

УДК 547.73

Г. В. Баришніков, О. Ю. Микитюк,
Б. П. Мінаєв, В. О. Мінаєва

ДОСЛІДЖЕННЯ АРОМАТИЧНОСТІ π [n]ЦИРКУЛЕНІВ ($n = 5-10$) НА ОСНОВІ КВАНТОВО-ХІМІЧНИХ РОЗРАХУНКІВ НЕЗАЛЕЖНИХ ВІД ЯДЕР ХІМІЧНИХ ЗСУВІВ

Квантово-хімічним методом B3LYP/6-311++G(d,p) проведено оптимізацію геометричних параметрів та коливальних частот молекул π [n]циркуленів ($n = 5-10$). На основі топологічного аналізу електронної густини за методом Бейдера встановлено положення центрів тіофенових та внутрішніх [n]ануленових циклів, як координат відповідних критичних точок електронної густини ($\nabla\rho=0$ за означенням) типу (3, +1). На основі розрахованих координат критичних точок циклів проведено розрахунки незалежних від ядер власних значень тензора магнітного екранування (NICS) в наближенні незалежно-калібрувальних орбіталей (GIAO) [1] в даних точках та на відстані до 3 Å (з кроком 0.5 Å) вздовж вісі, перпендикулярної площині [n]ануленових циклів. Показано, що магнітний критерій ароматичності у застосуванні до π [n]циркуленів дозволяє достовірно визначити наявність циклічного спряження та кільцевих струмів у цих молекулах та передбачити їх ароматичні властивості. Також встановлено, що при $n = 8-9$ π [n]циркулени мають абсолютно пласку будову та задовольняють структурному та реакційному критеріям ароматичності.

Ключові слова: піридин, азапохідні піридину, π [n]циркулени, незалежні від ядер хімічні зсуви, кільцеві струми, ароматичність.

Вступ

Незалежні від ядер хімічні зсуви (Nucleus-Independent Chemical Shifts, NICS) останнім часом [2] широко використовують для дослідження ароматичності органічних

сполук. Відповідно до концепції ядерно-магнітного резонансу (ЯМР) показники NICS відповідають значенню негативного магнітного екранування, яке обчислюється в обраних точках в області молекули. Індeksi NICS зазвичай обчислюються в центрі досліджуваного циклу (NICS(0)), а також в точках вище центру з певним кроком n , зазвичай кратним 0.5 \AA (NICS(n)). Істотно негативне значення NICS в точці центру циклу вказує на наявність індукованих діатропних кільцевих струмів, тобто «ароматичності», в той час як позитивні значення в такій точці вказують на наявність паратропних кільцевих струмів або «антиароматичності» [2].

Цікавими з точки зору аналізу ароматичності є молекули високосиметричних тіа[n]циркуленів. При $n = 8-9$ тіа[n]циркулені за всіма ознаками задовольняють більшість критеріїв ароматичності і зокрема структурному критерію (молекули мають пласку будову, довжини зв'язків усереднені по всій молекулі) та критерію реакційної здатності (тіа[n]циркулені є хімічно інертними до реакцій приєднання по кратних зв'язках, що є типовою характеристикою ароматичності сполук). Однак вирішальним є магнітний критерій ароматичності, згідно якого будь-яка ароматична молекула має містити циклічну спряжену електронну систему, в якій можлива генерація кільцевих струмів при дії зовнішнього магнітного поля.

Метою даної роботи є теоретичний аналіз ароматичності тіа[n]циркуленів ($n = 5-10$) на основі квантово-хімічних розрахунків незалежних від ядер хімічних зсувів («магнітна проба ароматичності»).

Метод дослідження

Як об'єкт дослідження нами були обрані молекули тіа[n]циркуленів ($n = 5-10$) (рис. 3), для яких розраховані значення NICS(0) та NICS(1). Нами запропонована оригінальна методика розрахунку NICS(0) та NICS(n) на основі пошуку центру циклу в рамках теорії Бейдера «Атоми в молекулах» (AIM). Координати центру циклу відповідають положенню критичної точки циклу типу (3, +1), тобто мінімуму електронної густини $\rho(\mathbf{r})$ циклу (градієнт $\rho(\mathbf{r})$ дорівнює нулю) [3]. Суттєво негативні значення NICS вказують на ароматичний характер системи, позитивні значення NICS характеризують антиароматичну систему.

Попередня оптимізація молекул тіа[n]циркуленів ($n = 5-10$) (рис. 1) проведена нами в рамках програмного комплексу HyperChem 7.51 [4]. Максимально можлива симетрія та початкові координати молекули визначені за допомогою програми Chemcraft 1.6 [5]. Остаточна оптимізація досліджуваних молекул проведена в рамках методу DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) з використанням програмного комплексу Gaussian03 [6].

Топологічний аналіз розподілу електронної густини за методом Бейдера проведено з використанням програми AIMQB, реалізованої в рамках програмного комплексу AIMAll.

Результати та їх обговорення

Апробація методики розрахунку NICS на азапохідних піридину. Для порівняння ароматичності досліджуваних азапіридинів нами було взято за еталон розраховане значення NICS(0) для молекули бензену, яке рівне -8.03 м. ч. [2]. Для молекули піридину розраховане нами значення NICS(0) дещо більше і становить -6.85 м. ч. (табл. 1), що свідчить про зменшення ароматичних властивостей. З табл. 1 видно, що в найменшій мірі ароматичними властивостями володіє пентаазапіридин. Це пов'язано з тим, що пентаазапіридин (NICS(0) = 1.85 м. ч.) має в площині циклу шість неподілених sp^2 -гібридизованих пар електронів, які сильно взаємодіють, розпушуючи тим самим цикл (довжина $N=N$ зв'язків становить 1.319 \AA). Внаслідок цього делокалізація електронів з утворенням π -системи відбувається в меншій мірі (електрони локалізовані

на атомах Нітрогену), що і спричиняє відсутність ароматичних властивостей пентаазапіридину за критерієм знаку NICS(0).

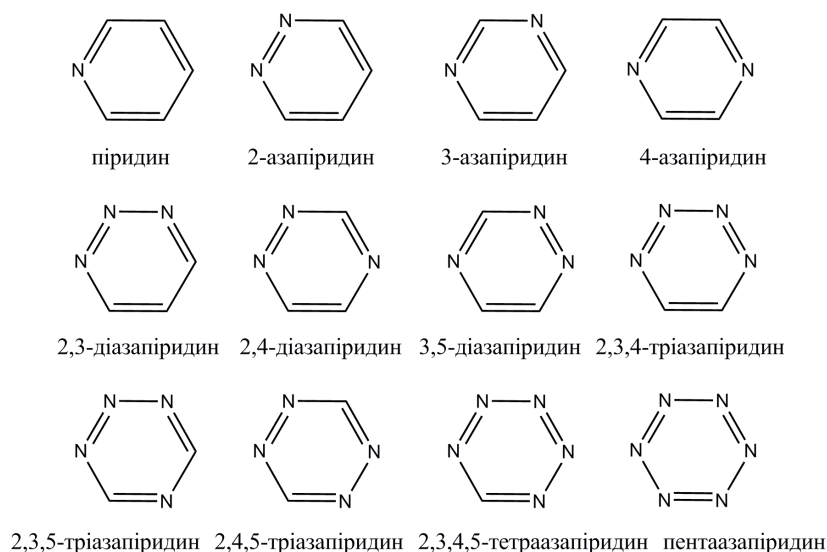


Рис. 1. Структурні формули азапохідних піридину

Таблиця 1

Значення незалежних від ядер хімічних зсувів (NICS(n), м. ч.), розраховані методом DFT/B3LYP/6-311++G(d, p) (у дужках наведені значення NICS, розраховані авторами роботи [2])

Сполука	NICS(0)	NICS(1)	Сполука	NICS(0)	NICS(1)
Піридин	-6.85 (-6.82)	-10.16 (-10.17)	3,5-діазапіридин	-3.74 (-4.04)	-10.35 (-9.65)
2-азапіридин	-5.36 (-5.33)	-10.51 (-10.53)	2,3,4-тріазапіридин	-2.67 (-2.67)	-10.77 (-10.78)
3-азапіридин	-5.52 (-5.51)	-9.98 (-9.99)	2,3,5-тріазапіридин	-2.77 (-2.37)	-10.38 (-10.36)
4-азапіридин	-5.33 (-5.30)	-10.24 (-10.24)	2,4,5-тріазапіридин	-1.79 (-1.80)	-10.58 (-10.58)
2,3-діазапіридин	-4.32 (-4.32)	-10.80 (-10.80)	2,3,4,5-тетраазапіридин	-0.58 (-0.62)	-10.64 (-10.64)
2,4-діазапіридин	-3.81 (-3.77)	-10.36 (-10.36)	пентаазапіридин	1.85 (1.86)	-10.23 (-10.24)

Порівняння розрахованих нами значень NICS(0) та NICS(1) для молекул азапіридинів з тими, які наведені у роботі [2], вказує, що вони добре співпадають (табл. 1). Середнє відхилення для NICS(0) складає приблизно 0.02–0.03 м. ч., а для NICS(1) дещо менше – 0.01–0.02 м. ч. Винятком є лише 3,5-діазапіридин, для якого значення NICS суттєво відрізняються від даних роботи [2] (табл. 1).

При наявності в скелеті атомів Карбону, відштовхування сусідніх sp^2 -гібризованих пар електронів атома Нітрогену частково зменшується, що відповідає монотонному наростанню ароматичності при збільшенні кількості атомів Карбону в циклі (рис. 2). Дана залежність може бути апроксимована лінійним рівнянням $NICS(0) = aN + b$, де a і b відповідні параметри. За нашими розрахунками коефіцієнт достовірності апроксимації склав 0.9747 (рис. 2).

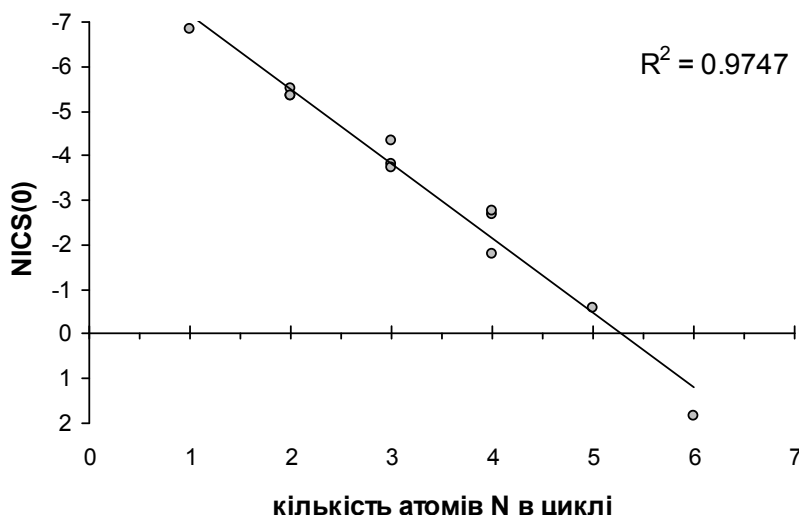


Рис. 2. Залежність значення незалежних від ядер хімічних зсувів (NICS(0)) від кількості атомів N в циклах азапіридинів

Таким чином, використавши квантово-хімічні методи розрахунку на рівні теорії функціоналу густини, встановлено, що ароматичність азапіридинів може бути кількісно визначена на основі індексів NICS(0), значення яких повністю співпадають з розрахунками в роботі [2]. Нами запропонована методика визначення центрів циклів на основі пошуку критичних точок електронної густини, яка є дуже корисною для розрахунку ароматичності сильно несиметричних циклів, наприклад боропіридинів.

Аналіз ароматичності тіа[n]циркуленів (n=5–10). Для дослідження ароматичності циркуленів нами були обрані молекули тіа[n]циркуленів (n = 5–10).

Аналіз ароматичності тіа[5]циркулену передбачає, що для даної молекули реалізується концепція «анулен в анулені», тобто центральний пентадієнільний цикл оточений системою [14]анулену. Внесок такої резонансної структури в електронну будову тіа[5]циркулену є настільки вагомим, що обумовлює ароматичність центрального п'ятичленного циклу (рис. 3а). З точки зору просторової будови тіа[5]циркуленів, суттєво негативне значення NICS(1) = -7.80 м. ч. може бути обумовлено нахилом π -електронної системи політіюфенової «стрічки» всередину конусу молекули, що в свою чергу викликає зосередження електронної густини всередині конусу.

Для тіа[6]циркулену (рис. 3б) спряження по σ -системі не викликає появи суттєвих кільцевих струмів. Однак NICS(1) = -6.78 м. ч. вказує на суттєву π -ароматичність центрального бензенового циклу. Для тіа[7]циркулену (рис. 3в) спряження по π -системі обумовлює незначну присутність діатропних кільцевих струмів по π -системі, значно меншу ніж для тіа[6]циркулену (NICS(1) = -1.41 м. ч.).

Ароматичність тіа[8]циркулену (рис. 3г) раніше вже пояснена на основі ізоелектронного тетраокса[8]циркулену [7]. В даній роботі показано, що тетраокса[8]циркулен містить дві циклічно спряжені системи, одна з яких типово антиароматична (плоский циклооктатетраєн), а друга – поліароматична (політіюфенова стрічка). Розраховані нами значення NICS(1) для тіа[8]циркулену (NICS(1) = 2.07 м. ч.) добре узгоджуються із раніше розрахованим значенням NICS(1) для тетраокса[8]циркулену (NICS(1) = 2.4 м. ч.) [7].

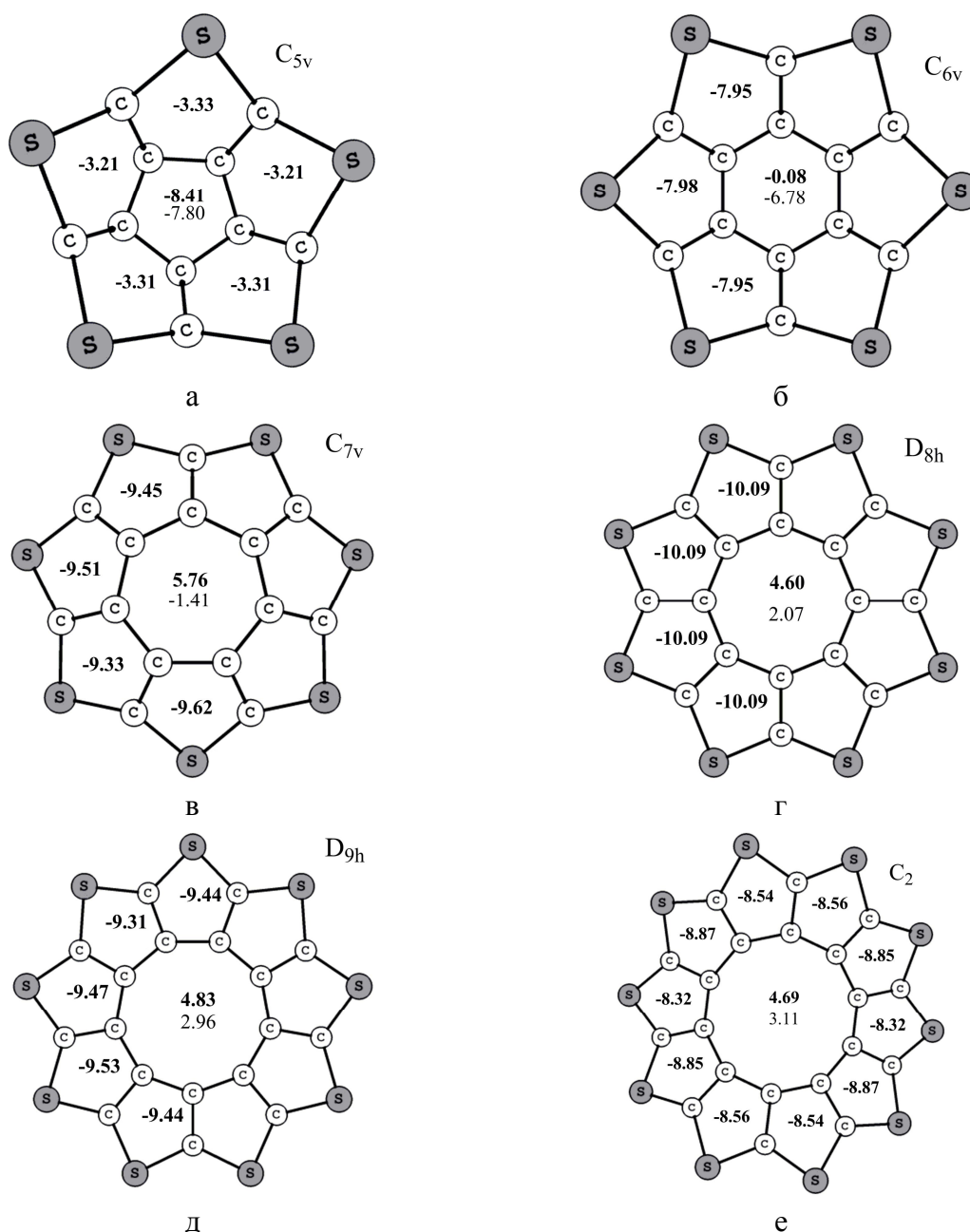


Рис. 3. Значення NICS(0) та NICS(1) в молекулах тіа[n]циркуленів: 3а (n = 5); 3б (n = 6); 3в (n = 7); 3г (n = 8); 3д (n = 9); 3е (n = 10)

Нами передбачено, що тіа[9]циркулен (рис. 3д) за електронною будовою повинен бути схожий на тіа[7]циркулен. Однак, в силу того, що тіа[9]циркулен є абсолютно плоским (група симетрії (D_{9h})) внесок нахиленої π -електронної системи у величину NICS(1) нівелюється, і внесок «паратропних» антиароматичних струмів є переважаючим над діатропною складовою.

Молекула тіа[10]циркулену (рис. 3е) є єдиною з досліджуваної серії, яка має гофровану будову в силу секторної кутової недостачі (рис. 3). Таким чином очевидно, що за структурним критерієм 10-електронний внутрішній цикл не може бути ароматичним, хоча у випадку плоскої гіпотетичної структури тіа[10]циркулену така ароматичність можлива. Викривлення політіофенової циклічної системи суттєво не впливає на ароматичні властивості тіофенових ланок.

Висновки

На основі топологічного аналізу функції розподілу електронної густини за методом Бейдера встановлено положення центрів тіофенових та внутрішніх [n]ануленових циклів. За розрахованими координатами критичних точок циклів проведено розрахунки незалежних від ядер хімічних зсувів (NICS) в наближенні незалежно-калібрувальних орбіталей (GIAO). Виходячи з розрахункових даних, магнітний критерій ароматичності у застосуванні до тіа[n]циркуленів дозволяє достовірно визначити наявність циклічного спряження та кільцевих струмів у цих молекулах та передбачити їх ароматичні властивості. Встановлено, що при $n = 8-9$ тіа[n]циркулені мають абсолютно пласку будову та задовольняють структурному та реакційному критеріям ароматичності. Ароматичність тіа[5]циркулену можна розглядати як систему з двох концентричних кіл – центрального пентадієнільного циклу, оточеного системою [14]анулену. При $n = 7-10$ внутрішній цикл тіа[n]циркуленів є антиароматичним за магнітним критерієм з незначними відхиленнями для тіа[7]циркулену.

Список використаної літератури

1. London F. Theorie quantique des courants interatomiques dans les combinaisons aromatiques / F. London // J. Phys. Radium. – 1937. – Vol. 8, N 10. – P. 409.
2. Zhongfang C. Nucleus-Independent Chemical Shifts (NICS) as an Aromaticity Criterion / C. Zhongfang, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. Rague Schleyer // Chem. Rev. – 2005. – Vol. 105, N 10. – P. 3842–3888.
3. Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория / Р. Бейдер. – М.: Мир, 2001. – 532 с.
4. HyperChem(TM), Hypercube, Inc., 1115 NW 4th Street, Gainesville, Florida 32601, USA.
5. Режим доступу до програми: <http://www.chemcraftprog.com>.
6. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. et. al. Gaussian 03, revision C. 02. – Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
7. Baryshnikov G. V. Nucleus-independent chemical shift criterion for aromaticity in π -extended tetraoxa[8]circulenes / G. V. Baryshnikov, B. F. Minaev, M. Pittelkow, Christian B. Nielsen, Roberto Salcedo // J. Mol. Mod. – 2013. – Vol. 19, N 2. – P. 847–850.
8. Bukalov S. S. Two modifications formed by “sulfur” $C_{16}S_8$ 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. Y. Chernichenko, E. S. Balenkova, V. G. Nenajdenko, M. Y. Antipin // J. Phys. Chem A. – 2008. – Vol. 112, N 43. – P. 10949–10961.

Одержано редакцією 10.12.2012

Прийнято до публікації 18.01.2013

Аннотация. Барышников Г. В., Мыктыюк О. Ю., Минаев Б. Ф., Минаева В. А. Исследование ароматичности тиа[n]циркуленов ($n = 5-10$) на основе квантово-химических расчетов независимых от ядер химических сдвигов. Квантово-химическим методом B3LYP/6-311++G (d, p) проведена оптимизация геометрических параметров и колебательных частот молекул тиа[n]циркуленов ($n = 5-10$). На основе топологического анализа электронной плотности по методу Бейдера установлено положение центров тиофеновых и внутренних [n]ануленовых циклов, как координат соответствующих критических точек электронной плотности (по определению $\nabla\rho = 0$) типа (3, +1). На основе рассчитанных координат критических точек циклов проведены расчеты независимых от ядер собственных значений тензора магнитного экранирования (NICS) в приближении независимо-калибровочных орбиталей (GIAO) [1] в данных точках и на расстоянии до 3 \AA (с шагом 0.5 \AA) вдоль оси, перпендикулярной плоскости [n]ануленовых циклов. Показано, что магнитный критерий

ароматичности в применении к тиа[n]циркуленам позволяет достоверно определить наличие циклического сопряжения и кольцевых токов в этих молекулах и предусмотреть их ароматические свойства. Также установлено, что при $n = 8-9$ тиа[n]циркулены имеют абсолютно плоское строение и удовлетворяют структурному и реакционному критериям ароматичности.

Ключевые слова: *пиридин, азапроизводные пиридина, тиа[n]циркулены, независимые от ядер химические сдвиги, кольцевые токи, ароматичность.*

Summary. Baryshnikov G. V., Mykytyuk O. Yu., Minaev B. F., Minaeva V. A. **Investigation of thia[n]circulenes ($n = 5-10$) on the basis of quantum-chemical calculations of the nucleus-independent chemical shifts.** *The optimization of geometric parameters and calculation of vibrational frequencies of the thia[n]circulenes molecules (where $n = 5-10$) was carried out by the B3LYP/6-311++G(d,p) quantum-chemical method. The position of the centres of thiophene and inner[n]anulenes cycles being the coordinates of the appropriate critical points of the electronic density (by definition) of the type (3, +1) was determined on the basis of the topological analysis of the electronic density according to the Bader's method. Calculations of the eigenvalues of magnetic shielding tensor based on GIAO approximation at the (3, +1) critical points and at a distance up to 3 Å (with an increments of 0.5 Å) along the axis which is perpendicular to the plane of the [n]annulens cycles were carried out on the basis of the calculated coordinates of the cycle critical points. It was shown that the magnetic criterion of aromaticity in application to thia[n]circulenes allows one to determine reliably the presence of cyclic conjugation and ring currents in these molecules and provide their aromatic properties. It was also determined that circulenes have the absolutely plane structure and meet the structural and reaction criteria of aromaticity when $n=8-9$.*

Key words: *pyridine, pyridine aza derivatives, thia[n]circulenes, nucleus-independent chemical shifts, ring currents, aromaticity.*