

Г. В. Барышников¹, Н. Н. Карауш¹, Б. Ф. Минаев^{1,2*}**ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ГЕТЕРОАННЕЛИРОВАННЫХ
ЦИКЛООКТАТЕТРАЕНОВ И ИХ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ
В ВИДИМОЙ И УФ ОБЛАСТЯХ**

Электронное строение и УФ-видимые спектры поглощения гетероаннелированных производных циклооктатетраенов изучены на основе теории функционала плотности и ее нестационарного варианта – зависящей от времени теории функционала плотности. Показано, что во всех рассматриваемых молекулах кольцо циклооктатетраена является плоским (за исключением аннелированных производных флуоренов и дибензотиофенов) и имеет антиароматический характер в рамках магнитного и структурного критериев ароматичности. Двойная ионизация молекул аннелированных циклооктатетраенов (квазициркуленов) вызывает изменение ароматических свойств циклооктатетраена, который, в общем случае, приобретает ароматический характер при двойном восстановлении и становится неароматическим при двойном окислении. Расчёты по методу зависящей от времени теории функционала плотности позволили интерпретировать электронные спектры поглощения недавно синтезированных квазициркуленов и предсказать спектры новых (гипотетических) молекул, важных для обобщения теории спектров гетеро[8]-циркуленов.

Ключевые слова: аннелированные циклооктатетраены, антиароматичность, ароматичность, теория функционала плотности, электронный спектр поглощения.

Частично аннелированные циркулены (квазициркулены) **1–9** (рис. 1) принадлежат к семейству плоских (или частично плоских) циклооктатетраенов (ЦОТ), причём некоторые квазициркулены содержат в своих молекулах олефиновые протоны, непосредственно связанные с восьмичленным циклом [1–4], что позволяет косвенно изучать их ароматические свойства методом спектроскопии ЯМР ¹H. Первыми синтезированными квазициркуленами являются дегидрогелицены [5–8], полученные при внутримолекулярной циклизации соответствующих гетерогелиценов [7] и являющиеся исходными веществами для синтеза тιο[7]циркуленов. В дальнейшем были синтезированы дегидрогелицен **4** с внутренним восьмичленным остовом [9, 10], а также циклический димер дитиенотиофена [11]. Полученные соединения не содержат в своём составе олефиновых протонов, что не позволяет судить об ароматических свойствах внутреннего восьмичленного цикла по характерным сигналам в спектрах ЯМР ¹H.

Количество квазициркуленов, содержащих именно такие незамещённые протоны, до недавнего времени было ограничено лишь двумя углеводородными представителями **8** [3] и **9** [1], в которых ЦОТ аннелирован флуореном и бифенилом соответственно. Однако в 2013 г. Аита и соавторы [4] сообщили о синтезе первого дитиенотиофенаннелированного ЦОТ **1**, содержащего незамещённые олефиновые атомы водорода. Было показано, что их сигналы в спектре ЯМР ¹H проявляются в области 4.4–4.7 м. д., что указывает на антиароматический характер внутреннего восьмичленного цикла.

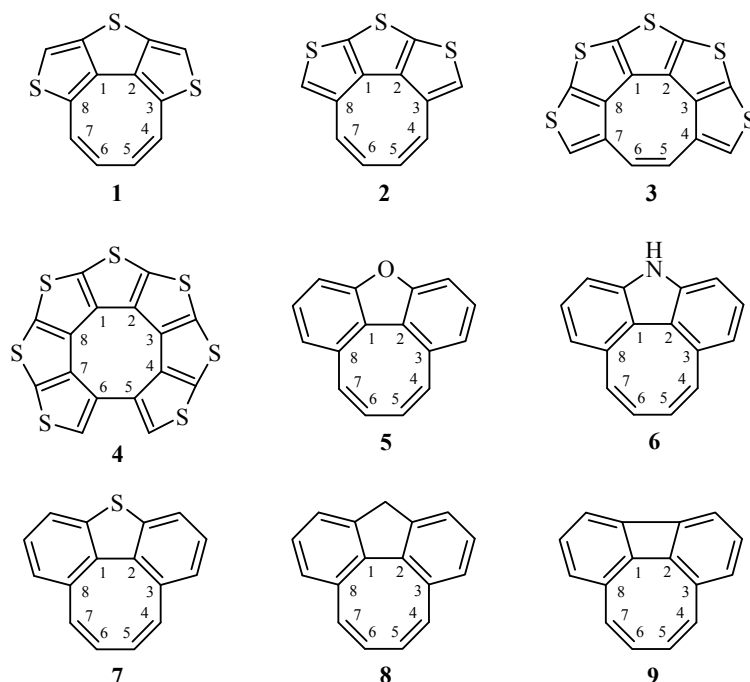


Рис. 1. Структурные формулы молекул частично аннелированных циркуленов 1–9 и нумерация атомов в циклооктатетраеновом кольце

В связи с последними результатами предсказание новых гетероциклических квазициркуленов и исследование их электронного строения, ароматических свойств и спектров поглощения является актуальной задачей вычислительной квантовой химии. В настоящей работе представлены результаты квантово-химического моделирования и исследования свойств некоторых синтезированных квазициркуленов 1, 4, 8, 9 (рис. 1), а также предсказаны новые квазициркулены 2, 3, 5–7. Для всех изучаемых соединений проведено сравнение ароматических свойств в нейтральной и дважды ионизированной формах, а также проанализированы электронные УФ-видимые спектры. Интерес к химии восьмичленного кольца из атомов углерода возродился недавно [4, 7, 10, 11] после открытия сульфловенов [9] и новых методов синтеза гетероциркуленов. Частично аннелированные циркулены и их ионы важны при этом для более глубокого познания свойств ароматичности ЦОТ [4]. Исследуемые квазициркулены представляют интерес с практической точки зрения как перспективные органические полупроводники, а также как исходные реагенты для синтеза новых циркуленов и материалов на их основе.

Метод расчёта. Равновесные структуры нейтральных молекул квазициркуленов 1–9, их дикатионов и дианионов в синглетном и триплетном электронных состояниях оптимизированы методом теории функционала плотности (DFT) с применением гибридного функционала B3LYP [12, 13] в базисе 6-31G(d,p) [14], который содержит поляризационные функции (для расчёта триплетных состояний применялся неограниченный по спину метод UB3LYP). Выбор дважды валентно-расщеплённого базисного набора 6-31G(d,p) для выполнения процедуры оптимизации обусловлен хорошим сочетанием точности расчёта и требуемого вычислительного времени. В частности, расширение базиса путём повышения кратности расщепления

валентной оболочки и добавления диффузных функций приводит к существенному повышению времени расчётов, однако структурные параметры исследуемых систем не претерпевают существенных изменений (отклонение в длинах связей не превышает 0.002 Å, в значениях валентных углов – не более 0.25°).

В работе нами также были рассчитаны частоты нормальных колебаний (НК) для исследуемых нейтральных молекул и их соответствующих ионов. Частоты НК во всех случаях являются действительными, что указывает на нахождение истинного минимума на гиперповерхности полной энергии молекулы (исключая кинетическую энергию ядер).

С использованием полученной оптимизированной геометрии основного синглетного состояния нейтральных молекул **1–9** также были рассчитаны спектры вертикальных электронных переходов в рамках метода зависящей от времени теории функционала плотности (TD DFT) в вакуумном приближении и с применением сольватационной модели поляризуемого континуума (PCM [15], растворитель – дихлорметан), который использовался при экспериментальном исследовании спектров поглощения [4]. Рассчитанные электронные спектры поглощения молекул **1–9** построены с помощью программы SWizard [16] (полуширина линии 3000 см⁻¹, функция распределения Гаусса).

Ароматические свойства квазициркуленов **1–9** и соответствующих ди-катионов и дианионов в основном электронном состоянии исследованы в рамках теории независимых от ядер химических сдвигов (NICS) [17, 18]. Тензоры ядерного магнитного экранирования для каждого атома, в том числе и для "мнимых атомов" (Bq), рассчитывались в приближении калибровочно-инвариантных атомных орбиталей GIAO [19] методом B3LYP/6-311++G(d,p) [20, 21] (использование базиса 6-311++G(d,p) для расчёта индексов NICS рекомендовано в работе [17]). Положения Bq атомов определялись путём нахождения координат критических точек цикла типа (3, +1) по методу QTAIM [22] с помощью программы AIMAll [23] (данным точкам соответствуют индексы NICS(0); точкам на 1 Å выше центра соответствуют индексы NICS(1)). Значения индексов NICS(1) принято использовать для лучшего, по сравнению с индексами NICS(0), учёта магнитных π-электронных эффектов [17]. Отрицательные значения индексов NICS(0) и NICS(1) указывают на присутствие индуцированных диатропных кольцевых токов, т. е. ароматичности; положительные значения индексов NICS(0) и NICS(1) – на присутствии паратропных кольцевых токов, т. е. антиароматичности. [17] Если абсолютные значения NICS(0) и NICS(1) близки к нулю, это указывает на неароматический характер цикла. Все расчёты на уровне теории DFT выполнены в рамках программного комплекса Gaussian 09 [24] на суперкомпьютере PDC в Высшей королевской технической школе (Стокгольм).

Геометрическое строение и ароматические свойства. Расчёт равновесных геометрических параметров исследуемых молекул показал, что они плоские и соответствуют точечной группе симметрии C_{2v}. Исключение составляют соединения **7** и **8**, молекулы которых характеризуются небольшой внеплоскостной деформацией и описываются точечной группой симметрии C₂. Важным параметром исследуемых молекул является параметр альтернирования длин связей (ΔR) в кольце ЦОТ (табл. 1), рассчитанный как усредненная разность в длинах соседних связей, что может быть описано формулой:

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

где a и a^* – длины двух соседних связей С–С (всего 8 пар в ЦОТ). Параметр ΔR может быть интерпретирован как структурный критерий ароматичности: в случае строгого чередования одинарных и двойных связей в цикле значения ΔR велики и указывают на антиароматический характер цикла (например, для плоского гипотетического ЦОТ симметрии D_{4h} $\Delta R = 0.121 \text{ \AA}$ [25], для циклобутадиена $\Delta R = 0.227 \text{ \AA}$ [26]), в то время как близкие к нулю значения ΔR (или нулевые, как в молекуле бензола) указывают на наличие циклического сопряжения, обуславливающего ароматический характер и стабилизацию данного цикла.

Т а б л и ц а 1

Геометрические параметры восьмичленных циклов нейтральных молекул соединений 1–9 (выделены жирным шрифтом), их дикатионов и дианионов*

Соединение	M	ω_1, cm^{-1}	Длина связи, \AA					$\Delta R, \text{\AA}$
			C(1)–C(2)	C(2)–C(3) C(1)–C(8)	C(3)–C(4) C(8)–C(7)	C(4)–C(5) C(7)–C(6)	C(5)–C(6)	
1	1	55.9	1.458	1.379	1.455	1.355	1.464	0.091
1²⁺	1	56.6	1.400	1.450	1.374	1.439	1.379	0.063
1²⁻	1	64.0	1.436	1.427	1.399	1.420	1.402	0.034
2	1	70.8	1.433	1.445	1.452	1.358	1.455	0.053
2²⁺	1	59.3	1.415	1.463	1.381	1.446	1.377	0.066
2²⁻	1	64.2	1.465	1.476	1.403	1.433	1.385	0.041
3	1	57.8	1.422	1.428	1.444	1.462	1.359	0.036
3²⁺	3	62.5	1.382	1.423 1.445	1.443 1.462	1.428 1.388	1.402	0.034
3²⁻	1	61.1	1.443	1.444	1.466	1.408	1.437	0.028
4	1	6.0	1.416	1.423	1.442	1.459	1.496	0.020
4²⁺	3	41.4	1.417	1.393	1.434	1.451	1.466	0.055
4²⁻	1	39.7	1.455	1.499 1.445	1.465 1.441	1.469 1.449	1.479	0.023
5	1	32.2	1.470	1.420	1.465	1.352	1.454	0.078
5²⁺	1	38.8	1.416	1.467	1.395	1.428	1.381	0.051
5²⁻	1	81.1	1.444	1.467	1.410	1.414	1.398	0.025
6	1	13.9	1.472	1.424	1.466	1.351	1.451	0.076
6²⁺	1	19.6	1.410	1.474	1.394	1.427	1.378	0.057
6²⁻	1	75.3	1.452	1.470	1.412	1.413	1.397	0.023
7	1	74.5	1.476	1.425	1.480	1.341	1.455	0.090
7²⁺	1	59.7	1.426	1.477	1.391	1.432	1.366	0.061
7²⁻	1	41.7	1.462	1.491	1.415	1.407	1.392	0.032
8	1	59.3	1.495	1.417	1.475	1.345	1.455	0.094
8²⁺	1	41.1	1.449	1.471	1.397	1.424	1.375	0.043
8²⁻	1	52.6	1.471	1.476	1.415	1.410	1.395	0.022
9	1	69.5	1.484	1.370	1.466	1.358	1.480	0.110
9²⁺	1	86.5	1.406	1.424	1.421	1.402	1.427	0.016
9²⁻	1	103.2	1.446	1.419	1.411	1.426	1.418	0.015

* M – спиновая мультиплетность основного состояния: $M = 2S + 1$, где S – суммарное спиновое квантовое число; ω_1 – частота первой колебательной моды, ΔR – параметр альтернации длин связей.

Исходя из данного критерия, в молекулах квазициркуленов **1–9** кольцо ЦОТ имеет антиароматический или слабоантиароматический характер (соответствующие значения ΔR варьируются в диапазоне от 0.11 Å для циркулена **9** до 0.02 Å для дегидрогелицена **4**). Квантово-химические расчёты индексов NICS(0) и NICS(1) методом GIAO/B3LYP/6-311++G(d,p) подтверждают вывод об антиароматическом характере внутреннего восьмичленного цикла квазициркуленов **1–9** исходя из положительных значений NICS(0) и NICS(1) (рис. 2, 3).

Нами замечено, что ароматичность дитиенотиофеновых квазициркуленов **1** и **2** сильно зависит от положения атомов серы в аннелирующем фрагменте. Например, кольцо ЦОТ квазициркулена **1** является строго антиароматическим (NICS(0) = +22.7, NICS(1) = +17.5 м. д., ΔR = 0.091 Å) и близко по своим свойствам к свободному (неаннелированному) ЦОТ симметрии D_{4h} (NICS(0) = +41.7 м. д., ΔR = 0.121 Å). Для гипотетического квазициркулена **2** аналогичные значения NICS(0), NICS(1) и ΔR намного ниже и составляют всего +6.2, +3.5 м. д. и 0.053 Å, что соответствует более

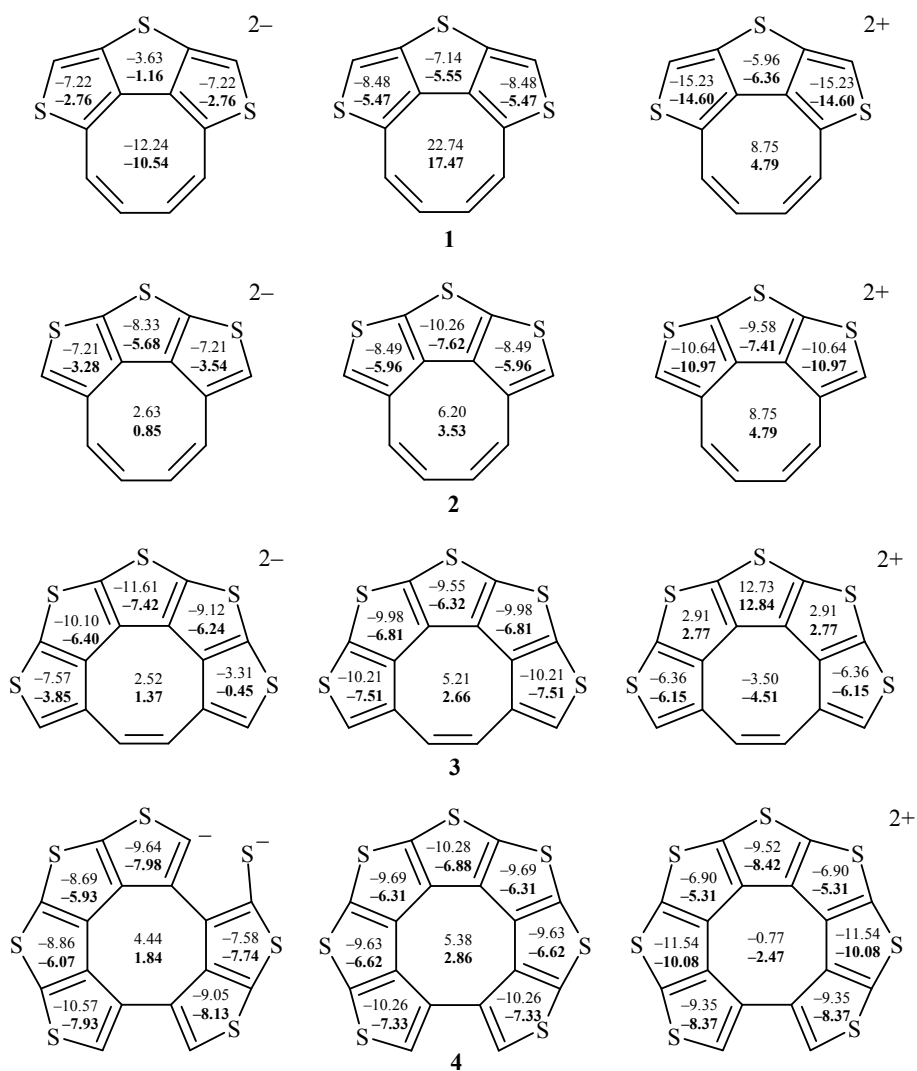


Рис. 2. Значение индексов NICS(0) (верхний) и NICS(1) (нижний) в нейтральных молекулах, дианионах и дикатионах квазициркуленов **1–4**

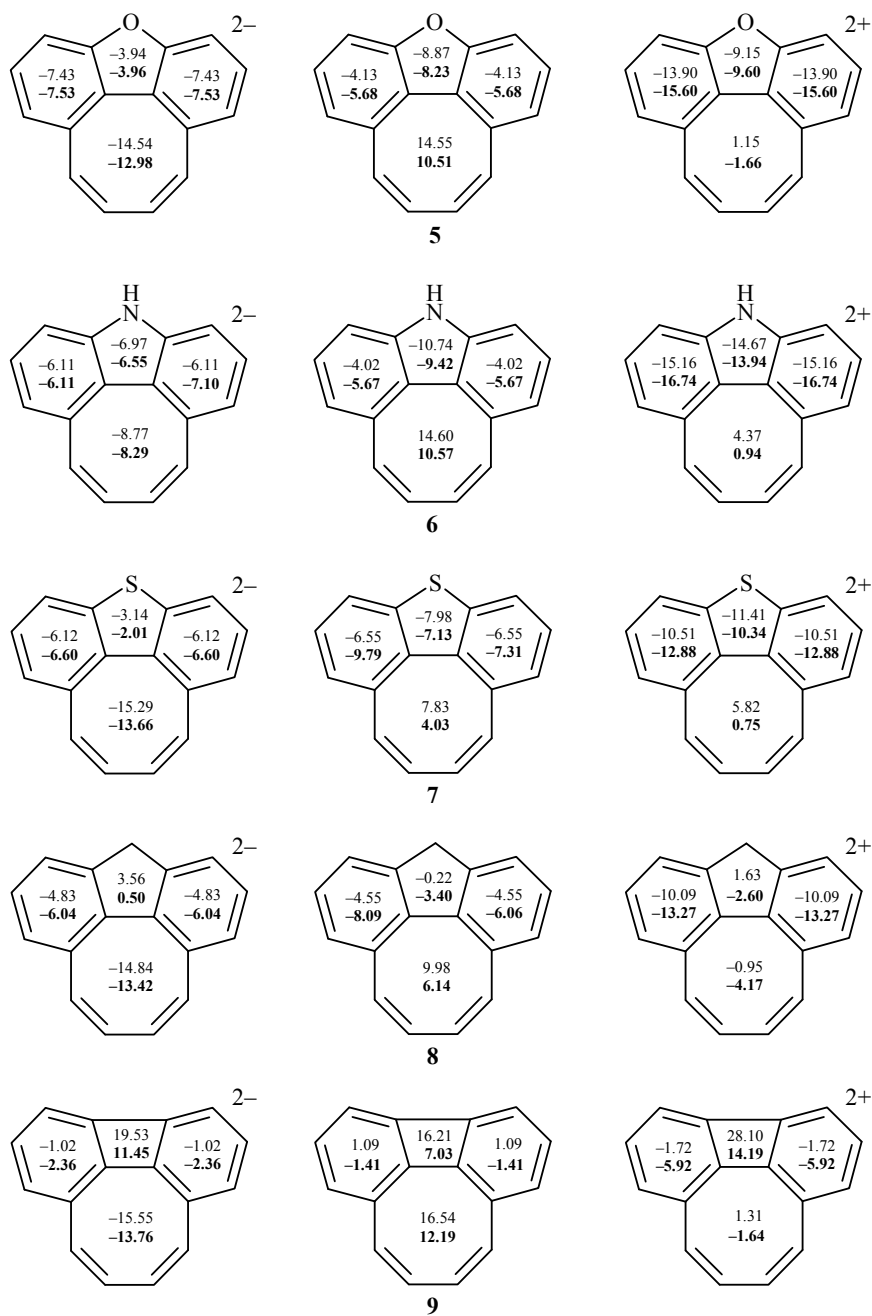


Рис. 3. Значение индексов NICS(0) (верхний) и NICS(1) (нижний) в нейтральных молекулах, дианионах и дикатионах квазициркуленов **5–9**

слабому антиароматическому характеру ЦОТ (рис. 2). Такое ярко выраженное различие индексов NICS и ΔR для двух изомеров **1**, **2** обусловлено нарушением альтернции связей C–C в цикле ЦОТ молекулы квазициркулена **2**. Рассчитанные длины связей C(1)–C(8), C(1)–C(2) и C(2)–C(3), лежащих в основании трёх тиофеновых колец соединения **2** (рис. 1), оказались практически одинаковыми с отклонением всего на 0.01 Å (табл. 1), вследствие чего нарушается структурный критерий антиароматичности ЦОТ, который требует строгой альтернции одинарных и двойных связей.

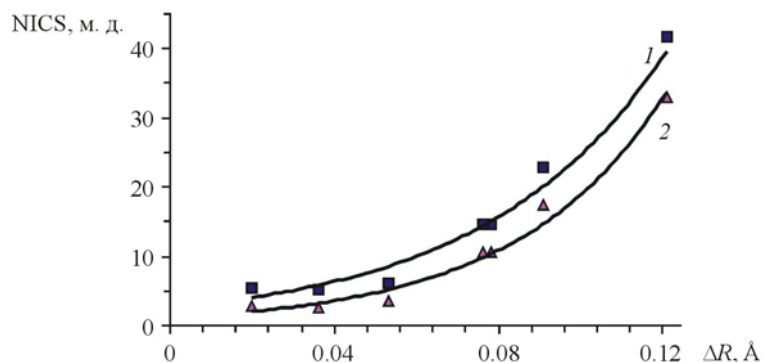


Рис. 4. Зависимость параметра альтернации связей (ΔR) от значений индексов NICS(0) (кривая 1) и NICS(1) (кривая 2) для кольца ЦОТ в молекулах 1–6 а также неаннелированного циклооктатетраена симметрии D_{4h}

На рис. 4 показана корреляционная зависимость между параметром альтернации (ΔR) ЦОТ и значениями индексов NICS(0) и NICS(1) для молекул соединений 1–6 (в выборку также включены параметры для неаннелированного гипотетического циклооктатетраена симметрии D_{4h}). Аппроксимация данных по методу наименьших квадратов показала, что корреляционная зависимость наилучшим образом описывается экспоненциальными кривыми вида $NICS(0) = 2.584e^{22.57\Delta R}$ и $NICS(1) = 1.192e^{27.63\Delta R}$ (коэффициент корреляции $R^2 = 0.95$). В эту зависимость не попадают молекулы квазициркуленов 7 и 8, что является следствием их неплоской структуры, а также молекула квазициркулена 9, которая отличается от остальных наличием специфической системы двух смежных антиароматических четырёх- и восьмичленного циклов (рис. 4).

Строгое чередование одинарных и двойных связей в ряду гипотетических квазициркуленов 2–4 с нечётным числом тиофеновых фрагментов не позволяет предсказать существование аналогичных квазициркуленов с чётным числом тиофеновых циклов. Данные соединения должны содержать хотя бы один sp^3 -гибридный атом углерода в аннелирующем остове либо иметь катионную структуру (как это показано на рис. 5a,c,d), чтобы удовлетворять условию плоского ЦОТ.

При двойной ионизации квазициркулены 1, 5–9 ведут себя аналогично тетраоксо[8]циркуленам и азаоксо[8]циркуленам [27–30], а именно, в дианионах квазициркуленов 1, 5–9 кольцо ЦОТ приобретает ароматический характер. В дианионах гипотетических квазициркуленов 2–4 внутренний восьмичленный цикл имеет слабоантиароматический (почти неароматический) характер, что выражается в малых положительных значениях NICS(0) и NICS(1). При двойном окислении молекул квазициркуленов 7–9 происходит

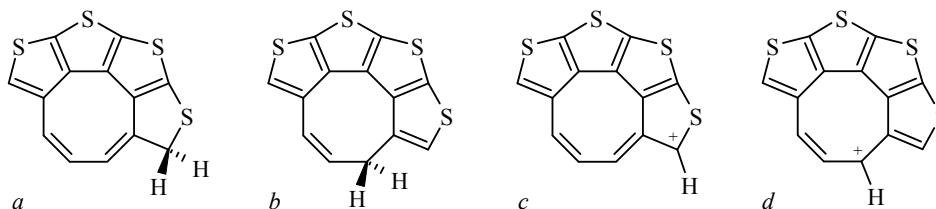


Рис. 5. Предполагаемые нейтральные (a,b) и катионные (c,d) структуры квазициркулена с чётным числом тиофеновых циклов (пример для четырёх тиофеновых циклов)

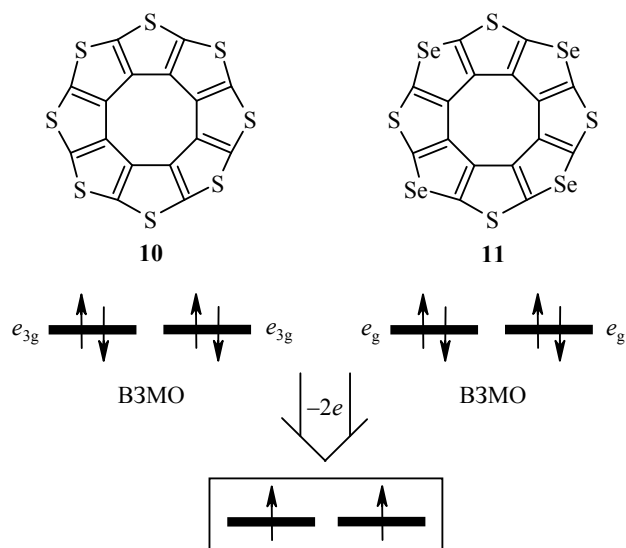


Рис. 6. Поведение молекул тию[8]циркуленов **10** и **11** при двойном окислении

внеплоскостная деформация кольца ЦОТ, который, однако, приобретает неароматический характер во всей серии дикатионов **5–9**. При этом аннелирующие фрагменты сохраняют наличие диатропных кольцевых токов.

Дикатионы соединений **1**, **2** имеют плоское строение, а кольцо ЦОТ остаётся антиароматическим, как и в нейтральной молекуле (рис 3). Интересно, что для дикатионов квазициркуленов **3**, **4** наши расчёты предсказывают триплетное основное состояние, что также характерно для октатио[8]циркулена **10** [31] и *сим*-тетратиотетраселено[8]циркулена **11** [32] (рис. 6). Расчёты по методу DFT/V3LYP/6-31+G(d) показывают, что высшая занятая молекулярная орбиталь (ВЗМО) молекул **10** и **11** является дважды вырожденной (рис. 6). Следовательно, двойная ионизация (окисление) циркуленов **10** и **11** должна приводить к образованию дикатионов в триплетном электронном состоянии исходя из классического правила Хунда. Данное предположение было впервые высказано в работе [33] для сульфловера **10** без каких-либо экспериментальных или теоретических обоснований. Наши расчёты методом DFT/V3LYP/6-31G(d,p) доказывают, что триплетное состояние является основным для дикатионов сульфловеров **10**, **11**, причём тиофеновые и селенофеновые циклы в триплетном состоянии являются ароматическими (NICS(0) и NICS(1) < 0), а кольцо ЦОТ неароматическое (индексы NICS(0) и NICS(1) близки к нулю).

Синглетное состояние дикатионов соединений **10** и **11** лежит на 4 ккал/моль выше по энергии, чем основное триплетное состояние, к тому же дикатионы в синглетном электронном состоянии являются полностью антиароматическими (т. е. дестабилизированными), включая тиофеновые и селенофеновые кольца.

Анализ электронных спектров поглощения. УФ-видимый спектр поглощения соединения **1** (рис. 7) в растворе дихлорметана впервые записан и приведён в работе [4]. Для объяснения наблюдаемого спектра молекулы соединения **1**, принадлежащей к точечной группе симметрии C_{2v} , нами проведён расчёт энергий 25 вертикальных синглет-синглетных электронных переходов методом TD DFT. В экспериментальном спектре наблюдается очень

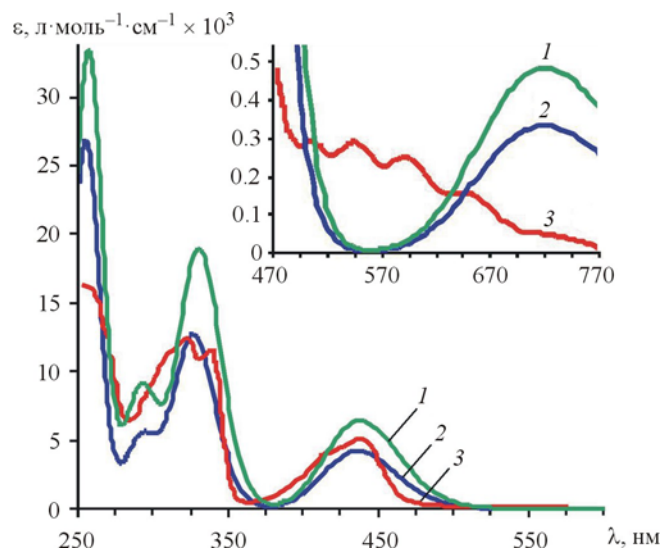


Рис. 7. УФ-видимый спектр поглощения соединения 1: 1 – расчёт с учётом влияния растворителя CH_2Cl_2 , 2 – расчёт в вакуумном приближении, 3 – экспериментальный спектр поглощения (спектр измерен в дихлорметане)

слабое поглощение в области 750–450 нм (вставка на рис. 7, кривая 3). Наш расчёт предсказывает только один переход в этой области симметрии $X^1A_1 \rightarrow 1^1B_2$ при 721 нм (конфигурация ВЗМО \rightarrow НВМО имеет преимущественный вклад в состояние 1^1B_2 , табл. 2, рис. 7). Все остальные наблюдаемые в эксперименте полосы поглощения в области 700–450 нм отнесены нами к вибронной прогрессии первой полосы 722 нм. Отметим, что переход 0–0 при 722 нм является менее интенсивным, чем переход 0–1 при 657 нм (рис. 7), что свидетельствует о значительном изменении геометрии молекулы при электронном переходе и малом значении фактора Франка–Кондона для 0–0-перекрытия колебательных функций [34].

В области 450–400 нм наблюдается более интенсивная полоса с максимумом при 440 нм, которую мы соотносим с электронным переходом симметрии $X^1A_1 \rightarrow 1^1A_1$ в возбуждённое состояние S_2 при 438 нм (табл. 2, рис. 7).

Таблица 2

Положение максимумов (λ) и интенсивность поглощения (ϵ) в экспериментальном и теоретически рассчитанных методом TD DFT электронных спектрах поглощения соединения 1

$\lambda_{\text{расч}}/\lambda_{\text{эксп}}$, нм*	$\epsilon_{\text{расч}}/\epsilon_{\text{эксп}}$, л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹ × 10 ⁴	Отнесение	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

* Рассчитанные максимумы поглощения $\lambda_{\text{расч}}$ соответствуют вертикальным электронным переходам для указанного отнесения (номер состояния и симметрия перехода) и силы осциллятора (f).

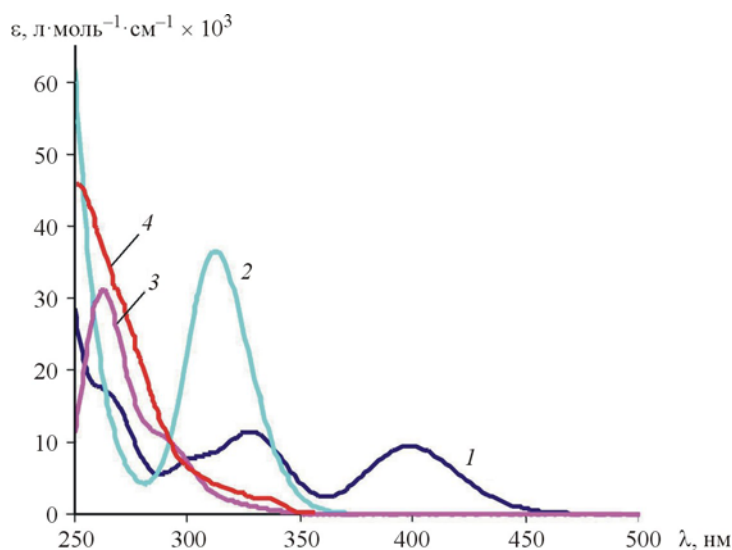


Рис. 8. УФ-видимые спектры поглощения 1 – соединения 2, 2 – соединения 3, 3 – соединения 4; 4 – экспериментальный спектр соединения 4 [10] (расчёт выполнен с учетом влияния растворителя CH_2Cl_2 в рамках модели PCM)

Поглощение в области 350–300 нм в экспериментальном спектре соединения **1** (дублетная полоса с максимумами 324 и 339 нм, рис. 7) [4] мы соотносим с максимумом полосы, рассчитанным при 331 нм (табл. 2), который обусловлен хорошо разрешённым переходом $X^1A_1 \rightarrow 2^1B_2$ в возбуждённое состояние S_3 . Предполагается, что второй наблюдаемый максимум в этой области при 324 нм, не имеющий отнесения в рассчитанном спектре, является вибронным сателлитом полосы при 339 нм, который индуцируется валентными колебаниями $\nu(\text{CC}) \sim 1360 \text{ см}^{-1}$.

В экспериментальном спектре поглощения соединения **1** наблюдается также слабое поглощение в области 300–280 нм (в виде плеча слева на полосе 318 нм) [4], которое мы соотносим с рассчитанным вертикальным электронным переходом $X^1A_1 \rightarrow 2^1A_1$ с максимумом при 293 нм (табл. 2, рис. 7). Интенсивная УФ полоса (260 нм) также хорошо воспроизводится в нашем расчёте.

На рис. 8 приведены УФ-видимые спектры поглощения для других серо-содержащих гетероаннелированных циклооктатетраенов **2–4** с различным числом тиофеновых циклов. Как видно по рис. 7 и 8, ярко выраженным отличием в спектрах изомерных квазициркуленов **1** и **2** является отсутствие какого-либо поглощения в области 720 нм для соединения **2**, в спектре которого первая полоса (переход $S_0 \rightarrow S_1$) рассчитана при 398 нм (рис. 8). Данный факт хорошо объясним исходя из диаграммы молекулярных орбиталей (рис. 9). Для обоих изомеров конфигурация ВЗМО \rightarrow НВМО имеет преимущественный вклад в переход $S_0 \rightarrow S_1$. Однако для изомерного квазициркулена **2** щель между граничными орбиталями существенно расширена, по сравнению с соединением **1**, за счёт изменения положения атомов серы в аннелирующей части (рис. 9) и перераспределения волновых функций граничных МО, что и обуславливает более высокую энергию состояния S_1 соединения **2**.

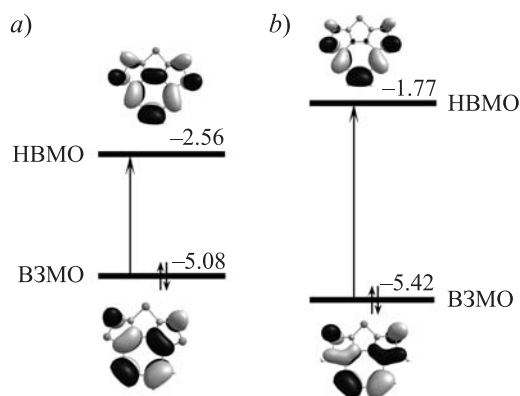


Рис. 9. Молекулярная диаграмма, поясняющая орбитальную природу первого электронного перехода в молекулах **1** (a) и **2** (b)

Как видно по рис. 8, расчёты методом TD DFT хорошо воспроизводят экспериментально наблюдаемый спектр соединения **4** [10] (кривые 3 и 4). Так, слабое поглощение в области 340–300 нм в экспериментальном спектре, которое наблюдается в виде уширения справа на полосе 252 нм, соответствует слабозапрещённым переходам в состояния S_1 , S_2 и S_3 при 320 ($f = 0.017$), 313 ($f = 0.001$) и 301 нм ($f = 0.0004$) соответственно (рис. 8). Интенсивное поглощение в области 300–280 нм (кривая 4) обусловлено преимущественно переходом в состояние S_5 при 292 нм (плечо на полосе справа, кривая 3). В экспериментальном спектре в области 280–250 нм наблюдается интенсивная полоса поглощения с максимумом при 252 нм, который мы соотносим с максимумом рассчитанной полосы при 262 нм.

Спектр соединения **3** отличается от спектров квазициркуленов **2** и **4** наличием интенсивной полосы поглощения с максимумом при 311 нм, обусловленным электронным переходом в возбуждённое состояние S_3 , природу которого можно интерпретировать как смешивание трёх конфигураций $VMO \rightarrow HMO$, $VMO-2 \rightarrow HMO$, $VMO-2 \rightarrow HMO+2$. В этой области рассчитаны также близлежащие переходы $S_0 \rightarrow S_1$ и $S_1 \rightarrow S_2$ (326 и 323 нм), имеющие сравнительно меньшую интенсивность ($f \approx 0.1$) и проявляющиеся в УФ спектре в виде уширения полосы справа (рис. 8).

Для гипотетических квазициркуленов **5–7**, являющихся гетероциклическими аналогами хорошо известного углеводорода **8**, спектры поглощения впервые предсказаны в данной работе. По рис. 10 видно, что спектры данных соединений довольно похожи. В частности, хорошо воспроизводится слабое поглощение в длинноволновой области в спектрах молекул **5** и **6** с максимумом при 540 нм (табл. 3, вставка на рис. 10), отнесённое нами к переходу $X^1A_1 \rightarrow ^1B_2$ (симметрия молекул C_{2v}). Молекула квазициркулена **7** является неплоской и принадлежит к точечной группе симметрии C_2 . Как следствие, первое возбужденное состояние симметрии 1B лежит существенно выше по энергии и обуславливает очень слабое поглощение в спектре молекулы **7** при 410 нм (табл. 3), практически незаметное на рис. 10. Согласно расчётным данным, квазициркулен **6** является единственным среди соединений **5–7**, для которого характерно поглощение в видимой области спектра (полоса с максимумом при 403 нм), соотносённое нами со слабозапрещённым переходом симметрии $X^1A_1 \rightarrow ^1A_1$ (табл. 3). Для всех трёх соединений **5–7** спектры

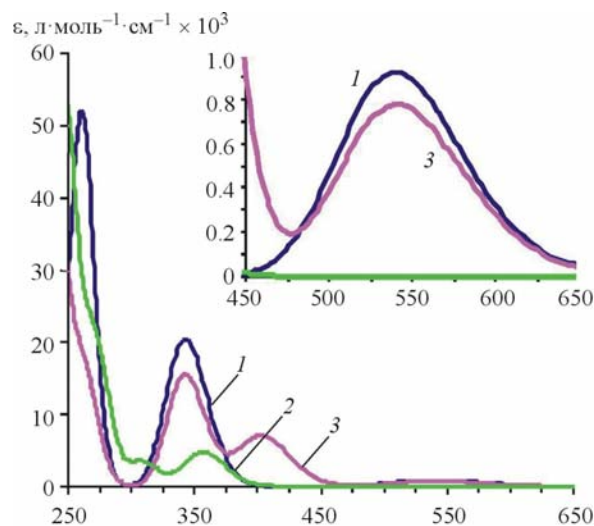


Рис. 10. Рассчитанные УФ-видимые спектры поглощения: 1 – соединения 5, 2 – соединения 7, 3 – соединения 6 (расчёт выполнен с учётом влияния растворителя CH_2Cl_2 в рамках модели PCM)

поглощения в УФ области очень похожи, а именно хорошо воспроизводится полоса с максимумом при ~ 350 нм (табл. 3) и нарастающее поглощение в области 300–250 нм.

Электронные спектры поглощения углеводородных квазициркуленов **8** и **9** впервые обсуждаются в оригинальных работах [1, 3, 35], посвящённых синтезу и исследованию физико-химических свойств этих соединений. Экспериментальные данные [3] о спектре поглощения квазициркулена **8** ограничены лишь

Таблица 3

Положение максимумов (λ), интенсивность поглощения (ϵ) и сила осциллятора (f) в теоретически рассчитанных методом TD DFT электронных спектрах поглощения соединений 5–7

$\lambda_{\text{расч.}}$, нм	$\epsilon_{\text{расч.}}$, $\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1} \times 10^4$	Отнесение	f
Соединение 5			
540	0.09	$S_1: X^1A_1 \rightarrow 1^1B_2$	0.013
342	2.05	$S_2: X^1A_1 \rightarrow 1^1A_1$	0.103
		$S_3: X^1A_1 \rightarrow 2^1B_2$	0.202
262	5.21	$S_4: X^1A_1 \rightarrow 3^1B_2$	0.395
		$S_5: X^1A_1 \rightarrow 2^1A_1$	0.272
Соединение 6			
541	0.08	$S_1: X^1A_1 \rightarrow 1^1B_2$	0.011
403	0.70	$S_2: X^1A_1 \rightarrow 1^1A_1$	0.097
343	1.56	$S_3: X^1A_1 \rightarrow 2^1B_2$	0.215
268	1.40	$S_4: X^1A_1 \rightarrow 2^1A_1$	0.132
252	2.65	$S_6: X^1A_1 \rightarrow 3^1A_1$	0.178
Соединение 7			
410	0.02	$S_1: X^1A \rightarrow 1^1B$	0.001
357	0.48	$S_2: X^1A \rightarrow 1^1A$	0.067
309	0.36	$S_3: X^1A \rightarrow 2^1B$	0.048
250	5.29	$S_6: X^1A \rightarrow 4^1A$	0.138
		$S_7: X^1A \rightarrow 4^1B$	0.616

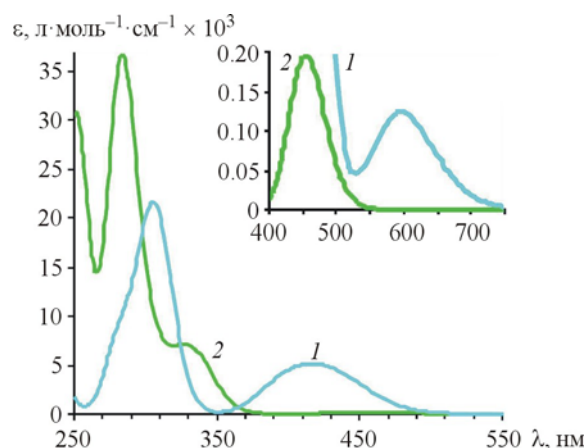


Рис. 11. Рассчитанные УФ-видимые спектры поглощения:
1 – соединения **9**, 2 – соединения **8** (расчёт выполнен с учётом влияния растворителя CH_2Cl_2 в рамках модели PCM)

идентификацией одного из максимумов поглощения при 346 нм (табл. 4), который отнесён нами к слабозапрещённому электронному переходу в состояние 2^1B (молекула принадлежит симметрии C_2). Кроме того, в спектре соединения **8** нами предсказано очень слабое поглощение при 455 нм, принадлежащее первому синглет-синглетному электронному переходу симметрии $\text{X}^1\text{A} \rightarrow 1^1\text{B}$, и очень интенсивная полоса поглощения с максимумом при 283 нм, соотносённая нами с возбуждением молекулы **8** в состояние 3^1B (рис. 11, табл. 4).

Спектр поглощения соединения **9** детально изучен экспериментально в работах [1, 35]. В частности, авторы работы [35] выделяют три основные системы полос в спектре соединения **9**: первая слабая полоса поглощения при 621 нм и её колебательная прогрессия до максимума 327 нм включительно, интенсивная полоса при 305 нм с колебательной структурой до 258 нм и интенсивная полоса поглощения при 225 нм ($\epsilon_{\text{эксп}} = 22.4 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$).

Т а б л и ц а 4

Положение максимумов (λ), интенсивность поглощения (ϵ) и сила осциллятора (f) в экспериментальном и теоретически рассчитанном методом TD DFT электронных спектрах поглощения соединений **8**, **9**

$\lambda_{\text{расч}}/\lambda_{\text{эксп}}$, нм	$\epsilon_{\text{расч}}/\epsilon_{\text{эксп}}$, $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \times 10^4$	Отнесение	f
Соединение 8			
455	0.02	$S_1: \text{X}^1\text{A} \rightarrow 1^1\text{B}$	0.003
333/346	0.70/0.136	$S_2: \text{X}^1\text{A} \rightarrow 2^1\text{B}$	0.087
283	3.67	$S_4: \text{X}^1\text{A} \rightarrow 3^1\text{B}$	0.497
Соединение 9			
597/621	0.012/0.005	$S_1: \text{X}^1\text{A}_1 \rightarrow 1^1\text{B}_2$	0.002
416/(478–402)*	0.51/0.11	$S_2: \text{X}^1\text{A}_1 \rightarrow 2^1\text{B}_2$	0.051
		$S_3: \text{X}^1\text{A}_1 \rightarrow 3^1\text{B}_2$	0.045
306/305	2.16/2.04	$S_4: \text{X}^1\text{A}_1 \rightarrow 4^1\text{B}_2$	0.289

* Не удаётся точно разделить электронные и электронно-колебательные полосы в экспериментальном спектре в диапазоне 478–402 нм [35].

Наши расчёты хорошо воспроизводят первую полосу поглощения, обусловленную электронным переходом симметрии $X^1A_1 \rightarrow 1^1B_2$ при 597 нм (табл. 4). Кроме того, в рассчитанном спектре соединения **9** нами предсказаны два близлежащих электронных перехода при 432 и 398 нм, которые соответствуют рассчитанной полосе с максимумом при 416 нм (рис. 11). По-видимому, данные электронные переходы ошибочно отнесены авторами работы [35] к колебательной прогрессии первой полосы поглощения 621 нм.

Следует отметить, что колебательная прогрессия в таком широком диапазоне (621–327 нм) должна быть обусловлена сильным искажением геометрии молекулы при возбуждении соединения **9**. Однако оптимизация геометрии первого возбужденного состояния S_1 показывает, что плоское строение молекулы соединения **9** не нарушается, а происходит лишь выравнивание длин связей в кольце ЦОТ, что также характерно для состояния T_1 . Таким образом, слабое искажение геометрии молекулы соединения **9** при возбуждении в первое синглетное состояние не должно вызывать столь длинной вибронной прогрессии в широкой области 621–327 нм. Наиболее вероятно, что колебательная структура первой полосы 621 нм выражена в значительно более узкой области спектра 621–512 нм, в то время как полосы поглощения в области 478–402 нм обусловлены двумя близлежащими переходами в состояния S_2 и S_3 и соответствующими им электронно-колебательными переходами.

В заключение стоит отметить, что применение современных методов квантовой химии к таким высокосимметричным циклическим соединениям, как циркулены и квазициркулены, является перспективным направлением детализации концепции ароматичности [36–38]. В частности показано, что кольцо ЦОТ изучаемых в работе квазициркуленов во всех случаях характеризуется наличием антиароматических паратропных (левоповорачивающихся) кольцевых токов, в то время как аннелирующая часть, напротив, имеет ароматический характер, обусловленный диатропным (правовращающимся) кольцевым током. Как следствие, квазициркулены можно рассматривать как неароматические соединения, в которых диатропный и паратропный токи взаимокompенсируются, подобно фуллерену C_{60} , циклопарафениленам и другим специфическим циклическим соединениям [39]. Данный факт требует детального дополнительного анализа магнитно-индуцированных кольцевых токов [39–42], что является целью наших последующих работ.

Анализ возбуждённых состояний симметричных молекул, к которым принадлежат рассмотренные квазициркулены, представляет также фундаментальный интерес для обобщения теории спектров этих соединений. Электронные спектры поглощения квазициркуленов впервые рассчитаны и проанализированы в данной работе в рамках метода TD DFT. Показано, что энергии возбуждённых состояний исследуемых соединений сильно зависят от положения и типа гетероатомов в аннелирующей части молекул. Кроме того, проведённые расчёты позволили надёжно соотнести экспериментально наблюдаемые полосы поглощения с конкретными электронными переходами для синтезированных циркуленов, а также дали возможность впервые предсказать спектры некоторых гипотетических квазициркуленов, которые могут быть синтезированы в будущем. Анализ колебательных спектров и полупроводниковых свойств квазициркуленов остаётся актуальным заданием, выполнению которого будут посвящены последующие работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. C. F. Wilcox, Jr., J. P. Uetrecht, K. K. Grohman, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 2532 (1972).
2. C. F. Wilcox, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*, **759**, 125 (2006).
3. I. Willner, M. Rabinovitz, *J. Org. Chem.*, **45**, 1628 (1980).
4. K. Aita, T. Ohmae, M. Takase, K. Nomura, H. Kimura, T. Nishinaga, *Org. Lett.*, **15**, 3522 (2013).
5. M. B. Groen, H. Schadenberg, H. Wynberg, *J. Org. Chem.*, **36**, 2797 (1971).
6. J. H. Dopfer, D. Oudman, H. Wynberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 3692 (1973).
7. Y. Shen, C.-F. Chen, *Chem. Rev.*, **112**, 1463 (2012).
8. J. H. Dopfer, D. Oudman, H. Wynberg, *J. Org. Chem.*, **40**, 3398 (1975).
9. K. Yu. Chernichenko, E. S. Balenkova, V. G. Nenajdenko, *Mendeleev Commun.*, **18**, 171 (2008).
10. A. Rajca, M. Miyasaka, S. Xiao, P. J. Boratynski, M. Pink, S. Rajca, *J. Org. Chem.*, **74**, 9105 (2009).
11. T. Ohmae, T. Nishinaga, M. Wu, M. Iyoda, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 1066 (2010).
12. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **98**, 5648 (1993).
13. C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, **37**, 785 (1988).
14. M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **77**, 3654 (1982).
15. S. Miertuš, E. Scrocco, J. Tomasi, *Chem. Phys.*, **55**, 117 (1981).
16. S. I. Gorelsky, *SWizard program*, University of Ottawa, Ottawa, 2010. <http://www.sg-chem.net>.
17. Z. Chen, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. v. R. Schleyer, *Chem. Rev.*, **105**, 3842 (2005).
18. P. v. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. v. E. Hommes, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 6317 (1996).
19. K. Wolinski, J. F. Hinton, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 8251 (1990).
20. R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **72**, 650 (1980).
21. T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. v. R. Schleyer, *J. Comp. Chem.*, **4**, 294 (1983).
22. R. W. F. Bader, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, 1990.
23. T. A. Keith, *AIMAll, Version 10.07.25*, 2010; <http://aim.tkgristmill.com>.
24. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian 09, Revision A.02*, Gaussian, Inc., Wallingford, 2009.
25. P. B. Karadakov, *J. Phys. Chem. A*, **112**, 12707 (2008).
26. S. J. Thompson, F. L. Emmert 3rd, L. V. Slipchenko, *J. Phys. Chem. A*, **116**, 3194 (2012).
27. 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.*, **19**, 3898 (2013).

28. T. Hensel, D. Trpceviski, C. Lind, R. Grosjean, P. Hammershøj, C. B. Nielsen, T. Brock-Nannestad, B. E. Nielsen, M. Schau-Magnussen, B. Minaev, G. V. Baryshnikov, M. Pittelkow, *Chem.–Eur. J.*, **19**, 17097 (2013).
29. G. V. Baryshnikov, B. F. Minaev, M. Pittelkow, C. B. Nielsen, R. Salcedo, *J. Mol. Model.*, **19**, 847 (2013).
30. G. V. Baryshnikov, B. F. Minaev, N. N. Karaush, V. A. Minaeva, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 6555 (2014).
31. K. Y. Chernichenko, V. V. Sumerin, R. V. Shpanchenko, E. S. Balenkova, V. G. Nenajdenko, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **45**, 7367 (2006).
32. A. Dadvand, F. Cicoira, K. Yu. Chernichenko, E. S. Balenkova, R. M. Osuna, F. Rosei, V. G. Nenajdenko, D. F. Perepichka, *Chem. Commun.*, 5354 (2008).
33. T. Fujimoto, M. M. Matsushita, H. Yoshikawa, K. Awaga, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 15790 (2008).
34. N. N. Karaush, B. F. Minaev, G. V. Baryshnikov, V. A. Minaeva, *Opt. Spectrosc.*, **116**, 33 (2014).
35. C. F. Wilcox, Jr., J. P. Uetrecht, G. D. Grantham, K. G. Grohmann *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 1914 (1975).
36. T. Nishinaga, T. Ohmae, M. Iyoda, *Symmetry*, **2**, 76 (2010).
37. S. Radenković, I. Gutman, P. Bultinck, *J. Phys. Chem. A.*, **116**, 9421 (2012).
38. A. Yu. Sokolov, D. Brandon Magers, J. I. Wu, W. D. Allen, P. v. R. Schleyer, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Theory Comput.*, **9**, 4436 (2013).
39. H. Fliegl, S. Taubert, O. Lehtonen, D. Sundholm, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 20500 (2011).
40. R. R. Valiev, V. N. Cherepanov, *Int. J. Quant. Chem.*, **113**, 2563 (2013).
41. R. R. Valiev, H. Fliegl, D. Sundholm, *J. Phys. Chem. A.*, **117**, 9062 (2013).
42. O. Loboda, I. Tunell, B. Minaev, H. Agren, *Chem. Phys.*, **312**, 299 (2005).

¹ Черкасский национальный университет
им. Богдана Хмельницкого,
бул. Т. Шевченко, 81, Черкассы 18031, Украина
e-mail: glebchem@rambler.ru

Поступило 27.01.2014

² Томский государственный университет,
пр. Ленина, 36, Томск 634050, Россия