. Chem. Phys.* – 2000. – Vol. 113, N 24. – P. 11372–11381.

156. Huang K. Theory of Light Absorption and Non-Radiative Transitions in F-Centres / K. Huang, A. Rhys // *Proc. R. Soc.* – 1950. – Vol. 204, N 1078. – P. 406–423.

157. Tetra-*tert*-butyltetraoxa[8]circulene and Its Unusual Aggregation Behaviour / T. Brock-Nannestad, C. B. Nielsen, M. Schau-Magnussen [et. al.] // *Eur. J. Org. Chem.* – 2011. – Vol. 2011, N 31. – P. 6320–6325.

158. Miro P. An atlas of two-dimensional materials / P. Miro, M. Audiffred, T. Heine // *Chem. Soc. Rev.* – 2014. – Vol. 43, N 18. – P. 6537–6554.

159. Govindaraju T. Two-dimensional nanoarchitectonics: organic and hybrid materials / T. Govindaraju, M. B. Avinasha // *Nanoscale.* – 2012. – Vol. 4, N 20. – P. 6102–6117.

160. Lin Y. Advances in 2D boron nitride nanostructures: nanosheets, nanoribbons, nanomeshes, and hybrids with graphene / Y. Lin, J. W. Connell // *Nanoscale* – 2012. – Vol. 4, N 22. – P. 6908–6939.

161. Tanaka T. Conjugated porphyrin arrays: synthesis, properties and applications for functional materials / T. Tanaka, A. Osuka // *Chem. Soc. Rev.* – 2015. – Vol. 44, N 4. – P. 943–969.

162. Nano-architectures by covalent assembly of molecular building blocks / L. Grill, M. Dyer, L. Lafferentz, M. Persson, M. V. Peters, S. Hecht // *Nature Nanotechnology* – 2007. – Vol. 2, N 4. – P. 687–691.

163. Synthesis of a phthalocyanine and porphyrin 2D covalent organic framework / V. S. Pavan K. Neti, X. Wu, S. Deng, L. Echegoyen // *Cryst. Eng. Comm.* – 2013. – Vol. 15, N 35. – P. 6892–6895.

164. Gutzler R. π -Electron conjugation in two dimensions / R. Gutzler, D. F. Perepichka // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – Vol. 135, N 44. – P. 16585–16594.

165. Cyclic 2,12-Porphyrinylene Nanorings as a Porphyrin Analogue of Cycloparaphenylenes / Hua-Wei Jiang, T. Tanaka, H. Mori, K. H. Park, D. Kim, A. Osuka // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – Vol. 137, N 6. – P. 2219–2222.

166. Banala S. Symmetrical tetra-b'-sulfoleno-meso-aryl-porphyrins synthesis, spectroscopy and structural characterization / S. Banala, K. Wurst, B. Kräutler // *J. Porphyrins Phthalocyanines.* – 2014. – Vol. 18. – P. 115–122.

167. Waltera M. G. Porphyrins and phthalocyanines in solar photovoltaic cells / M. G. Waltera, A. B. Rudineb, C. C. Wamser // *J. Porphyrins Phthalocyanines.* – 2010. – Vol. 14, N 9. – P. 759–792.

168. Design of nanoscaled materials based on tetraoxa[8]circulene / G. V. Baryshnikov, B. F. Minaev, N. N. Karaush, V. A. Minaeva // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. – Vol. 16, N 14. – P. 6555–6559.

169. The art of the possible: computational design of the 1D and 2D materials based on the tetraoxa[8]circulene monomer / G. V. Baryshnikov, B. F. Minaev, N. N. Karaush, V. A. Minaeva // *RSC Adv.* – 2014. – Vol. 4, N 49. – P. 25843–25851.

170. Квантовохимический дизайн новых полимерных материалов на основе тетраоксо[8]циркулена / Г. В. Барышников, Н. Н. Карауш, В. А. Минаева, Б. Ф. Минаев // *Хим. Физ. Технол. Поверхности* – 2015. – Т. 6, № 3. – С. 305–317.

171. Sakamoto Y. Tetrabenzo[8]circulene: Aromatic Saddles from Negatively Curved Graphene / Y. Sakamoto, T. Suzuki // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – Vol. 135, N 38. – P. 14074–14077.

172. CASSCF calculations of triplet state properties: applications to benzene derivatives / O. Rubio-Pons, O. Loboda, B. Minaev [et al.] // *Mol. Physics.* – 2003. – Vol. 101, N 13. – P. 2103–2114.

173. Kroto H. W. The formation of quasi-icosahedral spiral shell carbon particles / H. W. Kroto, K. McKay // *Nature* – 1988. – Vol. 331. – P. 328–331.

174. Cross-Coupling of Heteroarenes by C–H Functionalization: Recent Progress towards Direct Arylation and Heteroarylation Reactions Involving Heteroarenes Containing One Heteroatom / R. Rossi, F. Bellina, M. Lessi, C. Manzinia // *Adv. Synth. Catal.* 2014. – Vol. 356, N 1. – P. 17–117.

175. Ullmann-type coupling of brominated tetrathienoanthracene on copper and silver / R. Gutzler, L. Cardenas, J. Lipton-Duffin, M. El Garah, L. E. Dinca, C. E. Szakacs, C. Fu, M. Gallagher, M. Vondráček, M. Rybachuk, D. F. Perepichka, F. Rosei // *Nanoscale* – 2014. – Vol. 6, N 5. – P. 2660–2668.

176. Inducing All Steps of a Chemical Reaction with the Scanning Tunneling Microscope Tip: Towards Single Molecule Engineering / S. W. Hla,

L. Bartels, G. Meyer, K.-H. Rieder // *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – Vol. 85, N 13. – P. 2777–2780.

177. Octafunctionalized Biphenylenes: Molecular Precursors for Isomeric Graphene Nanostructures / F. Schlutter, T. Nishiuchi, V. Enkelmann, K. Mullen // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2014. – Vol. 53, N 6. – P. 1538–1542.

178. Gourdon A. On-Surface Covalent Coupling in Ultrahigh Vacuum / A. Gourdon // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2008. – Vol. 47, N 37. – P. 6950–6953.

179. Stability and properties of 2D porous nanosheets based on tetraoxa[8]circulene analogues / J. Yu, Q. Sun, Y. Kawazoe, P. Jena // *Nanoscale* – 2014. – Vol. 6, N 24. – P. 14962–14570.

180. Organic light-emitting diodes from symmetrical and unsymmetrical π -extended tetraoxa[8]circulenes / C. B. Nielsen, T. Brock-Nannestad, T. K. Reenberg, P. Hammershøj, J. B. Christensen, J. W. Stouwdam, M. Pittelkow // *Chem. Eur. J.* – 2010. – Vol. 16, N 44. – P. 13030–13034.

181. Tsuda A. Fully Conjugated Porphyrin Tapes with Electronic Absorption Bands That Reach into Infrared / A. Tsuda, A. Osuka // *Science.* – 2001. – Vol. 293, N 5527. – P. 79–82.

182. Datta A. Electron and hole mobilities in polymorphs of benzene and naphthalene: Role of intermolecular interactions / A. Datta, S. Mohakud, S. K. Pati // *J. Chem. Phys.* – 2007. – Vol. 126, N 14. – P. 144710–144719.

183. Datta A. Comparing the electron and hole mobilities in the α and β phases of perylene: role of π -stacking / A. Datta, S. Mohakud, S. K. Pati // *J. Mater. Chem.* – 2007. – Vol. 17, N 19. – P. 1933–1938.

184. Mohan V. Structures and Electronic Properties of Si-Substituted Benzenes and Their Transition-Metal Complexes / V. Mohan, A. Datta // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2010. – Vol. 1, N 1. – P. 136–140.

185. Pedersen C. J. Cyclic polyethers and their complexes with metal salts / C. J. Pedersen // *J. Am. Chem. Soc.* – 1967. – Vol. 89, N 10. – P. 2495–2496.

186. Pedersen C. J. New Macrocyclic Polyethers / C. J. Pedersen // *J. Am. Chem. Soc.* – 1970. – Vol. 92, N 2. – P. 391–394.

187. Хираока М. Краун-соединения. Свойства и применения / М. Хираока. – М.: Мир, 1986. – 363 с.

188. Fiolka C. Transition-Metal(II) – Crown-Ether – Polyiodides / C. Fiolka, I. Pantenburg, G. Meyer // *Cryst. Growth Des.* – 2011. – Vol. 11, N 11. – P. 5159–5165.

189. The development of highly selective approaches to sandwich-type heteroleptic double- and triple-decker lutetium(III) and europium(III) phthalocyanine complexes / V. E. Pushkarev, E. V. Shulishov, Y. V. Tomilov, L. G. Tomilova // *Tetrahedron Lett.* – 2007. – Vol. 48, N 30. – P. 5269–5273.

190. Porphyrin-LEGO®: synthesis of a hexafullereno-diporphyrin using porphyrins programmed for [4+2]-cycloaddition / S. Banala, R. G. Huber, T. Müller, M. Fechtel, K. R. Liedl and B. Krütler // *Chem. Commun.* – 2012. – Vol. 48, N 36. – P. 4359–4361.

191. Karaush N. N. Alkali and alkaline-earth metal complexes with tetraoxa[8]circulene sheet: a computational study by DFT and QTAIM methods / N. N. Karaush, G. V. Baryshnikov, B. F. Minaev // *RSC Advances* – 2015. – Vol. 5, N 31. – P. 24299–24305.

192. A DFT and QTAIM study of the novel d-block metal complexes with tetraoxa[8]circulene-based ligands / N. N. Karaush, G. V. Baryshnikov, V. A. Minaeva, B. F. Minaev // *New J. Chem.* – 2015. . – Vol. 39, N 10. – P. 7815–7821.

193. Hay P. J. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg / P. J. Hay, P. J. Wadt // *J. Phys. Chem.* – 1985. – Vol. 82, – P. 270–283.

194. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R. D. Shannon // *Acta Crystallogr. A.* – 1976. – Vol. 32, N 5. – P. 751–767.

195. Monajjemi M. Non Bonded Interaction and Charge Density Analysis of Alkali Metal Cations with Crown Ethers (12c4, 15c5 and 18c6); A Nano Approach

/ M. Monajjemi, J. Najafpour // *Am. J. Res. Commun.* – 2013. – Vol. 1, N 1. – P. 13–30.

196. Description of Conjugation and Hyperconjugation in Terms of Electron Distributions / R. F. W. Bader, T. S. Slee, D. Cremer, E. Kraka // *J. Am. Chem. Soc.* – 1983. – Vol. 105, N 15. – P. 5061–5068.

197. Bader R. F. W. The Characterization of Atomic Interactions / R. F. W. Bader, H. Essen // *J. Chem. Phys.* – 1943. – Vol. 80, N 5. – P. 1943–1960.

198. Firme C. L. Relation between bond order and delocalization index of QTAIM / C. L. Firme, O. A. C. Antunes, P. M. Esteves // *Chem. Phys. Lett.* – 2009 – Vol. 468, N 4–6. – P. 129–133.

199. Espinosa E. Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities / E. Espinosa, E. Molins, C. Lecomte // *Chem. Phys. Lett.* – 1998. – Vol. 285, N 3–4. – P. 170–173.

200. Espinosa E. About the evaluation of the local kinetic, potential and total energy densities in closed-shell interactions / E. Espinosa, I. Alkorta, I. Rozas // *Chem. Phys. Lett.* – 2001. – Vol. 336, N 5–6. – P. 457–461.

201. Role of Inner- and Outer-Sphere Bonding in the Sensitization of EuIII-Luminescence Deciphered by Combined Analysis of Experimental Electron Density Distribution Function and Photophysical Data / L. N. Puntus, K. A. Lyssenko, M. Yu. Antipin, J.-C. G. Bünzli // *Inorg. Chem.* – 2008. – Vol. 47, N 23. – P. 111095–11107.

202. Bushmarinov I. S. Atomic energy in the 'Atoms in Molecules' theory and its use for solving chemical problems / I. S. Bushmarinov, K. A. Lyssenko, M. Yu Antipin // *Russ. Chem. Rev.* – 2009. – Vol. 78, N 4. – P. 283–302.

203. Application of Bader's Atoms in Molecules Theory to the Description of Coordination Bonds in the Complex Compounds of Ca^{2+} and Mg^{2+} with Methylidene Rhodanine and Its Anion / G. V. Baryshnikov, B. F. Minaev, V. A. Minaeva, A. T. Podgornaya, H. Agren // *Russ. J. Gen. Chem.* – 2012. – Vol. 82, N 7. – P. 1254–1262.

204. Cremer D. A description of the chemical bond in terms of local properties of electron density and energy / D. Cremer, E. Kraka // *Croat. Chem. Act.* – 1984. – Vol. 57, – P. 1259–1281.

205. Na⁺ and K⁺ ion selectivity by size-controlled biomimetic graphene nanopores / Y. Kang, Z. Zhang, H. Shi, J. Zhang, L. Liang, Q. Wang, H. Ågren, Y. Tub // *Nanoscale.* – 2014. – Vol. 6, N 18. – P. 10666–10672.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Design of nanoscaled materials based on tetraoxa[8]circulene / G. V. Baryshnikov, B. F. Minaev, **N. N. Karaush**, V. A. Minaeva // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2014. – Vol. 16, N 14. – P. 6555–6559. *(здобувачка виконала квантово-хімічне моделювання та розрахунки структури і електронних спектрів поглинання серії одно- та двовимірних сполук на основі тетраокса[8]циркуленів, обґрунтувала флуоресцентні властивості нових сітчастих матеріалів та можливі галузі їх застосування, брала участь у обговоренні результатів та написанні статті).*

2. The art of the possible: computational design of the 1D and 2D materials based on the tetraoxa[8]circulene monomer / G. V. Baryshnikov, B. F. Minaev, **N. N. Karaush**, V. A. Minaeva // RSC Adv. – 2014. – Vol. 4, N 49. – P. 25843–25851. *(здобувачка виконала квантово-хімічне моделювання та провела розрахунки структури, електронних спектрів поглинання, індексів NICS та енергій реорганізацій носіїв зарядів електронів і дірок для одно- та двовимірних сполук на основі тетраокса[8]циркуленів, обґрунтувала флуоресцентні властивості нових графеноподібних матеріалів та можливі шляхи їх синтезу, брала участь у обговоренні результатів та написанні статті).*

3. Aromaticity of the planar hetero[8]circulenes and their doubly charged ions: NICS and GIMIC characterization / G. V. Baryshnikov, R. R. Valiev, **N. N. Karaush**, B. F. Minaev // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2014. – Vol. 16, N 29. – P. 15367–15374. *(здобувачка виконала розрахунки рівноважної геометрії та індексів NICS для серії плоских гетеро[8]циркуленів та їх йонізованих форм, брала участь в обговоренні результатів та написанні статті).*

4. Барышников Г. В. Электронное строение гетероаннелированных циклооктатетраенов и их спектры поглощения в видимой и УФ областях / Г. В. Барышников, **Н. Н. Карауш**, Б. Ф. Минаев // Хим. Гетероцикл. Соед. – 2014. – Т. 50, № 3. – С. 381–396. *(здобувачка виконала квантово-хімічні*

розрахунки структури, електронних спектрів поглинання, індексів NICS серії синтезованих та гіпотетичних частково гетероанельованих циклооктатетраєнів, брала участь у обговоренні результатів та написанні статті).

5. **Karaush N. N.** Alkali and alkaline-earth metal complexes with tetraoxa[8]circulene sheet: a computational study by DFT and QTAİM methods / **N. N. Karaush**, G. V. Baryshnikov, B. F. Minaev // RSC Adv. – 2015. – Vol. 5, N 31. – P. 24299–24305. *(здобувачка виконала QTAİM аналіз M–O зв'язків та довела ефективність комплексоутворення йонів лужних та лужноземельних металів з тетрамерами на основі тетраокса[8]циркулену, брала участь у обговоренні результатів та написанні статті).*

6. Structure and spectroscopic characterization of tetrathia- and tetraselena[8]circulenes as a new class of polyaromatic heterocycles / V. A. Minaeva, G. V. Baryshnikov, B. F. Minaev, **N. N. Karaush**, X.-D. Xiong, D. P. Lee, H. N. C. Wong // Spectrochim. Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy – 2015. – Vol. 151, N 5. – P. 247–261. *(здобувачка виконала квантово-хімічні розрахунки структури, електронних спектрів поглинання та індексів NICS неплоских тетратіа[8]циркулену і тетраселена[8]циркулену, провела співвіднесення смуг у їх експериментальних та теоретично розрахованих спектрах, ідентифікувала вібронні смуги у спектрах поглинання, обґрунтувала флуоресцентні властивості циркуленів, брала участь у обговоренні результатів статті).*

7. Aromaticity of the completely annelated tetraphenylenes: NICS and GİMİC characterization / G. V. Baryshnikov, **N. N. Karaush**, R. R. Valiev, B. F. Minaev // J. Mol. Mod. – 2015. – Vol. 21, N 6. – P. 1–9. *(здобувачка виконала розрахунки рівноважної геометрії та індексів NICS для серії нейтральних молекул гетеро[8]циркуленів, провела порівняльний аналіз їх ароматичних властивостей на основі розрахунків методами NICS і GİMİC, брала участь у обговоренні результатів та написанні статті).*

8. A DFT and QTAIM study of the novel d-block metal complexes with tetraoxa[8]circulene-based ligands / **N. N. Karaush**, G. V. Baryshnikov, V. A. Minaeva, B. F. Minaev // New J. Chem. – 2015. – Vol. 39, N 10. – P. 7815–7821. *(здобувачка виконала квантово-хімічне моделювання комплексів перехідних металів з макроциклічними лігандами на основі тетраокса[8]циркулену, а також провела розрахунки їх рівноважних структур та електронних параметрів координаційних M–O зв'язків в рамках формалізму теорії Бейдера, брала участь у обговоренні результатів та написанні статті).*

9. DFT simulation of the heteroannelated octatetraenes vibronic spectra with the Franck-Condon and Herzberg-Teller approaches including Duschinsky effect / **N. N. Karaush**, R. R. Valiev, G. V. Baryshnikov, B. F. Minaev, H. Ågren // Chem. Phys. – 2015. – Vol. 459, N 28. – P. 65–71. *(здобувачка виконала квантово-хімічні розрахунки структури та електронних спектрів поглинання серії гетероанельованих циклооктатетраєнів, брала участь в аналізі електронно-коливальної структури в їх спектрах поглинання та написанні статті).*

10. Квантовохімічний дизайн новых полимерных материалов на основе тетраоксо[8]циркулена / Г. В. Барышников, **Н. Н. Карауш**, В. А. Минаева, Б. Ф. Минаев // Хим. Физ. Технол. Поверхности – 2015. – Т. 6, № 3. – С. 305–317. *(здобувачка виконала квантово-хімічні розрахунки структури та електронних спектрів поглинання для серії одно- та двовимірних графеноподібних сполук на основі тетраокса[8]циркуленів, брала участь в обговоренні результатів та написанні статті).*

11. **Karaush N. N.** New 1D and 2D Nanoscaled Materials Based on the Tetraoxa[8]circulene Monomer / **N. N. Karaush**, G. V. Baryshnikov, B. F. Minaev // Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties. – 2014, September 27–31, 2014: theses of report. – Alushta, 2014 – Vol. 3, N 1. – P. 01CBNM01. *(здобувачка сформулювала предмет*

дослідження, провела квантово-хімічні розрахунки, брала участь у обговоренні результатів та написанні матеріалів доповіді).

12. Барышников Г. В. Квантово-химическое моделирование новых 1D и 2D материалов на основе тетраокса[8]циркулена / Г. В. Барышников, **Н. Н. Карауш**, Б. Ф. Минаев // XI Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії, 14-18 квітня 2014 р.: тези доповідей. – Харків, 2014. – С. 39. (здобувачка сформулювала предмет дослідження, провела квантово-хімічні розрахунки, брала участь у обговоренні результатів та написанні матеріалів доповіді).

13. Quantumchemical study of the hetero[8]circulenes aromaticity / В. F. Minaev, **N. N. Karaush**, G. V. Baryshnikov, T. M. Sidnenko // XV наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2015”, 24–27 травня 2015 р.: тези доповідей. – Львів, 2015. – С. У19. (здобувачка провела квантово-хімічні розрахунки індексів NICS серії гетероциркуленів та провела порівняльний аналіз їх ароматичних властивостей, брала участь у написанні матеріалів доповіді).

14. Design of nanoscaled 1D and 2D materials based on tetraoxa[8]circulene / В. F. Minaev, **N. N. Karaush**, G. V. Baryshnikov, V. A. Minaeva // 14th International Balkan Workshop on Applied Physics, July 2-4, 2014: theses of report. – Constanța, Romania, 2014. – P. 172. (здобувачка сформулювала предмет дослідження, провела квантово-хімічні розрахунки, брала участь у обговоренні результатів та написанні матеріалів доповіді).

15. **Карауш Н. Н.** Квантово-химическое исследование новых 1D и 2D материалов на основе бифенилена / **Н. Н. Карауш**, Г. В. Барышников, Б. Ф. Минаев // VI Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2014» 22–24 квітня 2014 р.: тези доповідей. – Харків, 2014. – С. 182. (здобувачка сформулювала предмет дослідження, виконала квантово-хімічне моделювання одно- та двовимірних сполук на основі біфенілену та провела розрахунки їх рівноважних геометрій, електронних спектрів поглинання та енергій реорганізації носіїв заряду, брала участь в обговоренні результатів та написанні матеріалів доповіді).

16. **Karaush N. N.** DFT and QTAIM study of the transition metal complexes with tetraoxa[8]circulene based ligand / **N. N. Karaush**, G. V. Baryshnikov, B. F. Minaev // VII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2015» 20–22 квітня 2015 р.: тези доповідей. – Харків, 2015. – С. 29. *(здобувачка сформулювала предмет дослідження, провела квантово-хімічні розрахунки комплексів перехідних металів з лігандами на основі тетраокса[8]циркулену, брала участь у обговоренні результатів та написанні матеріалів доповіді).*

17. **Карауш Н. М.** Дослідження ароматичності молекул [8]циркуленів та їх двічі йонізованих форм / **Н. М. Карауш**, Г. В. Баришніков, Б. П. Мінаєв // III Міжнародна заочна науково-практична конференція молодих учених, 12 квітня 2016 р.: тези доповідей. – Ніжин, 2016. – С. 48. *(здобувачка сформулювала предмет дослідження, провела квантово-хімічні розрахунки ароматичності для нейтральних та двічі йонізованих молекул циркуленів на основі магнітного критерію, брала участь у обговоренні результатів та написанні матеріалів доповіді).*

18. **Karaush N. N.** DFT simulation of the tetraoxa[8]circulenes vibronic spectra / **N. N. Karaush**, G. V. Baryshnikov, B. F. Minaev // Международный Конгресс «KOST-2015» 18–23 октября 2015.: тезисы доклада. – Москва, 2015– Р. 307. *(здобувачка сформулювала предмет дослідження, провела квантово-хімічні розрахунки, брала участь у обговоренні результатів та написанні матеріалів доповіді).*

19. Computational design of the tunnel-like carbon allotrope and its lithium complex / **N. Karaush**, S. Bondarchuk, G. Baryshnikov, V. Minaeva, B. Minaev, H. Ågren // 8th Molecular Quantum Mechanics, June 26 – July 1, 2016: theses of report. – Uppsala, Sweden, 2015. – Р. 35. *(здобувачка сформулювала предмет дослідження, провела квантово-хімічні розрахунки тунельного алотропу Карбону та його літієвого комплексу, проаналізувала природу зв'язків Li – C у змодельованому комплексі, брала участь у обговоренні результатів та написанні матеріалів доповіді).*

20. Дослідження електронних та спектральних властивостей 1D і 2D полімерів на основі біфенілену та борнітриду / **Н. Карауш**, С. Бондарчук, Г. Барішніков, Б. Мінаєв // XII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії, 11-13 травня 2016 р.: тези доповідей. – Харків, 2016. – С. 42. *(здобувачка сформулювала предмет дослідження, провела квантово-хімічні розрахунки одно- та двовимірних матеріалів на основі біфенілену та борнітриду, брала участь у обговоренні результатів та написанні матеріалів доповіді).*