МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЧЕРКАСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ БОГДАНА ХМЕЛЬНИЦЬКОГО

Б. П. Мінаєв, Н. М. Карауш,
Г. В. Баришніков, В. О. Мінаєва

ЕЛЕКТРОННА БУДОВА ТА СПЕКТРАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ГЕТЕРОЦИРКУЛЕНІВ

МОНОГРАФІЯ

Черкаси – 2017

УДК 544.135 + 544.18
ББК 24.213.6 + 24.214+24.519.2
Е50

Рецензенти:

Джагаров Борис Михайлович – доктор фізико-математичних наук, професор, головний науковий співробітник лабораторії фотоніки молекул Інституту фізики НАН Білорусі;

Запорожець Тетяна Василівна – доктор фізико-математичних наук, професор, директор навчально-наукового центру фізико-хімічних досліджень Черкаського національного університету імені Богдана Хмельницького.

Електронна будова та спектральні властивості гетероциркуленів : монографія / Б. П. Мінаєв, Н. М. Карауш, Г. В. Баришніков, В. О. Мінаєва. – Черкаси : Вид. від. ЧНУ імені Богдана Хмельницького, 2017. – 264 с.
ISBN 978-966-920-233-8

У монографії узагальнені та проаналізовані всі відомі авторам роботи, присвячені експериментальним та теоретичним дослідженням електронної будови та спектральних властивостей численних синтезованих та модельних гетероциркуленів, а також розглянуто перспективність їх подальшої функціоналізації у одно- та двовимірні полімери на прикладі тетраокса[8]циркуленів.

Монографія призначена для широкого кола спеціалістів – хіміків-органіків, фізико-хіміків, хіміків-аналітиків, спектроскопістів і всіх, хто займається дослідженнями електронної будови та спектральних властивостей молекул.

УДК 544.135 + 544.18
ББК 24.213.6 + 24.214+24.519.2

Рекомендовано до друку Вченою радою Черкаського національного університету імені Богдана Хмельницького
(протокол № 6 від 18 травня 2017 р.)
ISBN 978-966-920-233-8 © ЧНУ ім. Б. Хмельницького, 2017
© Б. П. Мінаєв
© Н. М. Карауш
© Г. В. Баришніков
© В. О. Мінаєва

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ…….. 6
ПЕРЕДМОВА…… 9
РОЗДІЛ 1. БУДОВА І ФОТОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КВАЗІЦИРКУЛЕНІВ..... 12
1.1. Структура та ароматичність молекул квазіциркуленів..... 13
1.2. Електронні спектри поглинання частково анельованих гетероциркуленів..... 21
РОЗДІЛ 2. СТРУКТУРА ПОВНІСТЮ АНЕЛЬОВАНИХ ЦИРКУЛЕНІВ..... 32
2.1. Будова бензоциркуленів за даними РСА і структурної моделі Вінберга-Доппера..... 33
2.2. Будова гетероциркуленів за даними РСА і структурної моделі Вінберга-Доппера..... 38
2.3. Квантово-хімічна інтерпретація стабільності молекул гетероциркуленів..... 51
2.4. Кристалічна структура гетероциркуленів..... 54
РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ГЕТЕРОЦИРКУЛЕНІВ МЕТОДАМИ КВАНТОВОЇ ХІМІЇ..... 70
3.1. Гіпотетичні гетероциркулени..... 72
3.2. Синтезовані гетероциркулени..... 80
3.3. Дослідження ароматичності гетероциркуленів на рівні теорії NICS..... 86
3.4. Дослідження ароматичності гетероциркуленів методом GIMIC..... 95
РОЗДІЛІ 4. СПЕКТРАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ГЕТЕРОЦИРКУЛЕНІВ..... 106
4.1. Дослідження методом мас-спектрометрії..... 106
4.2. Дослідження методами ЯМР та ЕПР..... 112
4.3. Коливальні спектри октатіа[8]циркулену..... 116

4.4. Коливальні спектри тетраокса[8]циркуленів..... 119
4.5. Коливальні спектри азаокса[8]циркуленів..... 124
4.6. Порівняльний аналіз коливальних спектрів бензоанельованих молекул тетрааза- і тетраокса[8]циркуленів..... 129
4.7. Коливальні спектри молекул тетратіа- і тетраселена[8]циркулену..... 142
4.8. Перетворення активності коливань в інтенсивність у спектрах КР..... 153
4.9. Спектри поглинання тіациркуленів..... 155
4.10. Спектри поглинання тетраокса[8]циркуленів і азаокса[8]циркуленів..... 160
4.11. Спектри поглинання тетратіа- і тетраселена[8]циркулену..... 169
РОЗДІЛ 5. ВІБРОННІ ЕФЕКТИ В ЕЛЕКТРОННИХ СПЕКТРАХ ПОГЛИНАННЯ ГЕТЕРОЦИРКУЛЕНІВ... 177
5.1. Тетра-*трет*-бутилтетраокса[8]циркулен..... 177
5.2. Дитієно[3,4-b:3',4'-d]тіофен-заміщений циклооктатетраен..... 179
5.3 Азаокса[8]циркулени..... 183
5.4. Бензоанельовані тетрааза- і тетраокса[8]циркулени..... 187
5.5. Аналіз зміни структурних параметрів гетероциркуленів при $S_0 \rightarrow S_1$ переході..... 195
5.6. Органічні світловипромінюючі діоди на основі деяких гетеро[8]циркуленів..... 196
РОЗДІЛ 6. НОВІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ТЕТРАОКСА[8]ЦИРКУЛЕНІВ..... 202
6.1. Структурні особливості 203
6.2. Електронні спектри поглинання..... 208
6.3. Напівпровідникові властивості..... 211

6.4. Комплексоутворення з іонами лужних, лужноземельних та перехідних металів..... 215
ПІСЛЯМОВА..... 221
ДОДАТОК А. Розподіл густини та сили магнітно-індукованого кільцевого струму в молекулах циркуленів..... 223
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ..... 230

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

АОЦ – азаокса[8]циркулен
ВЗМО – вища зайнята молекулярна орбіталь
ГМ – графеноподібний матеріал
ГТ – наближення Герцберга-Теллера
ДМСО – диметилсульфоксид
ЗС – збуджений стан
ІЧ – інфрачервоний
КРС – комбінаційне розсіяння світла
КТ – критична точка
МО – молекулярна орбіталь
НВМО – нижча вакантна молекулярна орбіталь
НК – нормальне коливання
ОСВД – органічний світловипромінюючий діод
ОТЦ – октатетраеновий цикл
РСА – рентгеноструктурний аналіз
ТОЦ – тетраокса[8]циркулен
ТГФ – тетрагідрофуран
або/чи
THF
УФ – ультрафіолетовий
ФК – наближення Франка-Кондона
ЯМР – ядерний магнітний резонанс
B3LYP – трьохпараметричний обмінно-кореляційний функціонал **B**ecke-**L**ee-**Y**ang-**P**arr
Bq – «уявний» атом
CASSCF – метод повної конфігураційної взаємодії в активному просторі (**C**omplete **A**ctive **S**pace **S**elf-**C**onsistent **F**ield)
CCSD – метод зв'язаних кластерів з врахуванням однократних і двократних збуджень (**C**oupled

	Clusters **S**ingle and **D**ouble)
DDQ	– 2,3-дихлор-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)
DMF	– (*E*)-диметилбутендіоат або/чи диметиловий ефір фумарової кислоти, $C_6H_8O_4$
dppf	– біс-(дифенілфосфіно)фероцен, $(C_{17}H_{14}P)_2Fe$
dtpby	– 4,4'-ді-*трет*-бутил-2,2'-біпіридин, $C_{18}H_{24}N_2$
GGA	– **G**eneralized **G**radient **A**pproximation
GIAO	– наближення калібрувально-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)
HBpin	– 4,4,5,5-Тетраметил-1,3,2-діоксаборолан або/чи пінаколборан, $C_6H_{13}BO_2$
HLG	– **H**OMO-**L**UMO gap
HRF	– фактор Хуанга-Pica (**H**uang-**R**hys **F**actor)
HSE06	– Hybrid Exchange–Correlation Functional
LI	– індекс локалізації електронної густини (**L**ocalization **I**ndex)
MAS	– техніка «обертання під магічним кутом» (**M**agic **A**ngle **S**pinning)
MP2	– теорія збурень **М**юллера-**П**лессета другого порядку
NBS	– 1-бромпіролідин-2,5-діон або/чи *N*-бромсукцинімід, $C_4H_4BrNO_2$
NICS	– незалежні від ядер хімічні зсуви (**N**ucleus-**I**ndependent **C**hemical **S**hifts)

PBE	– обмінно-кореляційний функціонал **П**ердью-**Б**урке-**Е**рнцернхофа
PCM	– модель поляризуючого 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)
TFA	– трифторетанова кислота, CF_3COOH
TRIR	– інфрачервона спектроскопія з розділенням в часі (**T**ime **R**esolved **I**nfra **R**ed)
Tf	– трифлуорометансульфоніл

ПЕРЕДМОВА

Розвиток хімії гетероциркуленів бере свій початок з 1968 року, коли Е. Ердтман і Х. Хьогберг представили синтез першого гетероциркулену цього класу – тетрабензоанельованого тетраокса[8]циркулену [1]. Інші гетероциркулени класу тетраокса[8]циркуленів були синтезовані протягом 1968–1973 рр. [2–6]. Це було величезним досягненням синтетичної хімії гетероциклічних сполук, однак в той час ці сполуки не привернули до себе належної уваги. Лише з 2012 року гетероциркулени стали об'єктами інтенсивних досліджень десятків наукових груп в контексті симетрійних аспектів їх молекул і специфічної π-спряженої макроциклічної системи [7–10]. При цьому слід відмітити значний внесок у синтез і визначення структури гетероциркуленів груп В. Г. Ненайденка, М. Піттелькова, Г. Вонга, А. Осуки, Й. Міяке та ін.

Висока симетрія молекул гетероциркуленів знаходить своє відображення в наборі їх унікальних фізико-хімічних властивостей, обумовлюючи особливу архітектуру їх молекулярних кристалів, незвичайні магнітні, спектральні та інші функціональні властивості. Так, наприклад, зниження симетрії гетероциркуленів шляхом введення алкільних замісників (*н*-пропіл, *трет*-бутил, *н*-ундецил тощо) чи заміщення одного гетероатома іншим (синтез азаокса[8]циркуленів і несиметричних тетраокса[8]циркуленів [8]) знімає заборону на флуоресценцію симетричних систем, що дозволяє

використовувати гетероциркулени як емітери в органічних світлодіодах [11, 12].

Завдяки стрімкому розвитку обчислювальної техніки і програмного забезпечення, методи квантової хімії стали одним з найбільш важливих інструментів хімічних і фізико-хімічних досліджень гетероциркуленів та нових матеріалів на їх основі. Комп'ютерне моделювання їх структури і властивостей не лише доповнює експериментальні дані, але й в багатьох випадках дає принципово нову інформацію про їх електронно-спектральні властивості. Зокрема, розрахунки на рівні теорії функціоналу густини (DFT) дозволили пояснити зростання інтенсивності першого електронного переходу, що відповідає за флуоресценцію, на основі кількісної оцінки прояву вібронних ефектів в електронних спектрах поглинання для ряду молекул гетеро[8]циркуленів [13]. Крім того, методи комп'ютерного моделювання дозволили передбачити і проаналізувати структуру і властивості для численних циркуленів (вуглеводневий [8]циркулен, квадранулен, тетрааза[8]циркулен та ін.) задовго до їх синтезу, а також встановити перспективність функціоналізації циркуленів в одно- та двовимірні матеріали на їх основі [9].

У монографії узагальнені та проаналізовані всі відомі авторам роботи, присвячені дослідженню електронної будови та спектральних властивостей численних синтезованих та модельних гетероциркуленів, а також розглянуто перспективність їх подальшої функціоналізації у одно- та двовимірні полімери на прикладі тетраокса[8]циркуленів. Особливу увагу приділено аналізу ароматичності молекул гетеро[8]циркуленів, що містять

антиароматичний внутрішній цикл, плоска структура якого стабілізована зовнішньою поліароматичною системою аренових та гетероаренових циклів. Висока термічна і хімічна стійкість більшості гетероциркуленів в комбінації з напівпровідниковими властивостями дозволяють вважати ці сполуки перспективними матеріалами для молекулярної електроніки і нанофотоніки, які вже знайшли застосування в конструкції органічних світловипромінюючих діодів [11, 12] і органічних польових транзисторів [14–18]. Таким чином, представлена монографія може бути корисною для фахівців в галузі хімічної інженерії, фотофізики і синтезу нових гетероциркуленів.

Монографія написана в рамках фундаментального наукового проекту «Структурні та спектральні властивості нових матеріалів для сенсибілізованих барвником сонячних елементів, нанофотоніки та органічних світловипромінюючих пристроїв» (№ держреєстрації 0115U000637), а також за підтримки гранту Президента України для молодих вчених «Механізми перенесення енергії та вібронні ефекти в мультишарових органічних світлодіодах» (№ держреєстрації 0117U001979).

РОЗДІЛ 1

БУДОВА І ФОТОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КВАЗІЦИРКУЛЕНІВ

Частково гетероанельовані циркулени (квазі-циркулени) належать до сімейства плоских (або частково плоских) циклооктатетраенів, причому деякі квазіциркулени містять у своїх молекулах олефінові протони, що безпосередньо пов'язані з восьмичленним циклом [19–21]. Це дозволяє вивчати їх ароматичні властивості методом ^{1}H ЯМР спектроскопії [22]. Кількість квазіциркуленів, що містять саме такі незаміщені протони, до недавнього часу було обмежено лише двома вуглеводневими представниками **8** [20] і **9** [21] (рис. 1.1), в яких октатетраеновий цикл анельований флуореном і біфеніленом, відповідно. У спектрах ^{1}H ЯМР молекул **8** і **9** сигнали протонів атомів Гідрогену восьмичленного циклу розміщені в області 5.7–5.9 м. ч. для молекули **8** [20] і 4.2–4.8 м. ч. для молекули **9** [21], що свідчить про слабкоантиароматичний або антиароматичний характер октатетраенового циклу. У 2013 р. Аіта і співавтори [19] повідомили про синтез першого дитієнотіофен-анельованого циклооктатетраену **1** (рис. 1.1), що містить незаміщені атоми Гідрогену. Виявлено, що їхні сигнали в спектрі ^{1}H ЯМР проявляються в області 4.4–4.7 м. ч., вказуючи на антиароматичну природу октатетраенового циклу [22].

Молекули квазіциркуленів 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 результати квантово-хімічних розрахунків структури і фотофізичних властивостей синтезованих квазіциркуленів **1**, **4**, **8**, **9** (рис. 1.1), а також передбачених модельних квазіциркуленів **2**, **3**, **5–7** (рис. 1.1). В розділі також наведено результати порівняльного аналізу ароматичності в нейтральній і двічі іонізованій формах молекул та аналізу електронних УФ-видимих спектрів для серії квазіциркуленів **1–9** (рис. 1.1).

1.1. Структура та ароматичність молекул квазіциркуленів

Молекули частково анельованих гетероциркуленів (квазіциркуленів) в основному синглетному стані є плоскими і належать до точкової групи симетрії C_{2v}. Виключення становлять сполуки **7** і **8**, молекули яких характеризуються невеликою позаплощинною деформацією і описуються точковою групою симетрії C_2.

Важливим параметром для інтерпретації структурних особливостей молекул квазіциркуленів є параметр альтернації довжин зв'язків (ΔR) в октатетраеновому циклі (ОТЦ) (табл. 1.1). Параметр альтернації (ΔR) розраховується як усереднена різниця в довжинах сусідніх зв'язків, що може бути описано формулою 1.1:

$$\Delta R = \frac{\sum_{i=1}^{8} \left| a_i - a_i^* \right|}{8}, \qquad (1.1)$$

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

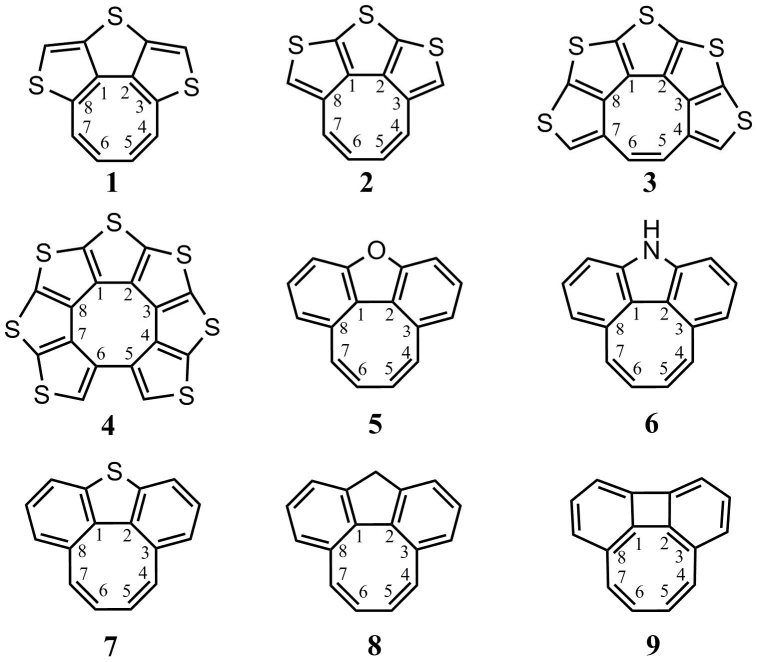


Рис. 1.1. Структура досліджуваних нейтральних молекул квазіциркуленів **1**–**9** та нумерація атомів в октатетраеновому циклі

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} ΔR = 0.121 Å [23–25], для циклобутадієну ΔR = 0.227 Å [26]), 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 у роботі [27] встановлено, що в молекулах квазіциркуленів **1**–**9** восьмичленний цикл має антиароматичний або слабкоантиароматичний характер (відповідні значення ΔR варіюються в діапазоні від 0.11 Å для циркулену **9** до 0.02 Å для дегідрогеліцену **4**, табл. 1.1). 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**–**9**, виходячи з позитивних значень NICS(0) і NICS(1) (рис. 1.2, 1.3). Із рис. 1.2 помітно, що цикл ОТЦ квазіциркулену **1** є строго антиароматичним (NICS(0) = +22.7 м.ч., NICS(1) = +17.5 м.ч., ΔR = 0.091 Å) і близький за своїми властивостями до вільного циклооктатетраену симетрії D_{4h} (NICS(0) = +41.7, ΔR = 0.121 Å). Для гіпотетичного квазіциркулену **2** аналогічні значення NICS(0), NICS(1) і ΔR набагато нижчі і становлять всього +6.2 м.ч., +3.5 м.ч. і 0.053 Å, що відповідає більш слабкому антиароматичному характеру ОТЦ [27]. Така різниця індексів NICS і ΔR для двох ізомерів **1** і **2** обумовлена порушенням альтернації зв'язків C=C у внутрішньому ОТЦ молекули квазіциркулену **2**.

Так, розраховані довжини зв'язків C1–C8, C1–C2 і C2–C3 (метод розрахунку DFT/B3LYP/6-31G(d, p)), що лежать в основі трьох тіофенових циклів (рис. 1.1), є практично однаковими з відхиленням всього на 0.01 Å (табл. 1.1), внаслідок чого порушується структурний критерій антиароматичності ОТЦ, який потребує строгої альтернації одинарних і подвійних зв'язків.

Таблиця 1.1

Довжини зв'язків у восьмичленному циклі нейтральних молекул квазіциркуленів **1**–**9** та їх дікатіонів і діаніонів

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	
1	1	55.9	**1.458**	**1.379**	**1.455**	**1.355**	**1.464**	**0.091**
$\mathbf{1}^{2+}$	1	56.6	1.400	1.450	1.374	1.439	1.379	0.063
$\mathbf{1}^{2-}$	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**
$\mathbf{2}^{2+}$	1	59.3	1.415	1.463	1.381	1.446	1.377	0.066
$\mathbf{2}^{2-}$	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**
$\mathbf{3}^{2+}$	3	62.5	1.382	1.423 1.445	1.443 1.462	1.428 1.388	1.402	0.034
$\mathbf{3}^{2-}$	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**
$\mathbf{4}^{2+}$	3	41.4	1.417	1.393 1.499	1.434 1.465	1.451 1.469	1.466	0.055
$\mathbf{4}^{2-}$	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**
$\mathbf{5}^{2+}$	1	38.8	1.416	1.467	1.395	1.428	1.381	0.051
$\mathbf{5}^{2-}$	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**
$\mathbf{6}^{2+}$	1	19.6	1.410	1.474	1.394	1.427	1.378	0.057
$\mathbf{6}^{2-}$	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**
$\mathbf{7}^{2+}$	1	59.7	1.426	1.477	1.391	1.432	1.366	0.061
7^{2-}	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**
$\mathbf{8}^{2+}$	1	41.1	1.449	1.471	1.397	1.424	1.375	0.043
$\mathbf{8}^{2-}$	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**
$\mathbf{9}^{2+}$	1	86.5	1.406	1.424	1.421	1.402	1.427	0.016
$\mathbf{9}^{2-}$	1	103.2	1.446	1.419	1.411	1.426	1.418	0.015

[a] M – спінова мультиплетність основного стану;
ω_1 – частота першої коливальної моди.

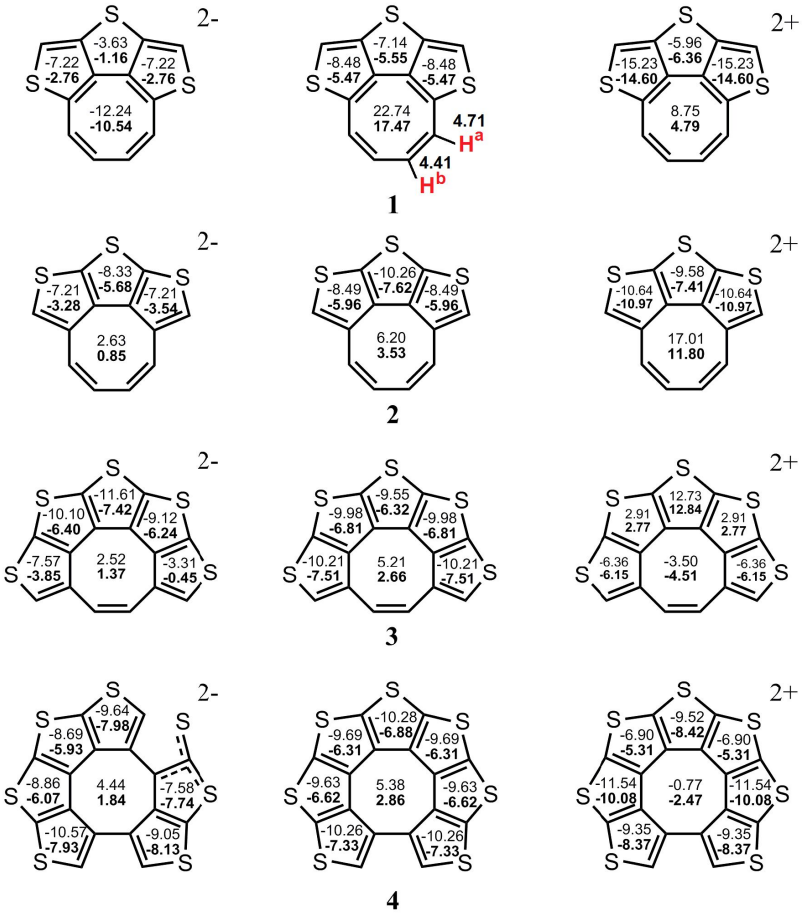


Рис. 1.2. Значення індексів NICS (0) (верхній) і NICS (1) (нижній), розраховані методом GIAO/B3LYP/6-311++G(d,p), для нейтральних молекул, діаніонів і дікатіонів квазіциркуленів **1**–**4** та експериментальні значення хімічних зсувів [19, 27]

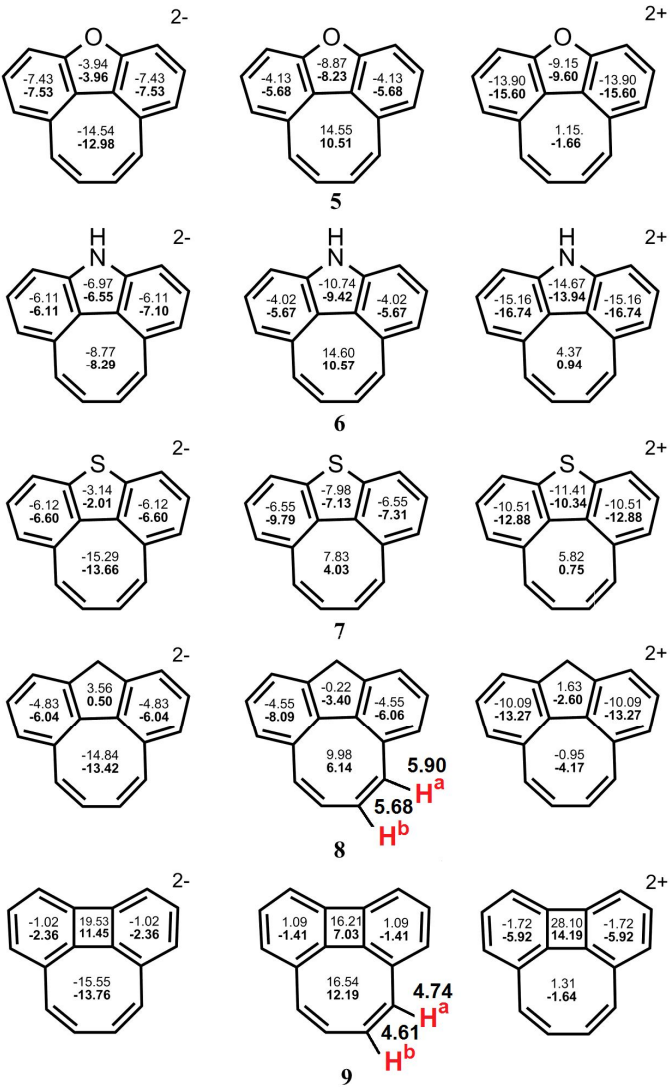


Рис. 1.3. Значення індексів NICS(0) (верхній) і NICS(1) (нижній), розраховані методом GIAO/B3LYP/6-311++G(d,p), для нейтральних молекул, діаніонів і дікатіонів квазіциркуленів **5**–**9** та експериментальні значення хімічних зсувів [20, 21]

На рис. 1.4 показано функціональну залежність між параметром альтернації (ΔR) ОТЦ і значеннями індексів NICS(0) і NICS(1) для молекул **1**–**6** (у 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. 1.4) і NICS(1) (крива 2, рис. 1.4) для октатетраенового циклу найкращим чином описується експоненціальними кривими виду $\mathrm{NICS(0)} = 2.584e^{22.57\Delta R}$ і $\mathrm{NICS(1)} = 1.192e^{27.63\Delta R}$ (значення величини достовірності апроксимації $R^2 = 0.95$). У залежність не потрапляють молекули квазіциркуленів **7** і **8**, що є наслідком їх неплоскої структури, а також молекула квазіциркулену **9**, яка відрізняється від інших наявністю специфічної системи двох суміжних антиароматичних чотирьох- і восьмичленних циклів (рис. 1.3).

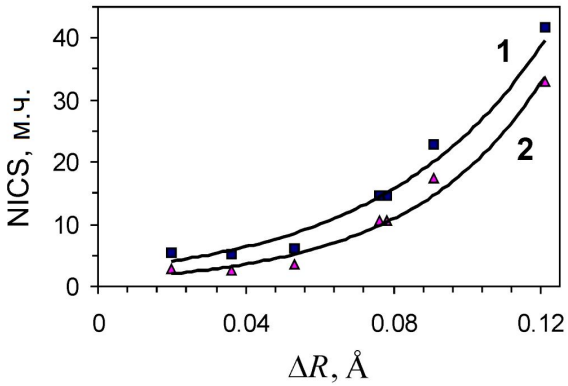


Рис. 1.4. Залежність параметра альтернації зв'язків (ΔR) від значень індексів NICS(0) (крива 1) і NICS(1) (крива 2) для октатетраенового циклу в молекулах **1**–**6**, а також неанельованого циклооктатетраену симетрії D_{4h}

Строге чергування одинарних і подвійних зв'язків в ряду гіпотетичних квазіциркуленів **2–4** з непарним числом тіофенових фрагментів не передбачає 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. 1.5 а, б, в), щоб задовольняти умові плоского октатетраенового циклу. При подвійний іонізації в діаніонах квазіциркуленів **1**, **5–9** октатетраеновий цикл набуває ароматичного характеру, про що свідчать негативні значення індексів NICS (0) і NICS (1), а отже вся система стає ароматичною (рис. 1.2, 1.3). У діаніонах гіпотетичних квазіциркуленів **2–4** внутрішній восьмичленний цикл має слабкоантиароматичний (майже неароматичний) характер, про що свідчать малі позитивні значення NICS (0) і NICS (1) [27]. При подвійному окисненні молекул квазіциркуленів **7–9** відбувається позаплощинна деформація октатетраенового циклу, який набуває неароматичного характеру у всіх дікатіонах молекул **5–9**. При цьому анелюючі фрагменти зберігають наявність діатропних кільцевих струмів [27].

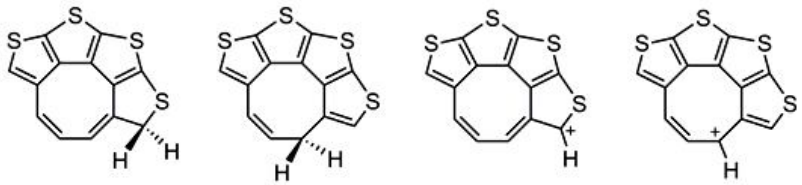


Рис. 1.5. Передбачувані нейтральні (а, б) і катіонні (в, г) структури квазіциркулену з парним числом тіофенових циклів (приклад для чотирьох тіофенових циклів)

Дікатіони молекул **1**, **2** мають плоску будову, а восьмичленний цикл зберігає антиароматичний характер, як і в нейтральних молекулах (рис. 1.2). Цікаво, що для дікатіонів квазіциркуленів **3**, **4** DFT-розрахунки передбачають триплетний основний стан, подібно до октатіа[8]циркулену і *сим*-тетратіатетраселена[8]-циркулену [7], що більш детально розглянуто у 3-му розділі.

1.2. Електронні спектри поглинання частково анельованих гетероциркуленів

УФ-видимий спектр поглинання сполуки **1** (рис. 1.6) в розчині дихлорметану вперше отриманий і наведений в роботі [19]. Для пояснення спостережуваного спектру поглинання молекули **1**, яка належить до точкової групи симетрії C_{2v}, авторами роботи [27] проведений розрахунок 25 вертикальних синглет-синглетних електронних переходів методом залежної від часу теорії функціоналу густини (TD DFT). В експериментальному спектрі спостерігається дуже слабке поглинання в області 750–450 нм (вставка на рис 1.6, крива 1). Розрахунок методом TD DFT [27] із застосуванням сольватаційної моделі поляризуючого континуму 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. 1.2, рис 1.8). Всі інші смуги поглинання спостерігаються в області 700–450 нм і віднесені 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. 1.6), що

свідчить про значну зміну геометрії молекули при електронному переході і незначний внесок фактора Франка-Кондона у 0-0-перекривання коливальних функцій [27].

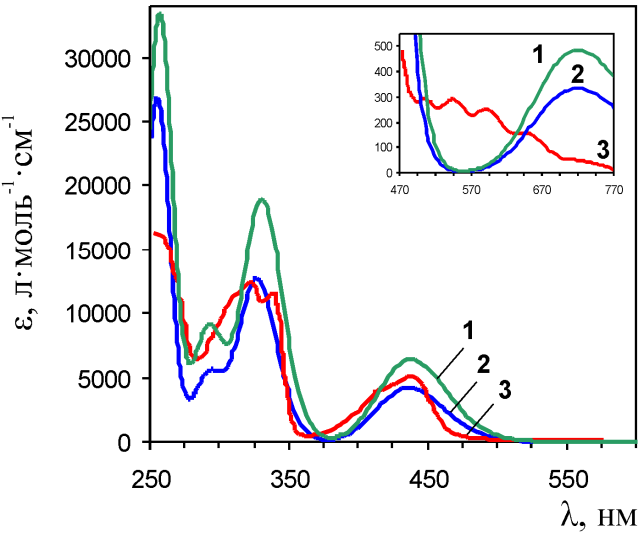


Рис. 1.6. УФ-видимий спектр поглинання сполуки **1**:
1 – розрахунок з урахуванням впливу розчинника CH_2Cl_2, проведений методом TDDFT/B3LYP/6-31G(d,p),
2 – розрахунок у вакуумному наближенні, проведений тим же методом, 3 – експеримент [19] (спектр виміряний у дихлорметані)

В області 450–400 нм спостерігається більш інтенсивна смуга з максимумом при 440 нм, яка співвіднесена з електронним переходом симетрії $X^1A_1 \rightarrow 1^1A_1$ у збуджений стан S_2 при 438 нм (табл. 1.2, рис. 1.6) [27]. Поглинання в області 350–300 нм в експериментальному спектрі молекули **1** (дублетна смуга з

максимумами 324 і 339 нм, рис. 1.6) [19] співвіднесена з максимумом смуги, розрахованим при 331 нм (табл. 1.2), який обумовлений добре дозволеним переходом $X^1A_1 \rightarrow 2^1B_2$ у збуджений S_3 стан [27]. Передбачено, 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 ν(CC) ~ 1360 $см^{-1}$.

Таблиця 1.2

Максимуми смуг поглинання (λ_{max}) та їх інтенсивність (ε) в експериментальному і теоретично розрахованих методом TD DFT/B3LYP/6-31G(d,p) електронних спектрах поглинання молекули **1**

$\lambda_{теор.}/\lambda_{експ.}$,[а] нм	$\varepsilon_{теор.}/\varepsilon_{експ.}$, $л \cdot моль^{-1} \cdot см^{-1} \times 10^4$	Віднесення [б]	*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

[а] Розраховані максимуми поглинання $\lambda_{теор.}$ відповідають вертикальним електронним переходам; [б] віднесення (номер стану і симетрія переходу); *f* – сила осцилятора.

В експериментальному спектрі поглинання молекули **1** спостерігається також слабке поглинання в області 300–280 нм (у вигляді плеча зліва на смузі 318 нм) [19], яке співвіднесене з розрахованим вертикальним електронним переходом $X^1A_1 \rightarrow 2^1A_1$ при 293 нм (рис. 1.6, табл. 1.2)

[27]. Інтенсивна УФ-смуга при 260 нм також добре відтворюється в розрахованому спектрі поглинання (рис. 1.6).

На рис. 1.7 наведено УФ-видимі спектри поглинання для інших сульфурвмісних анельованих гетероциркуленів **2**–**4** з різним числом тіофенових циклів. З рис. 1.6 і 1.7 помітно, що яскраво вираженою відмінністю в спектрах ізомерних квазіциркуленів **1** і **2** є відсутність будь-якого поглинання в області 720 нм для молекули **2**, в спектрі якої перша смуга (перехід $S_0 \rightarrow S_1$) розрахована при 398 нм (рис. 1.7). Даний факт добре пояснюється на основі діаграми молекулярних орбіталей (рис. 1.8). Для обох ізомерів конфігурація ВЗМО → НВМО має переважаючий внесок у перехід $S_0 \rightarrow S_1$. Однак для ізомерного квазіциркулену **2** енергетична щілина між граничними орбіталями істотно розширена, в порівнянні з молекулою **1**, за рахунок зміни положення атомів Сульфуру в анелюючому фрагменті (рис. 1.8) і перерозподілу хвильових функцій граничних молекулярних орбіталей, що й обумовлює більш високу енергію S_1 стану сполуки **2**.

Розрахунки методом TD DFT [27] добре відтворюють експериментальний спектр сполуки **4** [28] (рис. 1.7, 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 слабкодозволеним 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. 1.7). Інтенсивне поглинання в області 300–280 нм (рис. 1.7, крива 4) обумовлено переходом у стан S_5 при 292 нм (плече на смузі праворуч, рис. 1.7, крива 3). В

експериментальному спектрі в області 280–250 нм спостерігається інтенсивна смуга поглинання з максимумом при 252 нм, який співвіднесений з максимумом розрахованої смуги при 262 нм (рис. 1.7, криві 3, 4).

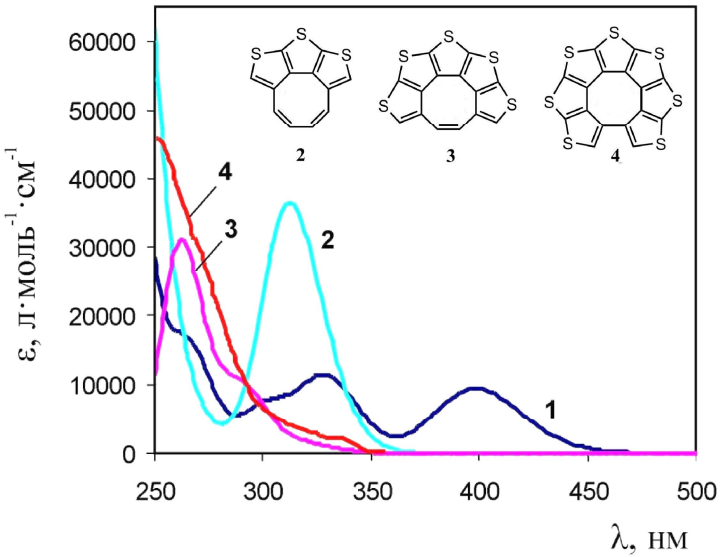


Рис. 1.7. УФ-видимі спектри поглинання: 1 – розрахунок для сполуки **2**, 2 – розрахунок для молекули **3**, 3 – розрахунок для сполуки **4**; 4 – експериментальний спектр для сполуки **4** [28] (розрахунок виконаний з урахуванням впливу розчинника CH_2Cl_2 в рамках моделі PCM методом TDDFT/B3LYP/6-31G(d,p))

Спектр молекули **3** відрізняється від спектрів квазіциркуленів **2** і **4** 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 → НВМО, ВЗМО–2 → НВМО, ВЗМО–2 → НВМО+2 [27]. 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. 1.7).

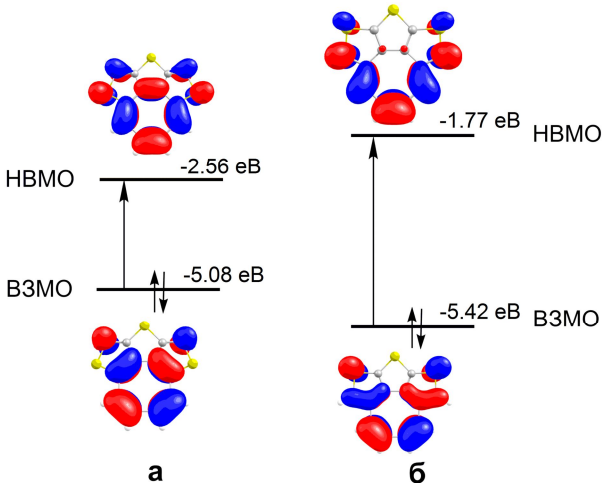


Рис. 1.8. Молекулярна діаграма, яка пояснює орбітальну природу першого електронного переходу в молекулах **1** (а) і **2** (б)

З рис. 1.9 помітно, що спектри гіпотетичних квазіциркуленів **5**, **6**, які є гетероциклічними аналогами добре відомого вуглеводню **8**, досить схожі. Зокрема, добре відтворюється слабке поглинання в довгохвильовій області в спектрах молекул **5** і **6** з максимумом при 540 нм (вставка на рис. 1.9), віднесене до переходу $X^1A_1 \rightarrow {}^1B_2$ (симетрія молекул C_{2v}). Молекула квазіциркулену **7** 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 **7** при 410 нм, практично непомітне на рис. 1.9. Відповідно до даних TD DFT розрахунків [27], квазіциркулен **6** є єдиним серед сполук **5**–**7**, для якого характерне поглинання у видимій області спектру (смуга з максимумом при 403 нм, табл. 1.3), співвіднесене нами зі слабкодозволеним переходом симетрії $X^1A_1 \rightarrow 1^1A_1$ (табл. 1.3). Для всіх трьох сполук **5**–**7** спектри поглинання в УФ області дуже схожі, а саме добре відтворюється смуга з максимумом при ~350 нм і наростаюче поглинання в області 300–250 нм (рис. 1.9).

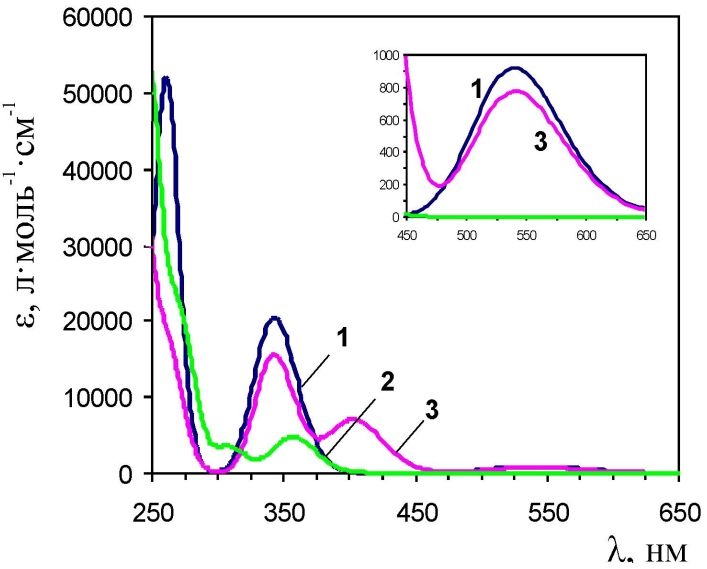


Рис. 1.9. Розраховані УФ-видимі спектри поглинання: 1– для сполуки **5**, 2 – для сполуки **6**, 3 – для сполуки **7** (розрахунок виконаний з урахуванням впливу розчинника CH_2Cl_2 в рамках моделі PCM методом TDDFT/B3LYP/6-31G(d,p))

Таблиця 1.3

Положення максимумів (λ), інтенсивність поглинання (ε) і сила осцилятора (*f*) в теоретично розрахованих методом TDDFT/B3LYP/6-31G(d,p) електронних спектрах поглинання сполук **5**–**7**

$\lambda_{теор.}$ [а] нм	$\varepsilon_{теор.}$ л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$ ×10^4	Віднесення [б]	*f*
Сполука **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
Сполука **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: $X^1A_1 \rightarrow 2^1A_2$	0.132
252	2.65	S_6: $X^1A_1 \rightarrow 3^1A_1$	0.178
Сполука **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

[а] Розраховані максимуми поглинання $\lambda_{теор.}$ відповідають вертикальним електронним переходам;

[б] віднесення (номер стану і симетрія переходу).

Електронні спектри поглинання вуглеводневих квазіциркуленів **8** і **9** вперше обговорюються в оригінальних роботах [20, 21, 29], присвячених синтезу та дослідженню фізико-хімічних властивостей цих сполук. Експериментальні дані [20] про спектр поглинання квазіциркулену **8** обмежені лише ідентифікацією одного з максимумів поглинання при 346 нм, який віднесений до слабко дозволеного електронного переходу в 2^1B стан (молекула належить до точкової групи симетрії C_2) [27].

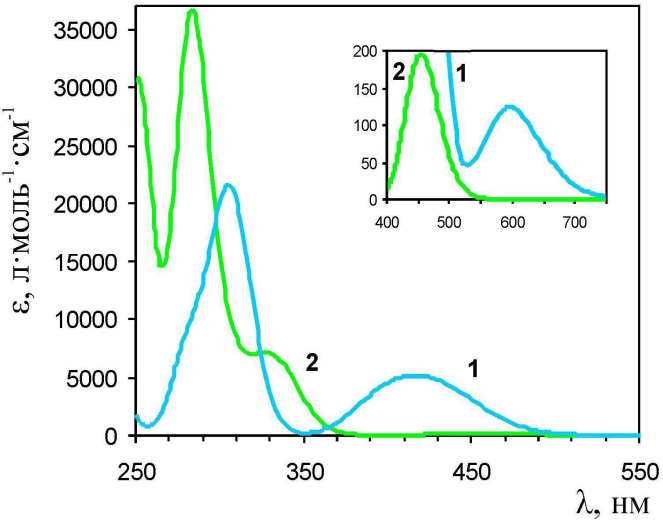


Рис. 1.10. Розраховані УФ-видимі спектри поглинання: 1 – для сполуки **9**, 2 – для сполуки **8** (розрахунок виконаний з урахуванням впливу розчинника CH_2Cl_2 в рамках моделі PCM методом TDDFT/B3LYP/6-31G(d,p))

Крім того, в спектрі сполуки **8** передбачено дуже слабке 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 з переходом молекули **8** в стан 3^1B (рис. 1.10, табл. 1.4).

Спектр поглинання молекули **9** детально вивчений експериментально в роботах [21, 29]. Зокрема, автори роботи [29] виділяють три основні системи смуг в спектрі сполуки **9**: перша слабка смуга поглинання при 621 нм і її коливальна прогресія до максимума 327 нм включно, інтенсивна смуга при 305 нм з коливальною структурою до 258 нм та інтенсивна смуга поглинання при 225 нм ($\varepsilon_{експ} = 22.4\times10^4$ л×моль$^{-1}$×см$^{-1}$).

Таблиця 1.4[*]

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 **8**, **9**

$\lambda_{теор.}/\lambda_{експ}$, нм	$\varepsilon_{теор.}/\varepsilon_{експ}$, л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$ ×10^4	Віднесення [a]	f^a
Сполука **8**			
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 **9**			
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

[*] Не вдається точно розділити електронні та електронно-коливальні смуги в експериментальному спектрі в діапазоні 478–402 нм [29].

Розрахунки методом TDDFT/B3LYP/6-31G(d,p) [27] добре відтворюють першу смугу поглинання, обумовлену електронним переходом симетрії $X^1A_1 \rightarrow 1^1B_2$ при 597 нм (табл. 1.4). Крім того, в розрахованому спектрі сполуки **9** передбачені два прилеглих електронних переходи при 432 і 398 нм, які відповідають розрахованій смузі поглинання з максимумом при 416 нм (рис. 1.10). Очевидно, що ці електронні переходи помилково віднесені авторами роботи [29] 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 викривленням геометрії при переході молекули **9** у збуджений стан. Однак при оптимізації геометрії першого збудженого стану S_1, плоска будова молекули **9** зберігається і відбувається лише вирівнювання довжин зв'язків у октатетраеновому циклі, що також характерне для T_1 стану [27].

Таким чином, слабке порушення геометрії молекули **9** при збудженні в перший синглетний стан не повинно викликати настільки довгої вібронної 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.

РОЗДІЛ 2

СТРУКТУРА ПОВНІСТЮ АНЕЛЬОВАНИХ ЦИРКУЛЕНІВ

Циркулени – це унікальний клас поліциклічних сполук, в яких внутрішній вуглеводневий каркас оточений зовнішньою системою аренових або гетероаренових циклів. Зокрема, вуглеводневі циркулени складаються з конденсованих бензенових циклів, утворюючи замкнений аннуленовий макроцикл. До таких сполук належать добре відомі коранулен ([5]циркулен), коронен ([6]циркулен), [7]циркулен, а також нещодавно синтезовані похідні квадранулену або [4]циркулену та [8]циркулену.

У 1972 р. Вінберг і Доппер вперше запропонували термін «гетероциркулени» [30] для узагальнення нового класу гетерополіциклічних сполук, які складаються з двох концентричних аннуленових циклів, внутрішній з яких не містить атомів Гідрогену (на відміну від кекулену [31], септулену [32] і вищих «кекуленів» [33]), а зовнішній цикл містить гетероатоми Оксигену (оксациркулени), Нітрогену (азациркулени), Сульфуру (тіациркулени) або Селену (селенациркулени) і т.д. Фактично, гетероциркулени є гетероциклічними аналогами вуглеводневих циркуленів.

У даному розділі наведені результати інтерпретації стабільності циркуленів у зв’язку з їх геометричною будовою на основі структурної моделі Вінберга-Доппера та даних рентгеноструктурного аналізу (РСА), а також проведено аналіз кристалічної структури гетероциркуленів та наведені узагальнені схеми синтезу.

2.1. Будова бензоциркуленів за даними РСА і структурної моделі Вінберга-Доппера

Для пояснення структури і форми молекул циркуленів Вінберг і Доппер запропонували просту модель, відповідно до якої форму молекули циркулену визначає сума кутів секторів ($\sum_{\text{сект.}}$) окремих циклів, що формують макроцикл [34].

За даними РСА відомо, що сектор бензенового циклу складає 60°, циклопентадієнового – 24°, а сектори п'ятичленних гетероциклів рівні 32°, 35°, 45° і 50° для фурану, піролу, тіофену і селенофену, відповідно (рис. 2.1) [34, 35]. Для більш точного описання структури гетероциркуленів у роботі [14] секторний кут фурану прийнято рівним 30°. Тому для подальших розрахунків структури гетероциркуленів використано це значення (рис. 2.1). Відповідно до цієї моделі молекула коронену або [6]циркулену є абсолютно плоскою, оскільки сума кутів секторів складає 360° ($\sum_{\text{сект.}} = 60° \times 6 = 360°$), що відповідає ненапруженій структурі макроциклу. Дані РСА доводять плоску будову молекул коронену (рис. 2.2) [36].

Якщо сума кутів секторів менше 360° («секторна нестача»), макроцикл набуває форми зрізаного конуса. Таку форму, за даними РСА, мають молекули квадранулену ([4]циркулену) [37, 38] і коранулену ([5]циркулену) [39], для яких сума кутів секторів складає 240° і 300°, відповідно (рис. 2.1). Якщо сума кутів секторів циркуленів більше 360° («секторний надлишок») макроцикл набуває гофрованої (сідловидної) форми. Така форма встановлена методом РСА для [7]циркулену [40, 41] ($\sum_{\text{сект.}} = 60° \times 7 = 420°$) та [8]циркулену ($\sum_{\text{сект.}} = 60° \times 8 = 480°$)

та добре узгоджується з даними попередньо проведених квантово-хімічних розрахунків [42–45].

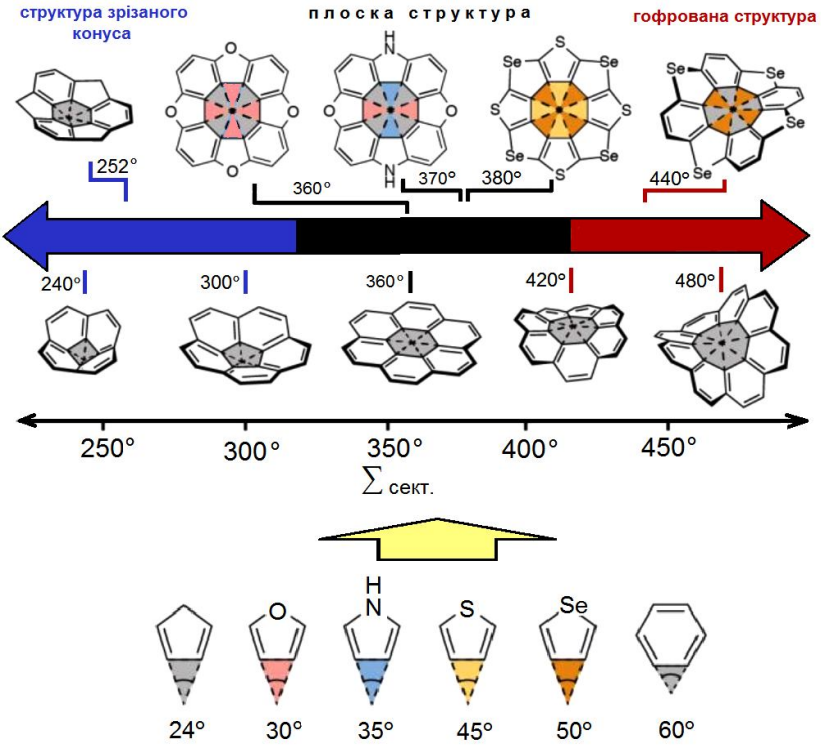


Рис. 2.1. Графічне зображення структури деяких молекул бензо- і гетероциркуленів відповідно до моделі Вінберга-Доппера

Очевидно, що по мірі збільшення секторної недостачі чи секторного надлишку напруження в макроциклічній системі зростає, що дестабілізує молекулу. Тому вищі представники як вуглеводневих, так і гетероциркуленів не виділені в індивідуальному вигляді та є об’єктами теоретичних досліджень [42–45]. Зокрема, збільшення

розміру макроциклу бензо[n]циркуленів (n = 9 – 20) приводить до поступового переходу від сідлоподібної до спіралеподібної (геліценової) топології молекулярного скелету циркуленів. Так, Лільєфорс [42], Сальседо [43], Туркер [44] та Хопф [45] в різний час теоретично передбачили сідловидну структуру [8]циркулену та [9]циркулену, що повністю узгоджується зі структурною моделлю Вінберга-Доппера.

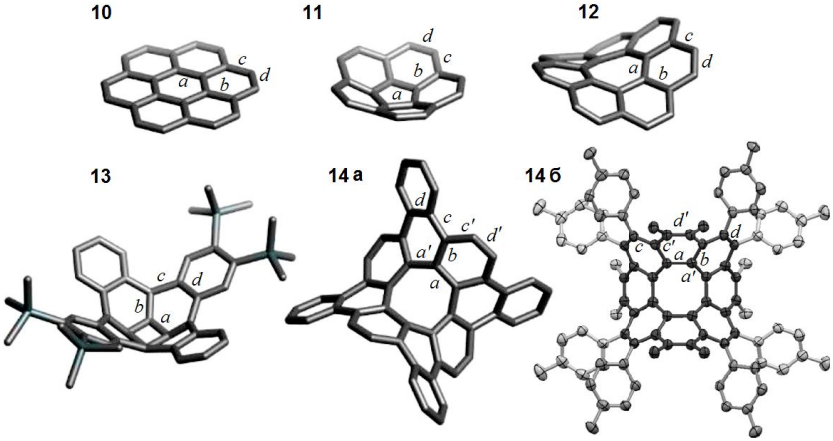


Рис. 2.2*а*. Структура [n]циркуленів
(**10** – [6]циркулен, **11** – [5]циркулен, **12** – [7]циркулен,
13 – похідний [4]циркулену, **14а**,**б** – похідні [8]циркулену)
за даними РСА [36, 38, 39, 40, 46, 47]

На рис. 2.2*а* показано структуру молекул бензо[n]циркуленів за даними РСА. Слід відзначити, що серед бензо[n]циркуленів лише молекули [5]-, [6]-, [7]циркуленів синтезовані без замісників, молекули **13**, **14** – похідні від [4]циркулену та [8]циркулену, відповідно.

У 2015 році група проф. Й. Тобе представили нові вуглеводневі [8]циркулени **11а**,**б** (рис. 2.2 *б*) [48]. Відповідно до концепції Д. Хелвінкеля [49], який визначив коранулени як сполуки, що мають внутрішню аннуленову систему, сполучену радіальними зв'язками із зовнішньою аннуленовою системою, сполуку **11а** можна віднести до класу корануленів. За даними РСА [48] похідне тетрамецитилу (Mes) – тетрациклопента[*def*,*jkl*,*pqr*,*vwx*]-тетрафенілен **11а** (R = Mes) має плоску структуру центрального карбонового каркасу (відхилення від площини складає всього 0.0034 Å), мецитильні групи розміщені майже перпендикулярно до площини з двогранними кутами 72.3–88.38°.

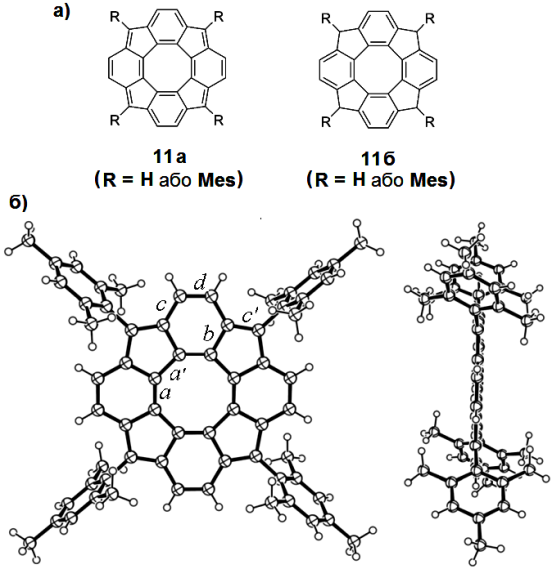


Рис. 2.2 *б*. Структура похідних коранулену:
а) – структурні формули молекул **11а**,**б**; **б)** структура молекули **11а** (R = Mes) за даними РСА, вид зверху та збоку, відповідно [48]

Узагальнені дані про геометричну будову молекул вуглеводневих циркуленів за даними РСА наведені у табл. 2.1.

Таблиця 2.1[*]

Довжини зв'язків у молекулах [n]циркуленів за даними РСА

Цирку-лен	$\sum_{\text{сект.}} - 360$, °	*a* (*a*′), Å	*b*, Å	*c* (*c*′), Å	*d* (*d*′), Å	Тип структури
10	0	1.425	1.433	1.415	1.346	Плоска [36]
11	–60	1.413	1.391	1.440	1.403	Зрізаний конус [39]
11a (R=Mes)	–24	1.369 (1.483)	1.456	1.411 (1.414)	1.370	Плоска [48]
12	60	1.457	1.434	1.414	1.338	Сідло-видна [40]
13	–120	1.450	1.359	1.496	1.396	Зрізаний конус [38]
14 а	120	1.434 (1.482)	1.413	1.462 (1.414)	1.404 (1.358)	Сідло-видна [46]
14 б	120	1.442 (1.470)	1.417	1.432 (1.417)	1.357 (1.349)	Сідло-видна [47]

[*] Довжини зв'язків усереднені з урахуванням кількості еквівалентних зв'язків.

З табл. 2.1 видно, що усереднені довжини зв'язків *a* і *c* у внутрішньому та зовнішньому циклі вуглеводневих циркуленів коливаються у вузькому діапазоні 1.413–1.459 Å та 1.411–1.440 Å, відповідно. Виключення становить значно видовжений зв'язок *c* в молекулі квадранулену **13** та значно коротший зв'язок *a* в молекулі **11a**, що є наслідком конденсації. Довжини радіальних зв'язків *b* у молекулах [n]циркуленів **10–14** поступово зростають при переході від секторної нестачі до плоскої ненапруженої структури та практично не змінюються при

подальшому переході до структур із секторним надлишком. Периферичні зв'язки *d* у молекулах вуглеводневих циркуленів зменшуються від 1.403 до 1.338 Å у ряду циркуленів **11** > **10** > **12** при наростанні секторного надлишку (табл. 2.1). Для вищих [n]циркуленів (n = 8–20), починаючи з [8]циркулену, спостерігається сильна деформація та скручування макроциклу, внаслідок чого довжина зв'язку *d* слабко варіюється і набуває значень, близьких до 1.36 Å [50].

2.2. Будова гетероциркуленів за даними РСА і структурної моделі Вінберга-Доппера

Перший синтез гетероциркулену **15** класу тетраокса-[8]циркулени провели Ердтман і Хьогберг у 1968 році [1] шляхом циклоолігомеризації 1,4-нафтохінону в присутності сильних мінеральних кислот (рис. 2.3) [2–6]. У 1970 році був синтезований найпростіший тетраокса-[8]циркулен (ТОЦ) **16** за аналогічною методикою із вихідного *n*-бензохінону (рис. 2.3) [2].

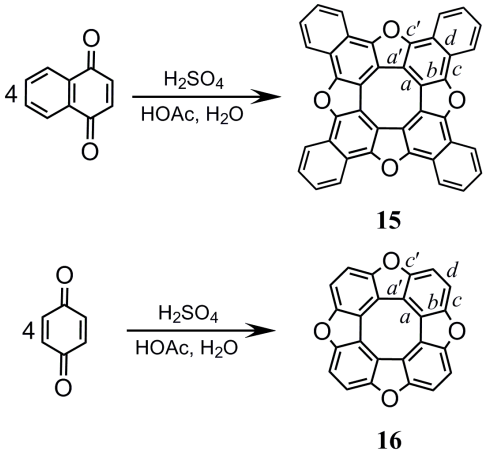


Рис. 2.3. Схема синтезу тетраокса[8]циркуленів [1, 2]

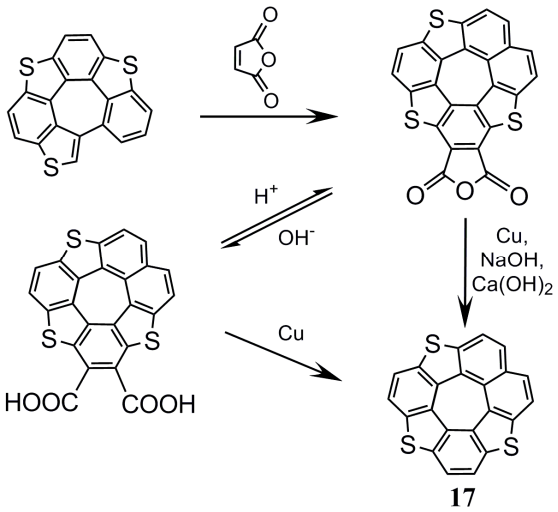


Рис. 2.3. Схема синтезу тритіа[7]циркулену

Молекули ТОЦ **15** та **16** є ненапруженими та абсолютно плоскими за даними РСА [51–53] та відповідно до моделі Вінберга-Доппера сума кутів секторів фуранового і бензенового циклів становить 360° ($\sum_{\text{сект.}} = 30° \times 4 + 60° \times 4 = 360°$).

Дещо пізніше, у 1972 році, Вінберг та Доппер повідомили про синтез першого тіациркулену **17** з відповідного гексагеліцену за оригінальною методикою [30, 54]. Для тіациркулену **17** передбачено близьку до плоскої гофровану структуру ($\sum_{\text{сект.}} = 45° \times 3 + 60° \times 4 = 375°$) [34].

Подальший прогрес у синтезі тетраокса[8]циркуленів та тіациркуленів здійснили незалежні групи Дж. Б. Крістінсена [11, 55] та В. Г. Ненайденко [14, 56]. Зокрема, великим недоліком тетраокса[8]циркуленів є їх низька здатність розчинятися як в полярних, так і неполярних розчинниках, що викликає значні труднощі у

досліджені спектральних властивостей. Для усунення цього недоліку, Дж. Б. Крістінсен та співавтори [55] вдосконалили методику синтезу тетраокса[8]циркуленів Е. Ердтмана і Х. Хьогберга [1–6] та вперше одержали ундецил-похідні ТОЦ **18**–**22** [11, 55] шляхом нагрівання суміші нафтохінону і 2,3-*біс*-ундецил-1,4-бензохінону (1:1) з $BF_3 \cdot OEt_2$ (рис. 2.4). Отримані тетраокса[8]циркулени мають гарну розчинність у дихлорметані та етанолі.

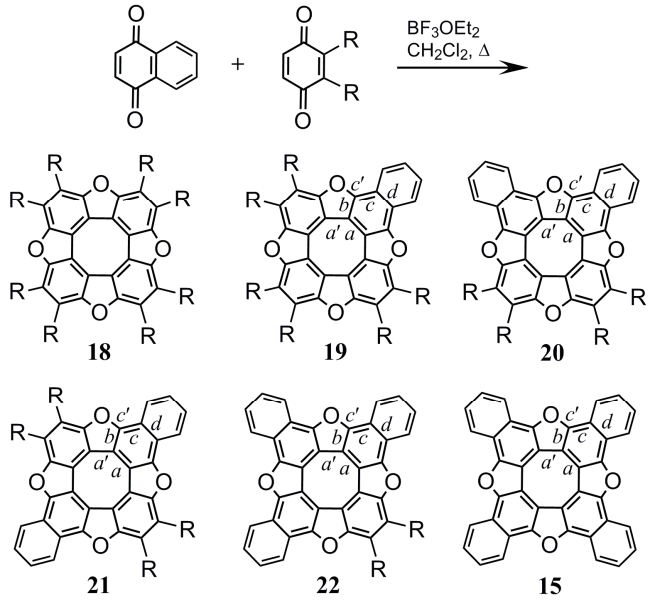


Рис. 2.4. Схема синтезу ундецил-похідних тетраокса[8]циркуленів (R – $C_{11}H_{23}$)

Незалежно від Крістінсена, Расор та Абдельвахід синтезували розчинні у дихлорметані та бензені біцикло[2.2.2]октан- і біцикло[2.2.1]гептан-анельовані похідні ТОЦ **23** та **24** (рис. 2.5) [57], які утворюють стійкі катіон-радикальні солі при їх електрохімічному окисненні. Модель Вінберга передбачає плоску структуру макроциклу

ТОЦ **15**, **18**–**24** ($\sum_{\text{сект.}} = 360°$), оскільки в основі кожного циркулену лежить родоначальна структура тетраокса-[8]циркулену **16**.

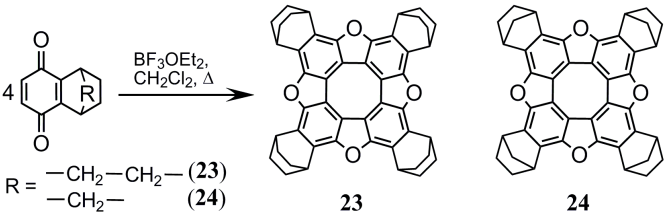


Рис. 2.5. Схема синтезу біциклопохідних тетраокса[8]циркулену

При конденсації чотирьох 2-*трет*-бутил-1,4-бензохінонів з бор трифторидом в розчині дихлорметану утворюється суміш чотирьох регіоізомерів тетра-*трет*-бутилтетраокса[8]циркуленів **25**–**28** (рис. 2.6), які добре розчиняються у дихлорметані і гептані та характеризуються незвичайною агрегацією молекул в розчині [58].

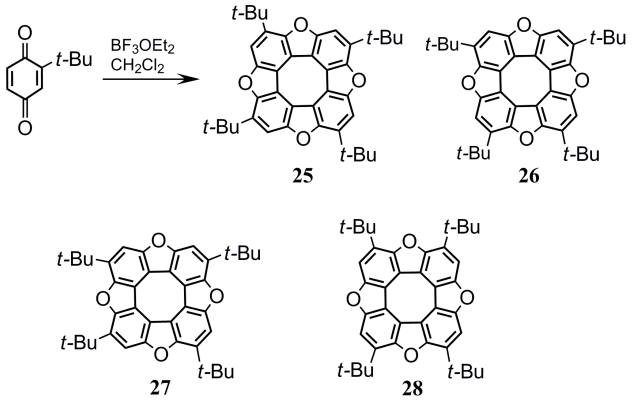


Рис. 2.6. Схема синтезу суміші регіоізомерів тетра-*трет*-бутилтетраокса[8]циркулену

У 2006 році група російських вчених під керівництвом В. Г. Ненайденка синтезували перший повністю гетероциклічний циркулен, відомий як октатіа[8]циркулен або «сульфловер» **29** (співзвучно з англ.: sunflower – соняшник) шляхом вакуумного піролізу відповідного політіолу (рис. 2.7) [56]. Модель Вінберга передбачає плоску структуру молекули октатіа-[8]циркулену ($\sum_{\text{сект.}} = 45° \times 8 = 360°$), що доведено методом РСА [56, 59, 60]. Аналогічну плоску будову має і змішаний *сим*-тетраселенатетратіа[8]циркулен **30** [61, 165], синтезований у 2008 році за аналогічною схемою (рис. 2.7).

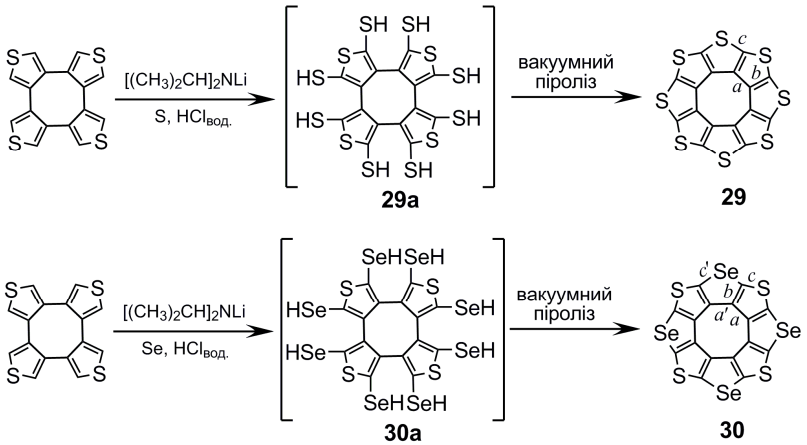
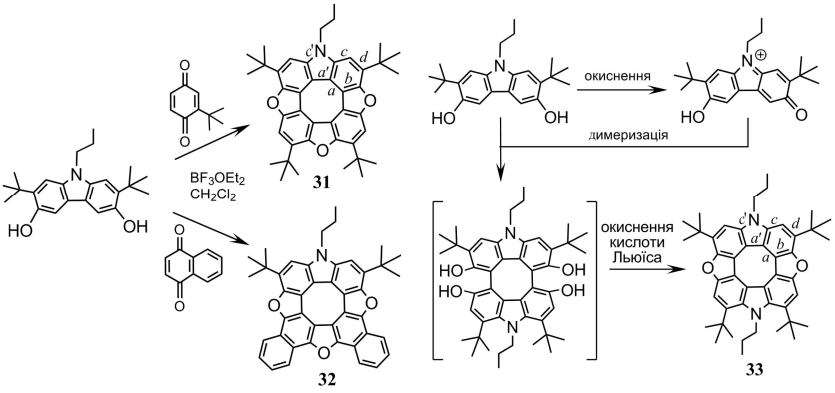


Рис. 2.7. Схема синтезу октатіа- і *сим*-тетратіатетраселена-[8]циркуленів

Незважаючи на високу симетрію повністю тіофенового циркулену (точкова група симетрії D_{8h}), а також і його змішаного тіаселенового аналога (точкова група симетрії D_{4h}), використання цих сполук в матеріалознавстві має ряд труднощів: по-перше, ці

гетероциркулени є нерозчинними сполуками, а по-друге, відсутність можливості їх подальшої функціоналізації. Це стало поштовхом до пошуку інших підходів для синтезу нових гетероциркуленів.

Перші азаокса[8]циркулени, до яких належать алкіл-заміщені азатриокса[8]циркулен **31**, його нафтил-похідне **32** (рис. 2.8 *а*) і діазадіокса[8]циркулен **33** (рис. 2.8 *б*), були отримані групою М. Піттелькова у 2013 році [62, 63]. Якщо припустити, що сектори молекул фурану та піролу практично однакові і складають близько 30°, модель Вінберга передбачає плоску будову азациркуленів **31**–**33**. За даними РСА [62, 63] молекули азациркуленів **31**–**33** є плоскими з незначними відхиленнями від площини для молекули циркулену **31** внаслідок сильних міжмолекулярних взаємодій у кристалі між двома сусідніми паралельними площинами макроциклів.

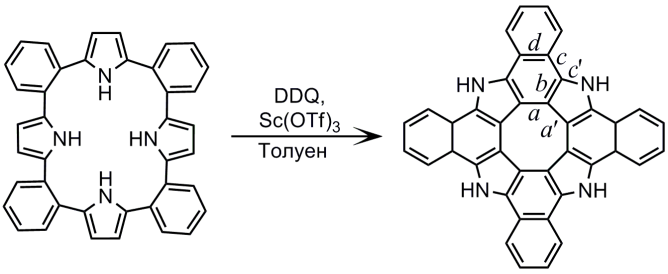


а ***б***

Рис. 2.8. Схеми синтезу азаокса[8]циркуленів [62, 63]

У 2015 році Осука та ін. [64] представили синтез ще одного гетероциркулену, що належить до класу азаокса[8]циркулени – тетрабензотетрааза[8]циркулену **35**,

отриманого за реакцією внутрішньо-молекулярного окиснення похідного циклічного тетрапіролу **34** (рис. 2.1). Структура молекули азациркулену **35** є повністю плоскою ($\sum_{\text{сект.}}$ = 360°), і, по суті, аналогічна до бензоанельованого тетраокса[8]циркулену **15** (рис. 2.3). За даними роботи [64] циркулен **35** погано розчиняється у хлороформі, толуені та інших неполярних розчинниках, але добре розчиняється у тетрагідрофурані і диметилсульфоксиді [64].



34 **35**

Рис. 2.9. Схема синтезу тетрабензотетрааза[8]циркулену [64]

До недавнього часу число неплоских (сідловидних) гетероциркуленів обмежувалося лише кількома теоретичними передбаченнями на основі квантово-хімічних розрахунків гіпотетичних структур [65–67]. Однак у 2014 році Вонг і співавтори [68] описали методику синтезу похідних тетрафеніленів з двома мостиковими гетероатомами Оксигену **36**, Нітрогену **37**, Сульфуру **38**, Селену **39** (рис. 2.10). Гетеропохідні тетрафенілену **36–39** характеризуються менш викривленою структурою в порівнянні з молекулою вільного тетрафенілену **40**, оскільки мостикові гетероатоми з'єднують два сусідні бензенові цикли таким чином, щоб вони розміщувалися

майже в одній площині, тобто були компланарними. Значення двохгранних кутів між пентагетероциклами і бензеновими циклами (A/B) за даними РСА складають 7.6°, 5.4°, 14.8° і 12.7° для O-, PhN-, S- і Se-вмісних тетрафеніленів, відповідно. Кут відхилення від площини центрального октатетраенового циклу в молекулах гетеропохідних тетрафенілену **36**–**39** варіюється в межах 9 – 38° (рис. 2.10), що значно менше в порівнянні з молекулою тетрафенілену **40** (50.70°).

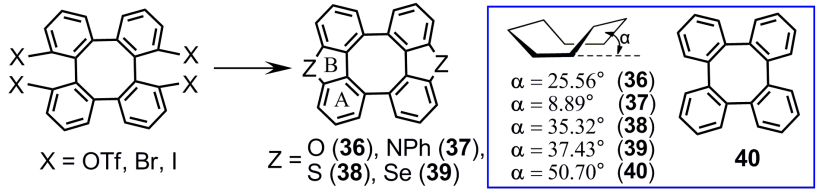


Рис. 2.10. Схема синтезу гетеропохідних тетрафеніленів

Відразу після успішного синтезу гетеропохідних тетрафенілену Г. Вонг і співавтори вперше представили синтез і результати фізико-хімічних досліджень нових неплоских гетеро[8]циркуленів **43**, **44** (рис. 2.11), що містять по чотири атоми Сульфуру або Селену в зовнішньому периметрі молекул, розташованих симетрично між бензеновими фрагментами [69].

Модель Вінберга-Доппера передбачає сідлоподібну форму S- і Se-вмісних гетероциркуленів (точкова група симетрії D_2), що є наслідком секторного надлишку ($\sum_{\text{сект.}} = 420°$ для циркулену **43**, $\sum_{\text{сект.}} = 440°$ для циркулену **44**) та передбачає відхилення від площини близько 2° і 12° для молекул **43** і **44**, відповідно. Результати структурної моделі Вінберга добре узгоджуються з даними РСА [69].

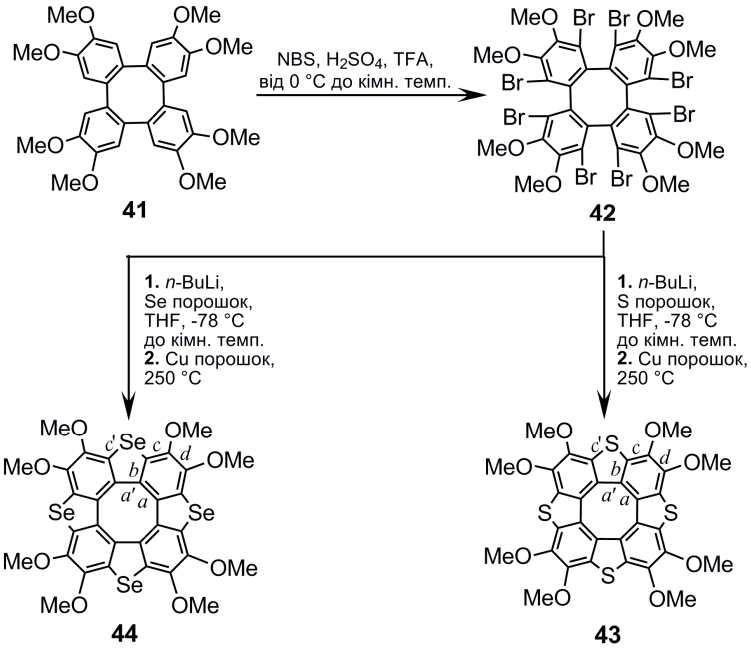


Рис. 2.11. Схема синтезу S- і Se-вмісних гетероциркуленів

Інші квазіплоскі діазадитіа- і діазадиселена-[8]циркулени **49**, **50** синтезовані групою Вонга з вихідного діазавмісного похідного тетрафенілену з подальшим введенням *n*-бутильних груп та бромуванням (рис. 2.12) [70]. Модель Вінберга передбачає сідловидну структуру макроциклу гетероциркуленів ($\sum_{\text{сект.}} = 400°$ для **49**, $\sum_{\text{сект.}} = 410°$ для **50**) за рахунок значного секторного надлишку, що підтверджують дані РСА [70]. Проте, на відміну від вихідного октабромофенілену **47** з чітко вираженою сідловидною структурою, введення мостикових гетероатомів Сульфуру або Селену, які зв'язують два сусідні цикли бензену, сприяє вирівнюванню макроциклічного каркасу гетероциркуленів. Усереднені

значення кутів внутрішнього восьмичленного циклу для молекул **49**, **50** складають 135.0° і 134.8°, відповідно, що більше, ніж у молекули **47** (127.7°), але майже ідентично значенню внутрішнього кута правильного октагону (135.0°). Проте кут вигину октатетраенового циклу для циркуленів **49**, **50** складає 2.49° і 1.75°, відповідно, що значно менше в порівнянні з молекулою вихідного октабромофенілену **47** (6.60°). Незначна різниця в довжинах C–X зв'язків (1.72 і 1.86 Å для зв'язків C–S і C–Se, відповідно) обумовлює більш компланарну структуру восьмичленного циклу у молекулі діазадитіа-[8]циркулену **49**. Наявність триметилсилильних (Me_3Si) груп в молекулах **49**, **50** може бути корисним для їх подальшої функціоналізації.

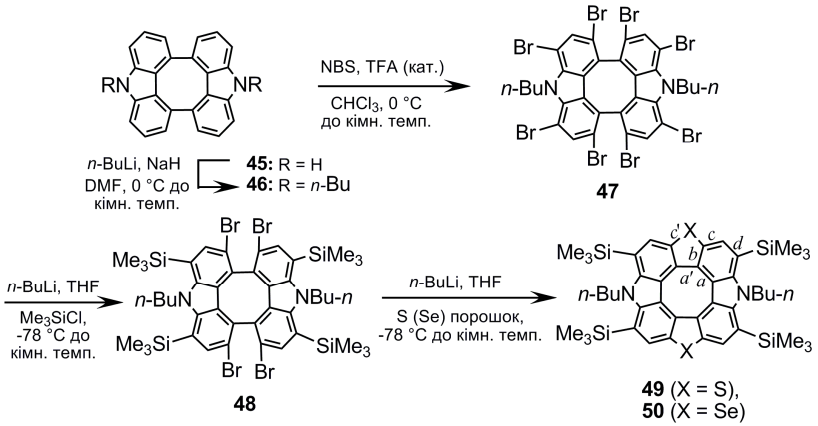


Рис. 2.12. Схема синтезу квазіплоских діазадитіа- і діазадиселена[8]циркуленів [70]

У 2017 році група Й. Міяке (Японія) [71] представили синтез нових сульфловерів – тетрасілатетратіа-[8]циркуленів **55а**,**б** (рис. 2.13) шляхом чотирьохкратного внутрішньо-молекулярного дегідрогенізованого

сілілірування C–H-зв'язків. Отримані сульфловери **55а**,**б** мають плоску структуру макроциклу ($\sum_{\text{сект.}} = 360°$) і належать до точкової групи симетрії D_{4h} (без урахування бічних замісників). Довжини C–C зв'язків у внутрішньому октатетраеновому циклі коливаються в діапазоні 1.428 ~ 1.490 Å. Циркулен **55а** розчиняється у звичайних органічних розчинниках, таких як CH_2Cl_2, $CHCl_3$, тетрагідрофурані (ТГФ або/чи THF) і толуені, та характеризується відсутністю агрегації в розчині [71].

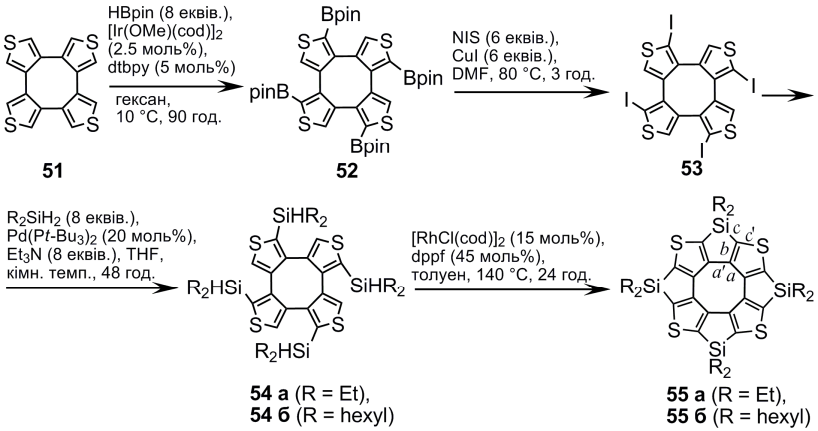


Рис. 2.13. Схема синтезу тетрасілатетратіа[8]циркулену [71]

В цілому, модель Вінберга у застосуванні до бензо- і гетероциркуленів дає якісно правильні висновки про форму макроциклу та напруженість молекули циркулену, але набагато детальнішу інформацію про структуру гетероциркуленів дає метод РСА, включаючи геометричні параметри молекул циркуленів та особливості структурної побудови їх монокристалів. У табл. 2.2 наведені узагальнені дані про геометричну будову молекул гетероциклічних циркуленів за даними РСА.

Таблиця 2.2*

Довжини зв’язків у молекулах гетероциркуленів за даними РСА

Цирку-лен	$\sum_{\text{сект.}} - 360$, °	*a* (*a*′), Å	*b*, Å	*c* (*c*′), Å	*d*, Å	Тип структури
15	0	1.430 (1.414)	1.374	1.421 (1.391)	1.439	Плоска [51, 53]
16	0	1.421 (1.406)	1.390	1.394 (1.390)	1.377	Плоска [52]
17	15	–	–	–	–	Сідловидна [34]
29	0	1.419	1.380	1.751	–	Плоска [56]
30	0	1.436 (1.433)	1.373	1.793 (1.854)	–	Плоска [14]
31	0	1.426 (1.403)	1.406	1.405 (1.393)	1.398	Плоска [62, 63]
33	0	1.428 (1.407)	1.402	1.402 (1.390)	1.396	Плоска [62, 63]
35	0	1.438 (1.428)	1.396	1.435 (1.374)	1.425	Плоска [64]
43	60	1.471 (1.434)	1.415	1.398 (1.715)	1.363	Сідловидна [69]
44	80	1.485 (1.445)	1.418	1.395 (1.860)	1.361	Сідловидна [69]
49	40	1.420 (1.440) (1.470)	1.410	(1.720)	–	Сідловидна [70]
50	50	1.430 (1.460) (1.480)	1.400	(1.860)	–	Сідловидна [70]
55а,б	0	1.428 ~ 1.490	1.396 ~ 1.402	1.866 (1.702 ~ 1.704)	–	Плоска [71]

* Довжини зв’язків усереднені з урахуванням кількості еквівалентних зв’язків.

Для гетероциркуленів спостерігається попарне «вирівнювання» зв'язків *a*, *a′* та *c*, *c′* за рахунок циклічного спряження. Середнє відхилення у довжинах ($\Delta\overline{R}$) зв'язків *a*, *a′* та *c*, *c′* для молекул плоских гетероциркуленів (табл. 2.2), розраховане за формулою (2.1), складає 0.016 та 0.024 Å, відповідно:

$$\Delta\overline{R} = \frac{\sum_{n}\left|l - l'\right|}{n}, \qquad (2.1)$$

де *n* – кількість циркуленів у вибірці (*n* = 5), *l* та *l′* – довжини відповідних зв'язків. Таким чином, характерною особливістю гетероциркуленів є наявність у їх складі октатетраенового циклу зі слабко вираженою альтернацією довжин зв'язків. Для порівняння, параметр ΔR для вільного циклооктатетраену симметрії D_{2d} і гіпотетичного плоского циклооктатетраену симметрії D_{4h} значно більше і становить 0.133 та 0.121 Å, відповідно [23, 72]. Виключення становить молекула октатіа[8]циркулену **29** (точкова група симетрії D_{8h}), у якої всі зв'язки в октатетраеновому циклі рівноцінні і рівні 1.419 Å (табл. 2.2).

Довжини радіальних зв'язків *b* для плоских молекул гетероциркуленів коливаються у вузькому діапазоні 1.373–1.406 Å та є чутливими до типу гетероатома. Для молекул S- і Se-вмісних циркуленів радіальні зв'язки значно довші і складають 1.415 і 1.418 Å, відповідно. Периферичні зв'язки *d* у молекулах плоских гетероциркуленів (табл. 2.2) дещо довші в порівнянні з тими ж зв'язками у бензоциркуленах і квазіплоских S- і Se-вмісних циркуленах та коливаються в межах 1.377 – 1.398 Å залежно від типу гетероатома, за виключенням молекул **15** і **35**, в яких зв'язок *d* видовжений внаслідок конденсації.

2.3. Квантово-хімічна інтерпретація стабільності молекул гетероциркуленів

Як уже зазначалося, стабільність циркуленів можна інтерпретувати на основі простої оцінки суми кутів секторів ($\sum_{\text{сект.}}$) окремих циклів, що утворюють той чи інший циркулен. Для тіофену такий кут складає 45°, тому найбільш стійким повинен бути тіациркулен, який містить вісім конденсованих тіофенових циклів. Для перевірки правильності результатів щодо стабільності гетероциркуленів, отриманих на основі структурної моделі Вінберга-Доппера, Ю. Черніченко і співавтори провели більш детальну інтерпретацію стабільності на прикладі тіациркуленів на основі квантово-хімічних розрахунків енергії напруженості макроциклу [56].

Молекули тіациркуленів мають формулу $(C_2S)_n$, де n – число конденсованих тіофенових циклів, і можуть бути побудовані із n однакових фрагментів C_2S. З іншої сторони, конденсовані політіофени, сполучені по геліценовому принципу (2,3-b сполучення), мають брутто-формулу $C_{n+2}S_n = C_2(C_2S)_n$ і також можуть бути побудовані з фрагменту C_2 і кількох фрагментів C_2S, сполучених таким же чином, як і в тіациркуленах. Тож, як і тіациркулени, політіофени є гомологами, причому топологія сполучення фрагментів C_2S в них і в тіациркуленах однакова.

Стабільність тіациркуленів можна охарактеризувати на основі енергії напруженості макроциклу [56]. Ця величина обчислюється як різниця повної енергії молекули циркулену і суми ненапружених фрагментів C_2S, що входять до складу тіациркулену. Енергія ненапруженого фрагменту C_2S розрахована із залежності повних енергій

політіофенів від їх місця в гомологічному ряду. При цьому вважаємо, що молекули політіофенів ненапружені. Із рис. 2.14 видно, що їх повні енергії розміщені на прямій, причому політіофени, починаючи з пентатієнотіофену (n = 6), відхиляються від прямої, що пов'язано зі стеричними утрудненнями в молекулах, подібно до геліценів. Тому лінеаризація проводилася лише для тіофенів з n = 1–5. Значення повних енергій ненапруженого фрагмента C_2S, розраховані двома методами, – з використанням обмінно-кореляційного функціоналу Пердью-Бурке-Ернцернхофа (PBE) та теорії збурень Мюллера-Плессета другого порядку (MP2) з використанням роздільності тотожного наближення (riMP2) – добре корелюють між собою (рис. 2.14).

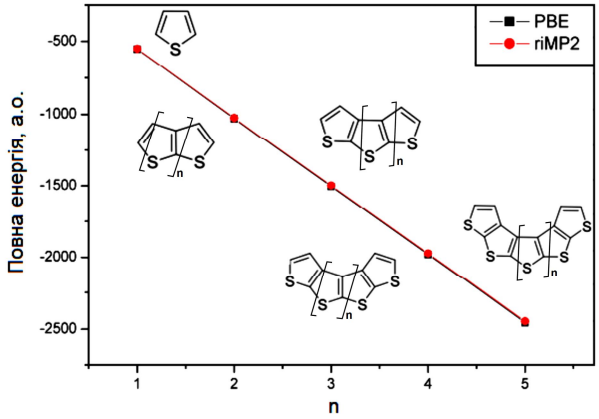


Рис. 2.14. Залежність енергії напруженості від числа фрагментів (n) для молекул політіофенів (n = 1–5)

Вираховуючи енергію n ненапружених фрагментів C_2S із повної енергії циркулену, що містить n число тіофенових циклів, дозволяє отримати залежність, з якої

видно, що тіофенові циркулени з восьми і дев'яти циклів є майже ненапруженими.

Розрахунок структури восьми- і дев'ятичленних тіациркуленів показав, що вони є плоскими [56]. Напруженість в структурах тіациркуленів, що містять менше восьми і більше дев'яти циклів, частково знімається за рахунок викривлення плоского скелету молекули. При цьому утворюються структури у вигляді зрізаного конуса (як у випадку молекули коранулену) і гофровані (як у випадку [7]циркулену), відповідно. З рис. 2.15 можна побачити, що зняття напруженості в гофрованих тіациркуленах, що містять більше дев'яти циклів, значно ефективніше, ніж в тих, що містять менше восьми циклів.

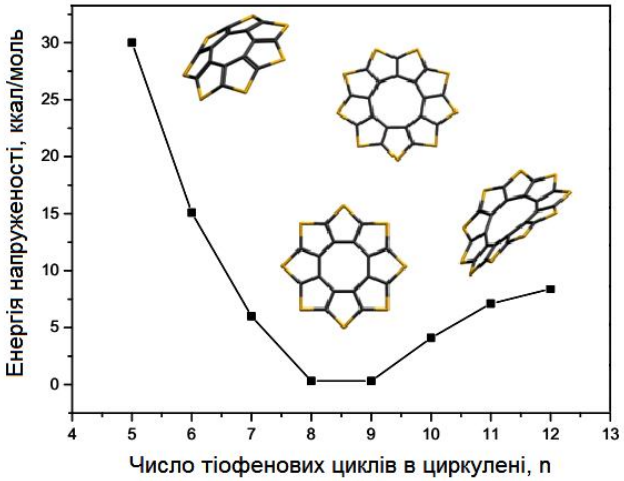


Рис. 2.15. Розраховані енергії напруженості і структура для молекул тіациркуленів (жовтим кольором позначено атоми Сульфуру, сірим – атоми Карбону)

Відсутність напруженості не лише у восьми-, але і в дев'ятичленному тіациркулені можна пояснити тим, що у

використаній раніше кореляції значення кута, яке відповідає одиничному сектору тіофенового циркулену, повинно бути менше 45°. Дійсно, детальний аналіз даних РСА показав [56], що цей кут лежить в інтервалі 42.7 – 43.4°. Таким чином, для тіофенових [8]- і [9]циркуленів сума кутів секторів рівна приблизно 344° і 387°, відповідно, тобто [8]- і [9]циркулени в невеликій і приблизно в однаковій мірі по абсолютному значенню відхиляються від ненапруженої структури з секторною сумою кутів 360°.

2.4. Кристалічна структура гетероциркуленів

Плоска або квазіплоска будова молекул гетероциркуленів обумовлює шарувату структуру їх монокристалів. Зокрема, кристали тетраокса[8]циркулену **15** мають моноклінну структуру (просторова група симетрії $P2_1/n$) і складаються з близько розташованих безперервних молекулярних колон, з'єднаних між собою зв'язками O---HC (рис. 2.16) [53]. Кожна колона складається з плоских взаємнопаралельних молекул з відстанню між найближчими площинами 3.38(2) Å. Кожна пара сусідніх паралельних молекул стабілізована численними π-стекінг взаємодіями C---C типу з відстанню між атомами менше 3.5 Å (найкоротша відстань 3.41(3) Å) і декількома контактами C---O типу з відстанню між атомами 3.41 Å [53]. Аналогічну молекулярну архітектуру мають молекулярні кристали найпростішого тетраокса-[8]циркулену **16** [52]. Єдиною відмінністю двох кристалічних структур є те, що найкоротші міжатомні відстані між сусідніми молекулами всередині колон ТОЦ **15** відповідають контактам C^{α}---C^{α}, а між молекулами

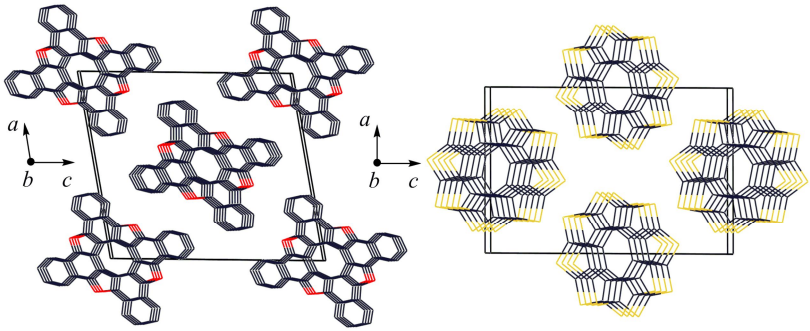
ТОЦ **16** – контактам C^{α}---C^{β} (між фурановими циклами), що свідчить про різну ступінь зміщення сусідніх молекул. За всіма іншими параметрами кристалічні структури ТОЦ **15** і **16** надзвичайно схожі.

Монокристали тіациркуленів **29**, **30** також мають шарувату структуру (рис. 2.16б), подібно до тетраокса-[8]циркуленів **15**, **16** (рис. 2.16а). За даними РСА, відстань між сусідніми паралельними молекулами в колонах сульфловеру **29** становить близько 3.5 Å [56]. Молекули в сусідніх колонах нахилені одна відносно іншої на 131°. Причому, відстань S---S між сусідніми молекулами досить мала і складає 3.25 Å, що пропорційно відстані між двома атомами Сульфуру всередині однієї молекули (3.23 Å).

Зменшення електростатичного відштовхування між атомами Сульфуру в сусідніх колонах досягається за рахунок особливої взаємної орієнтації молекул, а саме атоми Сульфуру однієї молекули розташовуються між двома атомами Сульфуру сусідньої молекули, тобто три найближчих атома Сульфуру утворюють майже правильний трикутник. Кожна пара паралельних молекул стабілізована міжмолекулярними взаємодіями типу C---C і C---S з відстанями між взаємодіючими атомами 3.5–3.6 Å і 3.5–3.7 Å, відповідно [59, 73]. Таким чином, молекулярні кристали октатіа[8]циркулену значною мірою стабілізовані за рахунок численних міжмолекулярних зв’язків, що обумовлює низьку розчинність сульфловеру в органічних розчинниках і високу термічну стійкість (сублімується в діапазоні температур 450–530 °C без ознак розкладу [56]).

Кристалічна упаковка *сим*-тетраселенатетратіа-[8]циркулену **30** відрізняється значно довшими міжмолекулярними відстанями між паралельними

молекулами в колонах (3.6 Å [61]) і між найближчими молекулами в сусідніх колонах (3.2–3.3 Å [61]) в порівнянні з октатіа[8]циркуленом **29**.



а *б*

Рис. 2.16. Кристалічна структура тетраокса-[8]циркулену **15** (*а*) і октатіа[8]циркулену **29** (*б*)

Відомо, що вакуумна сублімація октатіа-[8]циркулену **29** приводить до утворення двох окремих фаз білого і червоного кольорів (рис. 2.17) [59]. Біла плівка відповідає аморфному стану октатіа[8]циркулену з хаотичним розташуванням молекул, в той час як червона плівка складається з монокристалічного октатіа-[8]циркулену зі строго впорядкованою кристалічною структурою. Очевидно, що різні кольори отриманих фаз обумовлені різною структурною організацією аморфного і кристалічного сульфловеру. Наявність сильних міжмолекулярних взаємодій в кристалічній упаковці октатіа[8]циркулену викликає появу червоного кольору, в той час як невпорядкована аморфна фаза має білий колір. Однак аморфна і кристалічна форми *сим*-тетраселенатетратіа[8]циркулену **30** мають однаковий

білий колір [73]. Цей факт обґрунтований тим, що міжмолекулярні взаємодії в монокристалах циркулену **30** недостатньо сильні, щоб викликати збурення електронних оболонок сусідніх молекул і розщеплення молекулярних орбіталей, необхідне для появи забарвлення. Даний висновок якісно узгоджується з результатами розрахунку енергії міжмолекулярних взаємодій [73] в кристалічних упаковках октатіа[8]циркулену і *сим*-тетраселена-тетратіа[8]циркулену, кожна з яких складається з шести молекул (рис. 2.18).

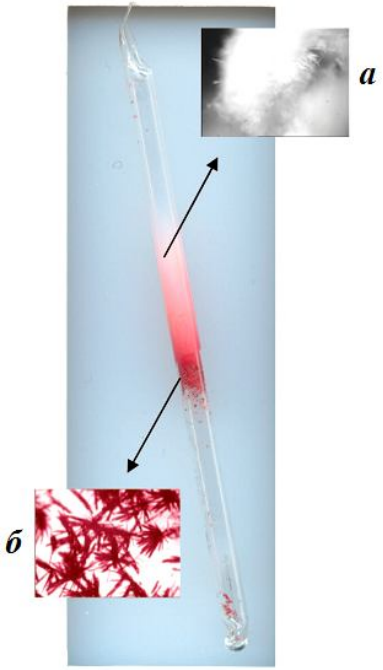


Рис. 2.17. Сублімація октатіа[8]циркулену **29** у капілярі діаметром 5 мм Зображення білої (**а**) і червоної (**б**) фаз при 50-кратному збільшенні [59]

Аналіз функції розподілу електронної густини $\rho(\mathbf{r})$ за методом Бейдера [74] (QTAIM аналіз) з використанням адитивної схеми розбиття кристалічної упаковки на димери [73] і подальшим застосуванням кореляційної

залежності Еспінози [75, 76] для розрахунку енергії міжмолекулярних взаємодій показав, що енергія кристалічної упаковки октатіа[8]циркулену і *сим*-тетраселенатетратіа[8]циркулену складає –56.8 і –49.7 ккал/моль, відповідно [73] (табл. 2.3, знак мінус вказує на екзотермічний характер зв'язків). Найбільший внесок в енергію кристалічної упаковки вносять π-стекінг димери типу **A1** (рис. 2.18) з сумарною енергією стабілізації –12.3 і –9.7 ккал/моль для тіациркуленів **29** і **30**, відповідно (табл. 2.3). Однак, в роботі [77] енергія стабілізації димеру **A1** октатіа[8]циркулену, оцінена методом M06-2x/6-31+G(d,p), становить –22.5 ккал/моль, що майже вдвічі більше, в порівнянні з розрахунковими даними роботи [80]. Таку відмінність оцінених енергій складно пояснити, оскільки алгоритм розрахунку в роботі [77] неконкретизований. Зокрема, не вказано, чи була застосована в розрахунках поправка на суперпозицію базисних наборів і енергію нульових коливань. Більше того, енергія π-стекінг взаємодій, отримана методом DFT, значно залежить від міри врахування нелокального орбітального обміну Хартрі-Фока [78], частка якого у функціоналі M06-2x досить висока і складає 54% [79]. Таким чином, розрахована в роботі [77] енергія стабілізації димеру **A1** октатіа[8]циркулену, ймовірно, істотно завищена за рахунок переоцінки орбітального обміну.

Міжмолекулярні взаємодії S---S і S---Se в димерах **A2**–**A4** типу (поздовжня проекція гексамерів, рис. 2.18) досить слабкі, однак з урахуванням кількості еквівалентних димеризованих пар в гексамерах вони обумовлюють міцне зв'язування сусідніх молекулярних

колон і багато в чому визначають високу міцність кристалів октатіа- і тетраселенатетратіа[8]циркуленів.

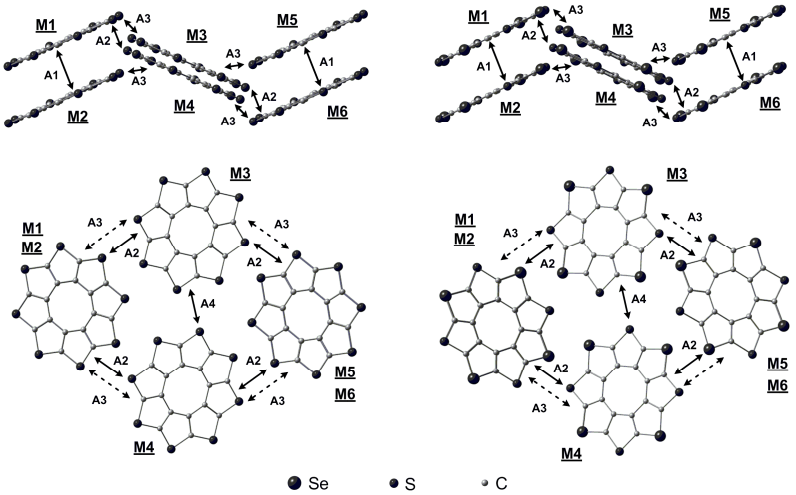


Рис. 2.18. Поздовжня (вгорі) і поперечна (внизу) структура кристалічної упаковки октатіа[8]циркулену **29** (зліва) і *сим*-тетраселенатетратіа[8]циркулену **30** (праворуч). Кожна з шести молекул пронумерована від **M1** до **M6**, а відповідні димери пронумеровані від **A1** до **A4**

Таблиця 2.3

Сумарна енергія (ккал/моль) міжмолекулярних взаємодій в димерах октатіа[8]циркулену і *сим*-тетраселена-тетратіа[8]циркулену

Циркулен	A1	A2	A3	A4	Гексамер[a]
29	–12.3 –22.5 [77]	–3.0 –2.2 [77]	–4.4 –2.1 [77]	–2.6 –1.4 [77]	**–56.8**
30	**–9.7**	**–4.0**	**–2.9**	**–2.7**	**–49.7**

[a] Енергія стабілізації гексамеру оцінена за формулою: 2**A1** + 4**A2** + 4**A3** + **A4**

Циркулени **29** і **30** відрізняються також морфологією плівок, отриманих у вакуумі (рис. 2.19) [59]. За даними атомно-силової мікроскопії [59], зародкові зерна октатіа[8]циркулену **29** мають площу 12000 нм^2 та висоту 10–12 нм через 1 хв росту плівки, в той час як зародкові зерна циркулену **30** набувають значно меншого розміру (площа – 1200 нм^2, висота – 2–5 нм) за аналогічний проміжок часу. Зерна октатіа[8]циркулену **29** продовжують рости з часом, заповнюючи поверхню підкладки, після чого починається ріст у перпендикулярному напрямку по відношенню до площини субстрату. Набагато менші зерна циркулену **30** за рахунок малого розміру відразу заповнюють всю поверхню субстрату та ростуть до висоти 6–14 нм перпендикулярно до площини субстрату без ознак бічного росту, утворюючи більш високодисперсну плівку, порівняно з циркуленом **29**.

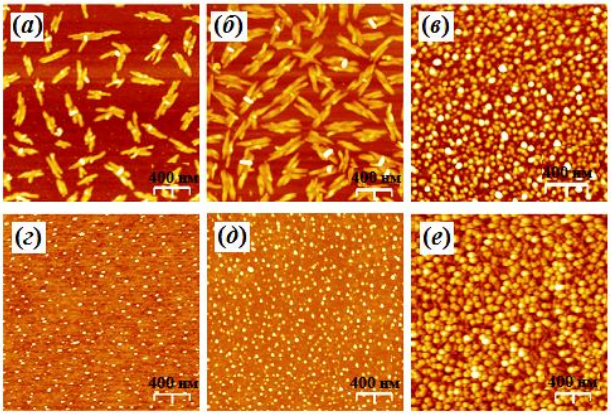
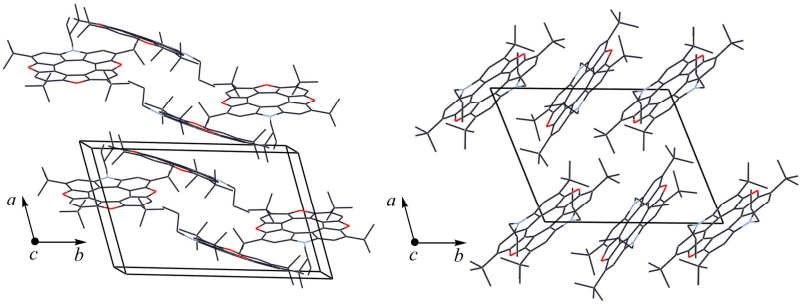


Рис. 2.19. Мікрофотографії тонких плівок октатіа[8]циркулену **29** через 1 (*а*), 2 (*б*), 10 (*в*) хв після осадження, відповідно, і *сим*-тетраселенатетратіа-[8]циркулену **30** через 1 (*г*), 2 (*д*), 8 (*е*) хв після осадження, відповідно. Ріст плівок проходить на підкладці SiO_2/Si при кімнатній температурі зі швидкістю 0.2 Å·с$^{-1}$ [59]

Функціоналізація молекул гетеро[8]циркуленів приводить до зміни структурної організації їх монокристалів. Зокрема, введення алкільних замісників у зовнішній периметр циркуленів перешкоджає стекінг-організації молекул в молекулярному кристалі [58, 62, 63]. Тетра-*трет*-бутилзаміщення молекули азатриокса-[8]циркулену **31** в конденсованому стані (рис. 2.20*а*) приводить до асоціації з утворенням одиничних π-стекінг димерів (відстань між паралельними площинами молекул складає 3.4 Å), що приводить до незначної деформації макроциклу молекул і слабкого виходу з площини центрального октатетраенового циклу з утворенням структури зрізаного конуса. Наявність чотирьох *трет*-бутильних і двох *н*-пропільних замісників у зовнішньому периметрі молекул діазадіокса[8]циркулену **33** взагалі виключає можливість формування π-стекінг димерів в конденсованій фазі (рис. 2.20*б*). При цьому молекули утворюють нескінченні «стрічки» уздовж площини *ac*, взаємноповернуті одна до одної на 45°, подібно зигзагу.

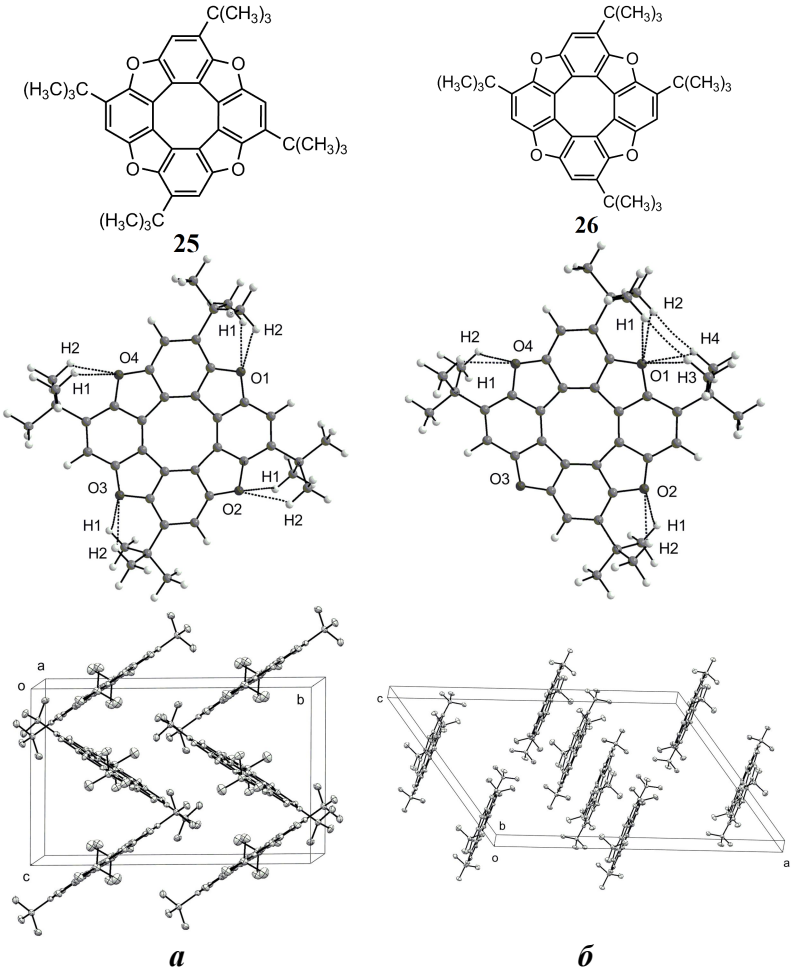


а ***б***

Рис. 2.20. Кристалічна упаковка азаокса[8]циркуленів **31** (***а***) та **33** (***б***)

Аналогічна зиґзаґоподібна архітектура молекулярних кристалів і відсутність агрегації (кут нахилу стрічок складає близько 70°) характерні і для тетра-*трет*-бутилтетраокса[8]циркулену ((*t*-Bu)-4-ТОЦ) з регулярним положенням замісників у зовнішньому периметрі [58, 81] (рис. 2.21*а*).

У роботі [58] наведені цікаві дані щодо агрегації (*t*-Bu)-4-ТОЦ в розчині і конденсованої фазі. Факт агрегації в даному випадку виглядає досить дивно, з огляду на наявність у зовнішньому периметрі циркуленів чотирьох об'ємних *трет*-бутильних замісників, що зазвичай перешкоджають агрегації органічних сполук [82–84]. Таку незвичайну поведінку (*t*-Bu)-4-ТОЦ в розчині автори роботи [58] пояснили, виходячи з механізму кооперативної полімеризації [85]. Крім того, в роботі [81] показано, що агрегація (*t*-Bu)-4-ТОЦ може також здійснюватися за механізмом «ключ-замок», який має на увазі агрегацію і, зокрема, димеризацію молекул таким чином, що молекула одного з чотирьох можливих регіоізомерів [81] надає вільні вакансії простору для того, щоб в них могли розміститися *трет*-бутильні групи молекули іншого регіоізомеру. Таким чином, одна з молекул відіграє роль «замка», до якого підходить тільки певний тип ключа. На користь даного механізму свідчать дані РСА для двох регіоізомерів (*t*-Bu)-4-ТОЦ **25** і **26** (рис. 2.21), які відрізняються порядком розташування *t*-Bu-замісників в зовнішньому периметрі макроциклу тетраокса-[8]циркулену. Зокрема, регіоізомер **25** з регулярним розміщенням *трет*-бутильних груп не утворює π-стекінг димери в конденсованої фазі, як було показано вище.



а *б*

Рис. 2.21. Структура двох регіоізомерів тетра-*трет*-бутилтетраокса[8]циркулену (вверху) і їх кристалічні упаковки (внизу) (пунктиром позначено внутрішньомолекулярні водневі зв'язки, розраховані методом QTAIM)

Однак, π-стекінг димери знайдені в кристалічній упаковці регіоізомеру **26** (рис. 2.21*б*), який містить велику

просторову вакансію в зовнішньому периметрі за рахунок нерегулярного положення замісників. Таким чином, агрегація регіоізомерів (*t*-Bu)-4-ТОЦ в розчині можлива тільки при наявності в ньому різних регіоізомерних форм (*t*-Bu)-4-ТОЦ, кількісний розподіл яких багато в чому визначається конформаційним положенням *трет*-бутильних груп і ефектами стабілізації за рахунок існування внутрішньо-молекулярних водневих зв'язків CH---O типу [81] (рис. 2.21).

Кристалічна структура молекули тетрабензотетрааза[8]циркулену **35** аналогічна до його Оксиген-вмісного аналога **15** і характеризується взаємно-паралельним розміщенням молекул, зв'язаних π-стекінг взаємодіями. В зв'язку з тим, що циркулен **35** при кристалізації з різних розчинників (ТГФ/ацетон/гексан, ТГФ/гексан, діоксан/гексан, ДМСО/гексан) утворює міцні сольвати, його молекули в кристалах упаковані не так щільно, як молекули циркулену **15**. Але, враховуючи той факт, що молекули розчинника координуються в екваторіальних позиціях по зв'язках N–H, міжплощинні відстані між молекулами циркулену **35** співмірні, а іноді і коротші, в порівнянні з тими ж для кристалів **15**.

Зокрема, незвичайна агрегація в розчині тетрагідрофурану спостерігається для ди-*N*-бутил-заміщеного тетрабензотетрааза[8]циркулену (**Bu_2-35**) [64]. В результаті утворюються два різних типи монокристалів, один з яких має триклінну структуру (просторова група симетрії *P-1*) і характеризується горизонтальним розміщенням двох бутильних груп відносно макроциклу тетрааза[8]циркулену, який при цьому залишається

фактично плоским з середнім відхиленням від площини 0.029 Å (рис. 2.22*а*).

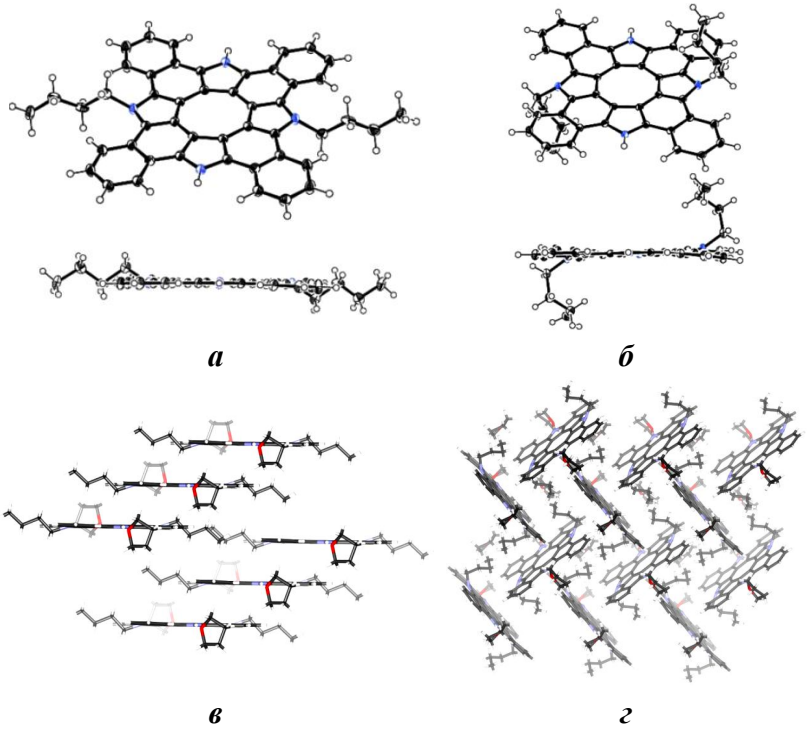
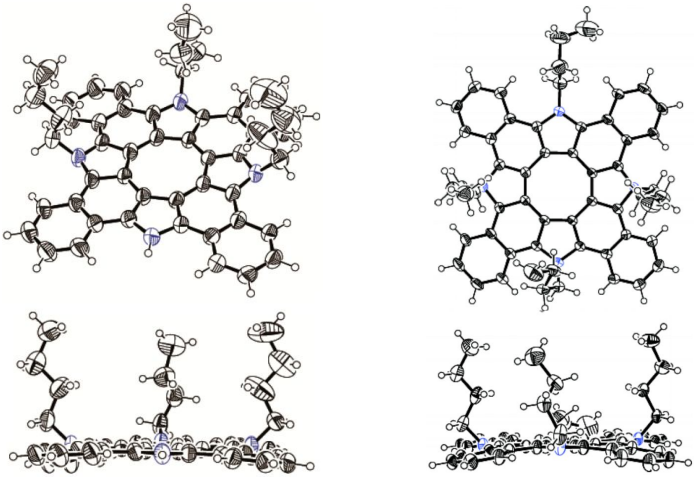


Рис. 2.22. Структура двох типів монокристалів ди-*N*-бутил-заміщеного тетрабензотетрааза[8]циркулену **Bu_2-35** з просторовими групами симетрії *P-1* (***а***) і $P2_1/a$ (***б***) і їх відповідні кристалічні упаковки в розчині ТГФ (***в***, ***г***)

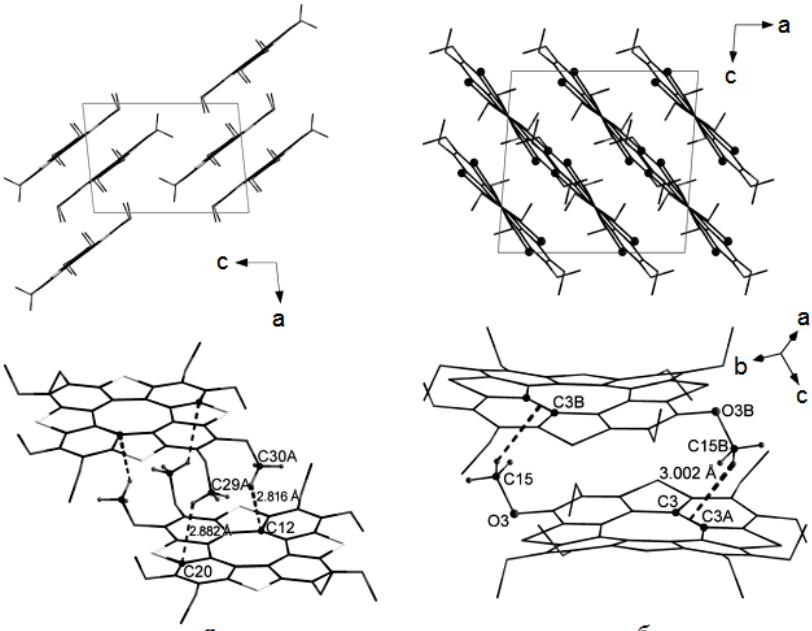
В іншому монокристалі з моноклінною структурою (просторова група симетрії $P2_1/a$) бутильні замісники напрямлені вниз і вгору один відносно одного, обумовлюючи вихід з площини заміщених атомів Нітрогену на 0.094 Å (рис. 2.22*б*). Розміщення макроциклу тетрабензотетрааза[8]циркулену у кристалічній упаковці також різне, паралельне для монокристалів з триклінною

структурою (рис. 2.22*в*) і ортогональне для моноклінних монокристалів (рис. 2.22*г*). Молекули розчинника ТГФ зв'язані з молекулами циркулену міжмолекулярними водневими NH---O зв'язками. У роботі [64] встановлено, що збільшення числа замісників (*н*-бутильних груп) шляхом алкілування периферичних NH-вмісних фрагментів тетрабензотетрааза[8]циркулену приводить до поступового зростання величини середнього відхилення макроциклу молекули від площини, що можна пояснити збільшенням впливу стеричного фактора. Зокрема, за даними РСА (рис. 2.23) середнє відхилення від площини для окремих молекул три- і тетра-*N*-бутил-заміщених тетрабензотетрааза[8]циркуленів складає 0.142 і 0.155 Å, відповідно, в той час як макроцикл моно- і ди-*N*-бутил-заміщених циркуленів (**Bu$_1$-35** і **Bu$_2$-35)** має по суті плоску структуру.



Bu$_3$-35 **Bu$_4$-35**

Рис. 2.23. Кристалічна структура три- (**Bu$_3$-35**) і тетра-*N*-бутил-заміщених (**Bu$_4$-35)** циркуленів



а *б*

Рис. 2.24. Кристалічна структура молекул тетратіа- (***а***) і тетраселена[8]циркулену (***б***) (пунктиром позначено міжмолекулярні C---H π-стекінг взаємодії за даними РСА)

За даними РСА [69, 86] молекули тетратіа- і тетраселена[8]циркуленів **43**, **44** мають сідлоподібну структуру, кут вигину внутрішнього восьмичленного циклу становить 0.07° і 4.1° для циркуленів **43**, **44**, відповідно, що значно менше в порівнянні з молекулою вихідного тетрафенілену **41** (52.1°). Значення двохгранних кутів складають A/B, 8.68 і 9.48; A/C, 9.68 і 3.78 для молекул **43**, **44**, відповідно. Відтак, структура молекули тетратіа[8]циркулену **43** характеризується невеликим відхиленням від площини, що передбачає наявність π-стекінг взаємодій у кристалічному тетратіа[8]циркулені (рис. 2.24 а) [69, 86]. Подібна кристалічна упаковка

характерна і для монокристалів тетраселена[8]циркулену **44** (рис. 2.24 б) [69, 86]. Кожна пара паралельних молекул тетратіа[8]циркулену **43** стабілізується слабкими міжмолекулярними взаємодіями типу C---H з відстанями між взаємодіючими атомами Карбону восьмичленного циклу (C12 і C20) і атомами Гідрогену метоксильних груп (C20 A і C30 A) сусідніх молекул 2.82 і 2.88 Å, відповідно. Відстані аналогічних C---H π-стекінг взаємодій у кристалічній структурі між молекулами тетраселена-[8]циркулену **44** рівні 3.00 Å (рис. 2.24*б*).

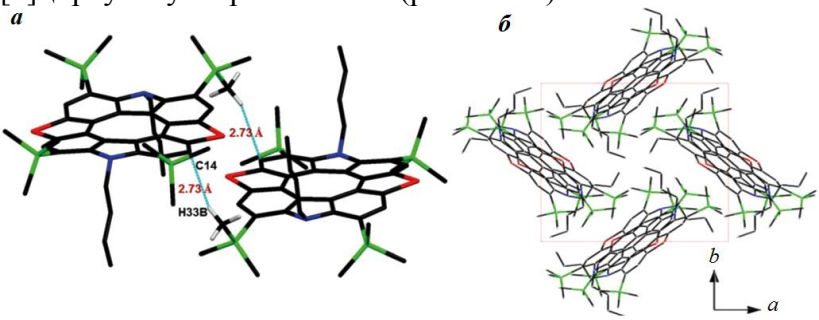


Рис. 2.25. C---H π-стекінг взаємодії у димері діазадитіа[8]циркулену (***а***) і його кристалічна упаковка (***б***)

Кристалічні упаковки діазадитіа- і діазадиселена-[8]циркуленів **49**, **50**, подібно до інших гетероциркуленів, також стабілізуються міжмолекулярними π-π стекінг взаємодіями (рис. 2.25*а*) [70]. Особливістю кристалічної структури димеру **49** є наявність подвійних міжмолекулярних C---H π-стекінг взаємодій між атомами Гідрогену тетраметилсилильної групи (TMS) і суміжними бензеновими циклами з відстанями ($d_{C–H...\pi}$) 2.73 Å. Димерні блоки у кристалі діазадитіа[8]циркулену **49** розташовані вздовж осі *c* таким чином, щоб сформувати 3D-архітектуру (рис. 2.25*б*). Аналогічна кристалічна упаковка характерна і для діазадиселена[8]циркулену **50** [70].

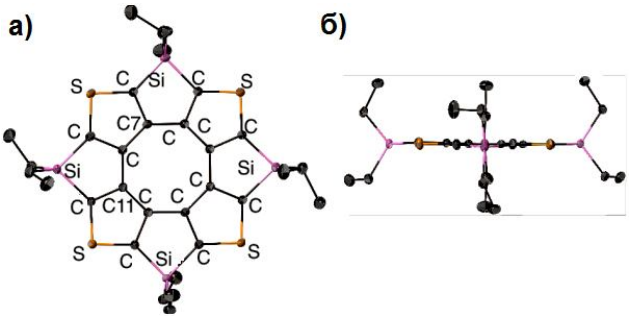


Рис. 2.26. Структура молекули тетрасілатетратіа-[8]циркулену (**а**) вид зверху, (**б**) вид збоку [71]

За даними РСА [71] тетрасілатетратіа[8]циркулен **55a** (рис. 2.26) має орторомбічну кристалічну структуру (просторова група симетрії *Pbca*). Середнє відхилення від площини макроциклу циркулену **55a** складає 0.027 Å. Сума внутрішніх кутів у центральному восьмичленному циклі рівна 1079.86° та близька за значенням до суми правильного октагону (1080°) [71]. Таким чином, макроциклічний скелет циркулену **55a** має фактично плоску структуру.

РОЗДІЛ 3

РЕЗУЛЬТАТИ КВАНТОВО-ХІМІЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ГЕТЕРОЦИРКУЛЕНІВ

Стрімкий розвиток комп'ютерних технологій та методів квантової механіки надав можливість моделювання різноманітних молекулярних систем, в тому числі і нових гетероциркуленів та матеріалів на їх основі. Сучасні методи молекулярного моделювання дозволяють проектувати матеріали з якісно новими властивостями і високими експлуатаційними характеристиками, а також можуть бути використані для кращого розуміння і опису експериментально отриманих молекулярних систем. Відомо, що численні циркулени були передбачені задовго до їх синтезу, а їх електронна структура та властивості були проаналізовані на основі результатів квантово-хімічних розрахунків. Зокрема, похідні [8]циркулену **14а**,**б** синтезовані лише в 2013–2014 рр. [47], проте їх простіший незаміщений аналог був досконало досліджений на різних рівнях квантово-хімічних розрахунків [42–44] за 10 років до успішного синтезу, а розраховані форма і структурні параметри співпали з даними РСА [47]. Конусоподібна структура і деякі енергетичні властивості [4]циркулену (квадранулену) також були передбачені незадовго [45] до його першого успішного синтезу (2010 р.) [37].

Однією з найбільш фундаментальних та дискусійних концепцій у хімії є ароматичність. Як правило, з ароматичністю пов'язують наявність сукупності особливих структурних, енергетичних та магнітних властивостей, а також особливості реакційної здатності

циклічних хімічних сполук [87, 88]. Найбільш складною проблемою є те, що ароматичність не може бути виміряна безпосередньо експериментально і має багатовимірний характер [88–91]. В зв'язку з цим запропоновано численну кількість різноманітних підходів для ідентифікації та кількісного визначення ступеня ароматичності молекули в цілому або окремої її частини [92–95]. Серед найбільш поширених є класичні критерії (структурний [87, 96, 97] і енергетичний [98–101]) та магнітний критерій ароматичності [97, 102–105].

Найчастіше інтерпретацію ароматичності органічних сполук, в тому числі і гетероциркуленів, проводять на основі магнітного критерію, як найбільш простого і надійного критерію для визначення ароматичності. На сьогодні найбільш поширеним підходом для оцінки ароматичності є метод незалежних від ядер хімічних зсувів (Nucleus Independent Chemical Shift, NICS), розроблений у 1996 році [92]. 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 Å (NICS(1)), (NICS(2)) і т. д. Величини NICS(n) використовуються для кращого врахування π-електронних ефектів, в порівнянні з індексами NICS(0) [92, 94, 106]. 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 вказують на наявність паратропних кільцевих струмів, тобто «анти-ароматичності». Якщо величини NICS(0) і NICS(n) по абсолютній величині близькі до нуля, то це вказує на неароматичний характер циклу [92, 94, 106]. Метод NICS дозволяє визначати локальну природу ароматичності моноциклічних систем, таких як бензен, циклобутадієн, пірол, фуран тощо [92]. Проте критерій NICS не може бути використаний для оцінки загальної ароматичності більш складних молекул, таких як органічні поліароматичні вуглеводні [107, 108], порфірини [109], металовмісні ароматичні сполуки [110–114] і навіть молекулярні кластери з водневим зв'язком [116].

В зв'язку з цим, у 2004 році для визначення загального характеру ароматичності поліциклічних сполук був запропонований метод магнітно-індукованих кільцевих струмів (Gauge-Including Magnetically Induced Currents, GIMIC) [117–122]. Метод GIMIC дозволяє розрахувати густину магнітно-індукованих кільцевих струмів в наближенні калібрувально-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 [117–122]. Даний метод добре зарекомендував себе при вивченні ароматичності поліциклічних сполук: поліаценів [75], порфіринів [119, 121, 122], ізофлоринів [120] та гетероциркуленів [123–126].

У даному розділі представлені узагальнені результати квантово-хімічних досліджень взаємозв'язку структури та ароматичності гіпотетичних та синтезованих

гетероциркуленів з використанням експериментальних даних.

3.1. Гіпотетичні гетероциркулени

Методи квантової хімії добре зарекомендували себе при дослідженні структури, ароматичності та спектральних властивостей численних гетеро[8]циркуленів з різними типами гетероатомів у зовнішньому макроциклі молекул [7, 9, 123–126]. На основі квантово-хімічних розрахунків встановлено, що гіпотетичний тетрааза[8]циркулен **56** (рис. 3.1) має плоску структуру (точкова група D_{4h}) і належить до неароматичних сполук (загальна сила магнітно-індукованого кільцевого струму рівна –0.5 нА $Т^{-1}$) [124]. Незабаром після цього Осука і співавт. [64] успішно синтезували тетрабензотетрааза[8]циркулен **35** (рис. 2.9), в основі якого лежить восьмичленний цикл, оточений нафталеновими і пірольними циклами.

Структурні та ароматичні властивості гіпотетичних гетероциркуленів **57**, **58** досліджені у роботах Грибанової та співавторів [65, 66] методом DFT/B3LYP/6-311G(d) [127–132]. Зокрема, показано, що форма макроциклу змодельованих гетероциркуленів **57**, **58** (рис. 3.1) визначається балансом між просторовою будовою і впливом π-електронної делокалізації залежно від електронегативності гетероатомів X і Y [65, 66]. Збільшення розміру периферичних атомів Y і розширення внутрішнього циклу приводить до поступової трансформації від чашоподібної структури циркуленів (Y = N, BF_2) до плоскої, а потім сідловидної форми (Y = P, As, AlF_2, GaF_2), що добре узгоджується зі структурною моделлю Вінберга-Доппера [34]. Крім того, авторами робіт

[65, 66] показано, що [8]циркулени **57б** (n = 4, X = N, Y = BF_2) і **57в** (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 [133] також запропоновано ідею створення функціональних гетерофулеренів на основі гетероциркуленів. Зокрема, встановлено, що фулерен $C_{32}N_{16}$, побудований шляхом стекінг-димеризації гетероциркулену **59** (N-аналог сульфловеру **29**), є термодинамічно стабільним і має високу схильність до гідрування [133].

Іншим змодельованим гетероциркуленом є декатіа[10]циркулен **60** (рис. 3.1), структура якого була досліджена методом B3LYP/6-311G(d) [127–132] в основному і збудженому електронних станах [134]. Авторами роботи [134] показано, що циркулен **60** (рис. 3.1) в основному синглетному електронному стані має сідловидну структуру (точкова група симетрії C_2), що добре узгоджується із структурною моделлю Вінберга-Доппера $\sum_{\text{сект.}} = 10° \times 45 = 450°$. 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 у циркулені **60** внаслідок збільшення макроциклу. При переході в триплетний стан симетрія молекули декатіа[10]циркулену знижується до точкової групи C_s, а сама молекула сильно деформується [134].

Особливий інтерес з точки зору електронної будови представляють тетраборовмісні гіпотетичні циркулени **61**–**63** (рис. 3.1), які досліджуються в роботі [135]. Зокрема, показано, що наявність електронодефіцітних атомів Бору

істотно впливає на делокалізацію *p*-електронів в макроциклі. Як наслідок, циркулени **62б** і **63** стають повністю ароматичними (внутрішній октатетраеновий цикл і сконденсовані з ним цикли набувають ароматичного характеру, на відміну від усіх відомих гетеро-[8]циркуленів), а молекули циркуленів **61** і **62а**, навпаки, мають антиароматичний внутрішній цикл, оточений неароматичною системою циклів. Великі значення параметра альтернації C=C зв'язків у внутрішньому октатетраеновому циклі, що становлять 0.123 Å для циркулену **61** і 0.072 Å для **62а**, вказують на відсутність у ньому ефективного циклічного спряження, відповідального за продукування діатропних («ароматичних») кільцевих струмів. Необхідно відзначити, що циркулени **61**, **62** є плоскими, що характерно для більшості ненапружених гетеро-[8]циркуленів, в той час як циркулен **63** має чашоподібну форму, як у структурного аналога – [8,5]коронену [136].

Автори роботи [67] представили DFT-моделювання Si- і Ge-вмісних гетеро[8]циркуленів, які є структурними аналогами октатіа[8]циркулену **29**. Проте, на відміну від останнього, циркулени 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 циркулени показують значно вищі значення енергій реорганізації носіїв зарядів електронів і дірок ($\lambda_h = 0.82$, $\lambda_e = 0.45$ для Si- і $\lambda_h = 1.18$, $\lambda_e = 0.93$ для Ge-вмісних циркуленів) в порівнянні з іншими органічними молекулами, що обмежує перспективи їх застосування в конструкції органічних польових транзисторів [67].

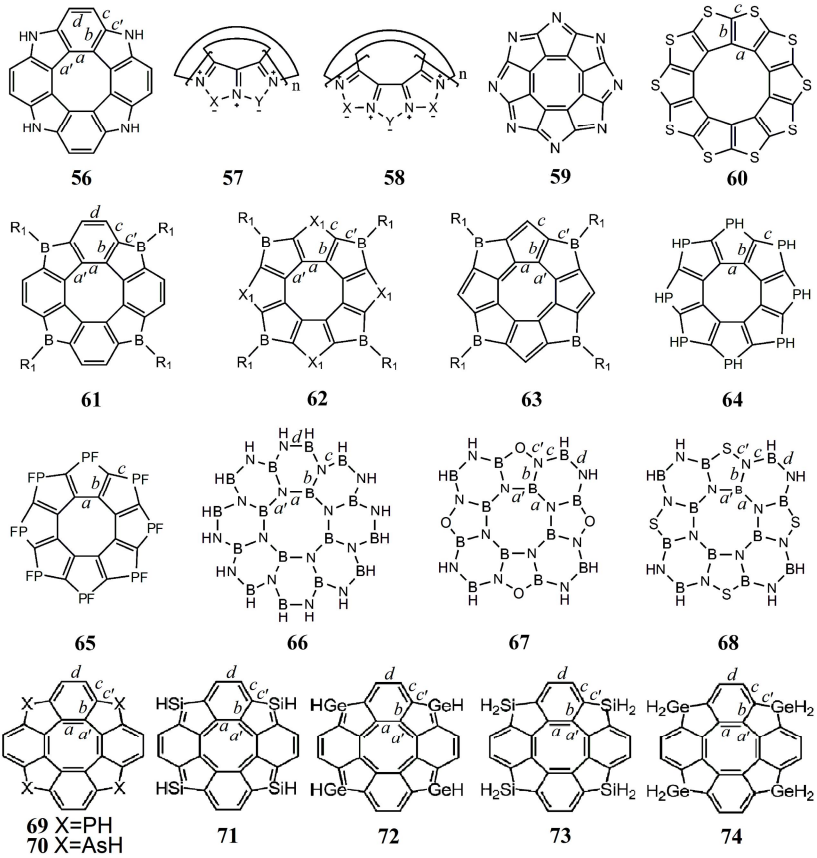


Рис. 3.1. Структура гіпотетичних гетероциркуленів **56**–**74**: **57** (n = 4, 5), **58** (n = 3) [а: X = Y = N, P, As; б: X = N, Y = BF_2, AlF_2, GaF_2; в: X = Y = BF_2, AlF_2, GaF_2]; **61**–**63** (R' = -$C_6H_4CH_3$; **62а**: X_1 = S; **62б**: X_1 = BR')

Іншими яскравими аналогами октатіа[8]циркулену **29** є гіпотетичні квазіплоскі Р-вмісні циркулени $C_{16}(PH)_8$ (**64**) і $C_{16}(PF)_8$ (**65**), побудовані за принципом заміни кожного атома Сульфуру у молекулі сульфловеру PH- або PF-

групами (рис. 3.1) [137]. Циркулени $C_{16}(PH)_8$ і $C_{16}(PF)_8$ можуть існувати у вигляді двох стереоізомерів, які різняться лише направленнями атомів Гідрогену чи Флуору в молекулах (рис. 3.2). На рівні методу DFT/B3LYP/6-31G(d,p) встановлено, що ізомер циркулену **64а** (точкова група симетрії C_{8v}) є більш стабільним і лежить нижче по енергії на 2.7 ккал/моль ніж його структурний аналог **64б** (симетрії D_{4d}). Аналогічна картина спостерігається і для фторованого Р-вмісного циркулену $C_{16}(PF)_8$, енергія ізомеру **65а** на 11.3 ккал/моль нижче в порівнянні з циркуленом **65б** [137]. Структурні параметри ізомерів відповідних циркуленів $C_{16}(PH)_8$ і $C_{16}(PF)_8$ наведені в таблиці 3.1.

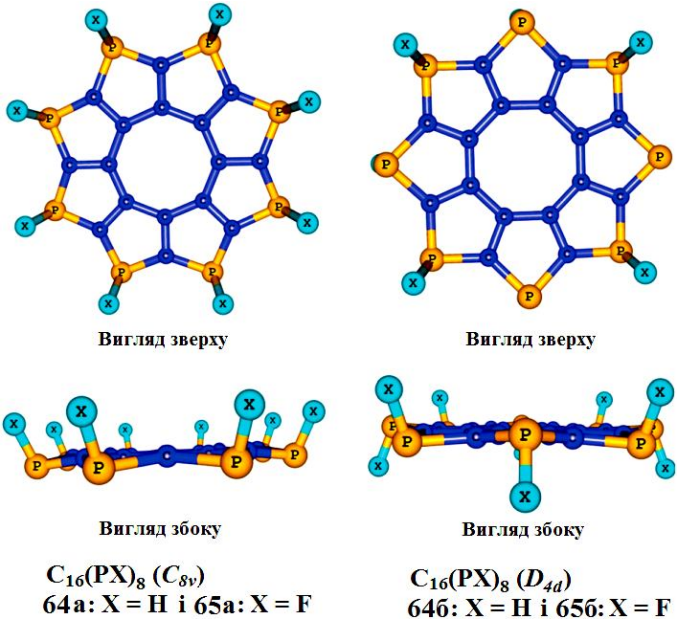


Рис. 3.2. Оптимізована структура двох ізомерів Р-вмісних гетероциркуленів **64**, **65**

У роботах М. Т. Нгуєна і співавторів [138, 139] фторування споріднених фосфолів розглядається як перспективний спосіб поліпшення геометричних, термохімічних і електронних властивостей напівпровідників *p*-типу. Зокрема, введення електронно-акцепторних груп, наприклад, F або CN приводить до зниження рівнів енергії верхньої зайнятої (ВЗМО) і нижчої вакантної (НВМО) молекулярних орбіталей [140]. Встановлено, що розрахована енергія НВМО для молекули $C_{16}(PF)_8$ розміщена значно нижче (–4.8 еВ) на відміну від рівня енергії НВМО для сульфловеру $C_{16}S_8$ (–1.7 еВ) і $C_{16}(PH)_8$ (–3.0 еВ) [137]. Результати розрахунків на рівні B3P86/6-31G(d,p) передбачають подібну тенденцію зниження рівнів енергії і для ВЗМО: –6.40, –6.48 і –7.53 еВ для молекул $C_{16}S_8$, $C_{16}(PH)_8$ і $C_{16}(PF)_8$, відповідно [137]. Крім того, обидві Р-вмісні молекули циркуленів **64**, **65** демонструють невеликий енергетичний бар'єр для інжекції електронів, низькі значення енергії реорганізації носіїв зарядів і високі значення швидкості перенесення електрона [137]. Таким чином, модельні гетероциркулени $C_{16}(PH)_8$ і $C_{16}(PF)_8$ можуть бути перспективними органічними напівпровідниками *n*-типу.

Авторами роботи [141] досліджуються структурні та спектральні властивості модельних [8]BN-циркуленів **66–68** (рис. 3.1), які є структурними аналогами [8]циркуленів [57]. Зокрема, показано, що циркулен **66** має сідлоподібну структуру, що описується точковою групою симетрії S_4. Довжини зв'язків B–N у молекулі **66** варіюються у вузькому діапазоні 1.42 – 1.47 Å [141], а центральний восьмичленний цикл має альтернантну систему коротких (1.45 Å) і довгих (1.47 Å) зв'язків B–N.

Таблиця 3.1

Довжини зв'язків у молекулах деяких гіпотетичних гетероциркуленів за даними квантово-хімічних розрахунків

Цирку-лен	Наближення	*a* (*a*′), Å	*b*, Å	*c* (*c*′), Å	*d*, Å	Δ*R*
56 (D_{4h})	B3LYP/6-311++G(d,p) [124]	1.411 (1.438)	1.416	1.404 (1.386)	1.387	0.027
60 S_0 (C_2)	B3LYP/6-311G(d) [134]	1.479	1.399	1.723	–	–
60 T_1 (C_s)	UB3LYP/6-311G(d) [134]	1.376÷ 1.471	1.386÷ 1.485	1.725÷ 1.769	–	–
61 (C_4)	B3LYP/6-31G(d) [135]	1.403 (1.526)	1.449	1.384 (1.542)	1.393	0.123
62a (C_4)	B3LYP/6-31G(d) [135]	1.392 (1.464)	1.398	1.741 (1.588)	–	0.072
62b (C_8)	B3LYP/6-31G(d) [135]	1.434	1.410	1.588	–	0
63 (C_4)	B3LYP/6-31G(d) [135]	1.405 (1.386)	1.458	1.425 (1.579)	–	0.019
64 а (C_{8v})	B3LYP/6-31+G(d,p) [137]	1.472	1.386	1.808	–	0
64б (D_{4d})	B3LYP/6-31+G(d,p) [137]	1.472	1.382	1.811	–	0
65а (C_{8v})	B3LYP/6-31+G(d,p) [137]	1.477	1.376	1.813	–	0
65б (D_{4d})	B3LYP/6-31+G(d,p) [137]	1.480	1.385	1.807	–	0
66 (S_4)	B3LYP/6-311+G(d) [141]	1.450 (1.470)	1.460 (1.470)	1.440	1.420	0.020
67 (C_{4h})	B3LYP/6-311+G(d) [141]	1.420 (1.430)	1.430 1.450	1.430 (1.400, 1.430)	1.450	0.010
68 (S_4)	B3LYP/6-311+G(d) [141]	1.460	1.460	1.42(3) (1.750, 1.810)	1.420	0
69 (D_{2d})	B3LYP/6-311++G(d,p) [125]	1.429 (1.496)	1.424	1.389 (1.813)	1.381	0.067

Продовження таблиці 3.1

70 (D_{2d})	B3LYP/6-311++G(d,p) [125]	1.430 (1.499)	1.422	1.386 (1.940)	1.385	0.069
71 (C_2)	B3LYP/6-311++G(d,p) [125]	1.391÷ 1.403 (1.499÷ 1.517)	1.442 1.459 1.466	1.394÷ 1.419 (1.760÷ 1.854)	1.394 1.365	0.111
72 (C_2)	B3LYP/6-311++G(d,p) [125]	1.401÷ 1.400 (1.449÷ 1.520)	1.440 1.438 1.448 1.439	1.396÷ 1.405 (1.859÷ 1.964)	1.381 1.378	0.084
73 (D_{2d})	B3LYP/6-311++G(d,p) [126]	1.413 (1.514)	1.429	1.388 (1.863)	1.389	0.101
74 (D_{2d})	B3LYP/6-311++G(d,p) [126]	1.415 (1.513)	1.425	1.387 (1.945)	1.391	0.098
ОТЦ (D_{4h})	CASSCF(8,8)/6-31G(d,p) [23]	1.472 (1.351)	–	–	–	0.121

S_0 – основний синглетний стан, T_1 – збуджений триплетний стан.

Заміна шестичленних боразольних циклів на п’ятичленні цикли окса-3,5-діаза-2,4-диборолідину у молекулі **66** приводить до утворення плоского тетраокса[8]BN-циркулену **67** (точкова група симетрії C_{4h}), подібного до синтезованого тетраокса[8]циркулену **16**. Збільшення π-спряження у молекулі BN-циркулену **67** відображається на довжинах зв’язків, які скорочуються від 0.02 до 0.05 Å [141]. При заміні атома Оксигену на атом Сульфуру в молекулі BN-циркулену **67**, структура молекули циркулену **68** значно відхиляється від площини в порівнянні з майже плоским тетратіа[8]циркуленом **44** [141]. Змодельовані BN-вмісні циркулени **66–68** (рис. 3.1) демонструють високі енергії випромінювання в УФ-області (5.4 – 4.2 еВ) і можуть бути гарним джерелом УФ-випромінювання [141].

У роботах [125, 126] методом DFT передбачена серія гетероциркуленів **69–74** – структурних аналогів

тетраокса[8]циркулену **16**, в яких атом Оксигену заміщений PH-, AsH-, SiH-, GeH- SiH_2-, GeH_2-групами (рис. 3.1). Модельні гетероциркулени мають сідлоподібну структуру за рахунок секторного надлишку відповідно до моделі Вінберга-Доппера. При цьому параметр альтернації довжин зв'язків (ΔR) у внутрішньому октатетраеновому циклі варіюється в діапазоні 0.068–0.111 Å, що порівняно менше ніж для строго антиароматичного циклооктатетраену симетрії D_{2d} (0.136 Å) (табл. 3.1) [23].

3.2. Синтезовані гетероциркулени

Квантово-хімічні дослідження структури синтезованих гетеро[8]циркуленів охоплюють всі класи і включають, зокрема, тіа[8]циркулени **29**, **30** [59, 124, 142] тетраокса[8]циркулени **15**, **16**, **19**–**22** (R = H) [7, 9, 123, 143, 144] і азаокса[8]циркулени **31**, **33** [62, 63, 124, 145], тетрабензотетрааза[8]циркулен **35** [64, 146] тетратіа- і тетраселена[8]циркулени **43**, **44** [69, 86], діазадитіа- і діазадиселена[8]циркулени **49**, **50** [70], а також тетрасілатетратіа[8]циркулен **55** [71] (табл. 3.2). Розрахунки з повною оптимізацією геометрії передбачають плоску або квазіплоску структуру макроциклу зазначених циркуленів. Зокрема, молекула тетраокса[8]циркулену **16** в основному синглетному стані є плоскою і належить до точкової групи симетрії D_{4h}. Внутрішній восьмичленний цикл характеризується чіткою системою коротких (1.396 Å) і довгих (1.431 Å) C=C зв'язків: короткі зв'язки належать бензеновим циклам, а довгі зв'язки – фурановим. При переході тетраокса[8]циркулену **16** у перший триплетний збуджений стан спостерігається зниження симетрії

молекули до точкової групи C_{2v} за рахунок утворення антихіноїдної структури бензенових циклів в порівнянні з чисто ароматичною структурою в основному синглетному стані. Крім того, у триплетному стані має місце зміна альтернації системи одинарних і подвійних зв'язків у внутрішньому октатетраеновому циклі. Молекули нафтил-похідних тетраокса[8]циркуленів **19–22** (R = H) мають однакові структурні параметри, при цьому відхилення в довжинах зв'язків не перевищують 0.001 Å, кути між зв'язками не відрізняються більш ніж на 1°. Їх характерною особливістю є низькі значення параметру альтернації у внутрішньому циклі (ΔR = 0.017 Å). Для бензоанельованого тетраокса[8]циркулену **15** параметр ΔR ще менше і становить всього 0.014 Å, що вказує на слабкий антиароматичний характер внутрішнього октатетраенового циклу. Даний висновок добре узгоджується з розрахунками інших індексів ароматичності в ряду тетраокса[8]циркуленів [123, 144].

Молекули сульфловерів **29**, **30**, **55** відрізняються від інших гетеро[8]циркуленів наявністю високої симетрії і відсутністю в їх складі атомів Гідрогену. Молекула октатіа[8]циркулену (**29)**, за результатами розрахунків методом DFT, має синглетний основний стан $^1A_{1g}$ і належить до точкової групи симетрії D_{8h}, тому структурні параметри сульфловеру **29** обмежені лише трьома довжинами зв'язків (табл. 3.2). За рахунок високої симетрії альтернация зв'язків у внутрішньому циклі відсутня, що узгоджується з даними РСА. Для селенового сульфловеру **30** параметр альтернації мізерно малий і становить всього 0.002 Å, що, однак, не свідчить про його ароматичність. Численні розрахунки [25, 59, 71, 124, 147]

доводять, що сульфловери **29**, **30** являють собою системи з незвичайною електронною будовою, в яких внутрішній цикл є строго антиароматичним, а зовнішня система з тіофенових і селенофенових циклів має ароматичний характер і стабілізує плоску будову цих молекул. Параметр альтернації для молекули тетрасілатетратіа[8]циркулену (R=H) (**55**) є значно вищим в порівнянні з сульфловерами **29**, **30** і складає 0.057 Å, що свідчить про антиароматичний характер октатетраенового циклу. У ряду сульфловерів **29**, **30** і **55** спостерігається тенденція до збільшення довжини радіальних зв'язків *b* і зменшення довжини зв'язків C=X (X=S, Se, Si) [71].

У випадку аза[8]циркуленів **31**, **33**, **35** порівняння їх структурних параметрів з аналогічними характеристиками для вільних молекул фурану, піролу і бензену показує, що зв'язки C–O і C–N більшою мірою здатні до збільшення при конденсації, ніж зв'язки C=C в бензенових фрагментах. Однак в цілому спостерігається тенденція до «розширення» бензенових, фуранових і пірольних циклів в складі макроциклу (в порівнянні з вільними молекулами) і до вирівнювання довжин зв'язків C=C, C–O і C–N в зовнішньому периметрі. Вирівнювання довжин зв'язків у зовнішньому периметрі азаокса[8]циркуленів і тетраокса[8]циркуленів є одним із доказів їх ароматичного характеру, як і характерні сигнали «ароматичних» протонів у спектрах ^{1}H ЯМР [58, 62, 63]. Незважаючи на плоску структуру внутрішнього октатетраенового циклу, він має антиароматичний характер, про що також свідчать розрахунки [58, 62, 63] незалежних від ядер хімічних зсувів (NICS) [123, 144].

Таблиця 3.2

Довжини зв'язків у молекулах синтезованих гетероциркуленів за даними квантово-хімічних розрахунків

Цирку-лен	Наближення	*a*, (*a'*), Å	*b*, Å	*c*, (*c'*), Å	*d*, (*d'*), Å	ΔR
15 (D_{4h})	B3LYP/6-31G(d) [148]	1.415 (1.429)	1.387	1.424 (1.380)	1.445	0.014
16 S_0 (D_{4h})	B3LYP/6-31G(d,p) [149]	1.396 (1.431)	–	–	–	0.035
	B3LYP/6-31G(d) [148, 150]	1.396 (1.431)	1.400	1.400 (1.385)	1.403	0.035
16 T_1 (C_{2v})	UB3LYP/6-31G(d) [150]	1.424 (1.396)	1.421	1.378 (1.385)	1.437	0.028
19, **20**, **22** (C_{2v}), **21** (D_{2h}) (R=H)	B3LYP/6-31G(d) [151]	1.413 (1.430)	1.385	1.425 (1.382)	1.446 (1.403)	0.017
29 (D_{8h})	B3LYP/6-31G(d,p) [149, 152]	1.425	1.381	1.766	–	0
	PW-91/TZP [153]	1.420	1.380	1.760	–	0
	B3P86/6-31G(d,p) [147]	1.418	1.378	1.755	–	0
30 (D_{4h})	B3P86/6-31G(d,p) [147]	1.429 (1.431)	1.383	1.738 (1.870)	–	0.002
31 (C_s)	B3LYP/6-31G(d) [145]	1.401 (1.430)	1.412	1.409 (1.397)	1.403	0.029
33 (C_s)	B3LYP/6-31G(d) [145]	1.402 (1.436)	1.415	1.402 (1.394)	1.405	0.034
35 (D_{4h})	B3LYP/6-311G(d,p) [146]	1.428 (1.433)	1.403	1.427 (1.380)	1.432 (1.407)	0.005
43 (D_{2d})	B3LYP/6-311++G(d,p) [86]	1.447 (1.481)	1.426	1.397 (1.730)	1.364	0.034
44 (D_{2d})	B3LYP/6-311++G(d,p) [86]	1.447 (1.483)	1.422	1.395 (1.879)	1.369	0.036
49 (D_{2h}) (R=H)	B3LYP/6-311++G(d,p) (в цій роботі)	1.429 (1.460) (1.459)	1.419 1.425	1.401 (1.372) (1.745)	1.375	0.031
50 (D_{2h}) (R=H)	B3LYP/6-311++G(d,p) (в цій роботі)	1.435 (1.468) (1.470)	1.421 1.429	1.399 (1.367) (1.882)	1.372	0.033
55 (D_{4h}) (R=H)	B3LYP/6-311++G(d,p) (в цій роботі)	1.434 (1.491)	1.398	1.713 (1.863)	–	0.057

S_0 – основний синглетний стан, T_1 – збуджений триплетний стан.

За даними розрахунків методом DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) молекули тетратіа- (**43**) і тетраселена[8]циркуленів (**44**) мають кут відхилення внутрішнього восьмичленного циклу від площини, рівний 0.04° і 5.9°, відповідно, (для спрощення розрахунок циркуленів **43**, **44** проводився без урахування бічних замісників) [86]. Отримані результати дуже близькі до даних РСА, кут відхилення складає 0.07° і 4.1° для заміщених молекул циркуленів **43-8OMe** і **44-8OMe**, відповідно. Характерною особливістю циркуленів **43** і **44**, як і всіх інших гетероциркуленів, є незначна альтернація довжин зв'язків у внутрішньому октатетраеновому циклі, параметр альтернації ΔR рівний 0.034 і 0.036 Å, відповідно, вказуючи на його антиароматичний характер, якщо порівнювати з типовими антиароматичними системами, такими як циклобутадієн або плоский циклооктатетраен [23–26].

Радіальні зв'язки *b* для молекул **43**, **44** значно довші ніж для їх Оксиген-вмісного аналога **16**, а зв'язки *d* більш короткі. Як наслідок, бензенові фрагменти в молекулах **43**, **44** сильно деформовані, спостерігається тенденція до монотонного скорочення зв'язків в ряду $a > b > c > d$. Це приводить до того, що для скелетних коливаннь зв'язків C=C молекул **43**, **44** спостерігається сильний частотний зсув і зміна ІЧ і КР інтенсивності в порівнянні з аналогічними коливаннями для молекули плоского циркулену **16** [86]. Валентні кути CXC (X – O, Se, Si) в ряду гетероциркуленів **16**, **43**, **44** прогнозовано зменшуються (106.2°, 90.1°, 84.8°) при збільшенні атомного радіуса гетероатома, така тенденція спостерігається і для вільних неанельованих молекул фурану, тіофену і селенофену. В цілому, геометричні

параметри п’ятичленних циклів в складі циркуленів **16**, **43** і **44** мало змінюються при спряженні з бензеновими циклами. Останні, в свою чергу, зазнають найбільші деформації при утворенні циркуленового макроциклу, що виразно спостерігається на характерних частотних зсувах коливань бензенових фрагментів. Показово, що збільшення ступеня деформації бензенових фрагментів (скручування циклів внаслідок зміни валентних кутів) також сильно позначається і на частотах деформаційних коливань зв’язків CH, що детально обговорено у підрозділі 4.7.

Таким чином, структурна модель Вінберга-Доппера [34] при її застосуванні до молекул гетероциркуленів дає якісно вірні передбачення форми цих молекул, що зазвичай добре узгоджуються з даними РСА. Однак, в деяких випадках структура гетероциркуленів є чутливою до стекінг-взаємодій між молекулами в кристалі [62], чого модель Вінберга-Доппера не враховує. Крім того, дана модель не є геометрично строгою, оскільки сектори більшості гетероциркуленів зазвичай відмінні від ідеальних 30°, 45° або 60° [14, 34, 35] і змінюються в залежності від ефективності π-спряження. Як наслідок, деякі структури, плоскі за даними РСА і результатами квантово-хімічних розрахунків, характеризуються секторним надлишком або недостачею. Наприклад, якщо вважати, що сектори фурану і піролу складають 32° і 35° (а не 30°, як запропоновано для простоти в роботах [14, 62]), відповідно, то молекули циркуленів **16** і **33** (без врахування бічних замісників для молекули **33**) характеризуються секторним надлишком 8° і 14°, що відповідало б квазіплоскій сідлоподібній структурі і суперечило б даним РСА. Очевидно, що в даному випадку вагомим фактором, що визначає плоский тип структури, є ефективне π-

спряження, яке обумовлює специфічний ароматичний характер всього макроциклу і стабілізує його плоску будову.

3.3. Дослідження ароматичності гетероциркуленів на рівні теорії NICS

Молекули гетеро[8]циркуленів містять 32 π-електрони у конденсованій системі (рис. 3.3). На перший погляд, вони не задовольняють загальновідомому правилу Хюккеля (4n+2), яке є одним з критеріїв ароматичності, а, навпаки, належать до антихюккелівських 4n π-електронних систем (n=8). Застосування концепції «аннулен в аннулені» до гетеро[8]циркуленів також вказує на їх антиароматичний характер: зовнішній периметр містить 24 π-електрони, а внутрішній периметр – 8 π-електронів (рис. 3.3). Однак відомо, що правило Хюккеля є строго справедливим виключно для моноциклічних систем і дуже часто не виконується для поліциклічних сполук, таких як пірен, бенз[*e*]пірен, [8]циркулен [43]). Тому, для оцінки ароматичності гетеро[8]циркуленів необхідно застосовувати інші, більш надійні, критерії ароматичності. Зокрема, критерій NICS є одним з найбільш вживаних критеріїв ароматичності завдяки своїй простоті та ефективності [92, 105].

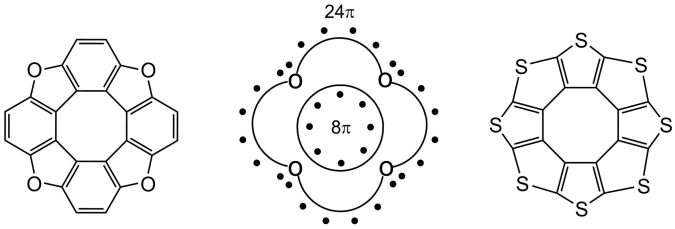


Рис. 3.3. π-Електронна будова гетеро[8]циркуленів

На основі даного критерію встановлено, що внутрішній восьмичленний цикл серії молекул тетраокса[8]циркуленів **15**, **16**, **19**–**22** (R = H) [7, 123] азаокса[8]циркуленів **31**, **33** [7, 62, 63], тіа[8]циркуленів **29**, **30** [124], тетратіа- і тетраселена[8]циркуленів **43**, **44** [69, 86, 125], діазадитіа- і діазадиселена[8]циркуленів **49**, **50** [70], а також тетрасілатетратіа[8]циркулену **55** [71] і гіпотетичних циркуленів **56**–**74** [9, 125, 126, 135, 141] характеризується позитивними значеннями NICS(0) і NICS(1) (рис. 3.4, табл. 3.3), що вказує на антиароматичний характер октатетраенового циклу. Зокрема, для молекул тетраокса[8]циркуленів індекси NICS(0) і NICS(1), розраховані в центрі восьмичленного циклу, позитивні і варіюються в діапазоні 6.55–9.23 м.ч. і 3.79–5.99 м.ч., відповідно (рис. 3.4). При цьому всі бензенові цикли в молекулах ТОЦ характеризуються суттєво негативними значеннями NICS(0) та NICS(1), які варіюються в діапазоні від –10.53 – –7.56 м.ч. і –10.06 – –7.89 м.ч., відповідно, та є близькими за значеннями для вільної молекули бензену (рис. 3.4). Аналогічний висновок можна зробити для нафталенових фрагментів ТОЦ в порівнянні з вільним нафталеном (рис. 3.4). Проте для вільного та конденсованого фуранового циклу індекси NICS(0) і NICS(1) суттєво 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 з бензенових та фуранових циклів, яка замкнена навколо антиароматичного октатетраенового циклу. Справді, в спектрах ^{1}H ЯМР тетраокса[8]циркуленів ідентифіковано характерні сигнали «ароматичних»

протонів зовнішнього периметру в області 7.7 м.ч. [11], що свідчить про ароматичний характер конденсованого макроциклу. До аналогічного висновку дійшли С. Раденкович і співавтори [144] на основі розрахунків густини кільцевих струмів в молекулах тетраокса[8]циркуленів. Ними встановлено наявність в молекулах тетраокса[8]циркуленів двох типів кільцевих струмів: паратропних – у внутрішньому октатетраеновому циклі і діатропних – в зовнішньому периметрі молекули [144].

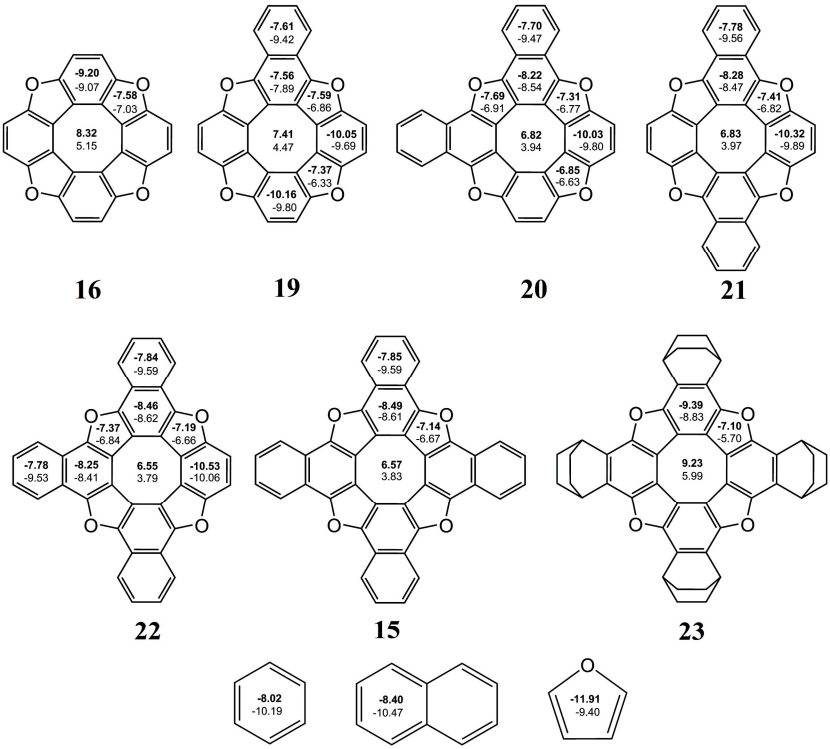


Рис. 3.4. Індекси NICS(0) (верхній) та NICS(1) (нижній) (м.ч.) для молекул тетраокса[8]циркуленів, розраховані методом GIAO/B3LYP/6-311+G(d,p)

У разі утворення діаніонів ТОЦ, наприклад, в умовах електрохімічного експерименту, октатетраеновий цикл зберігає антиароматичний характер (рис. 3.5), однак у випадку дікатіонів тетраокса[8]циркуленів, які ідентифіковані в умовах мас-спектрометричного експерименту [2], внутрішній восьмичленний цикл набуває ароматичного характеру (для найпростішого тетраокса[8]циркулену (**16**) NICS(0) = –15.2 м.ч., рис. 3.5а).

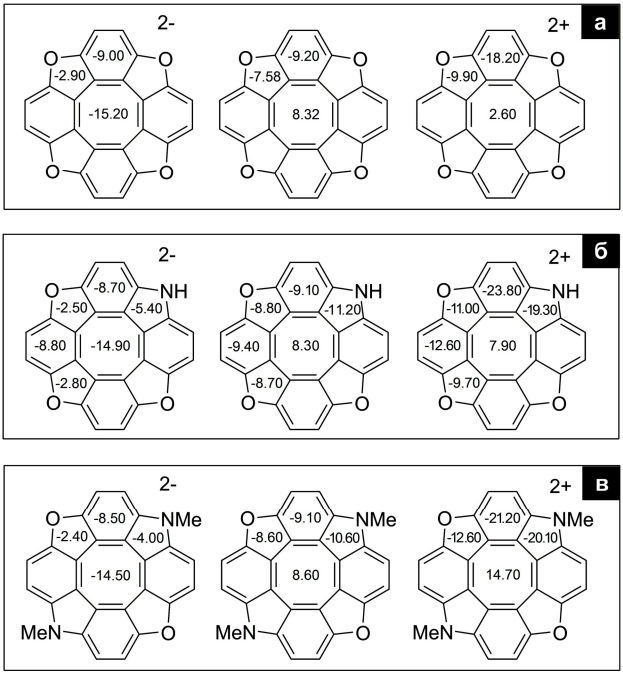


Рис. 3.5. Індекси NICS(0) для нейтральних та двічі іонізованих молекул тетраокса[8]циркулену (а), азаокса[8]циркулену (б) та діазадіокса[8]циркулену (в), розраховані методом GIAO/B3LYP/6-311+G(d,p)

Введення пірольних циклів замість фуранових до складу макроциклу тетраокса[8]циркуленів не приводить до суттєвих змін ароматичності циркуленів [62, 63]. Центральний октатетраеновий цикл азаокса[8]циркуленів виявляє антиароматичний характер у випадку нейтральних молекул та дікатіонів (рис. 3.5 б, в) і набуває ароматичного характеру для діаніонів азаоксациркуленів. Пірольні, фуранові та бензенові цикли зберігають ароматичний характер при подвійній іонізації, подібно до молекули тетраокса[8]циркулену.

З рис. 3.6 можна побачити, що для більшості гетеро[8]циркуленів (за виключенням ароматичних циркуленів **62б** і **63**, які містять у зовнішньому макроциклі електронодефіцитні атоми Бору) внутрішній восьмичленний цикл є антиароматичним і характеризується позитивними значеннями NICS(0) і NICS(1), які наближено дорівнюють (але з протилежним знаком) відповідним значенням NICS для п'яти- і шестичленних ароматичних циклів. Таким чином, розрахунки індексів NICS якісно вказують на неароматичний характер більшості гетеро[8]циркуленів, за виключенням антиароматичних циркуленів **71**, **72** (рис. 3.6,).

Розрахунки методом DFT/B3LYP/6-31+G(d) передбачають, що вища зайнята молекулярна орбіталь (ВЗМО) молекул сульфловерів **29** і **30** є двічі виродженою (рис. 3.7). Тому логічно припустити, що подвійне окиснення молекул тіа[8]циркуленів може привести до утворення триплетних дікатіонів відповідно до класичного правила Хунда (рис. 3.7).

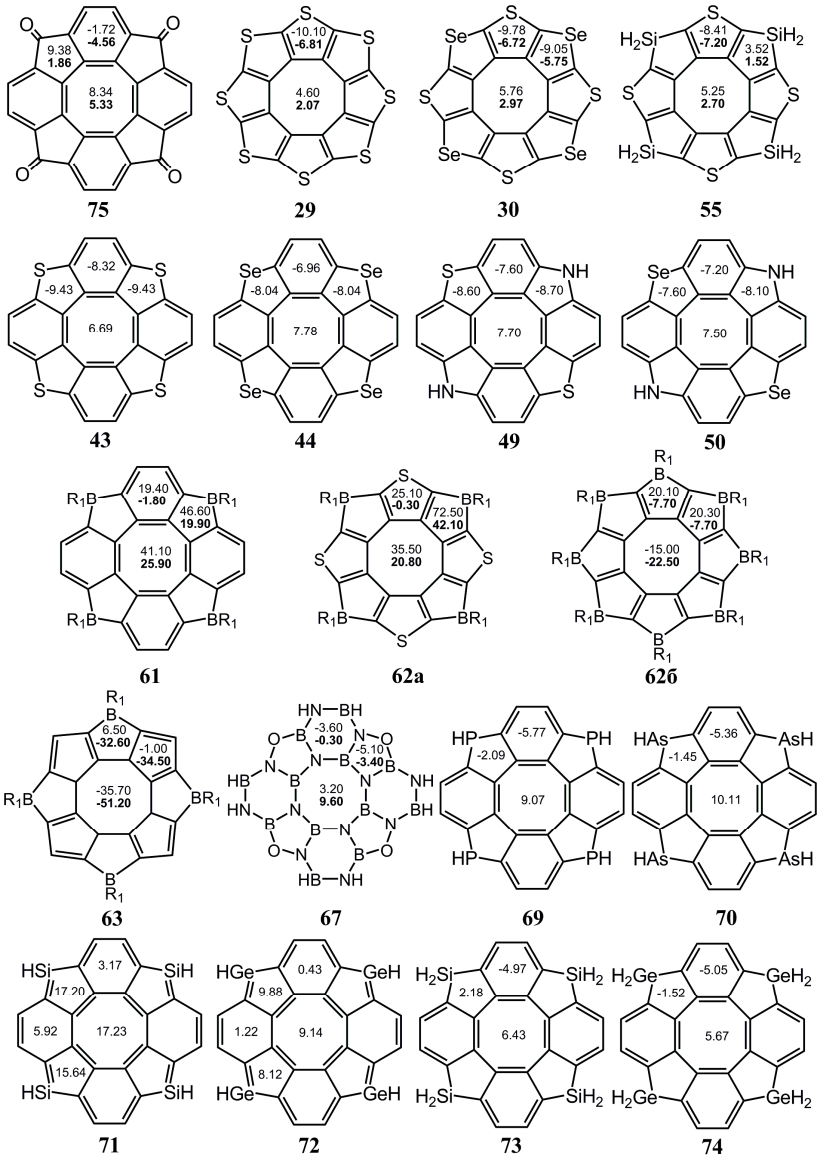


Рис. 3.6. Індекси NICS (м.ч.) для молекул гетеро[8]циркуленів за даними робіт [70, 71, 123–126, 135, 141, 142]

Дана пропозиція була передбачена в роботі [17] без будь-яких теоретичних та експериментальних доказів. Розрахунки методом DFT [124] доводять, що дікатіони тіа[8]циркуленів **29** і **30** мають основний триплетний стан, причому тіофенові і селенофенові цикли в триплетному стані дікатіонів є ароматичними (NICS(0) і NICS(1) < 0), а октатетраеновий цикл – неароматичним (індекси NICS(0) і NICS(1) близькі до нуля, рис. 3.8). Відповідно до розрахунків методом DFT/B3LYP/6-31+G(d) виявлено, що синглетний стан дікатіонів молекул $\mathbf{29}^{2+}$ і $\mathbf{30}^{2+}$ лежить на 5 ккал/моль вище по енергії, ніж основний триплетний стан, до того ж дікатіони в синглетному електронному стані є повністю антиароматичними (тобто дестабілізованими), включаючи тіофенові і селенофенові цикли [124].

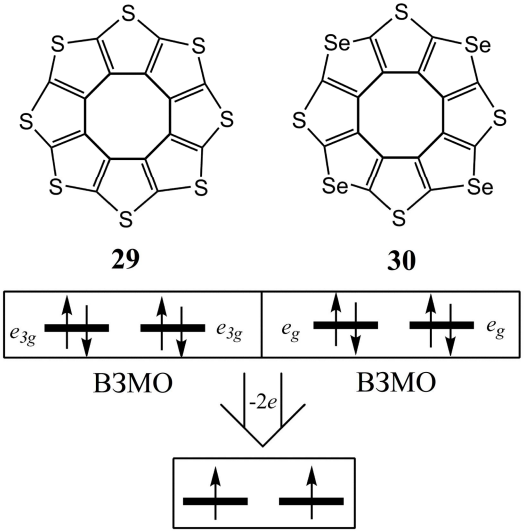
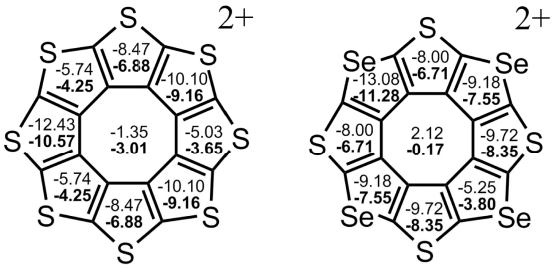


Рис. 3.7. Формування триплетного стану дікатіонів молекул **29** і **30**



29 **30**

Рис. 3.8. Значення індексів NICS(0) (верхній) і NICS(1) (нижній) для дікатіонів молекул **29** і **30** у триплетному стані, розраховані методом GIAO/B3LYP/6-311++G(d,p)

Тим не менш, неемпіричні розрахунки методами CCSD [154] і CASSCF(8,8) [155, 156] передбачають для дікатіонів сульфловерів $\mathbf{29}^{2+}$ і $\mathbf{30}^{2+}$ замкнену оболонку синглетного основного стану (триплетний збуджений стан лежить вище по енергії близько на 75 ккал/моль за основний синглетний стан, табл. 3.3), що протирічить DFT-розрахункам. Таким чином, розрахунки методом DFT в значній мірі недооцінюють енергію нижнього триплетного стану для дікатіонів $\mathbf{29}^{2+}$ і $\mathbf{30}^{2+}$, що очевидно пов'язано з обмінними ефектами, які некоректно відображаються із застосуванням функціоналу B3LYP.

Таблиця 3.3[*]

Відносні енергії (ккал/моль) збудженого триплетного стану для дікатіонів сполук $\mathbf{29}^{2+}$ і $\mathbf{30}^{2+}$

Дікатіон	CCSD/6-31+G(d)	CASSCF(8,8)/6-31+G(d)
$\mathbf{29}^{2+}$	+77.9	+76.2
$\mathbf{30}^{2+}$	+74.1	+67.1

[*] Загальну енергію основного синглетного стану (S_0) прийнято за нуль.

Нейтральна молекула гіпотетичного циркулену **57*а*** (n = 4; X, Y = N) характеризується «подвійною» ароматичністю, при цьому магнітний критерій NICS передбачає ароматичний характер внутрішнього октатетраенового циклу (–3.3÷6.6 м.ч.) та оточуючих його гетероциклів (при X, Y = N; –14.0 м.ч.) [66]. Очевидно, що це обумовлено переважаючим внеском резонансної структури, в якій октатетраеновий цикл набуває умовного заряду 2+ за рахунок електроноакцепторного оточення з атомів Нітрогену. Аналогічний висновок справедливий і для циркуленів **62*б***, **63**, які в зовнішньому периметрі містять сильно електронодефіцитні атоми Бору [135]. Для вільного дікатіону циклооктатетраену, який належить до точкової групи симетрії D_{8h}, індекс NICS(0) становить –6.4 м.ч. [92], що досить близько за значенням до –3.3 м.ч. для циркулену **57*а*** (n = 4; X, Y = N) [66]. Внутрішній октатетраеновий цикл в циркулені **58*а*** є неароматичним, оскільки для нього порушується плоска будова, а відповідні індекси NICS(0) мають близькі до нуля значення (–0.3 ÷ 3.4 м.ч.) [66].

Окремої уваги заслуговують структурні та ароматичні властивості нещодавно синтезованого плоского тетрамеру вільної основи порфіну, що містить у структурі плоский тетрааза[8]циркулен [157–160] (рис. 3.9). У роботах Й. Накамури та співавторів [157–159] для аналізу ароматичності порфіринового листа були використані дві моделі **1** і **2** (рис. 3.9). Оптимізовані структури **1** і **2** наближаються до точкової групи симетрії D_{4h}. При цьому довжини зв'язків, коротші ніж 1.36 Å, ідентифіковані як подвійні зв'язки, довші ніж 1.45 Å, – одинарні зв'язки, проміжні зв'язки з довжинами від 1.36 до 1.45 Å визначені як частково π-зв'язки (рис. 3.9). Параметр альтернації зв'язків (ΔR) у внутрішньому ОТЦ становить 0.039 і

0.088 Å для структур **1** і **2**, відповідно (рис. 3.9), вказуючи на значне чергування подвійних та одинарних зв'язків у ОТЦ моделі **2** [159]. Для порівняння, параметр альтернації ΔR для вільного циклооктатетраену рівний 0.133 Å [72], для тетраокса[8]циркуленів **16**, **15** ΔR = 0.015 та 0.016 Å, відповідно, для азаокса[8]циркуленів **31**, **33** ΔR = 0.023 та 0.021 Å, відповідно [7]. Довжини зв'язків C6–C7 складають 1.401 і 1.446 Å для **1** і **2**, відповідно, що свідчить про вищу електронну ізоляцію ОТЦ у структурі **2** від периферичної π-спряженої системи (рис. 3.9). Відомо, що конформація плоского циклооктатетраену симетрії D_{4h} з альтернацією зв'язків є більш стійкою в порівнянні з конформацією делокалізованого циклооктатетраену симетрії D_{8h} [161]. Тож, висновки, отримані авторами роботи [159] щодо вищого параметру альтернації та більшу довжину зв'язку C6–C7 для структури **2**, є сумісними. З іншого боку, π-делокалізація внутрішнього ОТЦ з периферично спряженою системою є більш ефективною в структурі **1**, що обумовлено наявністю слабких ароматичних кільцевих струмів [159].

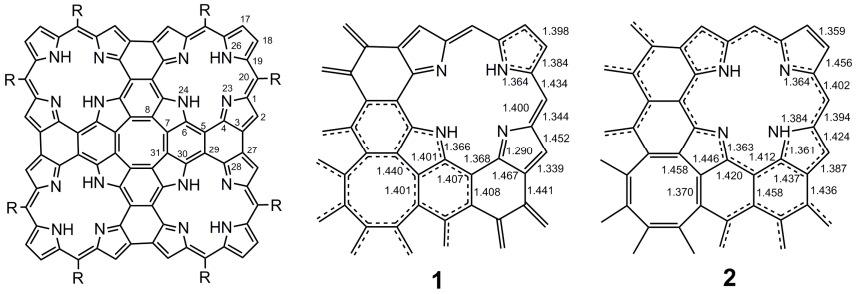


Рис. 3.9. Структура порфіринового листа (зліва) та довжини зв'язків у структурах **1** і **2**, розраховані методом DFT/B3LYP/6-31G(d) [159]

При цьому значення індексів NICS для ОТЦ у порфіриновому листі становлять 21.7 м.ч. для структури **1** і 35.1 м.ч. для структури **2**, відповідно (рис. 3.10), що свідчить про антиароматичний характер внутрішнього ОТЦ [159]. Значення NICS для порфіринових циклів складають 1.7 м. ч. для структури **1** і –6.9 м.ч. для структури **2** (рис. 3.10). 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. 3.10). При цьому розраховані хімічні зсуви груп NH пірольних циклів **A** і **C** у структурі **1** складають 10.3 і 12.3 м.ч., відповідно (рис. 3.10), проте значно вищі значення хімічних зсувів розраховані для пірольних NH протонів у структурі **2** [159].

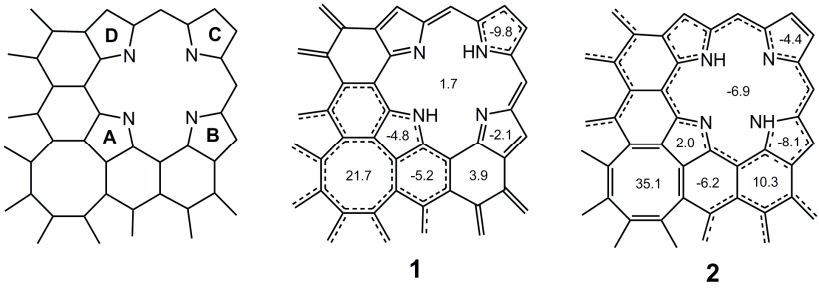


Рис. 3.10. Значення індексів NICS для структур **1** і **2**, розраховані методом GIAO/B3LYP/6-31G(d) [159]

Розрахунки індексів NICS якісно узгоджуються з результатами ^{1}H ЯМР [159]. Різні значення хімічних зсувів для пірольних протонів вказують на «заморожування» таутомерії NH груп і різні магнітні середовища для NH протонів, де один протон розташований близько до ядра циклооктатетраену, а інший є більш віддаленим. «Заморожений» NH-таутомеризм у порфіриновому листі

може бути інтерпретований як випадок, при якому внутрішнє ядро циклооктатетраену уникає утворення ізольованої 8π-електронної системи через спряження з периферичними π-системами.

Значення індексів NICS добре узгоджуються з розрахунками густини магнітно-індукованих кільцевих струмів, наведеними в роботі [159]. Зокрема, показано, що внутрішній ОТЦ у порфіриновому листі характеризується наявністю паратропного кільцевого струму, визначаючи його антиароматичний характер.

3.4. Дослідження ароматичності гетероциркуленів методом GIMIC

Більш точнішу інформацію про ароматичність полігетероциклічних сполук дозволяє отримати метод магнітно-індукованих кільцевих струмів (Gauge-Including Magnetically Induced Current, GIMIC) шляхом оцінки розподілу густини та сили магнітно-індукованих кільцевих струмів [116–118]. Відомо, що для ароматичних сполук, таких як бензен, діатропна складова кільцевого струму у зовнішньому периметрі молекули молекули (16.7 нА·Тл$^{-1}$) домінує над паратропною складовою кільцевого струму всередині циклу (–4.9 нА·Тл$^{-1}$), даючи загальний діатропний струм $I_{заг.}$ = 11.8 нА·Тл$^{-1}$ [118]. Для антиароматичних молекул, таких як циклобутадієн, всередині циклу домінує паратропна складова кільцевого струму ($I_{заг.}$ = –19.9 нА·Тл$^{-1}$, при цьому значення сили діатропної та паратропної складових кільцевого струму складають 3.5 та –23.4 нА·Тл$^{-1}$, відповідно). Для неароматичних молекул, наприклад, циклогексану діатропна і паратропна компоненти кільцевого струму врівноважують одна одну, даючи в

результаті нульове значення сили загального кільцевого струму ($I_{заг.}$ = 0.2 нА·Тл$^{-1}$) [116]. Відповідно до наведеної класифікації, переважна більшість молекул гетеро[8]циркуленів є неароматичними сполуками [9, 124–126], оскільки паратропний струм всередині молекул, здебільшого, збалансовує діатропний струм ззовні молекул (рис. 3.11, табл. 3.4), подібно до відомих неароматичних циклічних вуглеводнів та фулерену C_{60} та його багатозарядного іону C_{60}^{10+} [116]. Аналогічна картина спостерігається і для інших молекул гетеро[8]циркуленів (табл. 3.4, додаток 1).

Молекула циркулену **75** відрізняється від інших гетероциркуленів наявністю специфічної системи двох суміжних антиароматичних п'яти- і восьмичленних циклів, при цьому бензенові цикли проявляють ароматичний характер (рис. 3.6). В цілому молекулу циркулену **75** можна розглядати як слабко антиароматичну сполуку ($I_{заг.}$=−4 нА·Тл$^{-1}$, табл. 3.4, додаток 1), в якій паратропна компонента магнітно-індукованого кільцевого струму всередині молекули домінує над діатропною компонентою кільцевого струму, що індукується зовнішніми бензеновими фрагментами молекули.

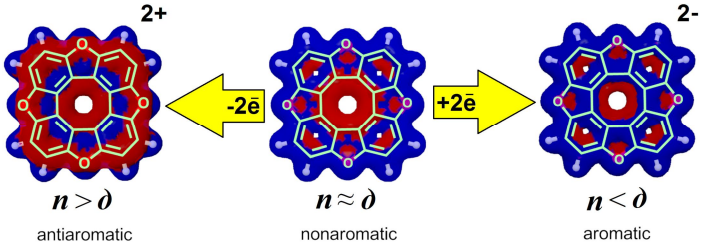


Рис. 3.11. Баланс магнітно-індукованих кільцевих струмів у молекулі тетраокса[8]циркулену **16** та її двічі іонізованих формах (червоним і синім кольорами позначено паратропну (***n***) і діатропну (***d***) складові кільцевого струму, відповідно)

Таблиця 3.4[*]

Сила сумарного кільцевого струму ($I_{заг.}$, нА·Тл$^{-1}$) для нейтральних молекул гетеро[8]циркуленів та їх дікатіонів і діаніонів

Цирку-лен	$I_{заг.}$	Природа ароматичності	Цирку-лен	$I_{заг.}$	Природа ароматичності
15	–0.5	$n \approx \partial$ Майже неароматичний	**69**	–2.5	$n \geq \partial$ Слабко антиароматичний
15^{2+}	–11.5	$n > \partial$ Антиароматичний	**69**$^{2+}$	–66	$n > \partial$ Сильно антиароматичний
15^{2-}	26.2	$n < \partial$ Ароматичний	**69**$^{2-}$	17	$n < \partial$ Ароматичний
16	–2.1	$n \geq \partial$ Слабко антиароматичний	**70**	–4	$n \geq \partial$ Слабко антиароматичний
16^{2+}	–55	$n > \partial$ Сильно антиароматичний	**70**$^{2+}$	–8	$n > \partial$ Антиароматичний
16^{2-}	22	$n < \partial$ Ароматичний	**70**$^{2-}$	15.4	$n < \partial$ Ароматичний
43	–1	$n \approx \partial$ Майже неароматичний	**71**	–22.4	$n > \partial$ Антиароматичний
43^{2+}	–84	$n > \partial$ Сильно антиароматичний	**71**$^{2+}$	10.5	$n < \partial$ Ароматичний
43^{2-}	19.5	$n < \partial$ Ароматичний	**71**$^{2-}$	4.0	$n < \partial$ Слабко ароматичний
44	–1	$n \approx \partial$ Майже неароматичний	**72**	–8	$n > \partial$ Антиароматичний
44^{2+}	–74	$n > \partial$ Сильно антиароматичний	**72**$^{2+}$	11.0	$n < \partial$ Ароматичний
44^{2-}	17.3	$n < \partial$ Ароматичний	**72**$^{2-}$	1.8	$n < \partial$ Слабко Ароматичний

Продовження таблиці 3.4

35	–0.4	$n \approx д$ Майже неароматичний	**73**	–0.9	$n \approx д$ Майже неароматичний
$\mathbf{35}^{2+}$	–47.5	$n > д$ Сильно антиароматичний	$\mathbf{73}^{2+}$	8.5	$n < д$ Ароматичний
$\mathbf{35}^{2-}$	24	$n < д$ Ароматичний	$\mathbf{73}^{2-}$	14.5	$n < д$ Ароматичний
56	–0.5	$n \approx д$ Майже неароматичний	**74**	–0.5	$n \approx д$ Майже неароматичний
$\mathbf{56}^{2+}$	–3	$n \geq д$ Слабко антиароматичний	$\mathbf{74}^{2+}$	9.0	$n < д$ Ароматичний
$\mathbf{56}^{2-}$	21	$n < д$ Ароматичний	$\mathbf{74}^{2-}$	14.0	$n < д$ Ароматичний
75	–4	$n \geq д$ Слабко антиароматичний	$\mathbf{75}^{2+}$	12.0	$n < д$ Ароматичний
			$\mathbf{75}^{2-}$	7.8	$n < д$ Ароматичний

* n – паратропна складова кільцевого струму;
$д$ – діатропна складова кільцевого струму.

Цікавою особливістю азациркуленів **31**, **33**, **76**, **56** є збільшення загальної сили кільцевого струму зі збільшенням числа атомів Нітрогену у молекулі. З рис. 3.12 можна побачити, що індекси NICS(0) і NICS(1) внутрішнього антиароматичного октатетраенового циклу азациркуленів монотонно зменшуються, тобто паратропний внесок у загальний кільцевий струм також знижується у ряду сполук **31**, **33**, **76**, **56**. З іншого боку, діатропна компонента кільцевого струму дещо зростає для сполук **31**, **33**, **76**, **56** (індекси NICS пірольних циклів набувають більш негативних значень). Таким чином, загальний кільцевий струм азациркуленів **31**, **33**, **76**, **56**

зменшується від –3.1 нА·Тл$^{-1}$ для молекули **31** до –0.5 нА·Тл$^{-1}$ для молекули **56**, тобто циркулен **31** можна розглядати як слабко антиароматичну молекулу, тоді як циркулен **56** є практично неароматичним (рис. 3.12).

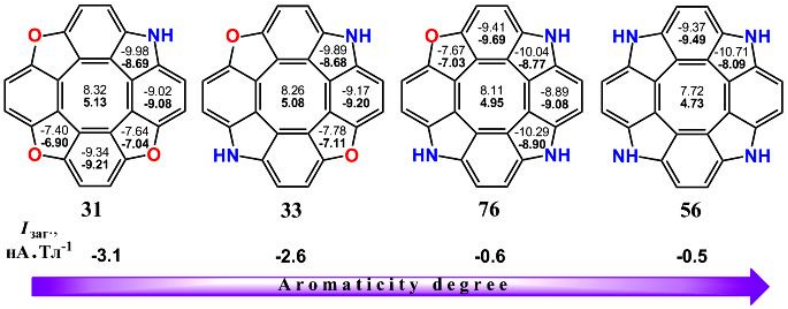


Рис. 3.12. Значення індексів NICS(0) (верхній) і NICS(1) (нижній) для азаокса[8]циркуленів, розраховані методом GIAO/B3LYP/6-311++G(d,p), та загальної сили магнітно-індукованого кільцевого струму ($I_{заг.}$)

При подвійній іонізації молекул гетероциркуленів баланс кільцевих струмів значно порушується, в результаті чого діаніони та OC-, SiH-, GeH-, SiH_2-, GeH_2-вмісні дікатіони молекул [8]циркуленів набувають повністю ароматичного характеру за рахунок домінування діатропної складової кільцевого струму (табл. 3.4). При подвійному окисненні O-, S-, Se-, NH-, PH- і AsH-вмісних циркуленів спостерігається значне домінування паратропної складової кільцевого струму, що приводить до утворення антиароматичних дікатіонів (табл. 3.4).

У роботі [125] показано, що ароматичність гетеро[8]циркуленів залежить від типу гетероатома, включеного у зовнішній периметр макроциклу молекул. Зокрема, включення масивного атома у зовнішній макроцикл гетероциркуленів приводить до викривлення

структури молекули з подальшим утворенням сідлоподібної конформації. Цей феномен чітко прослідковується у ряду циркуленів з гетероатомами Оксигену, Сульфуру, Селену, Фосфору, Арсену: циркулен **16** має плоску структуру молекули, циркулен **43** – майже плоску структуру, циркулен **44** характеризується неплоскою структурою, циркулен **69** – неплоский, циркулен **70** має більш виражену неплоску структуру молекули в порівнянні з циркуленом **69**. Такі структурні зміни безпосередньо впливають на ароматичність 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 [105]. Аналогічний висновок можна зробити для гетероциркуленів з гетероатомами Оксигену (**16**), Сульфуру (**43**) і Селену (**44**) на основі значень сумарного кільцевого струму. Менш ароматичний фурановий фрагмент у молекулі тетраокса[8]циркулену **16** є наслідком її слабко антиароматичної природи. Циркулени **43** і **44** – неароматичні, оскільки ароматичність селенофенових і тіофенових циклів має більш виражений характер 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 **16**, **43** і **44**, має вирішальну роль.

Вплив гетероатома на ароматичні властивості гетероциркуленів більш чітко виражений в ряду молекул циркуленів з гетероатомами Нітрогену (**56**), Фосфору (**69**) і Арсену (**70**). Як відомо [162], 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 **56**, а наявність менш ароматичного циклу арсолу у молекулі **70** обумовлює її антиароматичну природу. При цьому Фосфор-вмісний циркулен **69** по мірі ароматичності молекули в цілому розміщений між сполуками **56** і **70** в ряду циркуленів **56**, **69** і **70**. Таким чином, паратропна компонента кільцевого струму, індукована тетрафеніленовими фрагментами молекул гетероциркуленів, домінує над діатропним кільцевим струмом, що індукується гетероциклічними фрагментами у ряду сполук **56**, **69** і **70**.

Значний вплив на ароматичність гетероциркуленів мають електронодонорні і електроноакцепторні замісники у зовнішньому макроциклі молекул, ефект яких розглянуто на прикладі азатриокса[8]циркуленів [163]. Відомо, що загальна сила кільцевого струму ($I_{заг.}$) для азатриокса[8]циркулену **31** (рис. 3.13) рівна –3.1 нА·Тл$^{-1}$ (розрахунок циркулену **31** проведено без бічних замісників для спрощення), що відповідає сумі паратропної компоненти кільцевого струму, що індукується внутрішнім октатетраеновим циклом (–12.4 нА·Тл$^{-1}$), і діатропної компоненти кільцевого струму, індукованого із зовнішнього макроциклу молекули циркулену (9.3 нА·Тл$^{-1}$). При введенні одного *N*-бензильного (Bn) замісника (циркулен **82**, рис. 3.14) у вихідну структуру молекули **31** спостерігається зростання загальної сили кільцевого струму до –2.2 нА·Тл$^{-1}$, що можна пояснити збільшенням вкладу діатропної складової від зовнішнього периметру макроциклу молекули (10.2 нА·Тл$^{-1}$) в порівнянні з паратропною складовою кільцевого струму від

октатетраенового циклу, значення якої залишається таким, як в молекулі вихідного циркулену **31**.

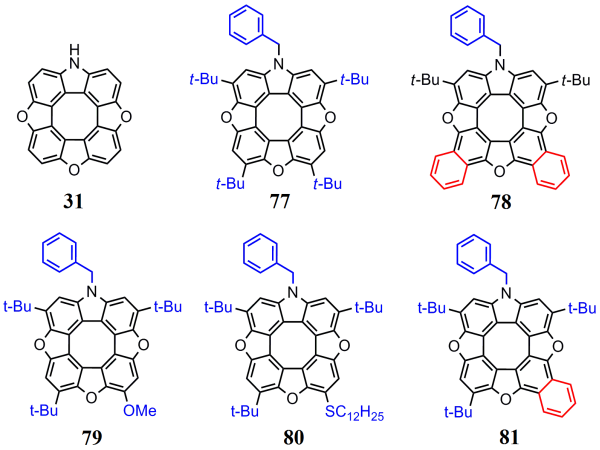


Рис 3.13. Структура найпростішого тетрааза[8]циркулену (без бічних замісників) та його синтезованих заміщених аналогів **77**–**81**

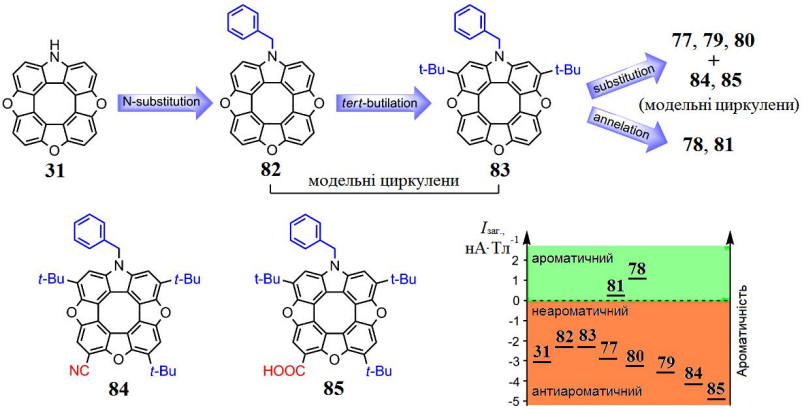


Рис 3.14. Потенціальна схема подальшої функціоналізації вихідного азатриокса[8]циркулену **31** (без бічних замісників) та діаграма зміни сили загального кільцевого струму для несиметричних молекул азатриокса[8]циркуленів

Таблиця 3.5.

Сила загального кільцевого струму ($I_{заг.}$) та природа ароматичності молекул азатриокса[8]циркуленів

Циркулен	$I_{заг}$, нА·Тл$^{-1}$	Природа ароматичності
31	–3.1	Антиароматичний
77	–3.1	Антиароматичний
78	1.0	Ароматичний
79	–3.7	Антиароматичний
80	–3.4	Антиароматичний
81	0.3	Ароматичний
82	–2.2	Слабко антиароматичний
83	–2.2	Слабко антиароматичний
84	–4.1	Антиароматичний
85	–5.0	Антиароматичний

Введення двох *трет*-бутильних груп у структуру молекули **82** (циркулен **83**, рис. 3.14) не приводить до порушення загального балансу між паратропною і діатропною складовими кільцевого струму. У ряду заміщених гетероциркуленів **77**, **79** і **80**, спостерігається тенденція щодо зменшення сили загального кільцевого струму **77** (4*t*-Bu, –3.1 нА·Тл$^{-1}$), **80** (3*t*-Bu+SMe, –3.4 нА·Тл$^{-1}$), **79** (3*t*-Bu+OMe, –3.7 нА·Тл$^{-1}$) в порівнянні з молекулою циркулену **82** (табл. 3.5).

Введення електроноакцепторних груп замість одного *t*-Bu замісника (модельні циркулени **84** і **85**, рис. 3.14) обумовлює досить сильне зменшення паратропної компоненти кільцевого струму у октатетраеновому циклі (–12.8 нА·Тл$^{-1}$ і –13.0 нА·Тл$^{-1}$ для –CN і –COOH заміщених молекул **84** і **85**, відповідно, рис. 3.14). При цьому значення діатропної компоненти у зовнішньому макроциклі молекул залишаються такими ж, як у молекулах циркуленів **77**, **79** і **80**. В результаті, загальна сила кільцевого струму для модельних молекул циркуленів **84**, **85** складає –4.1 нА·Тл$^{-1}$

і –5.0 нА·Тл$^{-1}$, відповідно, що свідчить про їх антиароматичну природу (табл. 3.5). В цілому можна зробити висновок, що п'ятикратне заміщення вихідного циркулену **31** не відображає чіткого ефекту щодо зміни ступеня ароматичності. Проте, порівнюючи з Bn-заміщеним модельним циркуленом **82**, видно, що чотирьохкратне заміщення у зовнішньому макроциклі молекул азатриоксациркуленів обумовлює зростання антиароматичного характеру усіх синтезованих молекул **77**, **79** і **80**, а також для модельних сполук **84** і **85**. Слід зазначити, що ефект електроноакцепторних груп –CN і –COOH є більш вираженим у порівнянні із впливом замісників *t*-Bu, –OMe і –SMe, рис. 3.14).

При моно- і подвійній бензоанеляції спостерігається зростання ступеня ароматичності у молекулах **78** і **81** у порівнянні з модельною молекулою **83** (тобто ефект анелювання є протилежним до ефекту заміщення). Цей факт можна пояснити додатковим розширенням системи π-спряження азатриокса[8]циркулену **31**, що, в свою чергу, обумовлює збільшення внеску діатропної компоненти у силу загального кільцевого струму. Формально мова йде про інверсію ароматичності при бензоанеляції, оскільки сила загального кільцевого струму змінює знак з негативного «–» (у випадку всіх небензоанельованих циркуленів) на позитивний «+» (1.0 нА·Тл$^{-1}$ для циркулену **78** і 0.3 нА·Тл$^{-1}$ для циркулену **81**). Слід зазначити, що подібний ефект бензоанеляції спостерігається для ряду π-спряжених тетраокса[8]циркуленів [123, 144].

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

РОЗДІЛ 4

СПЕКТРАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ГЕТЕРОЦИРКУЛЕНІВ

Спектральні властивості гетероциркуленів представляють значний інтерес для дослідження, оскільки вони є перспективними матеріалами для органічних світловипромінюючих діодів [11, 12] та органічних польових транзисторів [14–18]. Однак, вивчення спектрів гетероциркуленів суттєво ускладнене їх екстремально низькою розчинністю. Вирішити дану проблему дозволяє введення у зовнішній периметр гетероциркуленів алкільних замісників (*н*-пропіл, *трет*-бутил, *н*-ундецил тощо) [4, 55, 58]. Алкілпохідні гетероциркуленів добре розчинні в органічних неполярних розчинниках, завдяки чому їх спектральні властивості експериментально досліджені різноманітними методами молекулярної спектроскопії.

4.1. Дослідження методом мас-спектрометрії

Перші мас-спектри гетероциркуленів були одержані Хьогбергом для тетраокса[8]циркуленів **15**, **16** та їх похідних [2–4] при енергії налітаючих електронів 70 еВ та температурі в камері 250 ºС. Було виявлено, що мас-спектр циркулену **15** містить лише три характеристичних сигнали *m/z* = 560 (M^+, 100%), 280 (M^{2+}, 36%), 186.7 (M^{3+}, 6%). Жодних інших сигналів з відносним виходом іонів більше 1% у мас-спектрі тетрабензотетраокса[8]циркулену **15** не спостерігається. Одержані дані свідчать про надзвичайно

високу стійкість макроциклу тетраокса[8]циркуленів та π-електронний характер іонів M^+, M^{2+} та M^{3+}. На відміну від тетрабензо-тетраокса[8]циркулену **15**, мас-спектр найпростішого тетраокса[8]циркулену **16**, отриманий за тих же умов, є значно складнішим. Показано, що окрім нефрагментованих іонів M^+ та M^{2+} ефективно утворюються іони з послідовним відщепленням чотирьох фрагментів CO ($M_r = 28$) від M^+ та M^{2+} (табл. 4.1). Неідентифіковані піки *m/z* = 152 та 120 належать іонам M^{2+}–2CO та M^{3+}, відповідно. В мас-спектрах алкіл-заміщених ТОЦ **18** ($R = CH_3$, $R = C_3H_7$) [4], окрім характерних сигналів іонів M^+ та M^{2+}, спостерігається фрагментація за участю алкільних замісників (табл. 4.1).

Циркулени **19–22** (R = H) належать до тетраокса-[8]циркуленів «змішаного» типу, адже їх містять бензенові та нафталенові фрагменти у різних співвідношеннях. Всі вони мають схожі мас-спектри [3], які містять лише два основних піки, що належать моно- та дикатіонам M^+ та M^{2+}.

Значний внесок у вивчення мас-спектрів гетероциркуленів зроблений Дж. Х. Доппером та Х. Вінбергом [30, 34]. Вони синтезували серію тіа[7]циркуленів **17**, **86–88** з різною кількістю та розташуванням тіофенових ланок (рис. 4.1). У мас-спектрах даних гетероциркуленів спостерігаються лише піки, які відповідають молекулярним іонам M^+ та M^{2+}. Подальша фрагментація цих іонів є незначною, що свідчить про їх високу стійкість. Відносний вихід ідентифікованих фрагментів $(M\text{-}S)^+$, $(M\text{-}H_2S)^+$, $(M\text{-}CHS)^+$, $(M\text{-}CH_3S)^+$, $(M\text{-}C_2S_2)^+$ не перевищує 4%. Виключення становить тетратіа[7]циркулен **87**, в мас-спектрі якого

вихід іонів $(M\text{-}CHS)^+$ складає 8%. Слід відзначити, що це єдиний іон, який ідентифіковано у мас-спектрах всіх тіа[7]циркуленів.

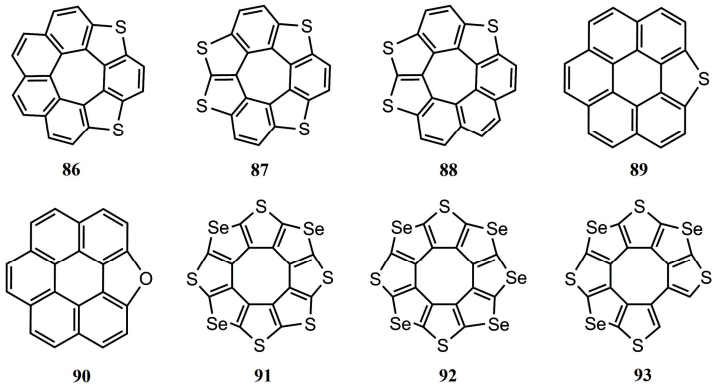


Рис. 4.1. Структура деяких низькосиметричних гетероциркуленів

Характерною особливістю тіакоронену **89** є окиснення з утворенням відповідного сульфону, у мас-спектрі якого поряд з сигналом молекулярного іона $m/z = 338$ виявлено інтенсивні піки $m/z = 290$ та 145, які відповідають моно- та дикатіонам оксакоронену [34]. Інтенсивність піку $m/z = 290$ є незвичайно високою, що свідчить про високу стійкість молекулярного іону оксакоронену.

Сучасні дослідження гетероциркуленів методом мас-спектрометрії [11, 57, 62, 69] зазвичай обмежені лише ідентифікацією молекулярного іона M^+ з метою доведення брутто-формули речовини. Зокрема, методом мас-спектрометрії підтверджений якісний та кількісний склад сульфловеру **29**, азациркуленів **31**–**32**, ТОЦ **19**–**24**, тетратіа[8]циркулену (**43**) та тетраселена[8]циркулену (**44**).

Таблиця 4.1

Параметри основних піків в мас-спектрах гетероциркуленів

Циркулен	*m/z* (віднесення, відносний вихід іонів)
15	560 (M^+, 100%), 280 (M^{2+}, 36%), 186.7 (M^{3+}, 6%) [2, 3]
16	360 (M^+, 100%), 332 (M^+–CO, 1.2%), 304 (M^+–2CO, 7%), 304 (M^+–3CO, 3.5%), 248 (M^+–4CO, 11%), 180 (M^{2+}, 14%), 152 (M^{2+}–2CO, 4%), 124 (M^{2+}–4CO, 16%), 120 (M^{3+}, 1.2%) [2]
17	368 (M^+, 100%), 184 (M^{2+}, 40%) [30, 34]
18 (R = CH_3)	472 (M^+, 100%), 457 (M^+–CH_3, 14%), 236 (M^{2+}, 17%), 228.5 (M^{2+}–CH_3, 13%) [4]
18 (R = C_3H_7)	696 (M^+, 100%), 348 (M^{2+}, 16%); 667 (17%), 639 (5%), 623 (4%), 595 (4%), 333.5 (7%), 319.5 (6.5%), 305 (11%), 291 (25%), 269 (7%) [4]
19 (R = H)	410 (M^+), 205 (M^{2+}, 16%) [3]
20 (R = H)	460 (M^+, 100%), 230 (M^{2+}, 33%) [3]
22 (R = H)	510 (M^+, 100%), 255 (M^{2+}, 57%) [3]
19–22 (R=$C_{11}H_{23}$)	**19**: 1335 (M^+); **20**, **21**: 1077 (M^+); **22**: 818.4 (M^+) [11]
23; 24	**23:** 680.8 (M^+); **24**: 624.7 (M^+) [57]
29	448 (M^+) [165]
30	639.5 (M^+, 81%), 319.8 (M^{2+}, 15%), 685 (32^+, 2%), 589 (31^+, 8%), 560 (33^+, 39.5 %), 479.7 (M^+–2Se, 9.4%), 213.2 (M^{3+}, 1.5%), 160 (M^{4+}, 2.8 %) [14]
31	625 (M^+) [62]
43	664.0 (M^+) [69]
44	855.8 (M^+) [69]
86	362 (M^+, 100%), 181 (M^{2+}, 35%) [34]
87	374 (M^+, 100%), 187 (M^{2+}, 80%) [34]
88	368 (M^+, 100%), 184 (M^{2+}, 50%) [34]
89	306 (M^+) [34]
90	290 (M^+), 145 (M^{2+}) [34]

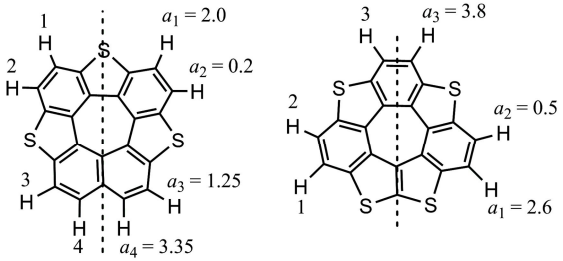
Мас-спектр тетраселенатетратіа[8]циркулену **30** є досить складним [14], що не характерно для гетероциркуленів. Зокрема, в мас-спектрі ідентифіковані піки, які належать ді-, три- та тетракатіонам циркулену **30** (табл. 4.1), а також несиметричним циркуленам (рис. 3.1) складу $C_{16}S_5Se_3$ (**91**), $C_{16}S_3Se_5$ (**92**) та дегідрогеліцену $C_{16}H_2S_4Se_3$ (**93**), які утворюються як домішки при синтезі цільового циркулену **30** [165].

Нажаль, мас-спектрометричні дослідження сульфловеру **29** обмежені тільки ідентифікацією молекулярного іону m/z = 448 (M^+) [165], тому можна лише припустити утворення стабільних багатозарядних катіонів за аналогією до ізоелектронних тетраокса[8]циркулену **16** та тетраселенатетратіа[8]циркулену **30**.

4.2. Дослідження методами ЯМР та ЕПР

Одержання спектрів ЯМР для більшості гетероциркуленів ускладнене їх надзвичайно низькою розчинністю. Зокрема, Х. Вінберг та Дж. Х. Доппер не отримали спектри ^{13}C ЯМР для тіа[7]циркуленів **17**, **86**–**88**, але виміряли їх спектри ^1H ЯМР у розчині карбон(IV) сульфіду [34]. У спектрах виявлені характерні мультиплети в області 7.6 м.ч., що є типовим для конденсованих Сульфур-вмісних гетероциклів.

Тіа[7]циркулени **17** та **87** здатні до електровідновлення з утворенням відповідних аніон-радикалів. З урахуванням симетрії, аніон-радикали **17** та **87** містять три та чотири групи еквівалентних протонів, відповідно, що доведено спектрами ЕПР. Знайдені константи надтонкого розщеплення (НТР) на протонах (a, Гс) [34] наведені на рис. 4.2.



17 **87**

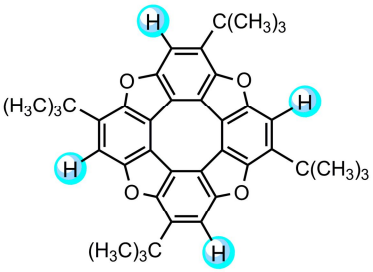
Рис. 4.2. Константи НТР на еквівалентних протонах циркуленів **17** та **87**

Дослідження методом ЕПР виконані також для сульфловеру **29** [56]. Одним з небагатьох розчинників, в яких він розчиняється, є трифлуорометансульфонова кислота, яка є сильним окисником. При цьому утворюється розчин пурпурного кольору (кислота та вихідний аморфний сульфловер **29** безбарвні), ЕПР спектр якого містить широкий синглет (*g*-фактор 2.008). Найвірогідніше, парамагнітними частинками, які обумовлюють сигнал, є катіон-радикали сульфловеру **29**, які утворюються внаслідок його часткового окиснення, що й обумовлює зміну кольору октатіа[8]циркулену при розчиненні.

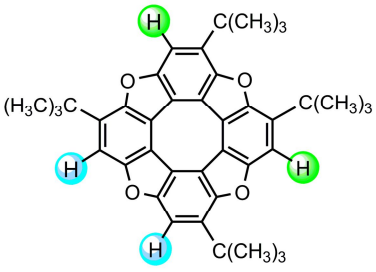
На відміну від інших тіациркуленів, сульфловер **29** охарактеризований також методом ^{13}C ЯМР у конденсованій фазі з використанням техніки «обертання під магічним кутом» (Magic Angle Spinning, MAS), яка дозволяє отримувати спектри високої роздільної здатності. За рахунок високої симетрії циркулену **29**, в отриманому спектрі ^{13}C ЯМР містяться лише два сигнали δ = 125 та 138 м.ч., які належать двом групам еквівалентних атомів $^{13}C^{\beta}$ та $^{13}C^{\alpha}$ у внутрішньому та зовнішньому периметрі

макроциклу, відповідно. Сигнал δ = 138 м.ч. спостерігається також в спектрах ^{13}C ЯМР конденсованих ди-, три- та тетратієнів [166, 167]. Сигнал δ = 125 м.ч. в спектрах ^{13}C ЯМР цих сполук не відтворюється. Це свідчить про особливий характер екранування ядер атомів $^{13}C^{\beta}$ у внутрішньому антиароматичному циклі октатетраену, що пов'язано з присутністю паратропних кільцевих струмів.

Спектральні властивості незаміщених тетраокса-[8]циркуленів малодосліджені методами ^{13}C та ^{1}H ЯМР. Це пов'язано з низькою розчинністю цих речовин, на відміну від алкіл-похідних тетраокса[8]циркуленів, для яких одержані відповідні спектри ^{13}C та ^{1}H ЯМР. Цікавими для аналізу, в першу чергу, є спектри ^{1}H ЯМР цих сполук для встановлення ароматичного характеру макроциклу ТОЦ. Так, в ^{1}H ЯМР спектрах «змішаних» тетраокса-[8]циркуленів **19**–**22** ($R = C_{11}H_{23}$) [11] поряд з сигналами аліфатичних протонів в області 0.9–3.05 м.ч. присутні мультиплети 7.45–8.5 м.ч., які відповідають різним групам «ароматичних» протонів незаміщених нафталенових фрагментів. Прямим доказом ароматичного характеру бензенових та фуранових ланок макроциклу тетраокса-[8]циркуленів є сигнали «ароматичних» протонів δ = 7.68 (s, 4H) та 7.71 (s, 2H), 7.60 (s, 2H) м. ч. у спектрах ^{1}H ЯМР ізомерних тетра-*трет*-бутилтетраокса[8]циркуленів **25** та **26**, відповідно [65] (рис. 4.3); аліфатичні атоми Гідрогену дають відповідні резонансні сигнали δ = 1.70 (s, 36 H) та 1.75 (s, 18 H), 1.70 (s, 18 H) м. ч.



25



26

Рис. 4.2. Структура регіоізомерів тетра-*трет*-бутилтетраокса[8]циркулену (кольором показані групи еквівалентних ароматичних протонів)

Аналогічна картина спостерігається в спектрі ^{1}H ЯМР азатриокса[8]циркулену **31** [62], причому «ароматичні» протони, суміжні з фурановим циклом, дають характерний синглет δ = 7.67 (s, 2H) м.ч., тоді як резонансний сигнал протонів, суміжних з пірольним циклом, слабко зсунутий в сильне поле δ = 7.34 (s, 2H) м.ч.

Спектральні властивості тетратіа- і тетраселена[8]циркуленів (**43** і **44**) досліджені методами ^{1}H та ^{13}C ЯМР. У спектрі ^{1}H ЯМР атоми Гідрогену метокси-груп дають резонансні сигнали δ = 4.29 (s, 24 H) і 4.21 (s, 24 H) м.ч., для циркуленів **43** і **44**, відповідно [69]. У спектрах ^{13}C ЯМР міститься по чотири сигнали δ = 141.9, 135.1, 127.8 та 61.1 м.ч. для циркулену **43** і δ = 142.5, 137.6, 132.8 та 60.7 м.ч. для циркулену **44** [69]. Очевидно, що сигнали δ = 61.1 м.ч. (циркулен **43**) і δ = 60.7 м.ч. (циркулен **44**) відносяться до атомів Карбону метокси-груп, а сигнали при 141.9 м.ч. (циркулен **43**) і 142.5 м.ч. (циркулен **44**) належать атомам Карбону, що безпосередньо зв’язані з метокси-групами (–OMe). Інші два сигнали (127.8 і

135.1 м.ч. для молекули **43**; 132.8 і 137.6 м.ч. для молекули **44**) відносяться до еквівалентних атомів Карбону у внутрішньому октатетраеновому циклі та атомів Карбону, які залишилися в зовнішньому периметрі макроциклу молекул, відповідно.

У спектрах ^{1}H ЯМР діазадитіа- і діазадиселена[8]циркуленів (**49** і **50**) ідентифіковані сигнали «ароматичних» протонів δ = 8.35 (s, 4H) та 8.28 (s, 2H) м. ч. для сполук **49** і **50**, відповідно [70].

4.3. Коливальні спектри октатіа[8]циркулену

Важливим етапом при дослідженні та аналізі електронної та геометричної структури молекул гетероциркуленів є характеристика інфрачервоних (ІЧ) спектрів та спектрів комбінаційного розсіяння (КР) їх молекул [59, 148]. До недавнього часу відомості про коливальні спектри гетероциркуленів обмежувалися лише кількома роботами [28, 30, 56]. Зокрема, у роботах Х. Вінберга і Дж. Х. 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 [28, 30].

ІЧ та КР спектри октатіа[8]циркулену **29** (рис. 4.3), іменованого також як «сульфловер» (співзвучно з англ.: sunflower – соняшник) вперше були детально досліджені як експериментально, так і із застосуванням квантово-хімічних розрахунків у роботі [59]. Його ІЧ спектр є дуже простим (рис. 4.3 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} [59]. Таким чином, коливальні спектри сульфловеру характеризуються наявністю 66 внутрішньо-молекулярних коливань (3N – 6, де число атомів N = 24, всі *e*-моди вироджені), які розподілені за симетрією наступним чином:

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

У низькочастотної 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 [59]. В середній області частот ідентифіковані дублетні смуги коливань ν(C–S) при 651/657 і 948/958 см$^{-1}$, ν(C = C) при 1037, 1110, 1405 см$^{-1}$ і дуже слабка смуга неплоских коливань макроциклу при 726 см$^{-1}$ [59]. Однак, деякі слабкі смуги в ІЧ спектрі сульфловеру (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 сульфловеру є більш складним (рис. 4.3 б) і чутливим до типу кристалічної структури.

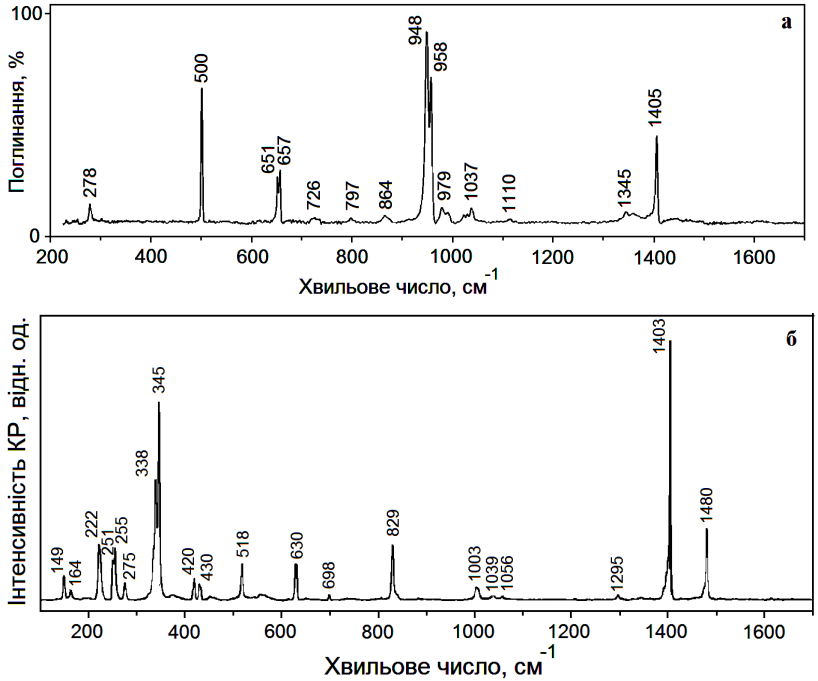


Рис. 4.3. ІЧ (а) і КР (б) спектри кристалічного октатіа[8]циркулену [59]

Спектр КР монокристалічного октатіа[8]циркулену 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 октатіа[8]циркулену 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 $см^{-1}$ [59]. Передбачено, що ці лінії обумовлені неплоскими коливаннями макроциклу

симетрії e_{3g}, які заборонені по симетрії в КР спектрах, проте стають слабко дозволеними при пониженні симетрії молекул у кристалічній решітці [59].

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. 4.3 б). Валентні коливання зв'язків C–S, за даними роботи [59], 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 [59]. Характерною особливістю ІЧ і КР спектрів кристалічного октатіа[8]циркулену 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 [65]. Розщеплення ліній в спектрі КР кристалічного сульфловеру є досить сильним і становить 2–4 $см^{-1}$ [59], що доводить існування міцних міжмолекулярних взаємодій в кристалічному октатіа[8]циркулені.

4.4. Коливальні спектри тетраокса[8]циркуленів

До недавнього часу відомості про коливальні спектри тетраокса[8]циркуленів обмежувалися лише кількома роботами [3, 56]. Зокрема, автори роботи [56] показали, що ІЧ спектр тетраокса[8]циркулену **16** 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 тетраокса[8]циркулену **18** (R = *н*-C_3H_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 [3].

На сьогодні коливальні спектри найпростішого представника класу окса[8]циркуленів – тетраокса-[8]циркулену **16** досліджені найбільш детально [142, 143, 145, 148, 151, 168]. Таким чином, молекула тетраокса-[8]циркулену, що належить до точкової групи симетрії D_{4h}, складається з 36 атомів і має 102 нормальних коливання (НК), які розподіляються за симетрією наступним чином:
$\Gamma_{кол} = 34e_u + 9a_{1g} + 8a_{2g} + 9b_{1g} + 9b_{2g} + 16e_g + 4a_{1u} + 4a_{2u} + + 5b_{1u} + 4b_{2u}$.

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 $см^{-1}$ – ν(CH), 1240–950 $см^{-1}$ – плоскі СН-деформації δ(CH), нижче 900 $см^{-1}$ – неплоскі СН-деформації. До того ж плоскі деформаційні коливання δ(CH) зазвичай змішані з ν(CO) фуранових циклів і плоскими деформаціями циклів [142, 143, 145, 148, 151, 168].

Найбільш інтенсивна лінія 1240 $см^{-1}$ в розрахованому спектрі КР молекули тетраокса[8]циркулену **16** (рис. 4.4) утворена НК, що належить до плоских деформаційних СН-коливань δ(CH), змішаних з ν(CO). Менш активні НК при 1019 $см^{-1}$, 1101 $см^{-1}$, які також дають чіткі лінії в КР спектрі (рис. 4.4). Неплоскі деформаційні коливання γ(CH) в коливальних спектрах тетраокса[8]циркуленов мають

низьку інтенсивність і тому практично не спостерігаються в ІЧ і КР спектрах [143, 145, 148, 151, 168].

Смуги, що відповідають коливанням зв'язків СС ароматичних фрагментів спостерігаються в експериментальних ІЧ спектрах в області 1650–1430 $см^{-1}$ [169]. Симетричні валентні СС коливання не викликають зміни дипольного моменту молекули тетраокса-[8]циркулену **16** і тому неактивні в ІЧ спектрі.

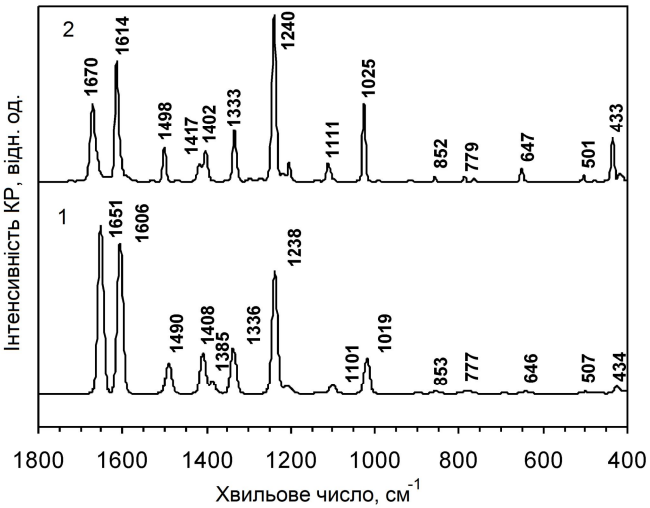


Рис. 4.4. Розрахований методом DFT/B3LYP/6-31G(d) (1) і експериментальний (2) спектри КР молекули тетраокса[8]циркулену **16** [148]

Асиметричні валентні СС коливання активні, оскільки вони викликають зміну дипольного моменту молекули тетраокса[8]циркулену **16** 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. 4.5) і $\nu_{85(84)}$ (теор. 1468 см$^{-1}$; рис. 4.5). НК $\nu_{85(84)}$ належать до змішаних коливаннь СС-зв'язків фуранових і бензенових фрагментів. Коливання $\nu_{82(81)}$ утворюють найбільш інтенсивну смугу поглинання в ІЧ спектрі ТОЦ (рис. 4.5) [142, 143, 145, 148, 168].

У розрахованому КР спектрі молекули ТОЦ найбільш інтенсивну смугу (рис. 4.4) утворює НК ν_{94} симетрії a_{1g} з частотою 1651 см$^{-1}$ (експ. 1670 см$^{-1}$), що належить валентним коливанням змішаних СС-зв'язків бензенових і фуранових фрагментів. Скелетні коливання циклів пов'язані з розтягуванням і стисненням всіх зв'язків у бензенових, фуранових фрагментах і октатетраеновому циклі та взаємодією між цими площинними деформаційними коливаннями. Цей тип коливань спостерігається у вигляді «дихання» вищенаведених циклів. «Дихання» бензенових і фуранових циклів присутні у двічі вироджених модах з експериментальної частотою 870 см$^{-1}$ [169].

Цікавим для аналізу є ІЧ спектр молекули тетраокса[8]циркулену **16** у збудженому триплетному стані, який можна виміряти експериментально методом дозволеного у часі ІЧ поглинання − TRIR (Time Resolved Infrared) [170]. Метод TRIR дозволяє визначити час формування триплетного стану молекули після збудження її в розчині. Збуджений триплетний стан існує короткий час [170] та обумовлює нове сильне поглинання в ІЧ області, тому ІЧ спектри молекул в основному і триплетному станах зазвичай істотно відрізняються.

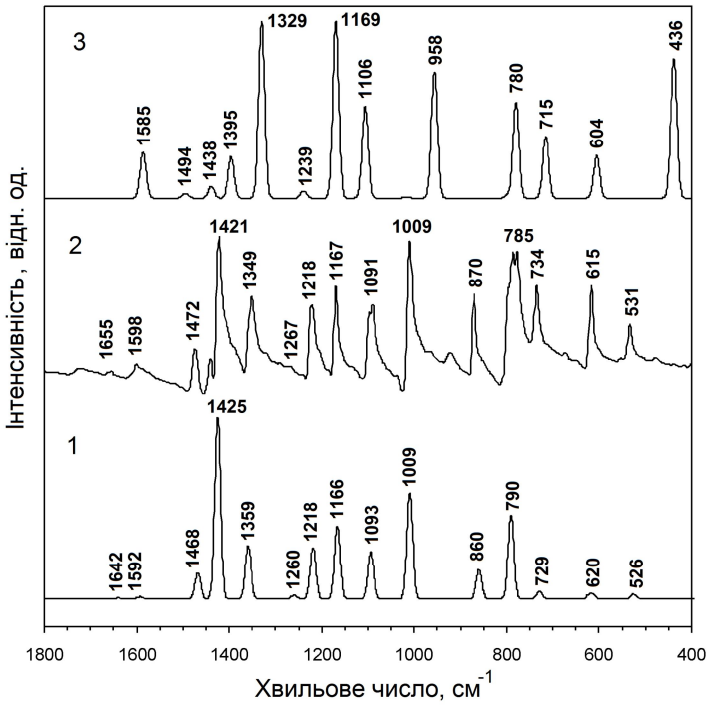


Рис. 4.5. ІЧ спектр тетраокса[8]циркулену **16**:
1 – розрахунок молекули в основному стані методом DFT/B3LYP/6-31G(d) [148]; 2 – експериментальний ІЧ спектр [148]; 3 – розрахунок молекули тетраокса[8]циркулену у збудженому триплетному стані тим же методом [142]

Квантово-хімічні розрахунки дозволили точно передбачити різницю між ІЧ спектрами тетраокса[8]циркулену **16** у триплетному і синглетному станах [142]. 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 тетраокса[8]циркулену **16** мають НК, що відповідають плоским деформаціям бензенових циклів. Так, коливання типу Кекуле в основному синглетному стані мають частоту меншу (1359 $см^{-1}$, рис. 4.5), ніж аналогічні коливання в триплеті (1395 $см^{-1}$, рис. 4.5), але в основному стані їх ІЧ інтенсивність вища [142]. Таким чином, як видно з діаграми потенціальних кривих (рис. 4.6) 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 тетраокса[8]циркулену **16** [142].

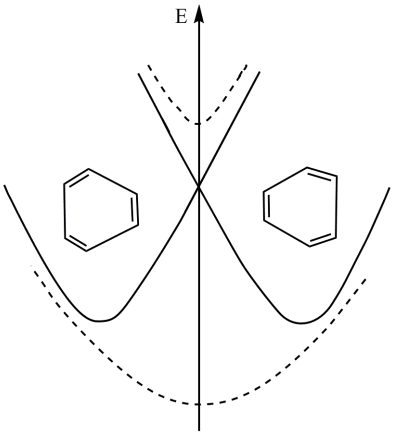


Рис. 4.6. Якісна діаграма потенціальних кривих, що пояснює різницю частот коливань типу Кекуле в основному і збудженому стані молекули тетраокса[8]циркулену **16** [142]

4.5. Коливальні спектри азаокса[8]циркуленів

Відповідно до даних роботи [145], коливальні спектри молекул азациркуленів **31** і **33**, 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 **31** належать чотири НК ν(СН) 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. 4.7) [145].

Аналогічні дублетні смуги спостерігаються в ІЧ і КР спектрах діазадіокса[8]циркулену **33** (ІЧ: 3070 і 3048 $см^{-1}$, КР: 3089 і 3049 $см^{-1}$, рис. 4.7, 4.8) [145]. Плоскі деформаційні коливання СН ароматичних циклів δ(СН) не мають індивідуальних НК в ІЧ і КР спектрах і в більшості випадків змішані з валентними коливаннями ν(СО), ν(СN) і ν(СС). В експериментальному КР спектрі циркулену **31** вклад коливань δ(СН) мають лінії 1257, 1198, 1134 і 1034 $см^{-1}$ [145]. В КР спектрі діазадіокса[8]циркулену **33** їм відповідають експериментальні лінії 1255, 1188, 1138 і 1047 $см^{-1}$ (рис. 4.7). В ІЧ спектрах азаокса[8]циркуленів лінії змішаних коливань δ(СН) 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 **31** і **33** їм відповідають смуги середньої інтенсивності з максимумами при 848 і 846 $см^{-1}$, відповідно [7, 62, 63].

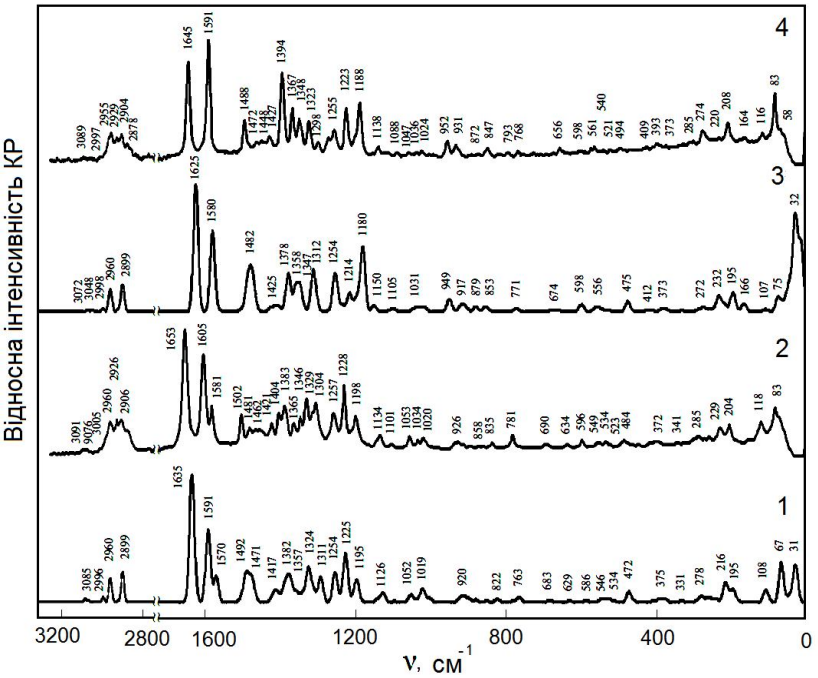


Рис. 4.7. Експериментальні (2, 4) і розраховані методом DFT/B3LYP/6-31G(d) (1, 3) спектри КР азаокса[8]циркуленів **31** (1, 2) і **33** (3, 4) [145]

Валентні коливання ароматичних циклів, ν(CC), ідентифіковані в експериментальних КР спектрах азаокса[8]циркуленів в області 1653–1329 см$^{-1}$, причому лінія 1653 см$^{-1}$ є найбільш інтенсивною в КР спектрі циркулену **31** (рис. 4.7). В ІЧ спектрах цей тип коливань утворює слабкі смуги в області 1632–1576 см$^{-1}$ (рис. 4.8). Валентні коливання ν(CC) типу Кекуле в ІЧ і КР спектрах циркуленів **31** і **33** проявляються в області частот 1340–1320 см$^{-1}$, характеризуються малою інтенсивністю і перекриваються уширеними смугами інших коливань [145].

Плоскі скелетні деформаційні коливання бензенових і нафталенових фрагментів спостерігаються у вигляді «дихальних» коливань циклів і їх деформацій. «Дихання» всіх бензенових циклів у фазі в КР спектрах циркуленів **31** і **33** віднесене до експериментальних ліній 1228 и 1223 $см^{-1}$, а «дихання» всього макроциклу у фазі спостерігається при 484 $см^{-1}$ і 494 $см^{-1}$ (рис. 3.7). В ІЧ спектрах азаокса[8]циркуленів «дихальні» моди малоактивні і перекриваються більш інтенсивними смугами [145].

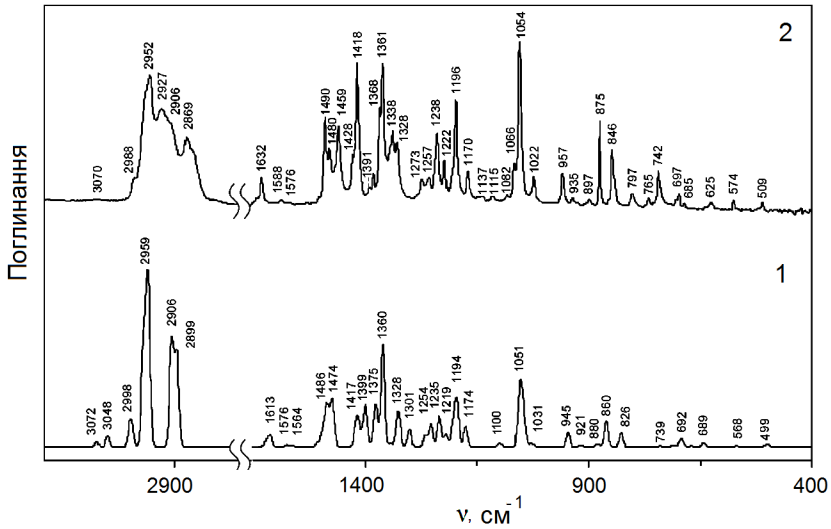


Рис. 4.8. Експериментальний (2) та розрахований методом DFT/B3LYP/6-31G(d) (1) ІЧ спектри діазадіокса[8]циркулену **33** [7]

Азаокса[8]циркулени відрізняються від попередньо розглянутих тетраокса[8]циркуленів 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 $см^{-1}$ [169]. В

КР спектрі циркулену **31** перша з цих ліній (коливання зв'язку С–С, який лежить в основі піролу) повністю перекрита С=С смугами бензенових фрагментів. Друга і третя лінії зміщені в область низьких частот і мають місце при 1462 та 1383 $см^{-1}$. У КР спектрі діазадіокса[8]циркулену **33** коливання зв'язку С–С, що лежить в основі піролу, формують сильну лінію при 1394 $см^{-1}$. В ІЧ спектрах азациркуленів ці коливання не утворюють індивідуальних смуг і змішані з іншими типами коливань. Так, в спектрі сполуки **33** коливання даного типу дають внесок у слабкі смуги 1632 та 1257 $см^{-1}$, смуги середньої інтенсивності 1238 $см^{-1}$ і дуже сильну смугу 1054 $см^{-1}$ (рис. 4.8).

Асиметричні коливання зв'язків ν(С=С) малоактивні в КР спектрах азациркуленів за винятком смуги 1360 $см^{-1}$ в спектрі циркулену **33**. Крім того, зв'язки С=С пірольних і фуранових фрагментів є одночасно С=С зв'язками бензенових циклів, тому окремий аналіз цих коливань є неможливим. В ІЧ спектрах азаоксациркуленів коливання зв'язків С=С пірольних циклів дають внесок у смуги в діапазоні 1420–1150 $см^{-1}$. Коливання зв'язків С–О в ІЧ і КР спектрах молекул азациркуленів, зазвичай, змішані з деформаційними коливаннями δ(СН), площинними деформаціями циклів та іншими типами коливань в області 1390–950 $см^{-1}$ [145].

Коливання алкільних замісників загромаджують характерні лінії коливань макроциклів в ІЧ і КР спектрах азациркуленів [7, 62, 63], проте квантово-хімічні розрахунки дозволили точно ідентифікувати положення «алкільних» смуг [145] 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.

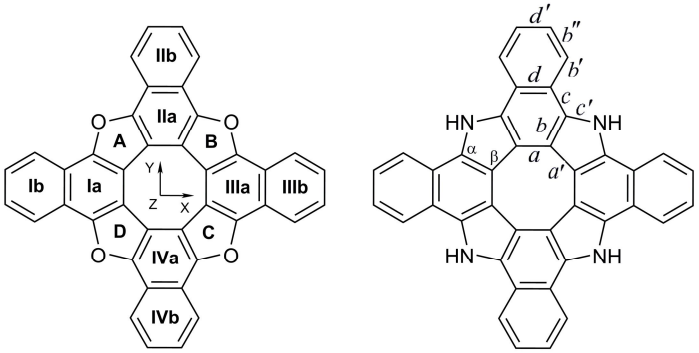
4.6. Порівняльний аналіз коливальних спектрів бензоанельованих молекул тетрааза- і тетраокса[8]циркуленів

Молекула тетрабензотетрааза[8]циркулену (**35**) складається з 64 атомів і містить 186 нормальних коливань. В точковій групі симетрії D_{4h} вони класифікуються по незвідних уявленнях цієї групи наступним чином:

$$\Gamma_{кол} = 16a_{1g}(\text{КР}) + 15a_{2g} + 16b_{1g}(\text{КР}) + 16b_{2g}(\text{КР}) + 62e_u(\text{ІЧ}) + 8a_{2u}(\text{ІЧ}) + 9b_{1u} + 7b_{2u} + 7a_{1u} + 30e_g(\text{КР}).$$

У дужках вказані коливання, активні в спектрі КР і ІЧ. У молекули тетрабензотетраокса[8]циркулену (**15**), що містить 60 атомів, 174 НК розподілені по симетрії в рамках точкової групи D_{4h} так: $15a_{1g}$, $14a_{2g}$, $15b_{1g}$, $15b_{2g}$, $58e_u$, $7a_{2u}$, $8b_{1u}$, $7b_{2u}$, $7a_{1u}$, $28e_g$. Коливання симетрії e_u, a_{1g}, a_{2g}, b_{1g}, b_{2g} є плоскими; e_g, a_{1u}, a_{2u}, b_{1u}, b_{2u}-коливання – неплоскі. В ІЧ спектрі дозволені лише коливання e_u і a_{2u}; у КР спектрі дозволеними є коливання симетрії a_{1g}, a_{2g}, b_{1g}, b_{2g} і e_g. Коливання симетрії a_{2g}, b_{1u}, b_{2u} і a_{1u} заборонені в ІЧ і КР спектрах. Експериментальні і розраховані ІЧ смуги для спектральних областей 3600–2800 $см^{-1}$ і 1700–500 $см^{-1}$ (область «відбитків пальців») наведені на рис. 4.10а і 4.11, відповідно. Розраховані спектри КР для високочастотної області і області «відбитків пальців» представлені на рис. 4.10б і 4.12, відповідно. Для того, щоб простежити

вплив гетероатома на спектральні властивості бензоанельованих гетероциркуленів **15** і **35**, на рисунках для порівняння наведені експериментальні і розраховані ІЧ і КР-спектри для циркуленів **15** і **35**. На відміну від молекули тетрабензотетраокса[8]циркулену (**15)**, молекула тетрабензотетрааза[8]циркулену (**35**) проявляє сильну флуоресценцію, що ускладнює детектування її спектру комбінаційного розсіяння, тому в роботі [146] він був лише передбачений на основі розрахунку методом DFT.



15 **35**

Рис. 4.9. Структура бензоанельованих молекул тетрааза- і тетраокса[8]циркуленів з прийнятими позначеннями циклів і вибором осей

Коливання СН ароматичних циклів. Відомо, що коливання СН в КР і в ІЧ спектрах ароматичних сполук можуть проявлятися в області 3080–3010 $см^{-1}$ (ν(С–Н) – валентні НК), 1290–990 $см^{-1}$ (δ(СН) – плоскі СН-деформації) і нижче 900 $см^{-1}$ (γ(СН) – неплоскі СН-деформації) [169].

Валентні коливання С–Н бензенових фрагментів Ib–IVb нафталенових циклів розраховані в області 3031–2996 $см^{-1}$ [146]. В ІЧ спектрі молекули **35** коливання

при 3031 см$^{-1}$ (експ. 3055 см$^{-1}$) належать симетричним коливанням С–Н зв'язків і обумовлюють смугу середньої інтенсивності (рис. 4.10а, крива 3). Коливання, розраховані при 2997 см$^{-1}$, належать асиметричним коливанням зв'язків С–Н і утворюють в ІЧ спектрі молекули **35** (рис. 4.10а, крива 3) слабку смугу при 3017 см$^{-1}$ і плече праворуч при 2997 см$^{-1}$. В експериментальному ІЧ спектрі молекули **34** (рис. 4.10а, крива 4) валентні коливання С–Н зв'язків спостерігаються у вигляді слабкої широкої смуги в області 3080–3015 см$^{-1}$ з максимумом при 3055 см$^{-1}$. В спектрі КР молекули **35** (рис. 4.10б, крива 3) коливання С–Н зв'язків, у відповідності з розрахунками, повинні давати слабку лінію при 3031 см$^{-1}$ з плечем праворуч при 3017 см$^{-1}$.

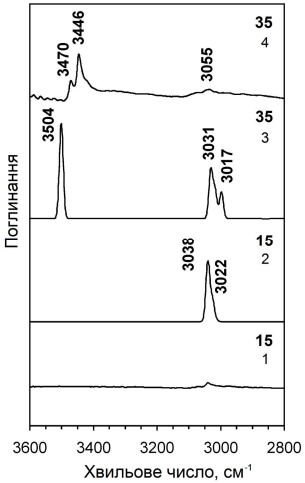


Рис. 4.10а. Експериментальні (криві 1, 4) і розраховані (криві 2, 3) ІЧ спектри молекул тетраокса- (**15**) і тетрааза[8]циркуленів (**35**) для спектральної області 3600–2800 см$^{-1}$ [146]

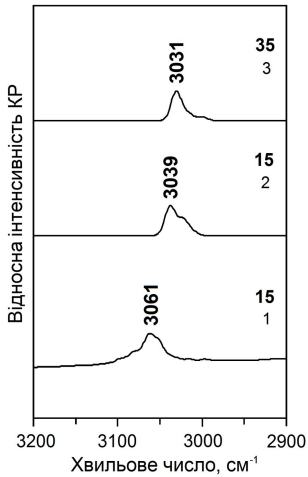


Рис. 4.10б. Експериментальний (крива 1) і розраховані (криві 2, 3) спектри КР молекул тетраокса- (**15**) і тетрааза-[8]циркуленів (**35**) для спектральної області 3200–2900 см$^{-1}$ [146]

В порівнянні з молекулою бензоанельованого тетраокса[8]циркулену (**15**) розраховані частоти валентних коливань С–Н зв'язків в ІЧ і КР спектрах тетрааза[8]циркулену (**35**) зміщені на 7–8 $см^{-1}$ в сторону менших значень (рис. 4.10), що є наслідком зміни довжин зв'язків С–Н при конденсації нафталенових фрагментів з різними гетероциклами (піролом і фураном). Наприклад, довжини зв'язків С–Н, близько розміщених до гетероциклічних фрагментів, в молекулі **35** (1.085 Å) довші в порівнянні з тими ж у молекулі **15** (1.083 Å). Інші С–Н зв'язки мають однакову довжину (1.084 Å) в молекулах **35** і **15**.

Плоскі СН деформаційні коливання в молекулі **35** розраховані в області 1277–1029 $см^{-1}$. Цей тип коливань, як правило, змішаний з ν(С–N) пірольних фрагментів і/або з деформаційними коливаннями нафталенових циклів і мають вклад деформаційних коливань NH-груп. В розрахованому ІЧ спектрі молекули **35** δ(СН) коливання симетрії e_u передбачені при 1271, 1178, 1162, 1136, 1070 і 1038 $см^{-1}$ (рис. 4.11, крива 3). В експериментальному ІЧ спектрі (рис. 4.11, крива 4) відповідні смуги спостерігаються при 1277, 1183, 1174, 1141, 1076 і 1040 $см^{-1}$ і добре узгоджуються з теоретичними передбаченнями.

В порівнянні з молекулою тетраокса[8]циркулену **15** розраховані і експериментальні частоти δ(СН) коливань в ІЧ спектрах тетрааза[8]циркулену **35** зміщені на 6–31 $см^{-1}$ в сторону більших значень (рис. 4.11), що є наслідком зміни кутів b'СН і b''СН, прилеглих до зв'язків С–Н, при конденсації нафталенових фрагментів з різними гетероциклами (піролом і фураном). Розраховані параметри кутів b'СН і b''СН в молекулі **35** рівні 119.7° і

119.0°, відповідно, а в молекулі **15** – 118.8° і 120.7°. При цьому значення довжин зв'язків C–N і C–O близькі (1.380 і 1.379 Å, відповідно), тому додатковий вклад ν(C–X) в нормальні коливання δ(CH) не повинен впливати на частоту коливання.

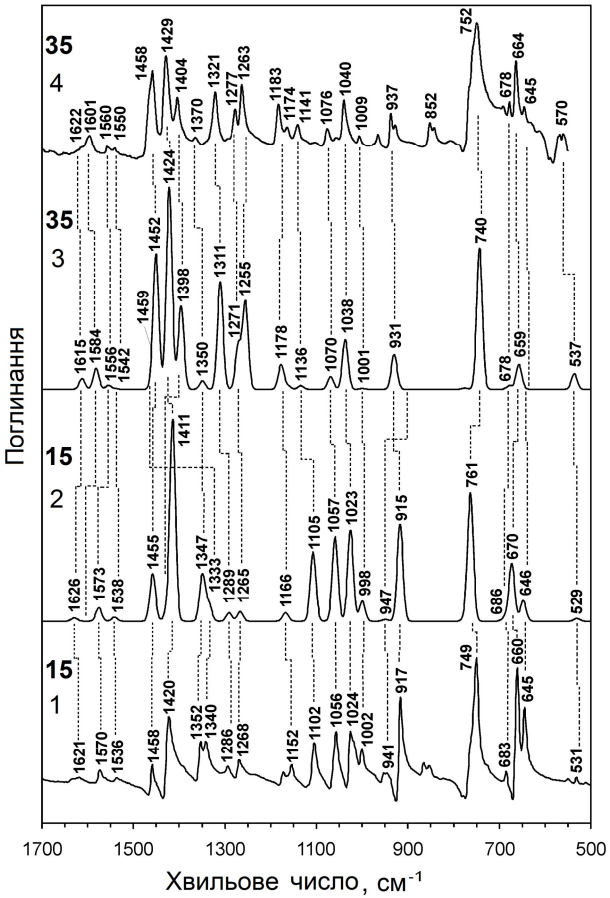


Рис. 4.11. Експериментальні (криві 1, 4) і розраховані (криві 2, 3) ІЧ спектри молекул тетраокса- (**15**) і тетрааза[8]циркуленів (**35**) для спектральної області 1700–500 см$^{-1}$ [146]

У спектрі КР молекули **35** слабкі лінії δ(CH) деформацій в нафталенових фрагментах розраховані при 1161 и 1035 $см^{-1}$ (рис. 4.12, крива 3), до того ж кожна лінія утворена двома НК симетрії a_{1g} і b_{1g}, які не мають додаткових вкладів δ(NH) і ν(C–X) коливань [146]. В порівнянні з тетраокса[8]циркуленом **15** розраховані частоти δ(CH) коливань в спектрах КР тетрааза[8]циркулену **35** також зміщені (до 11 $см^{-1}$) в сторону більших значень (рис. 4.11, 4.12). Це підтверджує переважаючий вплив на частоту δ(CH)-деформацій параметру зміни кутів, прилеглих до C–H зв'язків, при конденсації нафталенових фрагментів з різними гетероциклами.

Коливання ароматичних C=C зв'язків. В розрахованому ІЧ спектрі молекули **35** скелетні коливання ароматичних C=C зв'язків в нафталенових фрагментах утворюють слабкі смуги при 1615, 1584, 1556, 1542, 1350 $см^{-1}$, смуги середньої інтенсивності 1398, 1311 $см^{-1}$ і сильні смуги 1452, 1424 $см^{-1}$. Їх розраховані частоти і інтенсивності добре узгоджуються з експериментальними даними (рис. 4.10а, криві 3, 4). Коливання при 1424 $см^{-1}$ з найбільшою розрахованою інтенсивністю поглинання (166.3 км/моль) у ІЧ спектрі молекули **35** належить коливанням типу Кекуле, у фазі, в «a»-циклах двох протилежних нафталенових фрагментів; ці НК мають також вклад симетричних коливань зв'язків C–N в п'ятичленних пірольних циклах. Коливання Кекуле у «b»-циклах двох протилежних нафталенових фрагментів, в протифазі, розраховані при меншій частоті (1350 $см^{-1}$) з дуже слабкою інтенсивністю (2.2 км/моль) і також мають вклад симетричних коливань зв'язків C–N. В ІЧ спектрі

молекули **15** відповідні коливання при 1347 см$^{-1}$ (I = 32.1 км/моль) і 1333 см$^{-1}$ утворюють смугу при 1347 см$^{-1}$ середньої інтенсивності (рис. 4.11, крива 2). В експериментальному спектрі **15** їй відповідає дублетна смуга середньої інтенсивності з максимумами при 1352 і 1340 см$^{-1}$ (рис. 4.11, крива 1).

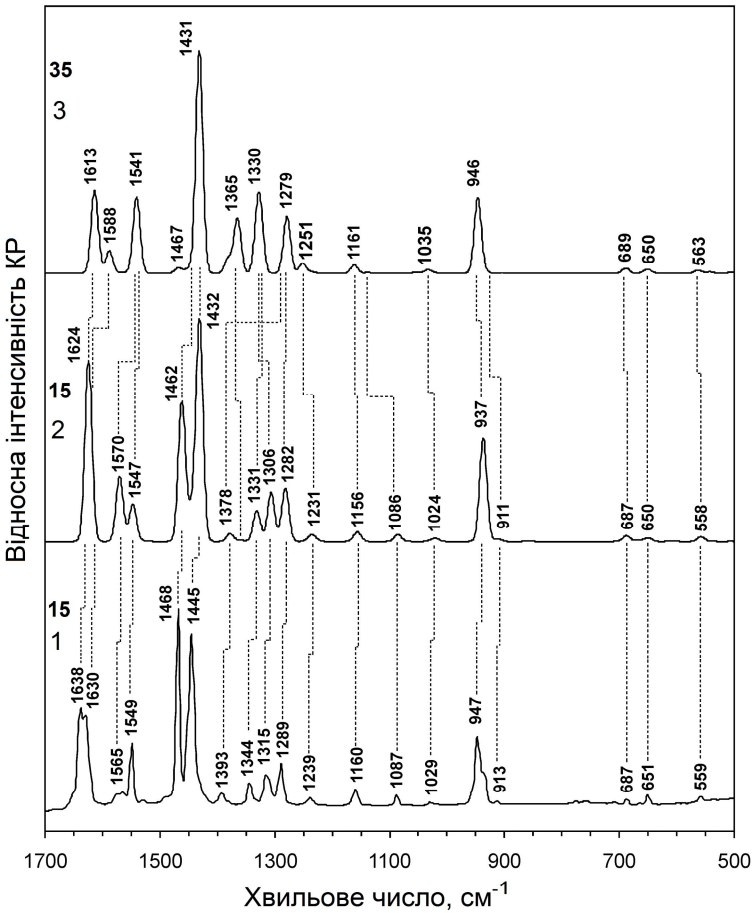


Рис. 4.12. Експериментальний (крива 1) і розраховані (криві 2, 3) спектри КР тетраокса- і тетрааза[8]циркулену для спектральної області 1700–500 см$^{-1}$ [146]

Коливання ароматичних C=C зв'язків в нафталенових фрагментах в ІЧ спектрі молекули **35** спостерігаються як при менших, так і при більших частотах в порівнянні з аналогічними НК в молекулі **15**. Найбільший частотний зсув (126 $см^{-1}$) зазнає коливання при 1333 $см^{-1}$, що належить в розрахованому ІЧ спектрі молекули **15** змішаним коливанням ν_{ac}(C=C) нафталенових «а»-циклів і ν_{ac}(C–O) фуранових фрагментів. Відповідні йому коливання в молекулі **35**, розраховані при 1459 $см^{-1}$, разом з ν_{ac}(C=C) і ν_{ac}(C–N) мають також вклад δ(NH) деформацій пірольних фрагментів. Такий зсув є наслідком впливу δ(NH) деформацій і зміни геометричних параметрів нафталенових фрагментів при їх конденсації з гетероциклами. З табл. 2.2 і 3.2 можна побачити, що радіальні зв'язки *b* в молекулі **35** значно довші (експ. $b = 1.396$ Å), ніж в молекулі **15** (експ. $b = 1.374$ Å).

У спектрі КР молекули **35** коливання ароматичних C=C зв'язків нафталенових циклів передбачені при частотах 1613, 1588, 1541, 1365 і 1330 $см^{-1}$ (рис. 4.12, крива 3). Розраховані НК мають також вклади $\nu(C^{\alpha}=C^{\beta})$, $\nu(C^{\beta}–C^{\beta'})$, ν(C–X) гетероциклічних фрагментів і деформаційних коливань кутів CNC. Відповідні лінії в спектрі КР повинні мати середню інтенсивність. У розрахованому спектрі КР молекули **35** (рис. 4.12, крива 3) коливанням Кекуле у «а»-нафталенових циклах належить дуже сильна лінія 1431 $см^{-1}$, а також слабка лінія при 1287 $см^{-1}$, яка у спектрі КР не представлена через низьку інтенсивність ($I_{КР} = 0.0003$). Лінія 1287 $см^{-1}$ примітна тим, що в спектрі КР молекули **35** вона зазнає найбільшого частотного зсуву (91 $см^{-1}$) в порівнянні з молекулою **15** (теор. 1378 $см^{-1}$, експ. 1393 $см^{-1}$) і втрачає інтенсивність.

Коливання Кекуле у «b»-нафталенових циклах утворюють лінії 1365 $см^{-1}$ і 1330 $см^{-1}$ середньої інтенсивності (рис. 4.12, крива 3). Сильна смуга при 1624 $см^{-1}$ в спектрі КР молекули **15** утворена накладанням двох ліній: 1624 і 1623 $см^{-1}$. В експериментальному спектрі зразка **15** їй відповідає дублетна лінія середньої інтенсивності з максимумами 1638 і 1630 $см^{-1}$ (рис. 4.12, крива 1). Через зсув розрахованої лінії 1623 $см^{-1}$ на 35 $см^{-1}$ в область більших частот в розрахованому спектрі КР молекули **35** спостерігаються дві окремі смуги при 1613 і 1588 $см^{-1}$ (рис. 4.12, крива 3). Розраховані в спектрі КР молекули **15** лінії при 1570 і 1547 $см^{-1}$ (експ. 1565 і 1549 $см^{-1}$), навпаки, через зсув першої лінії на 29 $см^{-1}$ у спектрі КР молекули **35** накладаються і дають одну смугу при 1541 $см^{-1}$ (рис. 4.12, крива 3). Цікаво відзначити, що лінія 1357 $см^{-1}$, яка має недостатню інтенсивність для спостереження в спектрі молекули **15** ($I_{КР}$ = 0.005), у КР спектрі молекули **35** відповідає чітка лінія при 1365 $см^{-1}$ середньої інтенсивності (рис. 4.12, криві 2, 3).

Деформаційні коливання ароматичного циклу як цілого. Плоскі скелетні коливання нафталенових циклів в молекулі **35**, розраховані в області 1380–330 $см^{-1}$, як правило, змішуються з δ(CH) деформаціями нафталенових фрагментів, ν(C–N) або δ(CNC) пірольних циклів. У ІЧ спектрі молекули **35** (рис. 4.11, криві 3, 4) вони дають вклад в слабкі смуги при 1271 $см^{-1}$ (експ. 1277 $см^{-1}$), 1136 $см^{-1}$ (експ. 1141 $см^{-1}$), 1001 $см^{-1}$ (експ. 1009 $см^{-1}$), 678 (експ. 678 $см^{-1}$), 643 $см^{-1}$ (експ. 645 $см^{-1}$), 537 $см^{-1}$ (експ. 570 $см^{-1}$), 450 $см^{-1}$), 337 $см^{-1}$). В ІЧ спектрі молекули **15** (рис. 4.11, криві 2, 1) їм відповідають смуги поглинання 1265 $см^{-1}$ (експ. 1268 $см^{-1}$), 1105 $см^{-1}$ (експ. 1102 $см^{-1}$),

998 $см^{-1}$ (експ. 1002 $см^{-1}$), 686 $см^{-1}$ (експ. 683 $см^{-1}$), 646 $см^{-1}$ (експ. 645 $см^{-1}$), 529 $см^{-1}$ (експ. 531 $см^{-1}$), 453 $см^{-1}$ і 330 $см^{-1}$. Із них найбільший частотний зсув (31 $см^{-1}$) в ІЧ спектрі **35** має смуга поглинання 1136 $см^{-1}$ (експ. 1141 $см^{-1}$) в порівнянні зі смугою 1105 $см^{-1}$ (експ. 1102 $см^{-1}$) в ІЧ спектрі молекули **15**, що обумовлено впливом деформаційних коливань груп NH в даному типі коливань, поряд з асиметричними деформаціями нафталенових «а»-циклів, δ(CH) і ν_{ac}(C–X). Дана смуга в ІЧ спектрі **35** має значно меншу розраховану інтенсивність поглинання (2.6 км/моль) в порівнянні з молекулою **15** (47.7 км/моль), що пояснюється зменшенням дипольних моментів за рахунок змішування коливань.

У спектрі КР молекули **35** плоским скелетним деформаціям нафталенових циклів відповідають лінії 1279, 1251, 1136, 946, 689, 650, 563 $см^{-1}$ (рис. 4.12, крива 3). З них лінії 1279 $см^{-1}$ і 946 $см^{-1}$ з інтенсивностями, близькими до середньої, належать синхронному «диханню» (у фазі) нафталенових циклів Ia–IVa або Ib–IVb, а також «диханню» октатетраенового циклу (в протифазі). Відповідні лінії в розрахованому і експериментальному спектрах **15** показані на рис. 4.12 (криві 2 і 1). Лінії коливань циклів Ia–IVa в молекулі **35** зміщені на 20 $см^{-1}$ (теор. 1251 $см^{-1}$) і 50 $см^{-1}$ (теор. 1136 $см^{-1}$) в область більших частот в порівнянні з молекулою **15**, в той час як лінії симетричних деформацій (теор. 650 $см^{-1}$) і (теор. 563 $см^{-1}$), а також асиметричних деформацій (теор. 689 $см^{-1}$) в циклах Ib–IVb зміщені не більше ніж на 5 $см^{-1}$. Це пов’язано з різними довжинами зв’язків C=C в молекулах **35** і **15** в найближчому оточенні октатетраенового циклу в порівнянні з віддаленою периферією.

Неплоским деформаціям нафталенових циклів симетрії e_g у молекулах **35** і **15**, розрахованими в області 697–233 $см^{-1}$, передбачена досить низька активність у спектрах КР. В ІЧ спектрі **35** відповідні деформації симетрії a_{2u} дають вклад в експериментальну смугу при 664 $см^{-1}$ (теор. 659 $см^{-1}$). Ця смуга в ІЧ спектрі **15** має вдвічі більшу інтенсивність (як розраховану, так і експериментальну, рис. 4.11). Дипольний момент молекули **15** для неплоских a_{2u} деформацій більш чутливий до зміщень атомів за рахунок більш сильної поляризуючої дії атомів Оксигену.

Коливання гетероциклічних фрагментів і октатетраенового циклу. В ІЧ спектрах молекул **35** і **15** коливання $\nu(C^{\beta}–C^{\beta'})$ зв'язків, що лежать на спряженні восьмичленного і п'ятичленного циклів, симетрії e_g розраховані при 1452 $см^{-1}$ (експ. 1458 $см^{-1}$) і 1455 $см^{-1}$ (експ. 1458 $см^{-1}$), відповідно. Цей тип коливань змішується з коливаннями $\nu(C=C)$ нафталенових фрагментів і дає в розрахованому і в експериментальному ІЧ спектрах молекули **35** значно інтенсивнішу смугу поглинання в порівнянні з молекулою **15** (рис. 4.11).

У спектрі КР молекули **35** коливання $\nu(C^{\beta}–C^{\beta'})$ вносять вклад в НК симетрії a_{1g} з частотами 1588, 1540, 1456 $см^{-1}$ і НК симетрії b_{2g} з частотами 1452, 1381, 1326 $см^{-1}$, проте в розрахованому спектрі (рис. 4.12, крива 3) відповідні лінії не спостерігаються через низьку інтенсивність або перекриваються більш інтенсивними лініями, за виключенням слабкої лінії при 1588 $см^{-1}$. У КР-спектрі молекули **15** коливання $\nu C^{\beta}–C^{\beta'}$ розраховані при частотах: 1623 $см^{-1}$ (експ. 1630 $см^{-1}$), 1547 $см^{-1}$ (експ. 1549 $см^{-1}$), 1462 $см^{-1}$ (експ. 1468 $см^{-1}$), 1445, 1376 і 1331 $см^{-1}$

(експ. 1344 $см^{-1}$) (рис. 4.12, криві 2 і 1). Сильна лінія при 1462 $см^{-1}$ в спектрі КР молекули **15** (S_i = 3207 $Å^4$/а.о.м.), в спектрі **35** стає неактивною (S_i = 0.7 $Å^4$/а.о.м.). Очевидно, що це пов'язано з відсутністю вкладу симетричних коливань зв'язків $C^{\alpha}=C^{\beta}$ і $C^{\alpha'}=C^{\beta'}$ пірольних циклів в коливання при 1456 $см^{-1}$ в молекулі **35** в порівнянні відповідним коливанням при 1547 $см^{-1}$ (експ. 1549 $см^{-1}$) у молекулі **15**, де фуранові цикли дуже активні. Більшість розрахованих коливань $\nu(C^{\beta}–C^{\beta'})$ не належать власним коливанням $\nu(C^{\beta}–C^{\beta'})$ піролу (або фурану), а обумовлені особливостями коливання октатетраенового макроциклу.

Оскільки зв'язки $C^{\alpha}=C^{\beta}$ і $C^{\alpha'}=C^{\beta'}$ гетероциклічних фрагментів в макроциклі є одночасно зв'язками C=C «а»-нафталенових циклів, розглядати індивідуально як симетричні, так і асиметричні коливання зв'язків $C^{\alpha}=C^{\beta}$ і $C^{\alpha'}=C^{\beta'}$ в макроциклі не має сенсу. Симетричні і асиметричні коливання зв'язків C–X в коливальних спектрах молекул циркуленів **35** і **15** розраховані в області 1459–1024 $см^{-1}$ [146]. В ІЧ спектрах молекул **35** і **15** ці коливання дають вклад у двічі вироджені НК симетрії e_u (точкова група симетрії D_{4h}), а в спектрах КР – в коливання симетрії a_{1g}, b_{1g}, a_{2g}, b_{2g}. У високочастотній області (1459–1326 $см^{-1}$) вони змішуються з коливаннями ν_{ac}(C=C) нафталенових циклів і коливаннями зв'язків C=C і C–C гетероциклічних фрагментів; при менших частотах вони змішуються з коливаннями δ(CH) і деформаційними коливаннями нафталенових, пірольних (або фуранових) циклів [146]. Серед розглянутих НК, які мають вклад коливань зв'язків C–N, найбільший частотний зсув (126 і 31 $см^{-1}$ в область більших частот) в порівнянні з молекулою **15** мають коливання, розраховані при 1459 $см^{-1}$

і 1136 см$^{-1}$ симетрії e_u. Ці коливання мають також вклад δ(NH) деформацій пірольних фрагментів, що є причиною такого частотного зсуву. Крім того, НК при 1136 см$^{-1}$ (експ. 1141 см$^{-1}$) мають дуже низьку ІЧ-інтенсивність (2.6 км/моль) в порівнянні з відповідними НК при 1105 см$^{-1}$ (експ. 1102 см$^{-1}$) у молекулі **15** (47.7 км/моль) (рис. 4.11).

Незважаючи на те, що різниця значень кутів CNC і COC складає всього 3.3° (109.4° і 106.1°, відповідно), коливання, які мають внески плоских деформацій кутів CXC, суттєво зміщені по частоті. Це особливо помітно при аналізі коливання при 932 см$^{-1}$ симетрії b_{2g} у молекулі **35** і відповідного коливання при 911 см$^{-1}$ у молекулі **15**, оскільки дане НК не має вкладів коливань інших типів.

Нові типи коливань у молекулі **35** в порівнянні з молекулою **15**, обумовлені присутністю NH-груп пірольних фрагментів, дають смуги поглинання середньої інтенсивності у розрахованих і експериментальних ІЧ спектрах (рис. 4.10а, 4.11): валентне коливання зв'язку N–H (симетрія e_u, теор. 3504 см$^{-1}$, експ. 3446 см$^{-1}$), плоске деформаційне коливання NH (симетрія e_u, теор. 1255 см$^{-1}$, експ. 1263 см$^{-1}$), неплоске деформаційне коливання NH (симетрія a_{2u}, теор. 225 см$^{-1}$). У спектрі КР молекули **35** розраховані NH коливання при 3504 см$^{-1}$ (симетрія a_{1g}), 3504 см$^{-1}$ (b_{2g}), 1467 см$^{-1}$ (b_{1g}), 228 см$^{-1}$ (e_g) є слабко активними.

У низькочастотній області спектру КР молекули **35** найбільш активним є коливання, розраховане при 281 см$^{-1}$ симетрії a_{1g}, утворене «диханням» всього макроциклу, і коливання при 215 см$^{-1}$ симетрії b_{1g}, яке належить симетричним деформаціям восьмичленного циклу. Ці типи

коливань також активні у спектрі КР молекули **15** і не проявляють частотного зсуву.

Порівняння ІЧ і КР спектрів молекули **35** з експериментальними і теоретичними ІЧ і КР спектрами для молекули **15** дало можливість зробити віднесення всіх спостережуваних коливальних переходів і пояснити природу нормальних коливань в молекулах гетероциркуленів. Однією з основних структурних особливостей їх молекул є наявність високої симетрії гетероциркуленів. В зв'язку з цим їх ІЧ і КР спектри є досить простими для аналізу за рахунок заборони за симетрією багатьох коливальних мод. Характерним типом коливань для молекул 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 важливими для аналізу вібронних ефектів в електронних спектрах поглинання і спектрах люмінесценції гетеро[8]циркуленів.

4.7. Коливальні спектри молекул тетратіа- і тетраселена[8]циркуленів

Молекули тетратіа- і тетраселена[8]циркуленів (**43**, **44**) (точкова група симетрії D_2) складаються з 68 атомів і містять 198 нормальних коливань (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 **43** і **44**. Розраховані ІЧ-спектри для молекул **43** і **44** представлені на рис. 4.13а, 4.13б, відповідно (крива 1);

для області спектру 3200–400 $см^{-1}$ проведено порівняння з експериментальними ІЧ-спектрами (крива 2). Розраховані та експериментальні спектри КР для молекул **43** і **44** представлені на рис. 4.14а, 4.14б, відповідно. У діапазоні 1200–800 $см^{-1}$ в спектрах КР є багато слабких зашумлених сигналів; тим не менш, їх вдалося ідентифікувати 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 коливаннь С–Н зв'язків, крутильних та торсійних коливаннь метильних груп (CH_3), а також скелетних коливаннь С–О зв'язків. У зв'язку з великим числом замісників та С–Н зв'язків значна кількість коливань цього типу є виродженими.

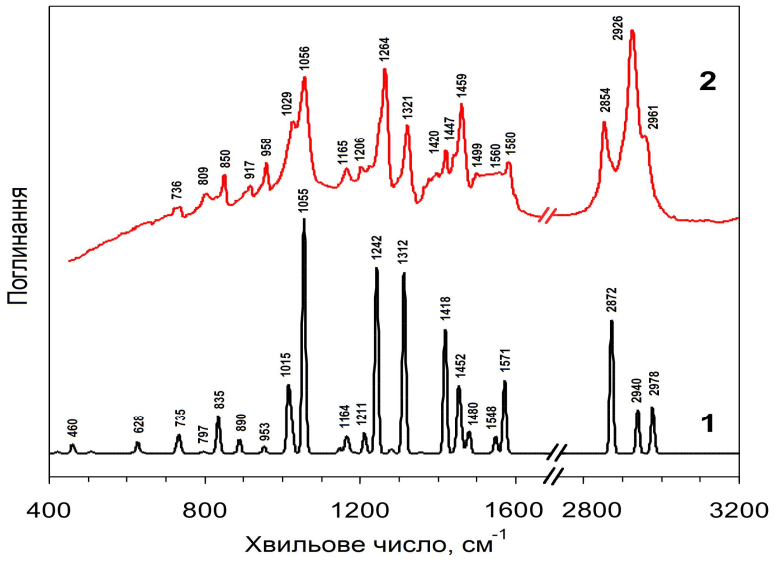
Коливання груп CH_3. Коливання метоксиарильних функціональних груп Ar–O–CH_3 зазвичай проходять в області: 3005–2815 $см^{-1}$ – валентні коливання зв'язків С–Н; 1485–1420 $см^{-1}$ – деформаційні СН коливання; 1235–855 $см^{-1}$ – крутильні коливання зв'язків С–Н метильних груп і нижче 265 $см^{-1}$ – торсійні коливання груп CH_3 [169]. 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 С–Н метильних груп розраховані в області 2978–2939 $см^{-1}$ в ІЧ спектрі молекули **43** (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 інтенсивної смуги з максимумом при

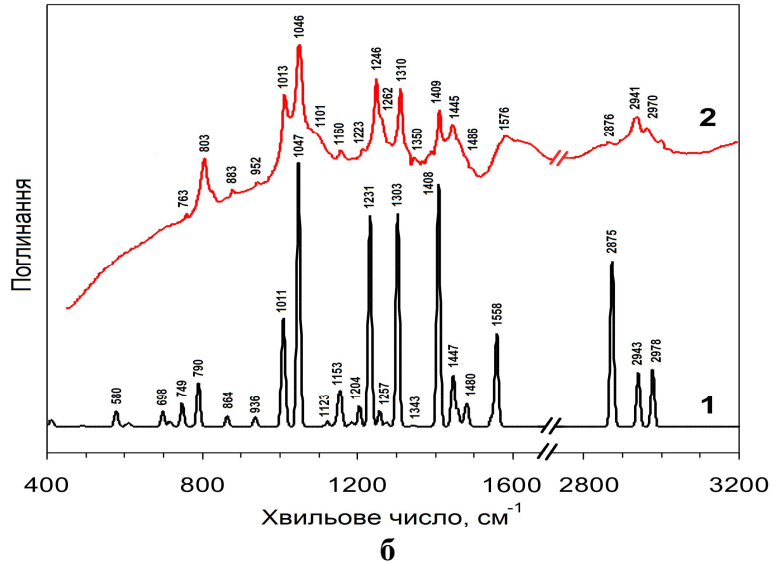
2926 $см^{-1}$ і правого плеча при 2961 $см^{-1}$ (рис. 4.13 а, крива 2), що добре узгоджується з розрахунками методом DFT. Валентні симетричні коливання зв'язків С–Н розраховані у вузькому діапазоні 2873–2872 $см^{-1}$ ІЧ спектру і утворюють смугу поглинання середньої інтенсивності (експ.: 2854 $см^{-1}$, рис. 4.13 а, крива 1). Складна структура ІЧ спектру тетратіа[8]циркулену **43** 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).

На противагу ІЧ спектру молекули тетратіа[8]циркулену **43**, відповідні ІЧ-смуги в експериментальному спектрі молекули тетраселена-[8]циркулену **44** добре узгоджуються з розрахованими методом DFT. Відповідно до розрахунків [86], валентні симетричні та асиметричні коливання зв'язків С–Н метильних груп у молекулі **44** проявляються в ІЧ спектрі з частотами, близькими до відповідних частот у молекулі **43**. Однак в експериментальному ІЧ спектрі молекули **43** ці смуги зміщені в область нижчих частот на 22–9 $см^{-1}$, в порівнянні з ІЧ спектром молекули **44**, 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 тетратіа[8]циркулену. За рахунок неплоскої структури молекули тетраселена[8]циркулену (рис. 2.24), міжмолекулярна відстань в кристалі тетраселена-[8]циркулену більша ніж в тетратіа[8]циркулені і π-стекінг взаємодії у кристалі тетраселена[8]циркулену слабкіші.



а



б

Рис. 4.13. Розраховані (криві 1) методом DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) та експериментальні [69, 86] (криві 2) ІЧ спектри молекул **43** (**а**) і **44** (**б**)

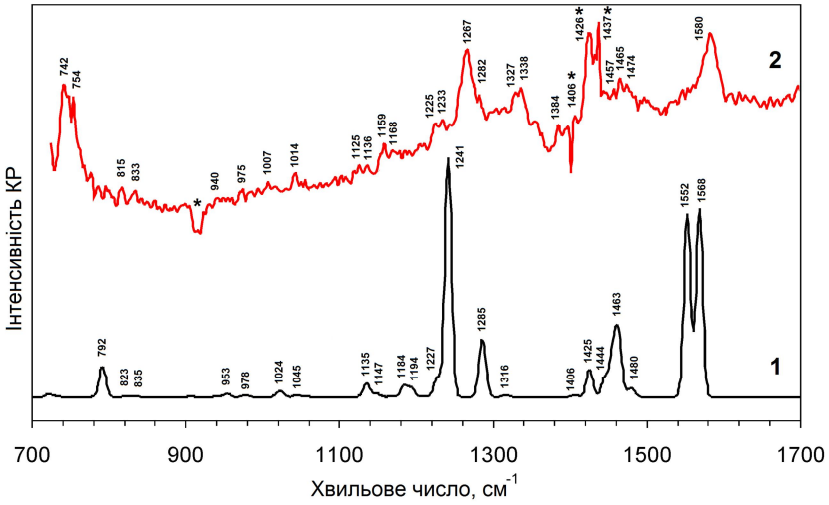
Міжмолекулярні взаємодії CH_3…C у молекулі **43** обумовлюють відхилення експериментальних спектрів від теоретично розрахованих для вільної молекули **43**. Крім того, у ІЧ спектрах кристалічних циркуленів **43** і **44** проходить розщеплення багатьох близьколежачих смуг, які є практично виродженими для вільних молекул, що обумовлює додаткове уширення смуг в ІЧ-спектрі.

Асиметричні деформаційні коливання зв'язків С–Н груп CH_3 ($\delta(CH_3)$) розраховані в ІЧ спектрі молекули **43** в діапазоні 1480–1458 $см^{-1}$. 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. 4.13а). Остання смуга перекривається смугою більшої інтенсивності при 1452 $см^{-1}$ (експ. 1459 $см^{-1}$), яка належить до симетричних $\delta(CH_3)$, змішаних з асиметричними ν(C=C) коливаннями бензенових циклів (рис. 4.13а). У розрахованому та експериментальному ІЧ спектрах молекули **44** (рис. 4.13б) для цих смуг (теор. 1447 і 1446 $см^{-1}$, експ. 1445 $см^{-1}$) спостерігається слабкий зсув у низькочастотну область і нижча інтенсивність.

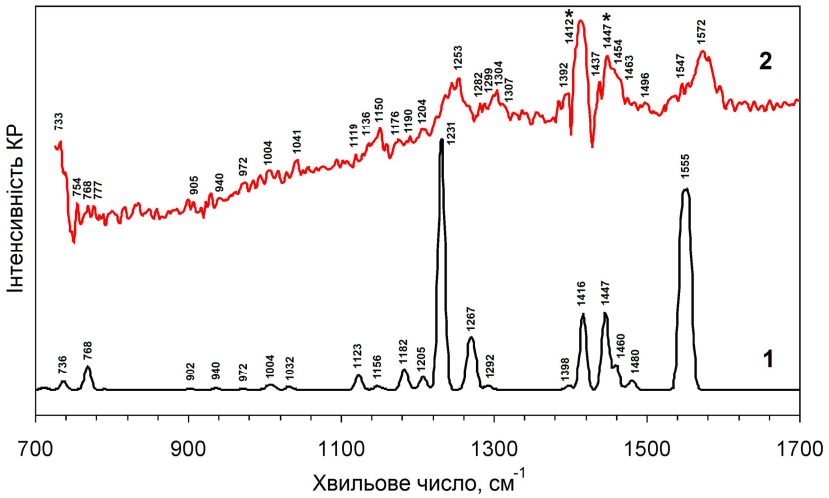
Симетричні деформаційні коливання зв'язків С–Н груп CH_3 розраховані в діапазоні 1425–1406 $см^{-1}$ і змішані з асиметричними ν(C=C) коливаннями бензенових циклів. Відповідні їм смуги середньої інтенсивності спостерігаються в експериментальному ІЧ спектрі молекули **43** при 1420 $см^{-1}$ (рис. 4.13а, крива 2); однак в розрахованому ІЧ спектрі їх інтенсивність значно переоцінена (теор. 1418 $см^{-1}$, рис. 4.13а, крива 1). Аналогічні смуги в ІЧ спектрі молекули **44** (теор. 1408 $см^{-1}$, експ. 1409 $см^{-1}$, рис. 4.13б) зміщені на 10 $см^{-1}$ в низькочастотну область в порівнянні з молекулою **43** і

мають вищу розраховану інтенсивність. Причина зсуву пояснюється значною різницею в довжинах C=C зв'язків бензенових циклів, спряжених з центральним октатетраеновим циклом (1.471 і 1.485 Å для молекул **43** і **44**, відповідно). Розбіжності теоретичних і експериментальних значень ІЧ інтенсивностей частот спостерігаються для CH коливань [148, 145, 151, 168].

У спектрі КР до симетричних деформаційних коливань CH груп CH_3 молекули **43** відносяться лінії при 1463 і 1455 $см^{-1}$, відповідно, яким відповідає лінія середньої інтенсивності (рис. 4.14б) при 1463 $см^{-1}$ (експ. 1465 і 1457 $см^{-1}$). У молекулі **44** асиметричні деформаційні коливання CH груп CH_3 лежать в діапазоні 1482–1458 $см^{-1}$ КР спектру. У розрахованому КР спектрі вони спостерігаються у вигляді слабкої лінії при 1480 $см^{-1}$ (експ. 1496, 1482, 1479 і 1474 $см^{-1}$, рис. 4.14б) і плеча 1460 $см^{-1}$ (експ. 1463 $см^{-1}$, рис. 4.14б). Симетричні деформаційні коливання CH груп CH_3, що змішані з валентними коливаннями C=C зв'язків бензенових і тіофенових циклів, обумовлюють добре помітну лінію в спектрі КР молекули **43** при 1425 $см^{-1}$ (експ. 1426 $см^{-1}$, рис. 4.14а) та слабкоактивну лінію при 1406 $см^{-1}$ (експ. 1406 $см^{-1}$, рис. 4.14а). У КР спектрі молекули **44** до цього типу коливань віднесено інтенсивну лінію при 1416 $см^{-1}$ (експ. 1412 $см^{-1}$, рис. 4.14б) і слабку лінію при 1398 $см^{-1}$ (експ. 1392 $см^{-1}$, рис. 4.14б). Важливо відзначити, що лінія при 1437 $см^{-1}$ в експериментальному КР спектрі молекул **43** (рис. 4.14а) і **44** (рис. 4.14б) обумовлена лише симетричними деформаційними коливаннями CH груп CH_3 і тому не має зміщень у КР спектрі молекули **44** в порівнянні з молекулою **43**.



а



б

Рис. 4.14. Розрахований (крива 1) методом DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) та експериментальний (крива 2) КР спектр молекул **43** (**а**) і **44** (**б**) [69, 86] (*– позначено артефакт або лінію лазера)

Таким чином, загальною особливістю для симетричних деформаційних коливань CH метильних груп є їх змішування з валентними асиметричними коливаннями C=C бензенових циклів та невеликий зсув у низькочастотну область для молекули тетраселена[8]циркулену **44** в ІЧ та КР спектрах в порівнянні з молекулою тетратіа[8]циркулену **43**.

Крутильні коливання груп CH_3 розраховані в діапазоні 1242–835 $см^{-1}$ для молекули тетратіа[8]циркулену **43** і 1232–790 $см^{-1}$ – для молекули тетраселена[8]циркулену **44**. В області 1211–1147 $см^{-1}$ для молекули **43** (1189–1146 $см^{-1}$ для **44**) цей тип коливань не змішується з іншими типами коливань. Відповідні їм смуги слабкої інтенсивності спостерігаються в експериментальних ІЧ спектрах молекул **43** і **44** при 1206, 1165 $см^{-1}$ (рис. 4.13а) і 1223, 1160 $см^{-1}$ (рис. 4.13б), відповідно. У спектрах КР крутильні коливання груп CH_3 обумовлюють лінії при 1168, 1159, 1153, 1136 $см^{-1}$ для **43** і 1190, 1176, 1159, 1150, 1136 $см^{-1}$ для **44**, відповідно (рис. 4.14а і б). Крутильні коливання метильних груп також містять вклад валентних коливань зв'язків C–O, C–S (C–Se) [86].

Скелетні C–O коливання. Коливання $\nu(C_{бенз.}–O)$ симетрії b_1 розраховані при 1135 $см^{-1}$ у молекулі тетратіа[8]циркулену **43** і при 1123 $см^{-1}$ у молекулі тетраселена[8]циркулену **44** [86]. В експериментальному ІЧ спектрі **44** ці коливання дають вклад у плече при 1101 $см^{-1}$; в ІЧ спектрі **43** коливання $\nu(C_{бенз.}–O)$ мають нульову інтенсивність. В експериментальних КР спектрах досліджуваних молекул вони сприяють утворенню слабкої

смуги при 1125 см$^{-1}$ для молекули **43** (рис. 4.14а) і 1119 см$^{-1}$ для молекули **44** (рис. 4.14б), відповідно.

Скелетні коливання метоксильних груп (O–CH_3) спостерігаються в діапазоні 1055–890 см$^{-1}$ для молекули **43** (1048–864 см$^{-1}$ для **44**) та є змішаними з крутильними коливаннями груп CH_3 та валентними коливаннями C–S (C–Se). Серія ІЧ-смуг, відповідних цьому типу коливань, спостерігається при 1056, 1029, 958, 917 см$^{-1}$ (рис. 4.13а) для сполуки **43** і 1046, 1013, 952, 883 см$^{-1}$ (рис. 4.13б) для **44**. Валентні коливання O–CH_3 при 1056 см$^{-1}$ у **43** і 1046 см$^{-1}$ у **44** досить інтенсивні в ІЧ спектрах, в той час як в КР спектрах O–CH_3 коливання є малоактивними.

Коливання циклів. Валентні коливання C=C молекули бензену спостерігаються в ІЧ спектрі в області 1625–1430 см$^{-1}$ [169]. 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 [171], 1479 см$^{-1}$ в конденсованій фазі [172]).

В ІЧ спектрі молекули **43**, 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$^{-1}$. В експериментальному ІЧ спектрі молекули **43** спостерігається добре помітна смуга при 1420 см$^{-1}$ та смуги при 1459 і 1264 см$^{-1}$ (рис. 4.13а), які відносяться до коливань типу ν_{ac}(C=C). В розрахованому ІЧ спектрі молекули **44** (рис. 4.13б) розраховані (1447, 1408 і 1231 см$^{-1}$) та відповідні їм експериментальні частоти (1445, 1409 і

1246 $см^{-1}$) асиметричних C=C коливань є зміщеними в низькочастотну область в порівнянні з молекулою **43**.

У КР спектрі молекули **44** валентні асиметричні C=C коливання бензенових циклів є більш активними в порівнянні з тими ж коливаннями в молекулі **43**. 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 **43**.

В спектрі ІЧ до скелетних коливань бензенових циклів, включаючи валентні коливання C=C зв'язків і коливання типу Кекуле, належать сильно інтенсивні смуги при 1312 $см^{-1}$ (експ. 1321 $см^{-1}$) у спектрі молекули **43** і 1303 $см^{-1}$ (експ. 1310 $см^{-1}$) у спектрі молекули **44**. Цей тип коливань розрахований в ІЧ і КР спектрах молекули бензену при 1311 $см^{-1}$ і є забороненим по симетрії. Чітка поява цього піку в ІЧ спектрі **43** і **44** (рис. 4.13) є яскравим проявом взаємного впливу атомів та ефекту спряження. У спектрах КР молекул **43** і **44** коливання типу Кекуле обумовлюють лінії помірної інтенсивності при 1285 $см^{-1}$ (експ. 1282 $см^{-1}$) і 1267 $см^{-1}$ (експ. 1253 $см^{-1}$), відповідно (рис. 4.14).

У КР спектрі молекули **44** лінія при 1555 $см^{-1}$ перекривається більш інтенсивною лінією при 1546 $см^{-1}$, яка крім симетричних C=C коливань містить вклад валентних і деформаційних коливань селенофенових фрагментів. В експериментальному КР спектрі молекули **44** спостерігаються дві лінії при 1572 і 1547 $см^{-1}$. Аналогічні лінії, що не перекриваються, були також розраховані в спектрі молекули **43** (рис. 4.14а, крива 1).

Коливання тіофенових і селенофенових фрагментів. Симетричні коливання $C^{\alpha}C^{\beta}$ зв'язків змішані з

позаплощинними коливаннями $C^{\alpha}C^{\beta}$ 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 $см^{-1}$) [173] для тіофену і при 1429 $см^{-1}$ для молекули селенофену (експ. 1423, 1421 і 1419 $см^{-1}$ в газовій, рідкій та твердій фазах, відповідно) [173]. У розрахованих коливальних спектрах молекул **43** і **44** ці коливання розщеплюються, утворюючи інтенсивну лінію при 1241 $см^{-1}$ і слабкішу лінію при 1425 $см^{-1}$ у спектрі КР молекули **43** (рис. 4.14а), 1231 і 1416 $см^{-1}$, відповідно, – для **44** (рис. 4.14б). Найбільш інтенсивна лінія обумовлена вкладом симетричних валентних коливань CX, слабка лінія – вкладом деформаційних коливань CX (X – S, Se).

Симетричні коливання $C^{\alpha}C^{\beta}$ зв'язків симетрії b_2 дозволені в ІЧ і КР спектрах молекул тіофену і селенофену і розраховані при 1520 $см^{-1}$ для тіофену, при 1528 $см^{-1}$ для селенофену [173]. В ІЧ спектрах молекул тіофену і селенофену ці коливання є слабкими і тому не спостерігаються. У молекулах **43** і **44** цей тип коливань змішується з коливаннями C=C зв'язків бензенових фрагментів. В ІЧ спектрі молекули **43** смуги при 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 **44** до цього типу коливань належать коливання при 1548 і 1343 $см^{-1}$. У розрахованих КР спектрах молекул **43** (рис. 4.14а) і **44** (рис. 4.14б) 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.

4.8. Перетворення активності коливань в інтенсивність у спектрах КР

Значення активності нормальних коливань (S_i) в спектрах КР, розраховані методом теорії функціоналу густини (DFT) [127–130], не ідентичні спостережуваним на досліді інтенсивностям КР (I_i), оскільки розрахунок не враховує збуджуючу частоту лазера і реальну температуру середовища. Активність НК при комбінаційному розсіянні світла обчислюється через похідну від поляризуючої здатності електронної оболонки. А в теорії функціоналу густини всі параметри електронних оболонок молекул розраховуються з перших принципів разом з мінімізацією повної енергії в рамках заданого функціоналу. Таким чином, розраховані КР спектри, побудовані в координатах активності, не можна прямо порівнювати з експериментально спостережуваними спектрами КР. Крім того, істотним недоліком розрахованих КР спектрів є сильне заниження активності низькочастотних коливань, які часто досить активні в спостережуваних КР спектрах, наприклад, азаокса[8]циркуленів [145] і тетраокса[8]циркуленів [148, 168].

Для перетворення активності КР (S_i) у відповідну інтенсивність (I_i) для *i*-того НК в роботах [174, 175] запропоновано формулу (4.1), яка використовується для розрахунку спектрів КР численних гетероциркуленів [142, 145, 146, 148, 168, 176]:

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

де ν_0 – збуджуюча частота лазера ν_i – частота *i*-того НК (см$^{-1}$), c_0 – швидкість світла у вакуумі ($2.9979 \cdot 10^{10}$ см/с), h – стала Планка ($6.6261 \cdot 10^{-27}$ ерг·с), k – стала Больцмана ($1.3806 \cdot 10^{-16}$ ерг/К), f – фактор перерахунку інтенсивності. Розраховані значення I_i виражаються, як правило, в частках від одиниці для порівняння з відповідними нормалізованими експериментальними спектрами.

Аналіз формули (4.1) показує, що множник $exp\left(-\frac{hc_0\nu_i}{kT}\right)$ експоненціально зменшується при зростанні частоти коливання ν_i і має вагомий вклад (більше 0.1) при значеннях ν_i не більше 476 см$^{-1}$. Саме тому розрахована інтенсивність I_i низькочастотних ліній КР на порядок (а іноді і більше) вище, ніж відповідні значення активності S_i. В іншій частині спектру КР (від 477 до 4000 см$^{-1}$) значення множника $exp\left(-\frac{hc_0\nu_i}{kT}\right)$ стає настільки малим, що ним можна знехтувати і вважати, що знаменник формули (4.1) рівний ν_i. Таким чином, найбільш впливовим фактором, що визначає абсолютну величину I_i в середній області частот, стає множник $(\nu_0 - \nu_i)^4$, який стрімко зменшується при зростанні ν_i; співвідношення $\frac{S_i}{\nu_i}$ (якщо знехтувати експоненціальним множником) є другорядним чинником, що визначає інтенсивність ліній КР, і практично нівелюється при значенні $S_i > 100$ Å^4/а.о.м.

4.9. Спектри поглинання тіациркуленів

Електронні спектри поглинання гетероциркуленів в УФ і видимій областях детально описані в літературі. Зокрема, в електронних спектрах розчинів тіа[7]циркуленів **17**, **86–88** в хлороформі [34] спостерігається яскраво виражена коливальна структура, подібна спектрам відповідних дегідрогеліценів [177]. Перший довгохвильовий максимум поглинання циркуленів **17**, **86–88** зміщений у довгохвильову область (червоний зсув) в середньому на 20 нм по відношенню до аналогічної смуги у спектрах дегідрогеліценів. Крім того, спектри поглинання тіа[7]циркуленів є малочутливими до числа тіофенових ланок в макроциклі.

На відміну від тіа[7]циркуленів, в спектрах поглинання октатіа[8]циркулену **29** коливальна структура не простежується (рис. 4.15) [17, 59], проте спостерігається висока чутливість до типу кристалічної структури. При цьому, аморфний циркулен **29** не поглинає світло у видимій області і має білий колір: у його спектрі спостерігається широка негаусової форми смуга поглинання з максимумом при 244 нм (рис. 4.15, крива 1). Шляхом розкладання контура смуги в ній виділено також плече при 277 нм і дуже слабкий перехід на довгохвильовому крилі при 308 нм (рис. 4.15). Аналогічні гаусові криві виділені і в спектрі розчину сульфловеру в гексані з невеликими зміщеннями в синю область. Після кристалізації октатіа[8]циркулен **29** набуває червоного забарвлення, його спектр має додаткові слабкі смуги поглинання у видимій області при 416 і 527 нм [59].

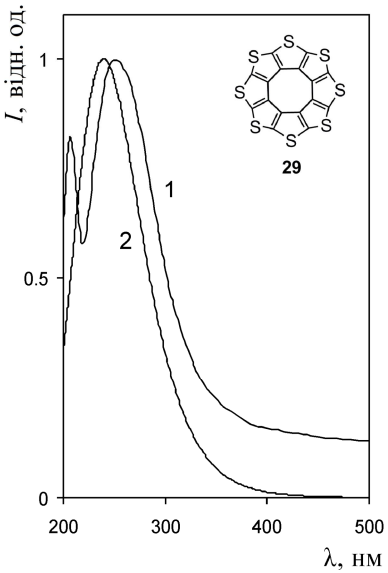


Рис. 4.15. УФ спектри октатіа[8]циркулену (**29**): 1 – спектр свіжосублімованої плівки білого кольору (час сублімації 2.5 хв) [59], 2 – розрахований методом TD DFT/B3LYP/6-31G(d)

К. Авага і співавтори [17] пояснили забарвлення сульфловеру **29** в тонких плівках (≈ 500 нм) на основі явища інтерференції світла, однак мікрокристали товщиною близько 10 мкм також мають червоний колір [59]. Очевидно, що забарвлення кристалічного сульфловеру **29** не пов'язане з інтерференцією в тонких плівках і викликане проявом сильних міжмолекулярних взаємодій [59, 73], тобто поглинання у видимій області має природу колективних збуджень. У аморфному стані поглинання УФ-світла обумовлено виключно ізольованими молекулами, що доведено квантово-хімічними розрахунками [59, 142, 152]: експериментальний спектр поглинання аморфного сульфловеру майже точно збігається з розрахованим спектром поглинання ізольованої молекули. Молекула сульфловеру **29** високосиметрична і належить до точкової групи D_{8h}, тому її спектри підпорядковуються складним правилам відбору,

для яких характерно багато заборонених переходів при електронному збудженні.

Розрахунок методом TD DFT (табл. 4.2, рис. 4.15, 4.16а) передбачає найбільш інтенсивну смугу поглинання при 239 нм, яка співвідноситься з експериментальним максимумом 244 нм. Крім того, у розрахованому спектрі має місце слабкий електронний перехід при 262 нм, який співвіднесений з контуром смуги при 277 нм, отриманого при комп'ютерному розкладанні експериментального спектру поглинання (розкладання на рис. 4.15 не показано).

Таблиця 4.2[*]

Розраховані параметри вертикальних електронних переходів у спектрі поглинання октатіа[8]циркулену

ЗС	Перехід	$\lambda_{вак}$, нм	$f_{вак}$	M *а.о.*	Природа переходу (у вакуумному наближенні)
T_1	$X^1A_{1g} \rightarrow 1^3B_{1g}$	421	0.000	0	0.40[(111→115) + + (112→116)]+0.35(108→113)
$S_{1(2)}$	$X^1A_{1g} \rightarrow 1^1E_{3g}$	315 (308)[a]	0.000	0	0.61 (111, 112→114)
$S_{24(25)}$	$X^1A_{1g} \rightarrow 1^1E_{1u}$	262 (277)[a]	0.066	0.757	0.41 [(109→115) –110→116)] 0.41 [(109→116)+(110→115)]
$S_{46(47)}$	$X^1A_{1g} \rightarrow 2^1E_{1u}$	239 (244)[a]	0.835	2.560	0.33[(111→120) +(112→121)] 0.33[(111→121) –(112→120)]

[*]Примітка до табл. 4.2: ЗС – збуджений стан;

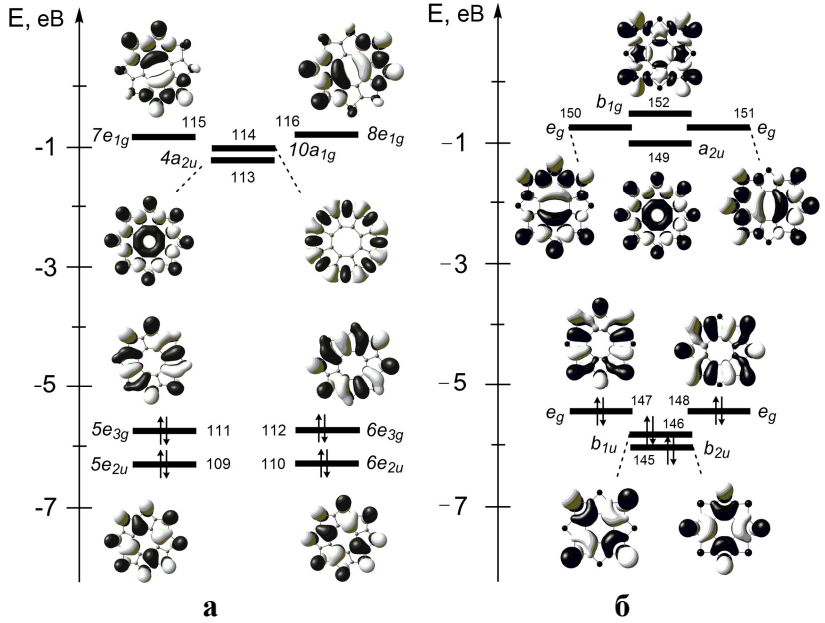
$\lambda_{вак}$ – довжини хвиль переходів, розрахованих у вакуумному наближенні (нм);

$f_{вак}$ – сила осцилятора при розрахунку у вакуумному наближенні;

M – електричний дипольний момент переходу;

[a] – експериментальні дані [142].

Слабкий обертон комп'ютерного розкладання при 308 нм [142] ми відносимо до першого розрахованого синглет-синглетного переходу $X^1A_{1g} \rightarrow 1^1E_{3g}$ при 315 нм (табл. 4.2). Цей перехід є забороненим і дозволяється за рахунок електронно-коливальних взаємодій і змішування з $^1E_{1u}$ станами за рахунок коливань e_{2u}-типу, чим можна пояснити малу, але ненульову інтенсивність даної довгохвильової смуги.



а **б**

Рис. 4.16. Діаграми молекулярних орбіталей для молекул октатіа[8]циркулену (**а**) і *сим*-тетраселена-тетратіа[8]циркулену (**б**)

Найнижчий триплетний стан 1^3B_{1g} має енергію 2.95 еВ, що повинно відповідати фосфоресценції з довжиною хвилі 421 нм (табл. 4.2). Цей триплет-синглетний перехід заборонений навіть з урахуванням

спін-орбітальної взаємодії (СОВ) і може дозволятися тільки за рахунок спін-вібронних збурень або за одночасного урахування СОВ та електронно-коливальної взаємодії.

Розрахований УФ-спектр поглинання молекули *сим*-тетраселенатетратіа[8]циркулену (**30**) (табл. 4.3) дуже схожий на аналогічний для молекули октатіа[8]циркулену (**29**), що обумовлено схожістю граничних молекулярних орбіталей (рис. 4.16). Але наявність важких атомів Se викликає зниження симетрії молекули до точкової групи D_{4h} та зміну енергії граничних молекулярних орбіталей, що обумовлює незначні відмінності в енергіях відповідних збуджених станів.

Таблиця 4.3*

Розраховані параметри вертикальних електронних переходів у спектрі поглинання *сим*-тетраселенатетратіа[8]циркулену

ЗС	Перехід	$\lambda_{вак}$, нм	$f_{вак}$	M_{xy}, а.о.	μ_{xy}, β	Віднесення переходу (у вакуумному наближенні)
T_1	$X^1A_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g}$	433	0.000	0.000	0.00	0.40[(147→151) – (148→150)]
$S_{1(2)}$	$X^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g$	309	0.000	0.000	0.28	0.51 (147→152)–0.43(148→152); 0.51 (148→152)+0.43(147→152)
$S_{18(19)}$	$X^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_u$	277	0.027	0.491	0.00	0.54(146→150)+0.24(145→151); 0.54(146→151) – 0.24(145→150)
$S_{23(24)}$	$X^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_u$	271	0.013	0.340	0.00	0.41(147→157)–0.32(148→157); 0.41(148→157)+0.32(147→157).
$S_{48(49)}$	$X^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_u$	245	0.751	2.459	0.00	0.52(148→159) +0.33(147→157) 0.52(147→159) –0.33(148→157);

*Примітка: ЗС – збуджений стан;
$\lambda_{вак}$ – довжини хвиль переходів, розрахованих у вакуумі;
$f_{вак}$ – сила осцилятора при розрахунку у вакуумі;
M – електричний дипольний момент переходу;
μ – магнітний дипольний момент переходу;
β – магнетон Бора.

Наприклад, двічі вироджена ВЗМО e_g-симетрії молекули **30** має вищу енергію, ніж аналогічні орбіталі симетрії e_{3g} молекули **29** (рис. 4.16). У той же час енергії НВМО a_{2u}-типу для обох молекул дуже близькі. Як наслідок, триплетні збуджені стани **30** мають нижчу енергію порівняно з **29**.

У підсумку слід відзначити, що форма УФ-спектрів поглинання молекул **29** та **30** утворюється за рахунок інтенсивних двічі вироджених збуджень типу $X^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_{1u}$ і $X^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_u$, відповідно. Електронні переходи симетрії $X^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2u}$ для обох молекул мають набагато слабшу інтенсивність в електро-дипольному наближенні, оскільки вони поляризовані перпендикулярно до площини молекули та фактично є $\pi \rightarrow \sigma^*$ збудженнями. Очевидно, що ці переходи перекриваються більш інтенсивними переходами в ${}^1E_{1u}$ і ${}^1E_u$ стани і в спектрах обох сполук не проявляються.

За даними табл. 4.2 та 4.3 можна стверджувати, що циркулени **29** та **30** є безбарвними сполуками, якщо розглядати спектри поглинання одиничних молекул в газовій фазі. Цей висновок узгоджується з експериментальними спостереженнями [142], оскільки циркулени **29** та **30** в аморфному стані справді є безбарвними речовинами.

4.10. Спектри поглинання тетраокса[8]циркуленів і азаокса[8]циркуленів

УФ-видимий спектр поглинання тетраокса-[8]циркулену **16** в розчині дихлорметану наведений на рис. 4.17 (крива 3) [11, 17]. У спектрі є дуже слабка смуга з максимумом при 415 нм, яка обумовлена першим електронним переходом $X^1A_{1g} \rightarrow 1A_{2g}$ [17, 142]. В області

358–376 нм спостерігаються дві більш інтенсивні смуги і в ультрафіолеті – дуже інтенсивна смуга з максимумом при 264 нм. На УФ границі даного спектра видно також наростаючу смугу середньої інтенсивності (рис. 4.17).

На основі квантово-хімічних розрахунків методом TDDFT/B3LYP/6-31G(d) встановлено, що в електронному спектрі циркулену **16** перший перехід $X^1A_{1g} \rightarrow 1A_{2g}$, який у роботі [142] співвіднесений з експериментальним максимумом 415 нм, який має місце строго при 415 нм і відповідає збудженню з верхньої зайнятої молекулярної орбіталі (ВЗМО) симетрії $2b_{2u}$ на нижчу вакантну молекулярну орбіталь (НВМО) симетрії $2b_{1u}$ (рис. 4.18) [17, 142]. Цей перехід при 415 нм заборонений в електродипольному наближенні і дозволений як магнітно-дипольний. Він має порівняно високий магнітний момент переходу $\mu_z = 3.4\beta$ (β – магнетон Бора). Відповідна сила осцилятора (*f*) для чисто магнітного переходу рівна 1.1×10^{-7}, що не дозволяє пояснити спостережувану інтенсивність, експериментальна оцінка якої на 3–4 порядки вища ($f \approx 10^{-3}$). Очевидно, що даний перехід обумовлений електронно-коливальною взаємодією станів $^1A_{2g}$ і ^1E_u за рахунок коливань e_u-типу.

Переходи $X^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_u$ типу дозволені в електродипольному наближенні і поляризовані в площині молекули; в рамках теорії збурень e_u-коливання змішують стани $^1A_{2g}$ і ^1E_u і дозволяють переходам $X^1A_{1g} \rightarrow 1^1A_{2g}$ «запозичувати» інтенсивність від дозволеного двічі виродженого переходу $X^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_u$. Таким чином, $S_0 \rightarrow S_1$ перехід стає слабко дозволеним і спостерігається в експериментальному спектрі поглинання, за рахунок чого флуоресценція циркулену **16** слабко дозволена і

обумовлена розпадом двох близько розміщених синглетних збуджених станів симетрії ^1E_u і $^1A_{2g}$ із сумарним квантовим виходом Ф = 0.09 [11, 17]. Дві наступні, більш інтенсивні, смуги поглинання молекули тетраокса[8]циркулену **16** (358 і 376 нм) обумовлені електронним переходом $X^1A_{1g} \rightarrow 1^1E_u$.

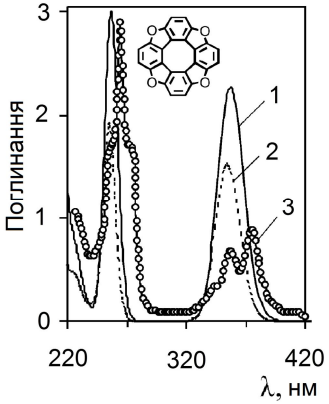
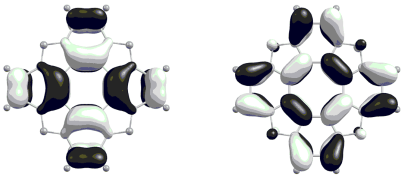


Рис. 4.17. УФ-видимий спектр молекули тетраокса[8]циркулену **16**: 1 – розрахунок методом TDDFT/B3LYP/6-31G(d) з урахуванням впливу розчинника CH_2Cl_2; 2 – розрахунок у вакуумному наближенні; 3 – експеримент [11]



$2b_{2u}$ (B3MO) **$2b_{1u}$ (HBMO)**

Рис. 4.18. Граничні молекулярні орбіталі молекули тетраокса[8]циркулену **16**, розраховані методом DFT/B3LYP/6-31G(d). Перехід між ними відповідає слабкій (забороненій) смузі при 415 нм

Розрахунки методом TD DFT передбачають лише один дозволений перехід в даній області, тому ці смуги віднесені до вібронної прогресії. Електронно-коливальний 0-0 перехід при 376 нм є більш інтенсивним, ніж 0-1 перехід при 358 нм. У спектрі поглинання молекули

тетраокса[8]циркулену **16** спостерігається навіть 0-2 перехід як слабкий перегин на даній смузі поглинання (близько 342 нм) [142]. Ця коливальна прогресія характеризується приблизно однаковим інтервалом в 0.16 еВ і повинна відповідати повносиметричному коливанню a_{1g} з частотою 1240 см$^{-1}$ (коливальна мода ν_{71}, віднесена до коливань δ(CH)/ν(CO), ν(CC) у фазі) [142, 148].

Подібно найпростішому тетраокса[8]циркулену **16**, в електронних спектрах інших симетричних тетраокса[8]циркуленів також яскраво проявляється коливальна структура. Прикладом цього може слугувати спектр поглинання циркулену **21** (R = H), в якому чітко виділяються смуги при 412 і 390 нм (рис. 4.19), але розрахунки передбачають лише один електронний перехід типу $^1A_g \rightarrow {}^1B_{1u}$ в цій області. Таким чином, друга смуга поглинання (390 нм) віднесена до вібронного 0-1 переходу.

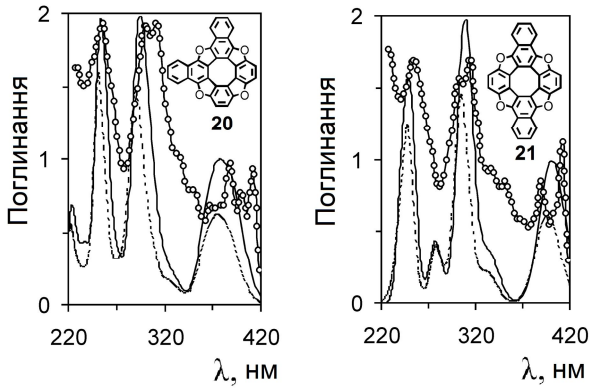


Рис. 4.19. УФ-видимий спектр молекул тетраокса[8]циркуленів **20** і **21**: суцільна лінія – розрахунок методом TDDFT/B3LYP/6-31G(d) з урахуванням впливу розчинника CH_2Cl_2, пунктирна лінія – розрахунок у вакуумному наближенні, зерниста лінія – експеримент [11]

Аналогічні спектральні властивості характерні для циркулену **20** в області поглинання 320–400 нм. Особливість цього спектру полягає в безпосередній близькості двох електронних переходів, розрахованих при 368 і 389 нм, які відповідають одній широкій смузі поглинання з максимумом при 377 нм (рис. 4.19). В експериментальному спектрі кожен з цих переходів має яскраво виражену коливальну структуру: зокрема, добре простежуються інтенсивні 0-0 смуги і менш інтенсивні 0-1 вібронні сателіти. Оскільки сполуки **20** і **21** є ізомерами, їх УФ-видимі спектри поглинання в цілому схожі, але коливальна структура у спектрі **20** виражена в меншій мірі. Для циркуленів **20** і **21** перший електронний перехід добре дозволений по симетрії, а квантовий вихід флуоресценції цих сполук є досить високим (Ф = 0.51 і 0.83 відповідно).

Спектри флуоресценції всіх тетраокса[8]циркуленів (порівняння наведено на рис. 4.20), а також азаокса[8]циркуленів **31**, **33** [63] також мають яскраво виражену коливальну структуру та є дзеркально-симетричними [11, 17] по відношенню до відповідних спектрів поглинання, що свідчить про несуттєві зміни молекулярної структури і частот коливань в збудженому стані молекул тетраокса[8]циркуленів. Слід відмітити, що величина стоксового зсуву для більшості тетраокса-[8]циркуленів **19–22** досить низька, в той час як для найпростішого тетраокса[8]циркулену **16** відповідний зсув є значно більшим (рис. 4.20), що обумовлено специфікою його спектру випромінювання.

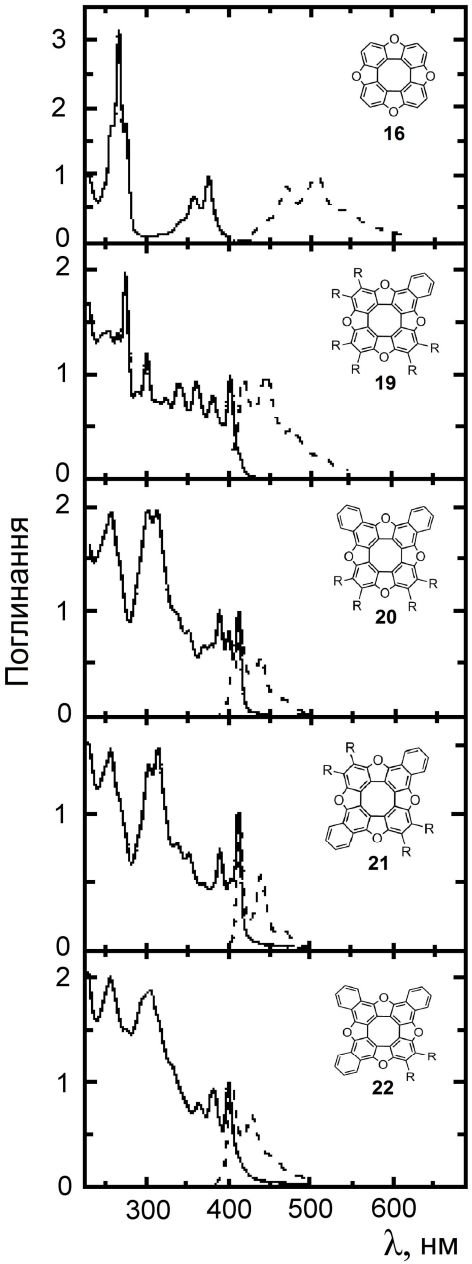


Рис. 4.20. Спектри поглинання (суцільна лінія) і флуоресценції (пунктирна лінія) серії тетраокса[8]циркуленів, виміряні в дихлорметані [11]

Зокрема, перший електронний перехід в спектрі поглинання тетраокса[8]циркулену **16** в області 415 нм заборонений в електро-дипольному наближенні і практично не дає внеску в спектр флуоресценції, в той час як двічі вироджений стан S_2 добре флуоресціює, що на перший погляд суперечить правилу Каша. Однак, кінетика затухання флуоресценції тетраокса[8]циркулену **16** дійсно показує два канали релаксації (швидкий 5.5 нс і повільний 10 нс [11] які, ймовірно, відповідають світінню з S_2 і S_1 станів, відповідно.

Квантово-хімічні розрахунки спектру випромінювання тетраокса[8]циркулену **16** з одночасним урахуванням ефектів Франка-Кондона і Герцберга-Теллера доводять слабку (але не нульову) інтенсивність флуоресценції з S_1 стану, в той час як майже дзеркально-симетричний спектр випромінювання відображає коливальну структуру переходу S_0-S_2 з великим стоксовим зсувом (на рис. 4.20 видно 0-0 і 0-1 смуги як в поглинанні, так і у випромінюванні). Як випливає з розрахунків методом TD DFT, даний перехід характеризується значною силою осцилятора (0.35), що і визначає велику інтенсивність у випромінюванні. В інших молекулах тетраокса[8]циркуленів (**19**–**22**) перший S_0-S_1 перехід є дозволеним по симетрії і характеризується великою силою осцилятора. Причому у спектрі випромінювання помітно лише прогресію саме цього переходу з інтенсивною 0-0 лінією і незначним стоксовим зсувом. Це також узгоджується з високим квантовим виходом флуоресценції усіх тетраокса[8]циркуленів, крім циркулену **16**.

Необхідно також звернути увагу на роль інтеркомбінаційної конверсії в дезактивації

флуоресцентного стану гетероциркуленів, яка б приводила до заселення триплетних станів, відповідальних за фосфоресценцію. Однак, фосфоресценція гетероциркуленів, в більшості випадків, є забороненою навіть з урахуванням спін-орбітальної взаємодії і може бути слабко дозволеною лише за рахунок спін-вібронних збурень [17]. Крім того, для гетероциркуленів характерною особливістю є досить велика S_1-T_1 щілина (понад 1 еВ для октатіа[8]циркулену і тетраселенатетратіа[8]циркулену [73] і близько 0.6 еВ для тетраокса[8]циркулену **16** [25]), тому можна сказати, що процес S_1-T_1 конверсії малоймовірний, однак заселення більш високолежачих триплетних станів цілком можливо з урахуванням спін-орбітальної взаємодії та спін-вібронних збурень.

Одним із шляхів поліпшення люмінесцентних властивостей тетраокса[8]циркуленів є зниження симетрії їх молекул за рахунок функціоналізації зовнішнього циклу алкільними замісниками, а також шляхом заміщення атомів Оксигену атомами Нітрогену в макроциклі. За даним принципом були синтезовані азаокса[8]циркулени **31** і **33** [62, 63]. Дані сполуки, на відміну від тетраокса[8]циркулену **16**, характеризуються інтенсивним поглинанням у видимій області в діапазоні 380–450 нм (рис. 4.21) і порівняно високим квантовим виходом флуоресценції (Ф = 0.3–0.9) [62, 63].

Для пояснення цих особливостей була проведена квантово-хімічна інтерпретація електронних спектрів поглинання азаокса[8]циркуленів **31** і **33** на рівні методу TDDFT/B3LYP/6-31G(d) [129, 130, 178]. Молекули азаокса[8]циркуленів належать до точкової групи симетрії C_s (основний електронний стан 1A'). Тому в спектрі

проявляються електронні переходи всього двох типів: $X^1A' \rightarrow {}^1A''$ і $X^1A' \rightarrow {}^1A''$ типу, які є дозволеними в електродипольному наближенні.

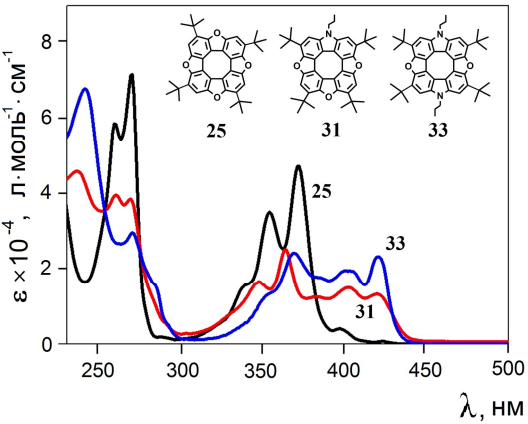


Рис. 4.21. Експериментальні УФ-видимі спектри поглинання тетраокса[8]циркулену **25** і азаокса[8]циркуленів **31** і **33**

Для циркуленів **31** і **33** перший електронний перехід характеризується досить слабкою інтенсивністю, але в експерименті йому відповідають смуги середньої інтенсивності при 420 і 419 нм, відповідно, що, очевидно, пов'язано з проявом вібронних ефектів. Для порівняння, перший електронний перехід в спектрі *трет*-бутилзаміщеного тетраокса[8]циркулену **25** (рис. 4.21) залишається строго забороненим по симетрії (точкова група C_{4h}) і в спектрі поглинання проявляється у вигляді слабкого поглинання в області 420 нм, подібно до незаміщеного тетраокса[8]циркулену **16** [142].

4.11. Спектри поглинання тетратіа- і тетраселена[8]циркуленів

Експериментальний УФ-видимий спектр молекул тетратіа- і тетраселена[8]циркуленів (**43** і **44**) наведений на рис. 4.22 (сині лінії). УФ-видимі спектри поглинання молекул **43** і **44** складаються з двох смуг: перша смуга поглинання спостерігається в довгохвильовій області (320–450 нм), друга смуга розміщена в короткохвильовій області УФ спектру. Експериментальні УФ-видимі спектри [69] циркуленів **43** і **44** добре відтворюються розрахунками, наведеними в роботі [86], методом TDDFT/B3LYP/6-311++G(d,p) (рис. 4.21, червоні криві), які забезпечують можливість якісно інтерпретувати орбітальну природу спостережуваних смуг поглинання (табл. 4.4).

Для обох досліджуваних молекул тетратіа- (**43**) і тетраселена[8]циркуленів (**44**) перший електронний перехід $S_0 \rightarrow S_1$ є симетрично дозволеним, але має дуже низьку інтенсивність в електродипольному наближенні, що відповідає слабкій інтенсивності флуоресценції [69]. Зокрема, для циркулену **44** максимум флуоресценції спостерігається при 489 нм, що відповідає синьому світлу, в той час як циркулен **43** показує флуоресценцію з максимумом при 464 нм з двома плечима при 447 нм і 485 нм [69]. Смуги випромінювання гетероциркуленів **43** і **44** характеризуються відносно вузькою шириною (близько 200 нм) та слабкою інтенсивністю флуоресценції. Цікаво, що для молекули **43** інтенсивність флуоресценції відносно вища, ніж для молекули **44**, що добре узгоджується з розрахованими силами осциляторів для $S_0 \rightarrow S_1$ електронного переходу (табл. 4.4). У роботі [86] припущено, що $S_0 \rightarrow S_1$ перехід утворює вібронний

0-1-сателіт близько 403 нм в спектрі поглинання молекули **43**, який спостерігається у вигляді плеча справа на смузі поглинання при 391 нм (рис. 4.21, синя лінія), що добре узгоджується з результатами роботи [69].

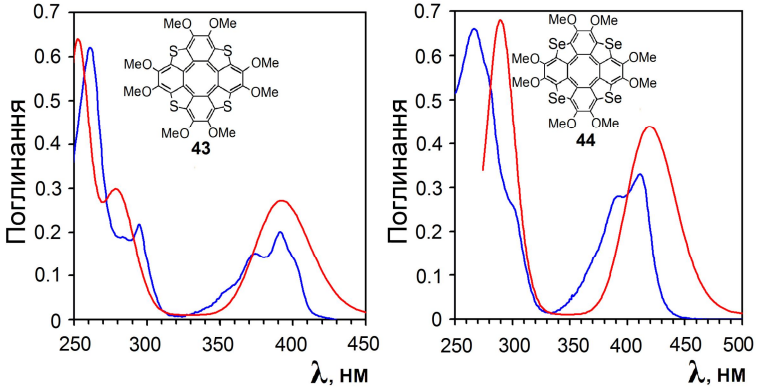


Рис. 4.21. УФ-видимі спектри поглинання для молекул тетратіа- (**43**) і тетраселена[8]циркулену (**44**): синя лінія – експериментальний спектр, виміряний у розчині CH_2Cl_2 [69]; червона лінія – розрахунок методом TDDFT/B3LYP/6-311++G(d,p) з урахуванням впливу розчинника (розчинник – CH_2Cl_2) [86]

Для молекули **44** перший $S_0 \rightarrow S_1$ перехід є вібронно неактивним і проявляється у спектрі флуоресценції та електронному спектрі поглинання у вигляді одиночної смуги [69]. Другий і третій електронні переходи у квазівиродженні 1^1B_3 і 1^1B_2 збуджені стани (табл. 4.4) обумовлюють сильні смуги в експериментальних спектрах при 391 і 411 нм для циркуленів **43** і **44**, відповідно. У спектрах також видно 0-1 смугу з відповідними максимумами при 373 і 391 нм для сполук **43** і **44** (табл. 4.4). У спектрі поглинання **43** помітно навіть дуже слабкий 0-2 вібронний перехід (рис. 4.21, табл. 4.4).

Таблиця 4.4[*]

Довжини хвиль (λ), віднесення, природа і сили осциляторів (f) окремих електронних переходів в електронних спектрах поглинання молекул **43** і **44**, розраховані методом TDDFT/B3LYP/6-311++G(d,p)

ЗС[а]	Перехід	$\lambda_{розр}$[б], нм	$\lambda_{експ}$, нм	f	Віднесення
Тетраті[8]циркулен (43)					
S_1	$X^1A \rightarrow 1^1B_1$	414	422 (0-0) 403 (0-1)	0.0011	B3MO-2 → HBMO (99%)
S_2	$X^1A \rightarrow 1^1B_2$	392	391 (0-0) 373 (0-1) 355 (0-2)	0.377	B3MO → HBMO (96%)
S_3	$X^1A \rightarrow 1^1B_3$	392		0.377	B3MO-1 → HBMO (96%)
S_8	$X^1A \rightarrow 2^1B_2$	285	294	0.207	B3MO-2 → HBMO+1 (71%)
S_9	$X^1A \rightarrow 2^1B_3$	285		0.207	B3MO-2 → HBMO+2 (71%)
S_{13}	$X^1A \rightarrow 3^1B_3$	275		0.260	B3MO-3 → HBMO+1 (76%)
S_{14}	$X^1A \rightarrow 3^1B_3$	275		0.260	B3MO-3 → HBMO+2 (76%)
S_{26}	$X^1A \rightarrow 7^1B_2$	252	261	0.811	B3MO → HBMO+4 (62%)
S_{27}	$X^1A \rightarrow 7^1B_3$	252		0.813	B3MO-1 → HBMO+4 (62%)
Тетраселена[8]циркулен (44)					
S_1	$X^1A \rightarrow 1^1B_1$	442		0.0009	B3MO-2 → HBMO (99%)
S_2	$X^1A \rightarrow 1^1B_3$	420	411 (0-0) 391 (0-1)	0.346	B3MO → HBMO (97%)
S_3	$X^1A \rightarrow 1^1B_2$	419		0.335	B3MO-1 → HBMO (97%)
S_9	$X^1A \rightarrow 2^1B_3$	300	301	0.139	B3MO-2 → HBMO+1 (61%)
S_{10}	$X^1A \rightarrow 2^1B_2$	300		0.107	B3MO-2 → HBMO+2 (55%)
S_{15}	$X^1A \rightarrow 4^1B_2$	289	267	0.330	B3MO → HBMO+3 (48%) B3MO-2 → HBMO+2 (36%)
S_{16}	$X^1A \rightarrow 4^1B_3$	288		0.331	B3MO-1 → HBMO+3 (50%) B3MO-2 → HBMO+1 (31%)

[*]Примітка до табл. 4.4:

[а] ЗС – збуджений стан;

[б] розрахунок проведений в рамках сольватаційної моделі PCM (розчинник – CH_2Cl_2).

Для молекули **44** перший $S_0 \rightarrow S_1$ перехід є вібронно неактивним і проявляється у спектрі флуоресценції та електронному спектрі поглинання у вигляді одиночної смуги [69]. Другий і третій електронні переходи у квазівироджені 1^1B_3 і 1^1B_2 збуджені стани (табл. 4.4), що обумовлюють сильні смуги в експериментальних спектрах при 391 і 411 нм для **43** і **44**, відповідно. У спектрах також видно 0-1 смугу з відповідними максимумами при 373 і 391 нм для сполук **43** і **44** (табл. 4.4). У спектрі поглинання **43** помітно навіть дуже слабкий 0-2 вібронний перехід (рис. 4.21, табл. 4.4).

Поглинання в короткохвильовій області експериментального спектру **43** складається з двох смуг з максимумами при 294 і 261 нм. Відповідно до розрахунків методом TDDFT/B3LYP/6-311++G(d,p) [86], смуга при 294 нм обумовлена комбінацією двічі вироджених переходів у 3^1B_3 і 3^1B_2 стани (табл. 4.4). Низьколежачі електронні переходи у стани 2^1B_3 і 2^1B_2 (табл. 4.4) перекриваються переходами $S_0 \rightarrow S_{13}$, S_{14}, в результаті чого утворюється смуга з максимумом при 279 нм. Смуга при 261 нм віднесена до переходів $X^1A \rightarrow 7^1B_3$ і $X^1A \rightarrow 7^1B_2$, які мають відносно високі сили осциляторів (табл. 4.4). Електронні переходи $X^1A \rightarrow n^1B_3$ і $X^1A \rightarrow n^1B_2$ поляризовані вздовж осей *x* і *y*, відповідно (рис. 4.21) і відповідають $\pi \rightarrow \pi^*$ збудженням (форми МО представлені на рис. 4.22). Слід відмітити, що виродження електронних станів B_2 і B_3 у спектрі **43** є нестрогим в рамках точкової групи симетрії D_2. Молекула **44** 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 [142, 143]. З іншого боку, структура молекули **44** значно

вигнута, тобто її геометрія значно відхиляється від площини і точкової групи симетрії D_{4h}, що обумовлює розщеплення B_2 і B_3 станів в розрахованому спектрі **44** як по енергії, так і по інтенсивності відповідних переходів (табл. 4.4).

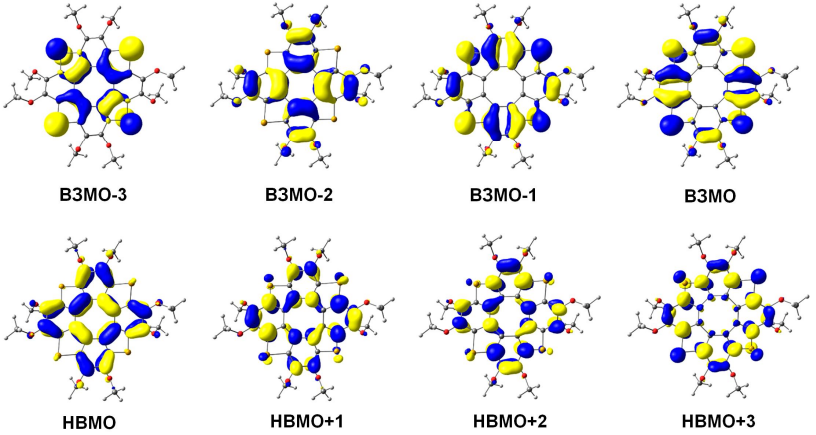


Рис. 4.22. Форми окремих молекулярних орбіталей для молекул **43** і **44**. (Для обох сполук форми МО однакові)

Аналогічно до циркулену **43**, в експериментальному спектрі поглинання молекули **44** спостерігається інтенсивна смуга при 267 нм, на якій виділяється праве плече близько 301 нм. Розрахунок [86] передбачає наявність лише однієї смуги в спектрі циркулену **44** при 289 нм (табл. 4.4), 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. 4.4). Однак у теоретичному спектрі вони повністю накладаються, утворюючи основну смугу при 289 нм (рис. 4.21, табл. 4.4).

РОЗДІЛ 5

ВІБРОННІ ЕФЕКТИ В ЕЛЕКТРОННИХ СПЕКТРАХ ПОГЛИНАННЯ ГЕТЕРОЦИРКУЛЕНІВ

Вібронна або електронно-коливальна взаємодія – це взаємодія електронів з коливаннями ядер в молекулі або кристалі [179]. Це один з механізмів, який перетворює заборонені переходи в електронних спектрах молекул в дозволені. Суть вібронної взаємодії полягає у примішуванні до основного стану збуджених станів іншої симетрії в результаті несиметричних коливань молекули. Вібронна взаємодія індукує ті електронні переходи, що відбуваються між електронними станами з майже однаковою енергією для одних і тих же положень ядер. Цей різновид взаємодії має вагоме значення лише тоді, коли два стани належать до різних типів симетрії відповідної точкової групи. Результатом може бути неадіабатичний процес [179].

Наочним прикладом для розгляду прояву вібронних ефектів в електронному спектрі поглинання може слугувати молекула найпростішого тетраокса-[8]циркулену **16**. 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 слабке поглинання в експериментальному спектрі [142]. Більше того, молекула тетраокса[8]циркулену проявляє флуоресценцію при 508 нм з низьким квантовим виходом ($\Phi = 0.09$). Очевидно,

що цей перехід $S_0 \rightarrow S_1$ стає дозволеним за рахунок електронно-коливальних взаємодій. Подібна вібронна структура спостерігається в електронних спектрах інших гетероциркуленів [13].

В розділі наведені дані кількісної оцінки прояву вібронних ефектів, отриманих на основі розрахунків електронно-коливальної структури в спектрах поглинання серії гетероциркуленів в рамках наближень Франка-Кондона (ФК) [180–182] і Герцберга-Теллера (ГТ) [183], а також вібронно-активні моди та їх комбінації, що дають основний вклад у вібронну прогресію. Проведено аналіз структурних параметрів молекул гетероциркуленів в основному та збудженому електронних станах, оскільки зміна геометрії при збудженні відіграє визначальну роль у формуванні 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:

$$\mu_{n,m} = \langle \psi_n \mid \hat{\mu} \mid \psi_m \rangle \tag{5.1}$$

з оператором моменту електро-дипольного переходу:

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

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 [183, 184]. Використовуючи адіабатичне наближення Борна-Оппенгеймера і модель квантового гармонічного осцилятора для поверхні потенціальної

енергії, дипольний момент $\mu_{\kappa'v',\kappa v}$ електронно-коливального переходу $\kappa v \to \kappa' v'$ можна записати у вигляді [183, 184]:

$$\mu_{\kappa'v',\kappa v} = \left\langle v'(Q') \middle| \mu_{\kappa',\kappa}(Q) \middle| v(Q) \right\rangle, \tag{5.3}$$

де κ і κ', v і v' – квантові числа для електронної і коливальної частин початкового і кінцевого електронних станів, відповідно, $v(Q)$ і $v'(Q')$ – 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 [180–182] для дипольного моменту переходу розраховується як:

$$\mu_{\kappa'v',\kappa v} = \mu_{\kappa',\kappa}(Q_0) \left\langle v'(Q') \middle| v(Q) \right\rangle. \tag{5.4}$$

Це наближення прийнятне для опису строго дозволених в електро-дипольному наближенні електронних переходів [185, 186]. Проте розрахунок заборонених або слабко 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):

$$\mu_{\kappa'v',\kappa v} = \mu_{\kappa',\kappa}(Q_0) \left\langle v'(Q') \middle| v(Q) \right\rangle + \sum_i \frac{\partial \mu_{\kappa',\kappa}}{\partial Q_i} \left\langle v'(Q') \middle| Q_i - Q_{i,0} \middle| v(Q) \right\rangle. \tag{5.5}$$

Для опису дипольно-заборонених 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 [187]:

$$S = \frac{\Delta E}{\hbar\Omega} \text{ і } S' = \frac{\Delta E'}{\hbar\Omega'}, \qquad (5.6)$$

де Ω і Ω' – ефективні частоти, ΔE і $\Delta E'$ – енергії релаксації в основному і збудженому станах, відповідно.

5.1. Тетра-*трет*-бутилтетраокса[8]циркулен

В якості першого прикладу розглянемо електронно-коливальну структуру першої смуги поглинання в спектрі поглинання тетра-*трет*-бутилтетраокса[8]циркулену (**25**), в основі якого лежить найпростіший тетраокса[8]циркулен **16** (рис. 5.1).

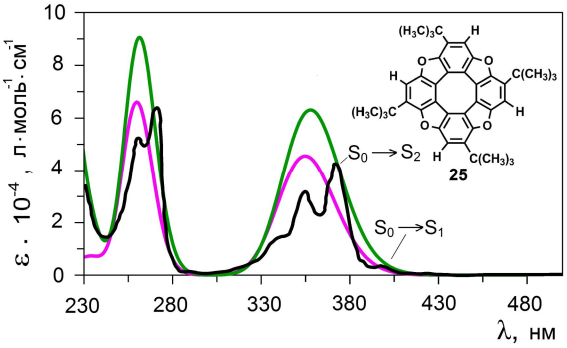


Рис. 5.1. УФ-видимий спектр поглинання тетра-*трет*-бутилтетраокса[8]циркулену (**25**): чорна лінія – експеримент (спектр виміряно у CH_2Cl_2) [58]; зелена лінія – розрахунок з урахуванням впливу розчинника CH_2Cl_2, проведений методом TDDFT/B3LYP/6-31G(d,p); рожева лінія – розрахунок у вакуумному наближенні

У спектрі циркулену **25** 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. 5.1) (23810 см$^{-1}$, табл. 5.1). Дана смуга у роботі [13] віднесена нами до 0-0 смуги, розрахованої при 21304 см$^{-1}$ в рамках наближення ГТ (не представлена на рис 5.2, напівширина лінії складає 15 см$^{-1}$). Наступна більш інтенсивна 0-1 смуга чітко помітна в експериментальному спектрі близько 400 нм (рис. 5.1) (~25316 см$^{-1}$, табл. 5.1) [58].

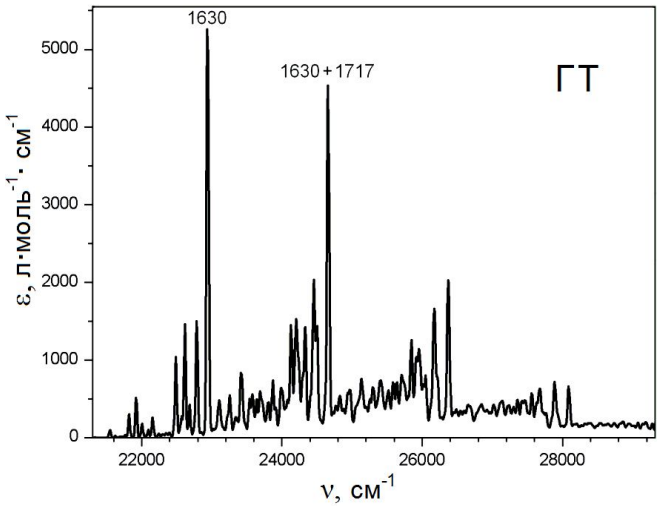


Рис. 5.2. Електронно-коливальна структура першої смуги поглинання в спектрі тетра-*трет*-бутилтетраокса-[8]циркулену, розрахована в наближенні ГТ

При цьому вібронна прогресія $S_0 \rightarrow S_1$ переходу обумовлена основним внеском двічі виродженої e_u моди ν_{201} 1630 см$^{-1}$ (0.004) в комбінації з модою ν_{206} 1717 см$^{-1}$ (0.003) (рис. 5.2). В дужках наведено квадрат матричного елементу між початковим і кінцевим електронно-

коливальними станами ($<\nu'|\mu_{nm}|\nu''>$) в атомних одиницях. Мода ν_{201} (1630 см$^{-1}$) відповідає валентним деформаціям Кекуле у протилежно розміщених бензенових циклах з невеликим вкладом площинних СН-коливань. Наступна мода ν_{206} (1717 см$^{-1}$) відповідає площинним асиметричним деформаціям внутрішнього октатетраенового циклу. Цей тип коливань характерний для усіх молекул плоских гетеро[8]циркуленів [142, 145, 148, 151, 168].

Таблиця 5.1*

Основні фотофізичні дані гетеро[8]циркуленів

Молекула	Стан	Перехід	$\nu_{\text{експ.}}$, см$^{-1}$	Теоретичне віднесення*
25	S_1	$X^1A_g \rightarrow 1^1A_g$	0-0 23810 [58] 0-1 25316 [58]	0-0 21304 0-1 ~22800
1	S_1	$X^1A_1 \rightarrow 1^1B_2$	0-0 13850 [19, 27] 0-1 15221 [19, 27]	0-0 9619 0-1 ~10990
	S_2	$X^1A_1 \rightarrow 1^1A_1$	0-0 22727 [19, 27] 0-1 23923 [19, 27]	0-0 21042 0-1 ~22240
31	S_1	$X^1A' \rightarrow 1A''$	0-0 23866 [62] 0-1 ~24390 [62]	0-0 21053 0-1 ~22750
33	S_1	$X^1A' \rightarrow 1A''$	0-0 23809 [63] 0-1 ~24280 [63]	0-0 21411 0-1 ~21880

*Примітка до табл. 5.1. Розрахунок виконаний з урахуванням широкої напівширини лінії 3000 см$^{-1}$.

5.2. Дитієно[3,4-b:3',4'-d]тіофен-заміщений циклооктатетраен

Як згадувалося вище (розділ 1.2), в експериментальному спектрі (рис. 5.3) молекули дитієно[3,4-b:3',4'-d]тіофензаміщеного циклооктатетраену **1** спостерігається дуже слабке поглинання в області

750–450 нм. Проведені TDDFT-розрахунки передбачають лише один перехід симетрії $X^1A_1 \rightarrow 1^1B_2$ при 721 нм, що обумовлений домінуючим вкладом ВЗМО → НВМО конфігурації (рис. 1.8). Всі інші експериментально спостережувані смуги в області 750–450 нм віднесені 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.

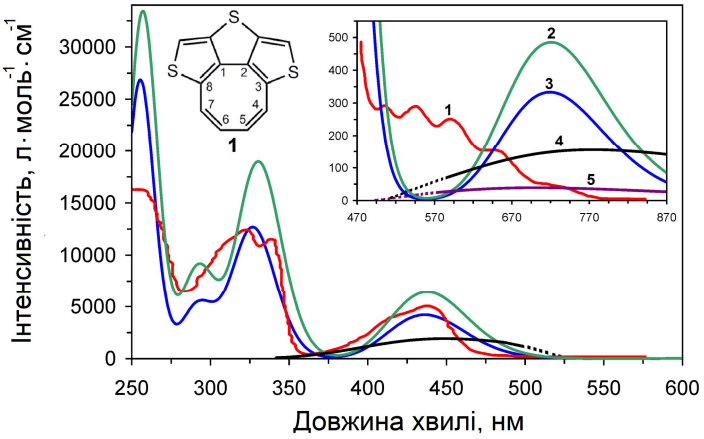


Рис. 5.3. УФ-видимий спектр поглинання для циркулену **1**:
1 – експеримент [19] (спектр виміряний у дихлорметані),
2 – розрахунок з урахуванням впливу розчинника CH_2Cl_2 проведений методом TDDFT/B3LYP/6-31G(d,p),
3 – розрахунок у вакуумному наближенні проведений тим же методом, 4 – розрахунок в наближенні ФК [13],
5 – розрахунок в наближенні ГТ [13]

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. 5.4 (ГТ даний без ФК промотуючих мод). Слід зазначити, що для циркулену **1** 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.

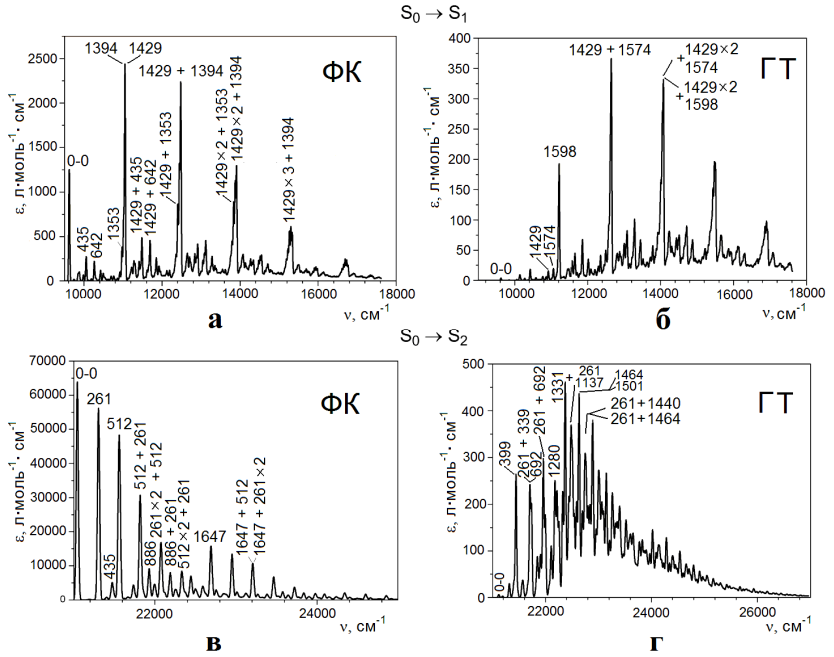


Рис. 5.4. Вібронна структура в спектрі поглинання молекули **1** для $S_0 \rightarrow S_1$ і $S_0 \rightarrow S_2$ електронних переходів, розрахована в наближеннях Франка-Кондона і Герцберга-Теллера [13]

З рис. 5.4 можна побачити, що обидві смуги поглинання мають дуже складну електронно-коливальну

структуру в рамках наближень ФК і ГТ, оскільки вона обумовлена вкладами одиничних, подвійних та комбінаційних мод з подібними значеннями інтегралів перекривання електронно-коливальних функцій $<\nu'|\mu_{nm}|\nu''>$.

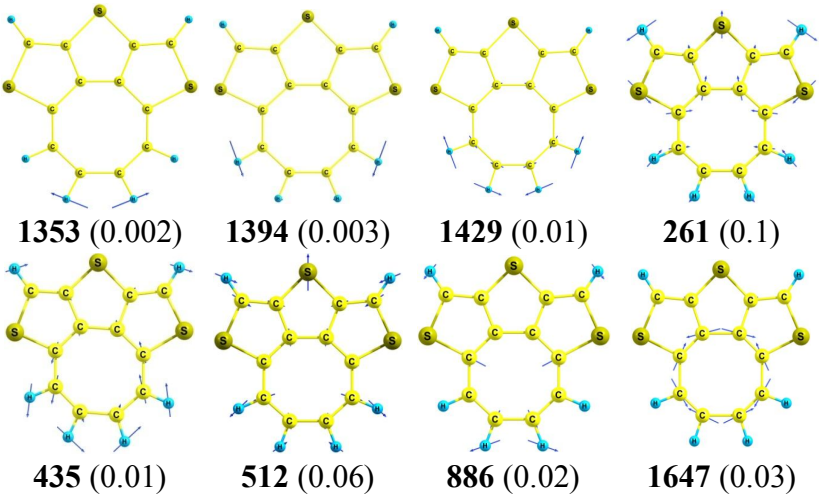


Рис 5.5. Вібронно-активні моди (у $см^{-1}$) в електронному спектрі поглинання молекули **1** в рамках наближень ФК і ГТ (в дужках наведені значення інтегралів перекривання електронно-коливальних функцій $<\nu'|\mu_{nm}|\nu''>$)

Найбільш вібронно-активні моди та їх комбінації при $S_0 \rightarrow S_1$ переході в наближенні ФК є наступні: ν_{43} 1394 $см^{-1}$ (0.003), ν_{44} 1429 $см^{-1}$ (0.01) і (1429 + 1394) $см^{-1}$ (0.004), (1429×2 + 1394) $см^{-1}$ (0.003), (1429×3+1394) $см^{-1}$ (0.002). Ці моди відповідають деформаційним коливанням СН-зв'язків у молекулі квазіциркулену **1** (рис. 5.5). Для переходу $S_0 \rightarrow S_2$ вібронно-активними коливаннями є: ν_6 261 $см^{-1}$ (0.1) та його комбінація 261×2 $см^{-1}$ (0.05),

261×3 см$^{-1}$ (0.01); ν_{13} 435 см$^{-1}$ (0.01); ν_{16} 512 см$^{-1}$ (0.06) та його комбінація 512×2 см$^{-1}$ (0.01); ν_{31} 886 см$^{-1}$ (0.02), ν_{51} 1647 см$^{-1}$ (0.03). Наступна високолежача вібронна смуга відповідає змішаним коливанням (512+261) см$^{-1}$ (0.05), (512×2+261) см$^{-1}$ (0.01), (512+261×2) см$^{-1}$ (0.02), (886+261) см$^{-1}$ (0.01), (1647+261×2) см$^{-1}$ (0.01), (1647+512) см$^{-1}$ (0.01) (рис. 5.4). Вектори зміщення вібронно-активних мод наведені на рис. 5.5.

Розрахунки першої $S_0\rightarrow S_1$ смуги в наближеннях ГТ і ФК вказують на незначний вклад ГТ, що добре відображено на рис. 5.3 при порівнянні значень інтенсивності. З рис. 5.4а, 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 [19]. Для другої смуги, навпаки, інтенсивність 0-0 смуги набагато вища, ніж відповідні електронно-коливальні піки (рис. 5.4в) у відповідності з експериментом [19].

5.3. Азаокса[8]циркулени

Заміна фуранових циклів у молекулі **25** на пірольні у гетероциркуленах **31** і **33** обумовлюють значні зміни їх фотофізичних властивостей. Зокрема, для азаокса[8]циркуленів **31** і **33** спостерігається інтенсивне поглинання у видимій області в діапазоні 380–450 нм (рис. 5.6). Крім того, вони мають відносно високий квантовий вихід флуоресценції (Ф = 0.3–0.9). Для пояснення цих особливостей, у роботі [13] наведені розрахунки електронно-коливальної структури в спектрах поглинання азаокса[8]циркуленів **31**, **33**. Вібронну прогресію для $S_0 \rightarrow S_1$ переходу отримано в наближеннях

ФК і ГТ (рис. 5.7, 5.8). При цьому вклад ГТ є незначним в порівнянні з внеском ФК. Молекули азаокса[8]циркуленів **31**, **33** 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.

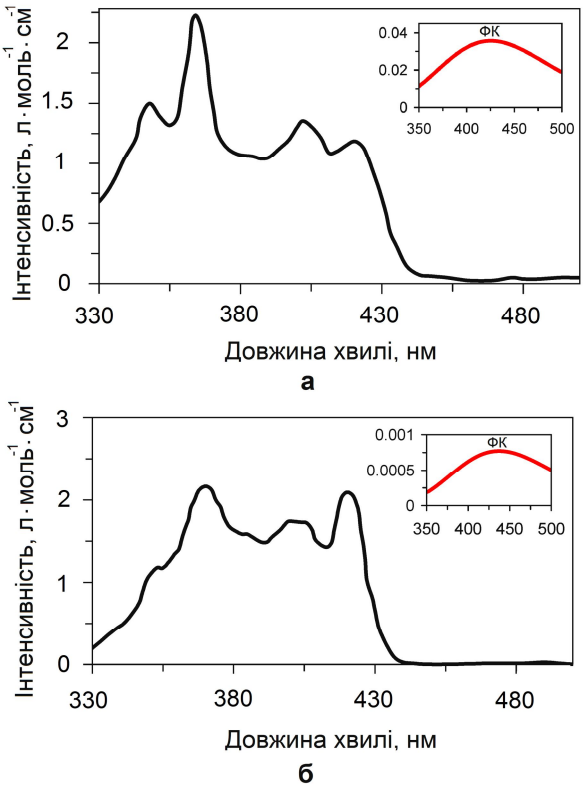


Рис. 5.6. УФ-видимий спектр поглинання циркуленів **31** (**а**) і **33** (**б**): чорна лінія – експериментальний спектр поглинання, виміряний у CH_2Cl_2 [62, 63], червона лінія – розрахунок в наближенні ФК [13]

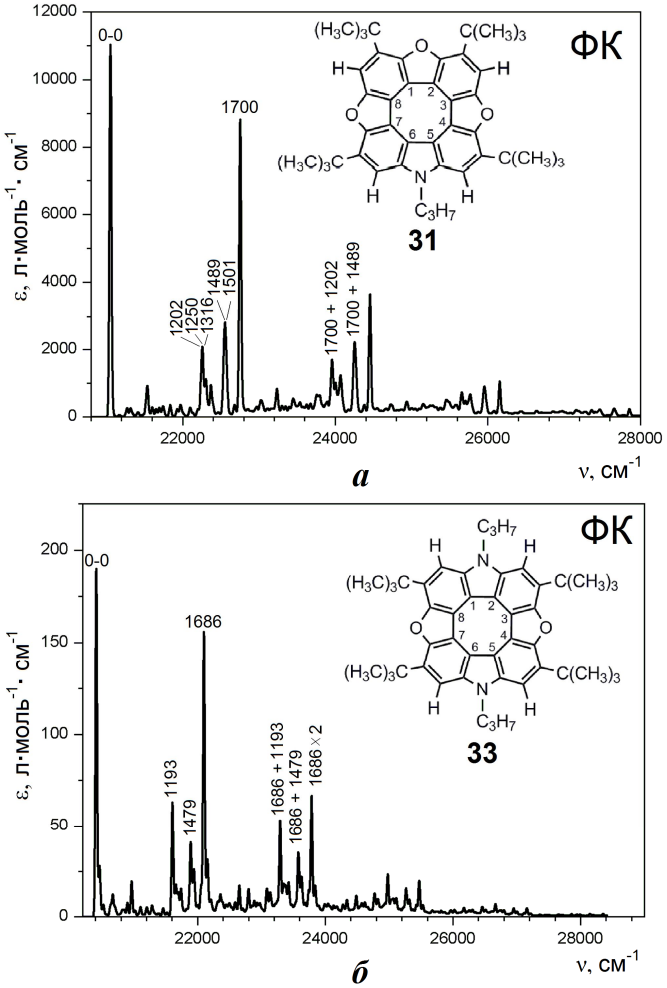


Рис. 5.7. Вібронна структура $S_0 \rightarrow S_1$ переходу, розрахована в рамках наближення Франка-Кондона для азаокса[8]циркуленів **31** (**а**) і **33** (**б**) [13]

TDDFT-розрахунки електронних спектрів поглинання азаокса[8]циркуленів передбачають слабко дозволений $S_0 \rightarrow S_1$ перехід (сила осцилятора рівна 0.0352 і 0.007 для

сполук **31** і **33**, відповідно), що добре узгоджується з експериментом. В обох молекулах даний перехід обумовлений ВЗМО-1 → НВМО конфігурацією.

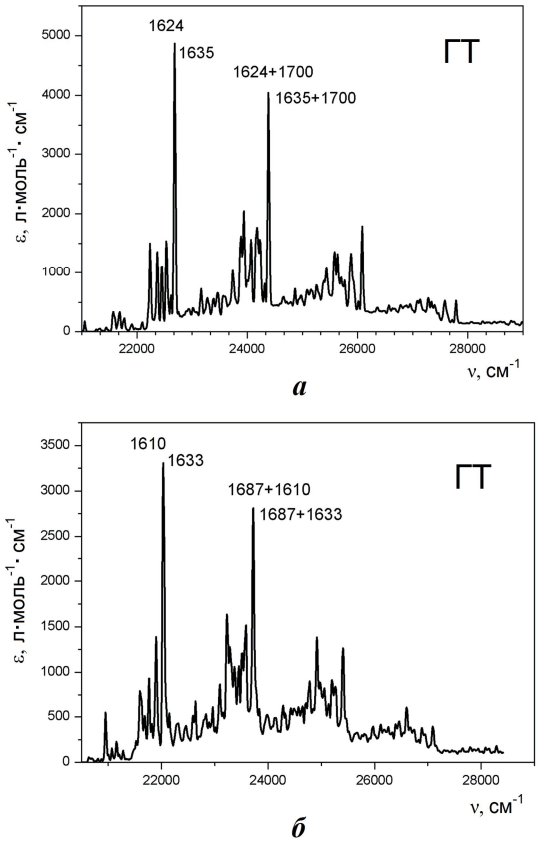


Рис. 5.8. Вібронна структура $S_0 \rightarrow S_1$ переходу, розрахована в рамках наближення Герцберга-Теллера для циркуленів **31** (***а***) і **33** (***б***)

Промотуючими модами для $S_0 \rightarrow S_1$ переходу сполуки **31** у наближенні ФК є наступні: ν_{145} 1202 см$^{-1}$ (0.003), ν_{156} 1250 см$^{-1}$ (0.002), ν_{162} 1316 см$^{-1}$ (0.002), ν_{191} 1489 см$^{-1}$ (0.003), ν_{196} 1501 см$^{-1}$ (0.002), ν_{229} 1700 см$^{-1}$ (0.02), 1700+1202 см$^{-1}$ (0.002), 1700+1489 см$^{-1}$ (0.002) (рис. 5.7). Коливальні моди такого ж типу є вібронно-активними у

спектрі поглинання молекули **33** (ν_{156} 1193 см$^{-1}$ (0.0001), ν_{208} 1479 см$^{-1}$ (0.0001), ν_{252} 1686 см$^{-1}$ (0.0003), 1686×2 см$^{-1}$ (0.0001), 1686+1193 см$^{-1}$ (0.0001), 1686+1479 см$^{-1}$ (0.0001)), проте відповідні значення інтенсивностей для електронно-коливальних переходів є значно нижчими в порівнянні з тими ж для сполуки **31**. 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 $< \nu' \mid \mu_{nm} \mid \nu'' >$.

В наближенні ГТ найбільш вібронно-активні моди та їх комбінації для сполуки **31** при $S_0 \rightarrow S_1$ переході є наступні: 1624 см$^{-1}$ (0.003), 1635 см$^{-1}$ (0.004), 1624 + 1700 (0.002), 1634 + 1700 (0.003); для сполуки **33**: 1610 см$^{-1}$ (0.004), 1633 см$^{-1}$ (0.004), 1610 + 1687 (0.003), 1633 + 1687 (0.003) (рис. 5.8).

5.4. Бензоанельовані тетрааза- і тетраокса[8]циркулени

Бензоанельовані гетероциркулени **15** і **35** демонструють гарну флуоресценцію [188], на відміну від тетраокса[8]циркулену **16**, який не має зовнішніх бензенових циклів. Молекула циркулену **16**, подібно до молекули **15**, належить до точкової групи симетрії D_{4h}, однак в її електронному спектрі перехід $S_0 \rightarrow S_1$ ($X^1A_{1g} \rightarrow 1^1A_{2g}$) є забороненим по симетрії.

Аналогічна заборона має місце і для переходу $S_0 \rightarrow S_1$ в «гіпотетичному» тетрааза[8]циркулені **56** (точкова група симетрії D_{4h}). З цієї причини флуоресценція для обох циркуленів **16** і **56** є забороненою по симетрії і лише двічі вироджений стан S_2 симетрії E_u здатний до світлового

випромінювання, забезпечуючи дуже слабку флуоресценцію з квантовим виходом (Φ_{Fl} = 0.09 для тетраокса[8]циркулену **16**). Слід зазначити, що молекула **35** належить до тієї ж точкової групи симетрії D_{4h}, проте має добре дозволену інтенсивну флуоресценцію (Φ_{Fl} = 0.55 в розчині ТГФ), що вочевидь є наслідком ефекту бензоанеляції. При цьому циркулен **15** демонструє досить помірний квантовий вихід флуоресценції (Φ_{Fl} = 0.16 в розчині ТГФ), що обумовлено сильною агрегацією молекул **15**. В обох випадках очевидно, що тетрабензоанеляція макроциклічної системи значно змінює положення енергетичних рівнів граничних молекулярних орбіталей, тому дозволені стани симетрії E_u стають більш низько лежачими для молекул **35** і **16**, забезпечуючи добре дозволену флуоресценцію від стану S_1 [188]. Дійсно, тетрабензоанеляція вихідних молекул тетрааза-[8]циркулену **56** і тетраокса[8]циркулену **16** приводить до зміщення вниз верхньої зайнятої молекулярної орбіталі (ВЗМО), тоді як наступні ВЗМО-1 і ВЗМО-2 орбіталі симетрії e_g зміщуються вверх (рис. 5.9). В результаті перший «темний» синглетний збуджений стан обох циркуленів **56** і **16** (симетрії $^1A_{1g}$ і $^1A_{2g}$, відповідно) стає більш високолежачим для циркуленів **35** і **15**, ніж найнижчий двічі вироджений стан S_1 симетрії E_u (табл. 5.2.), відповідний за флуоресценцію циркуленів **35** і **15**. Слід зазначити, що рівні енергій молекулярних орбіталей для аза[8]циркуленів **56** і **35** розміщені значно вище, ніж відповідні рівні для окса[8]циркуленів **16** і **15** за рахунок ефекту NH-груп. Таким чином, потенціали іонізації і електронної спорідненості аза[8]циркуленів значно нижчі, ніж відповідні значення для

окса[8]циркуленів і це є загальною тенденцією для інших споріднених циркуленів: донорно-акцепторні властивості гетероатома в зовнішній частині макроциклу визначають значення потенціалів іонізації і спорідненості до електрону усіх гетероциркуленів.

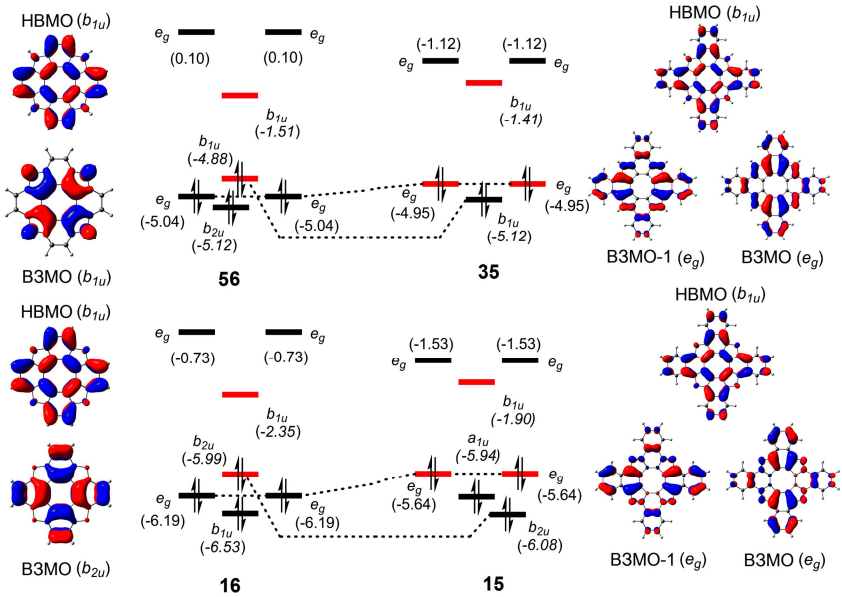


Рис. 5.9. Молекулярна діаграма енергетичних орбіталей для неанельованих та тетрабензоанельованих тетрааза- і тетраокса[8]циркуленів [188]

Аналогічний вплив NH/O заміщення і ступеня спряження на квантовий вихід флуоресценції (Φ_{Fl}) прослідковується в ряду гетероциркуленів **25**, **31**, **94**, **32** (рис. 5.10). В цьому відношенні азатриокса[8]циркулени **31**, **32** демонструють значно вищі значення Φ_{Fl} ніж їх Оксиген-заміщені аналоги **25**, **94** (Φ_{Fl}: **25** = 0.1, **94** = 0.5, **31** = 0.3, **32** = 0.9) [62].

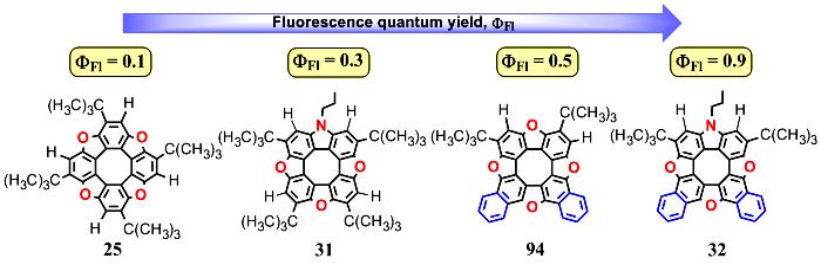


Рис. 5.10. Схема, що відображає вплив NH/O заміщення і ступеня спряження на квантовий вихід флуоресценції (Φ_{Fl}) гетероциркуленів

Для того щоб довести віднесення смуг поглинання, проведене на основі TDDFT розрахунків для стану S_1 у спектрах гетероциркуленів **35** і **15**, авторами роботи [188] додатково проведені розрахунки на вищому *ab initio* рівні XMC-QDPT2/6-311(d,p). В результаті отримано добре узгодження для обох методів TDDFT і XMC-QDPT2 по відношенню до двічі виродженого стану S_1 симетрії E_u і його орбітальної природи (табл. 5.2).

Таблиця 5.2

Спектральні дані двічі виродженого електронного переходу $S_0 - S_1$ для молекул **15** і **35**

Моле-кула	Стан [а,б]	$\lambda_{верт}$ / $\lambda_{0\text{-}0}$, [а] нм	λ, [б] нм	f [а]	f [б]	$\lambda_{експ}$, нм	Віднесення [а,б]
15	$S_1(\times 2)$	376 / 405	385	0.276	0.61	411	B3MO→HBMO (1^1E_u) B3MO-1→HBMO (2^1E_u)
35	$S_1(\times 2)$	399 / 415	417	0.219	0.48	414	B3MO→HBMO (1^1E_u) B3MO-1→HBMO (2^1E_u)

Примітка до табл. 5.2:
[а]розрахунок на рівні методу TDDFT/B3LYP/6-311G(d,p);
[б]розрахунок на рівні методу XMC-QDPT2/6-311(d,p).
Стан S_1 є двічі виродженим ($\times 2$).

Форми молекулярних орбіталей, обчислені методами XMC-QDPT2/6-311(d,p) [189] і TDDFT/B3LYP/6-311G(d,p) [132], аналогічні і представлені на рис. 5.9. З таблиці 5.2. видно, що розрахунки методом XMC-QDPT2/6-311(d,p) краще узгоджуються з експериментальними даними при обчисленні енергії стану S_1 в порівнянні з вертикальним наближенням TDDFT. Очевидно також, що розрахунки в адіабатичному наближенні (перехід 0-0) значно покращують узгодження з максимумом експериментальної смуги поглинання для циркуленів **15** і **35**. Слід зазначити, що обидва використані розрахункові методи добре відтворюють тенденцію, що E_{S1}(**15**) > E_{S1}(**35**) і $f_{S0\text{-}S1}$(**15**) > $f_{S0\text{-}S1}$(**35**), та добре узгоджуються з експериментальними даними (табл. 5.2). Із врахуванням того, що перехід $S_0 \rightarrow S_1$ в спектрах обох гетероциркуленів **15** і **35** є дозволеним в наближенні Франка-Кондона, вклад Герцберга-Теллера є незначним, тому ним можна знехтувати. З рис. 5.11. видно, що розраховані спектри поглинання гетероциркуленів **15** і **35** складаються з основної найбільш інтенсивної смуги 0-0 (адіабатичний перехід) і добре дозволених вібронних сателітів 0-1 і 0-2. Однак, походження цієї електронно-коливальної смуги в спектрах ізоелектронних циркуленів **15** і **35** є різним.

Зокрема, смуга 0-1 в спектрі циркулену **15** індукована головним чином збудженням промотуючої моди ν_{139} при 1498 $см^{-1}$ (табл. 5.3), що відповідає деформаційним коливанням СН-груп в поєднанні з валентними коливаннями типу Кекуле внутрішніх бензенових і фуранових фрагментів (рис. 5.12). Смуга 0-1 має також розширену форму за рахунок збудження близько лежачих мод 963 (0.16), 1188 (0.04), 1275 (0.08), 1326 (0.07), 1475

(0.09), 1575 (0.04), 1624 (0.08) і 1672 $см^{-1}$ (0.07). В дужках наведені розрахунки факторів Хуанга-Ріса (HRF) як міра ймовірності коливального переходу. Смуга 0-2 в спектрі молекули **15** відповідає подвійному збудженню моди ν_{139} (1498×2) $см^{-1}$.

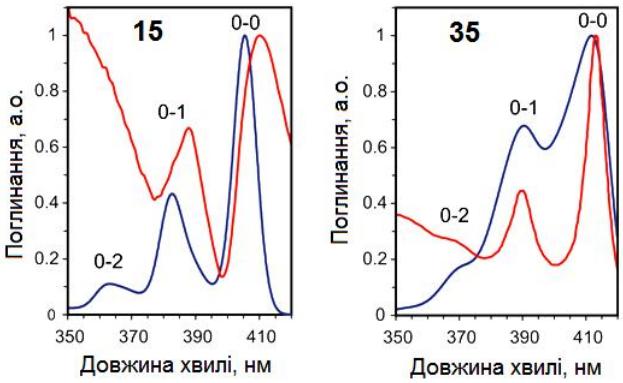


Рис. 5.11. Електронні спектри поглинання молекул **15** і **35** (червоні лінії – експериментальні криві [188], сині лінії – криві, розраховані методом TDDFT/B3LYP/6-311G(d,p))

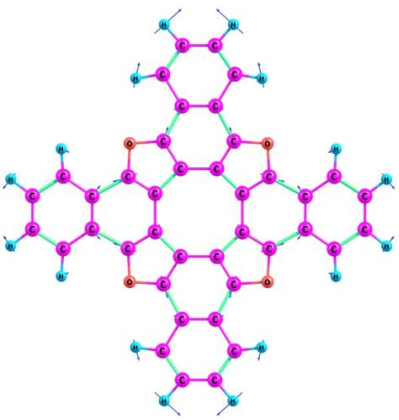
На відміну від молекули **15**, смуга 0-1 в спектрі циркулену **35** індукована збудженням моди ν_{156} при 1602 $см^{-1}$, яка відповідає комбінації валентних коливань ν(C=C), змішаних з деформаційними коливаннями CH- і NH-зв'язків (табл. 5.3). Додатковий внесок в смугу 0-1 має мода ν_{131} при 1375 $см^{-1}$ практично з тією ж ймовірністю, що й мода ν_{156} (табл. 5.3). Слід зазначити, що мода ν_{131} відповідає деформаційним коливанням чотирьох груп NH у фазі з незначним внеском δ(CH) (рис. 5.12). Смуга 0-2 в спектрі молекули **35** (рис 5.11) обумовлена одночасним збудженням двох коливальних мод ν_{131} і ν_{156}.

Таблиця 5.3

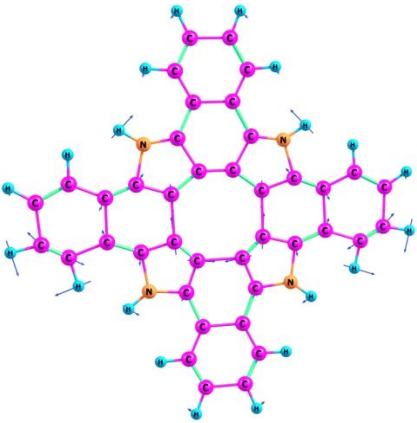
Спектральні дані для 0-1 і 0-2 вібронних сателітів електронного переходу $S_0 - S_1$ в спектрах поглинання циркуленів **15** і **35**

	$\lambda_{розр.}/\lambda_{експ.}$, нм	Мода	ν, $см^{-1}$	HRF	Віднесення мод[a]
	Смуга 0-1				
15	383/388	ν_{139}	1488	0.30	$\nu(CC)_{бенз}^{Кекуле}$ + δ(CH)
35	390/390	ν_{156}	1602	10^{-4}	$\nu(CC)_{бенз}$ + δ(CH) + δ(NH)
	Смуга 0-2				
15	363/–	ν_{139} (× 2)	1488 (×2)	$7 \cdot 10^{-3}$	$\nu(CC)_{бенз}^{Кекуле}$ + δ(CH)
35	369/370	ν_{131} + ν_{156}	1376 + 1602	$6 \cdot 10^{-5}$	ν_{135}: δ(NH) у фазі + δ(CH) ν_{160}: $\nu(CC)_{бенз}$ + δ(CH) + + δ(NH)

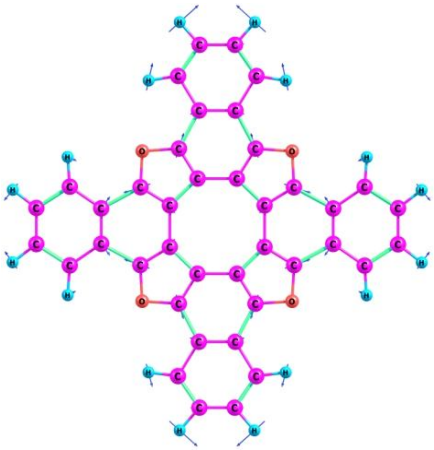
[a] ν – валентні коливання, δ – деформаційні площинні коливання.



35: ν_{131} (b_{1g})



35: ν_{156} (e_u)



15: ν_{139} (b_{2g})

Рис. 5.12. Вектори зміщення для вібронно-активних мод в наближенні Франка-Кондона, які обумовлюють вібронну прогресію $S_0 \rightarrow S_1$ електронних переходів у спектрах поглинання молекул **15** і **35**

Таким чином, основна специфіка електронно-коливальних спектрів поглинання молекули **35** полягає в тому, що переважаючий внесок у вібронну структуру (0-1 і 0-2 вібронні сателіти) дають деформаційні коливання NH-груп. Це є очевидним проявом того, як структурні відмінності між молекулами **15** і **35** впливають на різне походження вібронних смуг в їх спектрах поглинання.

З рис. 5.11 видно, що розраховані та експериментальні електронно-коливальні спектри поглинання добре узгоджуються відносно енергій смуг поглинання і коефіцієнтів інтенсивності смуг, за винятком вібронної смуги 0-2. В експериментальному спектрі молекули **35** перехід 0-2 слабко помітний у вигляді широкого плеча з максимумом при 370 нм (рис 5.11,

табл. 5.3), а в експериментальному спектрі молекули **15** смуга 0-2 не може бути виявлена в зв'язку з посиленням ролі безструктурного фонового поглинання в цій області.

5.5. Аналіз зміни структурних параметрів гетероциркуленів при $S_0 \rightarrow S_1$ переході

Аналіз структурних параметрів у збудженому стані є важливим для розуміння природи електронно-коливальних спектрів поглинання молекул. Структури гетероциркуленів **1**, **25**, **31**, **33** зазнають значних деформацій при переході у S_1 стан. При цьому основні зміни спостерігаються для довжин зв'язків внутрішнього октатетраенового циклу. Довжини зв'язків у восьмичленному циклі наведено у табл. 5.4.

Таблиця 5.4

Довжини зв'язків у центральному октатетраеновому циклі для молекул гетероциркуленів 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
1	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
25	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
31	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
33	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.

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 циклу. В результаті спостерігається реструктуризація цих циклів при адіабатичному переході Франка-Кондона: збільшення довжин подвійних зв'язків і зменшення довжин одинарних зв'язків (табл. 5.4). Таким чином, для всіх розглянутих гетероциркуленів відбувається чергування одинарних і подвійних зв'язків внутрішнього восьмичленного циклу.

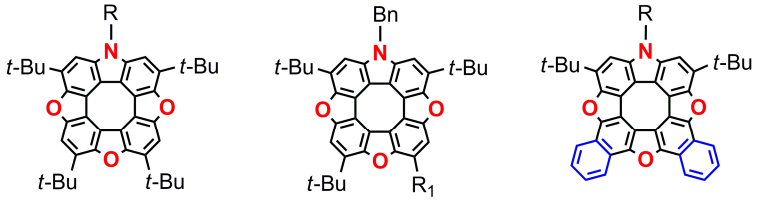
Для бічних замісників у молекулах **25**, **31**, **33** спостерігаються лише незначні зміни в довжинах зв'язків (менше 0.001 Å) при переході у S_1 стан.

5.6. Органічні світловипромінюючі діоди на основі деяких гетеро[8]циркуленів

Серед широкого кола синтезованх та стабільних гетероциркуленів лише тетраокса- та азатриокса-[8]циркулени були з успіхом використані у конструкції органічних світловипромінюючих пристроїв. Перші спроби застосувати циркулени в ролі емісійного матеріалу були здійснені групою М. Піттелькова у 2010 році [11] на прикладі серії бензоанельованих тетраокса[8]циркуленів, допованих в матрицю (4,4'-N,N'-дикарбазол)біфенілу (CBP) з використанням додаткових електронно- та дірковотранспортних шарів для покращення інжекції носіїв зарядів. Однак сфабриковані діоди виявилися низькоефективними і характеризувалися досить низькими

світлотехнічними показниками (яскравість не більше 817 Кд/м^2 при напрузі 12 В, напруга ввімкнення 7 В, струмова ефективність не більше 1.7 Кд/А). Залежно від будови емісійних тетраокса[8]циркуленів колір діодів змінювався в діапазоні від світло-блакитного до зеленого. За результатами роботи М. Піттельков та співавтори підсумували [11], що незважаючи на незадовільні параметри сфабрикованих діодів, тетраокса[8]циркулени є перспективними матеріалами для електронних пристроїв, завдяки своїй високій хімічній стабільності та можливості оптичного та електрохімічного тюнінгу.

Подальше впровадження гетероциркуленів в технологію OLED відбулося лише нещодавно у 2017 році [12]. Спільними зусиллями трьох груп М. Піттелькова (Копенгагенський університет), Б.П. Мінаєва (Черкаський національний університет) та П.Й. Стахіри (національний університет «Львівська Політехніка») були сконструйовані та протестовані мультишарові OLED пристрої білого кольору свічення на основі бензоанельованих азатриокса[8]циркуленів **32** і **78** (рис. 5.14) з різними замісниками біля атома Нітрогену пірольного циклу. Важливо, що саме двічі бензоанельовані азатриокса[8]циркулени виявляють найкращі фото- та електролюмінесцентні власивості на відміну від неанельованих або моно-, три- та тетраанельованих аналогів (рис. 5.13). Ця особливість має суто електронну природу та викликана ефектами симетрії, що визначають інтенсивність відповідних електронних переходів.



R = Pr (**31**), Bn (**77**), (Φ_{Fl} = 0.3) R_1 = OMe (**79**), (Φ_{Fl} = 0.17) R_1 = SDo (**80**), (Φ_{Fl} = 0.28) R = Pr (**32**), Bn (**78**), (Φ_{Fl} = 0.9)

Рис. 5.13. Вплив бензоанеляції на квантовий вихід флуоресценції (в розчині дихлорметану) деяких представників азатриокса[8]циркуленів

Як і у випадку з тетраокса[8]циркуленами, прості OLED пристрої на основі лише азатриокса[8]циркуленів демонструють досить низькі світлотехнічні характеристики, в той час як додавання додаткового шару зіркоподібного 4,4',4"-*трис*[феніл(*м*-толіл)аміно]-трифеніламіну (так званий *m*-MTDATA) значно поліпшує яскравість та струмову ефективність пристроїв та знижує напругу ввімкнення з майже 7 В до 4–5 В. Це відбувається за рахунок утворення ексиплексу між *m*-MTDATA та циркуленами **32** і **78** в області 500–600 нм (рис. 5.14), а також за рахунок введення додаткових дірково- (CuI) та електроннотранспортних (2,2',2"-(1,3,5-бензнітриіл)-*трис*(1-феніл-1-*H*-бензімідазол, TPBi) шарів. Однак найбільшим недоліком простих пристроїв A та B є «забруднення» блакитної електролюмінесценції в області 410–480 нм низькоенергетичним випромінюванням в області 550–700 нм, яке, очевидно, має електроплексну природу за рахунок існування стекінг-димерів в кристалічній упаковці циркуленів **32** і **78** [62, 63, 190]. Як наслідок, результуючий колір пристроїв **A** та **B** є

пурпурним, що не є комерційно привабливим результатом. Натомість утворення ексиплексу на межі поділу фаз циркуленів **32** або **78** та *m*-MTDATA дає білий колір випромінювання діодів, що, по суті, дозволяє використовувати ці пристрої в якості джерел освітлення. Колірні координати (x, y) всіх чотирьох пристроїв представлені на хроматичній діаграмі CIE1931, включаючи фото пристроїв **C** і **D** (рис. 5.15), а також в таблиці 5.5 разом із параметрами ефективності всіх пристроїв.

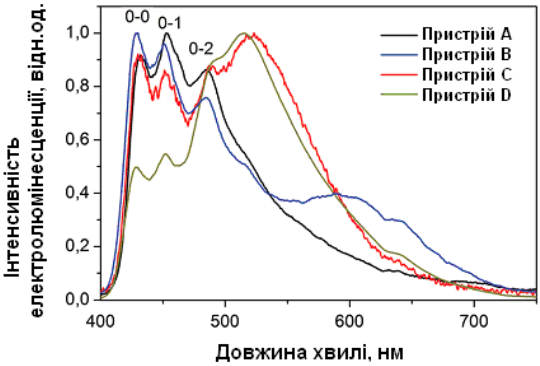


Рис. 5.14. Нормовані спектри електролюмінесценції простих пристроїв **A** і **B** в порівнянні зі спектрами пристроїв **C** і **D**, що містять додатковий *m*-MTDATA шар. Загальна схема пристроїв **A**–**D** (в дужках вказана товщина шарів в нм):

A: ITO/1(100)/Ca(5)/Al(200);
B: ITO/2(100 нм)/Ca(5)/Al(200);
C: ITO/CuI(8)/m-MTDATA(10)/1(50)/TPBi(10)/Ca(5)/Al(200);
D: ITO/CuI(8)/m-MTDATA(10)/2(50)/TPBi(10)/Ca(5)/Al(200).

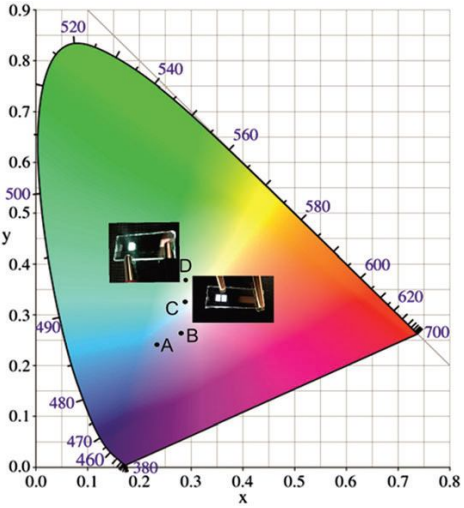


Рис. 5.15. Хроматична діаграма CIE1931 з позначеними чорними точками колірними координатами пристроїв **A**–**D**. Фото пристроїв **C** і **D** наведені при робочій напрузі 10 В

Таблиця 5.5[*]

Основні світлотехнічні характеристики пристроїв A–D на основі азациркуленів **32** і **78**

Пристрій	V_{on}, В	Яскравість, Кд/м^2	CE, Кд/А	EQE, %	CIE1931, (x, y)	Колір
A	6.8	1900	0.61/1.0	0.3/0.4	(0.23 0.24)	пурпурний
B	6.6	1900	1.49/2.5	0.6/1.0	(0.27 0.26)	пурпурний
C	5.4	12800	3.2/6.4	1.5/3.0	(0.27 0.33)	білий
D	4.2	23700	1.5/4.2	0.6/1.8	(0.27 0.36)	бірюзовий

[*]Примітка до табл. 5.5: V_{on} – напруга включення, виміряна при 15 В, CE – струмова ефективність, виміряна при яскравостях 100 і 1000 Кд/м^2, відповідно; EQE – зовнішня квантова ефективність, виміряна при яскравостях 100 і 1000 Кд/м^2, відповідно.

Сконструйовані прототипи білих діодів **C** і **D** демонструють дуже стабільну випромінювальну продуктивність в широкому діапазоні густин струму. Наприклад, пристрій **D** демонструє високу яскравість, рівну 23700 Кд/м^2 при 15 В

та струмову ефективність (CE), рівну 4.2 Кд/А (при яскравості 1000 Кд/м^2). Ці значення майже не залежать від густини струму в діапазоні від 30 до 500 мА/см^2, що робить можливим використання даного типу діодів в технології виготовлення дисплеїв та джерел освітлення. Варто зауважити, що порівняно невисокі значення струмової ефективності та зовнішньої квантової ефективнності (EQE) є характристиками суто всього пристрою і можуть бути поліпшені шляхом інжинірингу кількості та товщин допоміжних шарів. В той же час, яскравість, яка є досить високою для виключно органічних світлодіодів, є характеристикою самого емісійного матеріалу (в даному випадку циркуленового шару і інтерфейсу між циркуленом і шаром *m*-MTDATA), тому можна говорити про переспективність використання циркуленів **32** і **78** для створення комерційних стабільних діодів високої яскравості та білого кольору свічення.

На сьогоднішній день дослідження в області створення світловипромінюючих діодів на основі гетероциркуленів продовжуються і, в основному, спрямовані на поліпшення струмових харатеристик цих пристроїв, на впровадження нових типів циркуленів в якості емітерів, а також на виготовлення широкоформатних OLED структур шляхом комерційно дешевого та доступного способу принтерського друку.

РОЗДІЛ 6

НОВІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ТЕТРАОКСА[8]ЦИРКУЛЕНІВ

Перспективним напрямом матеріалознавства є створення нових графеноподібних матеріалів (**ГМ**), структура яких крім атомів Карбону містила б гетероатоми Бору, Берилію, Нітрогену, Сульфуру, Силіцію, Оксигену тощо [191–193]. При цьому ефективним і 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 двовимірних (2D) матеріалів є полімери на основі молекул порфірину [194, 195], фталоціаніну [196], трифеніламіну [197] та ін. [197]. Зазвичай, такі матеріали зберігають хороші механічні властивості, але при цьому володіють привабливими напівпровідниковими, оптичними і магнітними властивостями [198–200]. Останні виявляються в тому випадку, якщо в структуру графеноподібних матеріалів вводити іони перехідних металів, зокрема Cu^{2+}, Cu^{1+}, Fe^{2+} тощо.

Розвиток хімії циркуленів привів до виникнення ідеї моделювання нових одно- (1D) та двовимірних (2D) сітчастих полімерів на основі найпростішого тетраокса[8]циркулену [201–203]. Подібна «збірка» експериментально спостерігалася для молекул порфірину

[157–159], які утворюють стабільний порфіриновий «лист» (тетрамер) з внутрішнім плоским циклооктатетраеновим ядром. Іншим прикладом самоорганізації циркуленів є утворення тривимірного графену з негативною гаусовою кривизною (Schwarzite P192) з вихідного сідлоподібного тетрабензо[8]циркулену [46]. У даному розділі представлені результати дослідження перспективності функціоналізації гетероциркуленів у 1D та 2D полімери на основі тетраокса[8]циркулену з метою їх подальшого застосування для цілей наноелектроніки і нанофотоніки, а також в якості альтернативних полімерних молекулярних «рамок» (молекулярних сит).

6.1. Структурні особливості

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

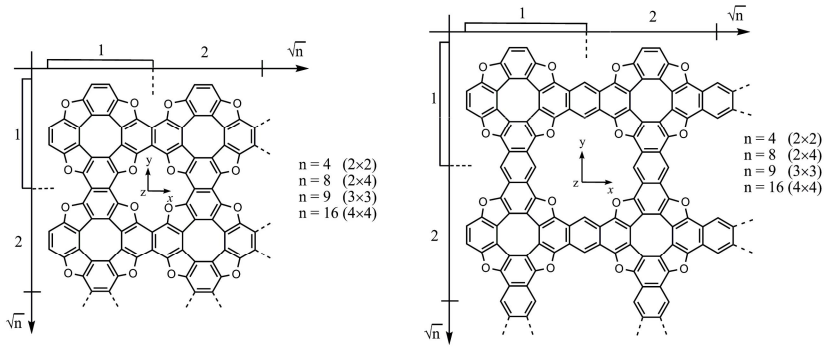
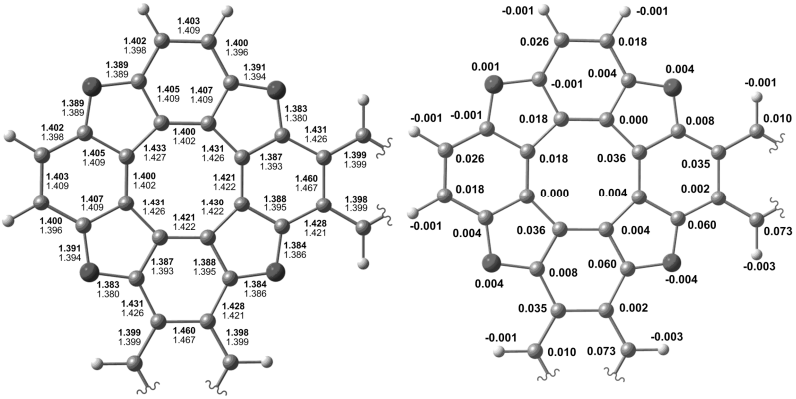


Рис. 6.1. Структура сітчастих полімерів на основі ТОЦ (n – загальне число структурних ТОЦ-одиниць, √n вказує на розмір відповідної сполуки)

Будова полімерів на основі тетраокса[8]циркулену розглянута на прикладі сполук **ГМ 1** і **ГМ 2** (розмір 2×2), що відрізняються наявністю проміжного бензенового циклу в системі **ГМ 2** (рис. 6.1). Для аналізу електронно-спектральних властивостей графеноподібних матеріалів були також змодельовані високорозмірні структури складу 3×3, 4×4 та виконано розрахунок енергії кристалічних орбіталей для безкінечних 2D структур із застосуванням періодичних граничних умов.

За даними розрахунків [201–203] встановлено, що сполука **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 еВ 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 октатетраеновий цикл характеризується альтернантною системою коротких і довгих С–С зв’язків, однак строге чергування С–С зв’язків порушується для напівциклів,

суміжних до нафталенових фрагментів. Усереднений параметр альтернації зв'язків C–C (ΔR) у внутрішньому октатераеновому циклі для основного стану S_0 становить 0.021 Å, що майже вдвічі більше, ніж для T_1 стану (ΔR = 0.013 Å). Довжини радіальних зв'язків C–C і зв'язків C–O фуранових фрагментів для станів S_0 і T_1 слабко відрізняються один від одного з максимальним відхиленням 0.003 Å і 0.007 Å (рис. 6.2***а***), 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***а***). Структурну подібність S_0 і T_1 станів можна пояснити сильною спіновою делокалізацією в T_1 стані (рис. 6.2***б***). Цей факт повинен також обумовлювати слабку спін-орбітальну взаємодію синглетів і триплетів [204] і великий час життя T_1 стану, що повинно відповідати малому виходу фосфоресценції $T_1 \rightarrow S_0$.



а ***б***

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

Для сполуки **ГМ 1** (2×2) характерні подібні структурні особливості [202], зокрема, збереження плоскої будови в T_1 стані, який має просторову симетрію основного синглетного стану (D_{4h}). Для сполуки **ГМ 1** (2×2) перший триплет має енергію 2.11 еВ відносно основного синглетного стану, але геометричні параметри в обох станах схожі. Подібно до полімеру **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 Å) значно вищий, ніж для збудженого стану T_1 (0.017 Å). Однак, для обох графеноподібних матеріалів (**ГМ 1** і **ГМ 2)** параметр ΔR є невисоким в порівнянні зі звичайним циклооктатетраеном симетрії D_{4h} (ΔR = 0.121 Å) [25]. Цей факт якісно доводить слабкий антиароматичний характер внутрішнього октатетраенового циклу у розглянутих сполуках ГМ, що підтверджено розрахунками індексів незалежних від ядер хімічних зсувів (NICS) у роботах [201, 202].

Полімери на основі тетраокса[8]циркулену мають здатність до згинання, утворюючи в результаті сідлоподібні структури. Наприклад, енергія вигину для лінійної структури сполуки **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. Це передбачає 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 [205].

Відповідно до цієї моделі, графеноподібний кластер, такий як **ГМ 2** розміром 2×4, поступово зростає (наприклад, до розміру ГМ 2×8), утворюючи зігнуту графеноподібну 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 Å, рис. 6.3).

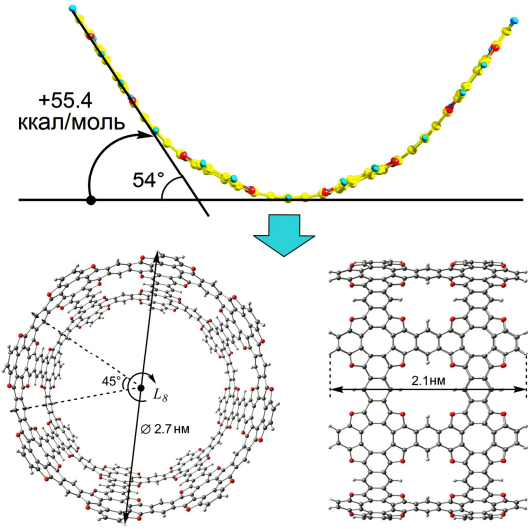


Рис. 6.3. Механізм спіралізації та оптимізована структура одностінної нанотрубки, утвореної з ТОЦ-листа розміром 2×8 (метод розрахунку DFT/B3LYP/6-21G(d))

Термодинамічна і кінетична стабільність утворених полімерів на основі тетраокса[8]циркулену доведена в роботі [206] на основі розрахунків молекулярної динаміки при температурі 300 К. Таким чином, синтез нових

сітчастих полімерів на основі тетраокса[8]циркулену є актуальним завданням синтетичної хімії.

6.2. Електронні спектри поглинання

У численних роботах [1, 3, 11, 142, 143] показано, що молекула тетраокса[8]циркулену 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 $X^1A_{1g} \rightarrow 1^1E_u$ [142, 143]. На відміну від вихідного тетраокса[8]циркулену, в спектрах полімерів **ГМ 1** і **ГМ 2** у видимій області спостерігається дуже інтенсивне поглинання (рис. 6.4, табл. 6.1), яке пояснюється виникненням аценових хромофорів при спряженні фрагментів тетраокса[8]циркуленів.

У розрахованих спектрах поглинання полімерних сполук на основі тетраокса[8]циркулену 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 дозволеними в електродипольному наближенні двічі виродженими

електронними переходами симетрії $X^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_{1u}$, для яких характерні високі значення сили осцилятора (табл. 6.1).

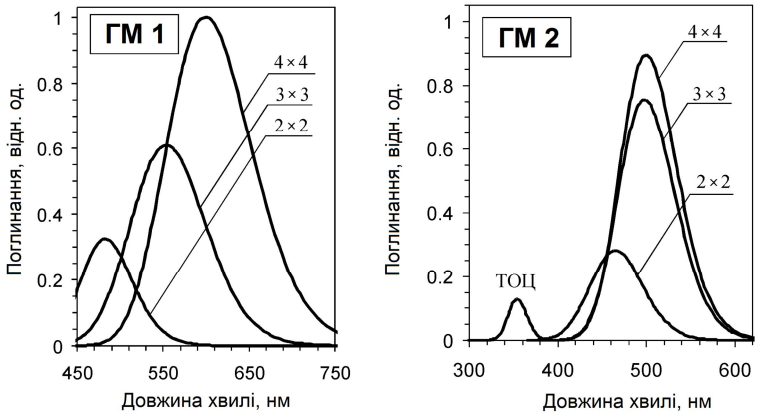


Рис. 6.4. Розраховані методом DFT/B3LYP/3-21G електронні спектри поглинання для різного розміру полімерів **ГМ 1** і **ГМ 2** в порівнянні з молекулою найпростішого тетраокса[8]циркулену (ТОЦ)

Цікавою особливістю спектрів поглинання сполуки **ГМ 2** (рис. 6.4) 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 сполуки **ГМ 1** [202], однак для них не спостерігається досягнення граничного значення довжини хвилі першого (найбільш інтенсивного) максимуму поглинання, який продовжує монотонно зростати при збільшенні площини спряження сполуки **ГМ 1**. Аналогічний ефект спостерігається 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 [207].

Таблиця 6.1[*]

Основні фотофізичні дані сітчастих полімерів **ГМ 1** і **ГМ 2**

Сполука	Стан	Перехід	λ, нм	M_{xy}, [а] *а.о*	μ_z, β [б]	f [в]
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: [а] M_{xy} – електричний дипольний момент переходу у площині *xy*; [б]β – магнетон Бора; [в]f – сила осцилятора.

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

Дослідження напівпровідникових властивостей полімерів **ГМ 1** і **ГМ 2** проведені на основі концепції «HOMO-LUMO gap» (HLG) інженерії [197], яка передбачає дизайн матеріалів із заданою шириною забороненої зони між вищою зайнятою (ВЗМО або HOMO) і нижчою вакантною (НВМО або LUMO) молекулярними орбіталями.

Поведінку параметру HLG при зміні розміру спряженого полімеру **ГМ 1** показано на рис. 6.5. Помітно, що значення HLG зменшуються на ~1.2 еВ у випадку 1D полімеру (при переході від мономеру $n = 1$ до нескінченної лінійної структури, коли $n \to \infty$), тоді як у випадку 2D полімеру зменшення HLG більш різке і становить ~2.0 еВ. Таким чином, принципова відмінність між спряженими 1D і 2D полімерами на основі тетраокса[8]циркулену 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. Це дозволяє передбачити, що досліджувані моделі двовимірних полімерів **ГМ 1** мають досить низькі значення HLG (~1.66 еВ при граничній умові $n \to \infty$) в порівнянні з більшістю відомих 2D-спряжених полімерів [197], тобто належать до органічних

напівпровідників. Одновимірні стрічкоподібні тетраокса[8]циркулени також характеризуються істотно низькими значеннями HLG, якщо порівнювати з іншими спряженими 1D полімерами [197].

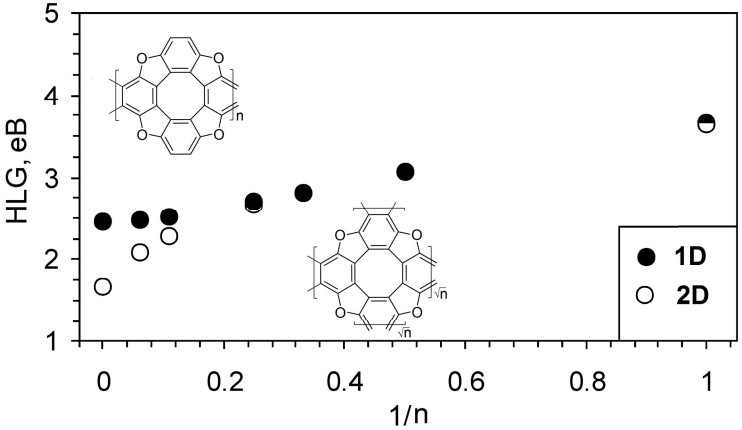


Рис. 6.5. Розмірна залежність параметра HLG від числа ланок (n) 1D і 2D полімерів **ГМ 1**

Для визначення типу провідності графеноподібних матеріалів на основі тетраокса[8]циркулену були проведені розрахунки енергій реорганізації носіїв зарядів, дірок (λ_+) і електронів (λ_-) в умовах поступового зростання ГМ за рівнянням [208–210]:

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

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 сполук **ГМ 1**.

Таблиця 6.2

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

ГМ 1		λ_{+}, еВ	λ_{-}, еВ
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 на основі тетраокса[8]циркулену спостерігається схожа картина, з тією відмінністю, що на початкових стадіях росту полімерного ланцюга електронна провідність частково переважає над дірковою ($\lambda_{+}>\lambda_{-}$).

Розрахунки зонної структури та густини електронних станів (DOS) показали [206], що 2D лист на основі тетраокса[8]циркулену належить до прямозонних

напівпровідників з шириною забороненої зони 1.44 еВ (розрахунок в наближенні GGA-PBE) (рис. 6.6).

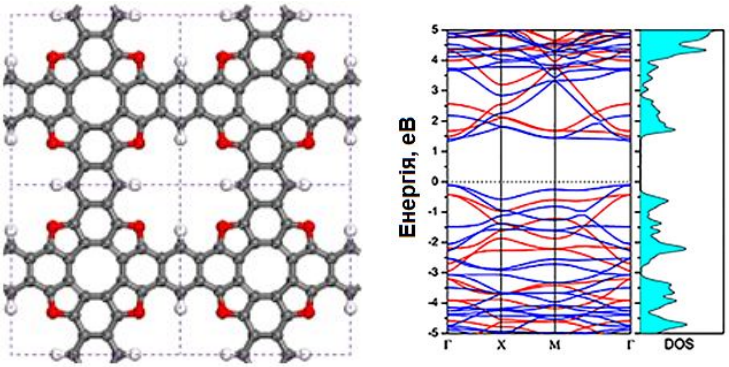


Рис. 6.6. Оптимізована структура 2D листа на основі тетраокса[8]циркулену (пунктирними лініями виділено елементарну комірку) і його зонна структура (сині лінії – розрахунок в наближенні GGA-PBE, червоні лінії – розрахунок з використанням гібридного функціоналу HSE06) та розрахунок густини електронних станів (DOS) з використанням функціоналу HSE06 [206]

Максимум валентної зони та мінімум зони провідності розташовані в точці Г зони Бріллюена. Оскільки стандартні DFT розрахунки недооцінюють значення ширини забороненої зони, були проведені розрахунки зонної структури з використанням гібридного функціоналу HSE06, який більш точніше описує енергію обмінно-кореляційної взаємодії електронів в твердих тілах. З рис. 6.6. видно, що розрахунки в наближеннях GGA і HSE06 приводять до утворення подібних дисперсійних кривих валентної зони та зони провідності. При цьому розрахунки на рівні HSE06 призводять до зміщення зони провідності вверх, тоді як валентна зона, навпаки,

зміщується вниз, в результаті отримуємо більшу ширину забороненої зони 1.92 еВ, в порівнянні з розрахунками в наближенні GGA.

6.4. Комплексоутворення з іонами лужних, лужноземельних та перехідних металів

Полімери на основі тетраокса[8]циркулену містять оксигеновмісні порожнини, подібні за будовою до краун-ефірів, які здатні утворювати стійкі комплекси з іонами металів і, зокрема, з катіонами лужних, лужноземельних та перехідних металів [211, 212]. Подібне явище «самозбірки» функціональних макроциклічних лігандів спостерігалося експериментально для інших металічних комплексів [199, 213, 214].

Селективність комплексоутворення іонів лужних, лужноземельних та перехідних металів з листами на основі тетраокса[8]циркулену можна інтерпретувати з точки зору строгої кореляції між розміром катіона і макроциклічної порожнини ТОЦ-тетрамеру, аналогічно до комплексоутворення краунефірів з металами [215–218]. Зокрема, 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 іонів металів Li^{+} і Mg^{2+} з іонними радіусами 0.59 і 0.57 Å [219], відповідно, а також іонів перехідних металів Cu^{1+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} і Pt^{2+}, які мають майже однакові іонні радіуси ~0.60 Å [219]. Збільшення порожнини шляхом введення проміжних чотирьохчленних циклів в ТОЦ-тетрамер (рис. 6.7) дозволяє включати в розширену порожнину 20-краун-4 (відстань між двома протилежними атомами Оксигену дорівнює 6.0 Å) іони K^{+},

Ba^{2+} та Sr^{2+} з іонними радіусами 1.37, 1.35 і 1.26 Å, відповідно (рис. 6.7) [219]. При цьому, менші за розміром іони (Li^+, Na^+, Mg^{2+} і Ca^{2+}) не можуть ефективно утримуватися у великій порожнині 20-краун-4, так як і великі іони (K^+, Ba^{2+} і Sr^{2+}) не здатні зайняти порожнину 16-краун-4 у зв'язку з сильним кулонівським відштовхуванням. Тим не менш, не виключено можливості включення в макроциклічну порожнину катіонів з меншим іонним радіусом, з врахуванням того, що при комплексоутворені катіон повинен зміщуватися від центру порожнини до одного з атомів Оксигену [220].

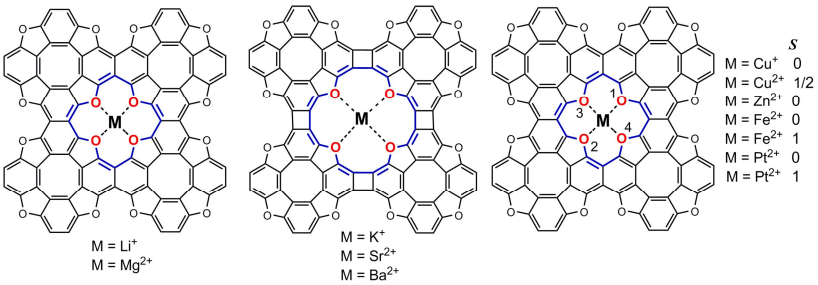


Рис. 6.7. Структура комплексів іонів лужних, лужноземельних і перехідних металів з макроциклічними лігандами на основі тетраокса[8]циркулену

Якщо іони є занадто великими для включення в макроциклічну порожнину, то вони можуть утворювати комплекси сендвічевого типу (рис. 6.8), формуючи при цьому кубічну координаційну сферу з восьми атомів Оксигену. Це один з небагатьох прикладів кубічної кисневої координації навколо іонів лужних, лужноземельних і перехідних металів.

Відповідно до теорії Бейдера «Атоми в молекулах» (QTAIM) [74, 221–223] всі хімічні зв'язки можна класифікувати на основі знаків Лапласіана електронної густини $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ у критичній точці (КТ) зв'язку і густини електронної енергії Кремера-Крака $h_e(\mathbf{r})$, яка виражається формулою [224]:

$$h_e(\mathbf{r}) = g(\mathbf{r}) + v(\mathbf{r}), \qquad 6.1$$

де $g(\mathbf{r})$ – густина кінетичної енергії в КТ (3, –1), $v(\mathbf{r})$ – густина потенціальної енергії в КТ (3, –1):

1) $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$, $h_e(\mathbf{r}) < 0$ – більшість слабкополярних ковалентних зв'язків;

2) $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$, $h_e(\mathbf{r}) < 0$ – полярні ковалентні зв'язки, міцні водневі зв'язки, координаційні зв'язки;

3) $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$, $h_e(\mathbf{r}) > 0$ – взаємодії замкнених оболонок (іонні зв'язки, водневі і ван-дер-ваальсові взаємодії).

Для розрахунку енергії координаційних М–О зв'язків та інших міжмолекулярних контактів (π-стекінг взаємодій у сендвічевих комплексах) використовувалась кореляційна залежність Еспінози [75, 76, 225–227]:

$$E = 313.754\, v(\mathbf{r}), \qquad 6.2$$

де E – енергія міжатомної взаємодії (ккал/моль), $v(\mathbf{r})$ – 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 $\rho(\mathbf{r})$ рівна нулю [74, 221–223]. Саме наявність критичної точки (3, –1) є необхідною і достатньою умовою існування хімічних зв'язків (незалежно від їх типу та міцності).

На основі проведеного QTAIM аналізу встановлено, що співвідношення елементів кривизни $|\lambda_1/\lambda_3|$ для всіх М–О

зв'язків у комплексах з іонами лужних та лужноземельних металів варіюються 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: $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$, $h_e(\mathbf{r}) > 0$ ($|v(\mathbf{r})| < g(\mathbf{r})$, що дозволяє додатково класифікувати M–O зв'язки у комплексах з іонами лужних та лужноземельних металів як взаємодії замкнених оболонок з точки зору формалізму теорії Бейдера [74, 221–223].

Всі критичні точки M–O зв'язків у комплексах з іонами 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, тобто $|\lambda_1/\lambda_3| < 1$, що вказує на розрідження електронної густини в міжатомному просторі і відповідає слабко ковалентним хімічним зв'язкам.

Щодо стабільності комплексів з іонами лужних та лужноземельних металів, то очевидно, що 16-краун-4 порожнина утримує катіони Mg^{2+} і Li^+ сильніше, ніж розширена 20-краун-4, яка зв'язує іони K^+, Ba^{2+}, Sr^{2+}. Розрахована енергія M–O зв'язків, утворених іонами Li^+ і Mg^{2+}, за формулою Еспінози (6.2) рівна 26.1 і 61.5 ккал/моль, відповідно, визначаючи велику стабільність комплексу $[Mg(ТОЦ)]^{2+}$. Вища стабільність комплексу $[Mg(ТОЦ)]^{2+}$ відносно комплексу $[Li(ТОЦ)]^+$

може бути пояснена сильнішою взаємною поляризацією та електростатичним притягуванням між двохзарядним іоном Mg^{2+} і атомами Оксигену центральної краун-порожнини. Енергія зв'язування катіонів для комплексів з іонами K^+, Ba^{2+}, Sr^{2+} значно нижча і варіюється в діапазоні 9–16 ккал/моль за рахунок великого розміру порожнини 20-краун-4, яка неповністю компенсується розміром катіона при комплексоутворенні.

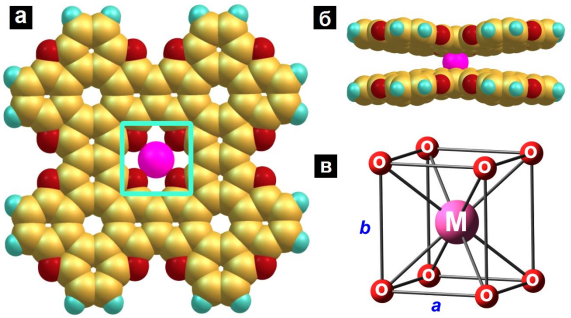


Рис. 6.8. Оптимізована структура сендвічевих комплексів $[M(ТОЦ)_2]^{n+}$ ($M = K^+, Ca^{2+}, Cd^{2+}$): а – вид зверху, б – вид збоку, в – координаційна сфера іонів металів K^+, Ca^{2+}, Cd^{2+} ($a \neq b$)

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. QTAIM аналіз також передбачив додаткову стабілізацію сендвічевих комплексів за рахунок наявності π-стекінг взаємодій, які виникають між двома паралельними площинами ТОЦ-тетрамерів. Повна енергія π-стекінг взаємодій, розрахована за

формулою Еспінози (6.2), складає –2.2, –12.6, –10.18 ккал/моль для комплексів з іонами K^+, Ca^{2+} і Cd^{2+}, відповідно. Така велика різниця в енергіях обумовлена наявністю коротших міжплощинних відстаней між тетрамерами в комплексах з іонами Ca^{2+} і Cd^{2+} (b = 3.945 в комплексі з K^+, в той час як для комплексів з Ca^{2+} b = 3.254, з Cd^{2+} b = 3.024 Å, рис. 6.8). В результаті чого спостерігається значно більше накопичення локальної густини потенціальної енергії в міжатомному просторі у комплексі з K^+ у порівнянні з комплексами Ca^{2+} і Cd^{2+}. Слід відзначити, що ТОЦ-листи є плоскими у вільному стані, але при комплексоутворенні вони вигинаються (рис. 6.8, **б**) через утворення зв'язків M–O і виникнення π-стекінг взаємодій (кут вигину становить 4°, 6° і 7° для комплексів з K^+, Ca^{2+} і Cd^{2+}, відповідно).

Таким чином, такі ТОЦ-листи є можливими аналогами біологічних каналів, які відіграють ключову роль у регуляції потоку іонів металів через кліткову мембрану. Подібні біоміметичні оксигеновмісні нанопори на основі графену були змодельовані Кангом та співавторами [228].

ПІСЛЯМОВА

Запропонована читачеві монографія узагальнює весь досвід останніх років у хімії гетероциркуленів і, зокрема, в області електронної будови та оптичної спектроскопії цих надзвичайно цікавих високосиметричних систем. Значний інтерес до даного класу поліароматичних гетероциклів невипадково припадає саме на останні роки, зокрема, на час бурхливого розвитку матеріалів для органічних світлодіодів і органічних польових транзисторів, адже гетероциркулени володіють багатьма безперечними перевагами перед існуючими аналогами. При цьому слід відзначити дешевизну і простоту синтезу даних сполук (особливо у випадку тетраокса[8]циркуленів), надзвичайно високу термічну та електрохімічну стійкість, стабільність по відношенню до повітря та інших окисників, а також щільність кристалічної упаковки, що обумовлює високі показники електронно-діркової провідності та ефективність переносу енергії в кристалах. Більше того, гетероциркулени завдяки своїй високій симетрії привертають увагу як вихідні реагенти для реакцій каталітичної поліконденсації, в результаті яких утворюються графеноподібні матеріали з ненульовою шириною забороненої зони. Фактично, гетероциркулени є першоосновою для створення нового класу органічних сітчастих напівпровідників з контрольованою шириною забороненої зони в залежності від ступеня полімеризації (так звана розмірно-залежна інженерія забороненої зони напівпровідників). Практичні шляхи реалізації таких поліконденсаційних процесів, на жаль, досі не вдалося

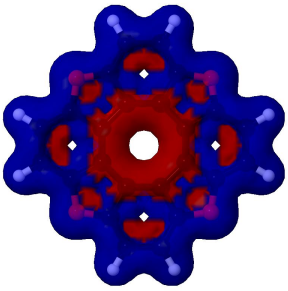
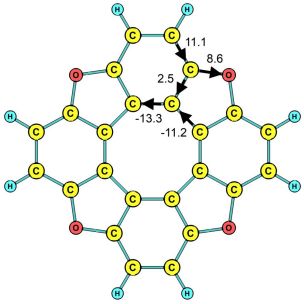
здійснити, але вже зараз відомо, що традиційний хімічний підхід за принципом «bottom-up» (знизу-вгору або від мономеру до полімеру) дуже важко реалізувати в рамках існуючих механізмів (зокрема, каталітична поліконденсація Ульмана) [229–231]. Набагато більш перспективним виглядає напрямок фізичного впливу на мономер гетероциркулену (наприклад, дія електронним ударом) у замкненому просторі (фулерен або нанорубка), що приводить до утворення радикалів гетероциркуленів з їх подальшою рекомбінацією і формуванням полімерної періодичної структури. Такий підхід виявився дуже ефективним по відношенню до додекахлор-заміщеного коронену як вихідного матеріалу для графенових нанокластерів [232]. Тому цілком виправдано вважати даний шлях перспективним для поліконденсації гетероциклічних циркуленів.

На завершення слід додати, що майже всі найостанніші синтетичні досягнення в хімії гетероциркуленів завдячують, насамперед, попереднім квантово-хімічним передбаченням, які базуються на фундаментальних принципах будови молекул та теорії хімічних процесів. Фактично, саме ідейний прогрес у передбаченні нових циркуленів та їх електронно-спектральних властивостей є рушійним фактором синтезу цих сполук. І тому ми сподіваємося, що дана монографія буде цікава в першу чергу саме хімікам-синтетикам, інженерам та технологам, чиї наукові пошуки концентруються в області хімії полігетероциклів, наноматеріалознавства і органічної електроніки.

Додаток А

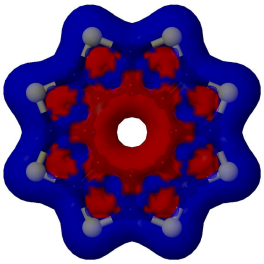
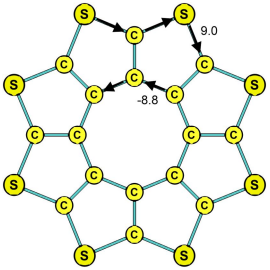
Розподіл густини та сили магнітно-індукованого кільцевого струму в молекулах циркуленів

$I_{заг.}$, нА·Тл$^{-1}$

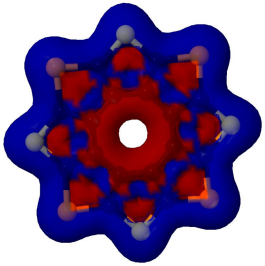
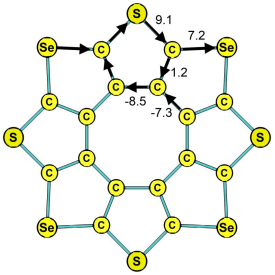
–2.0

16

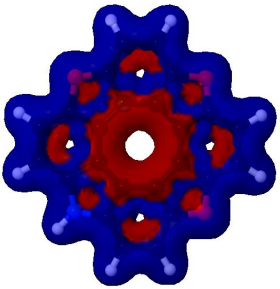
–0.2

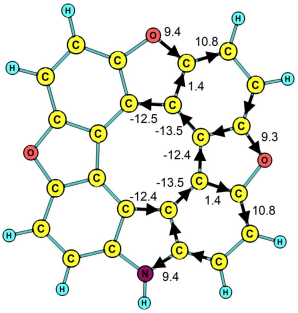
29

0.6

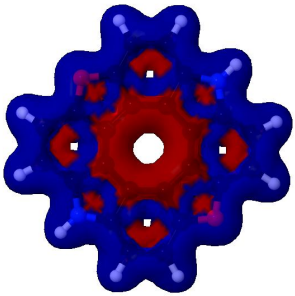
30

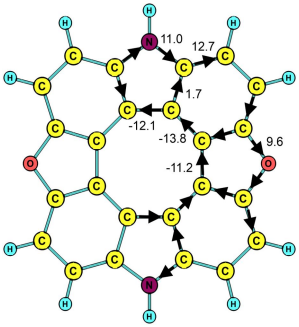




–3.1

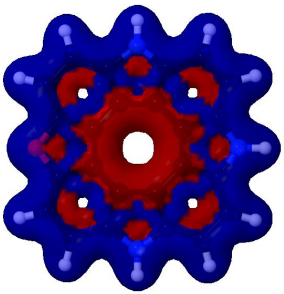
31

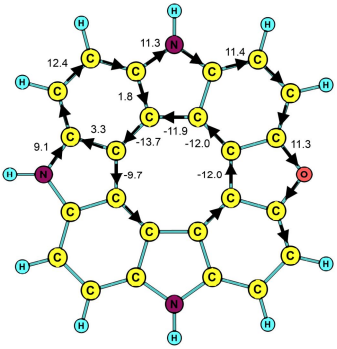




–2.6

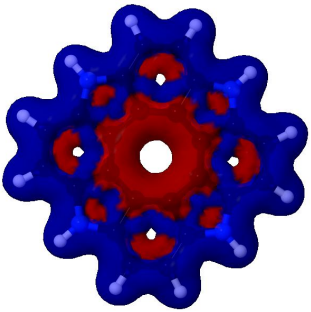
33

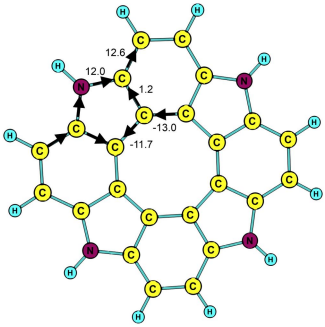




–0.6

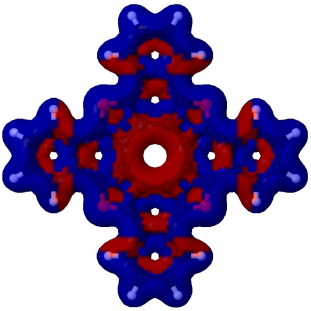
76

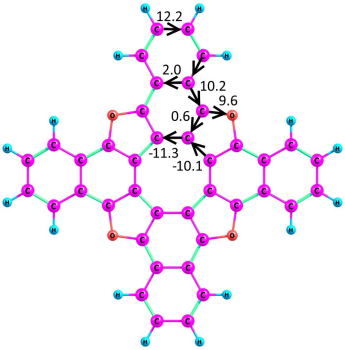




–0.5

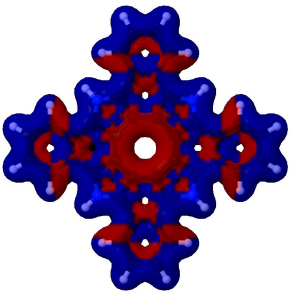
56

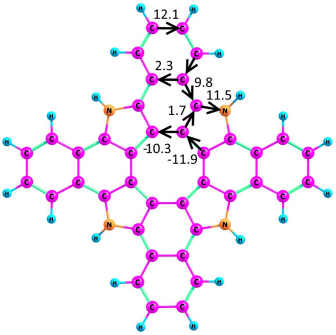




–0.5

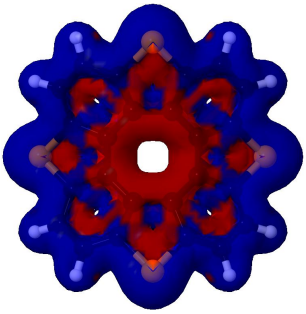
15

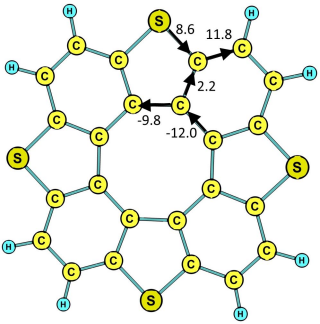




–0.4

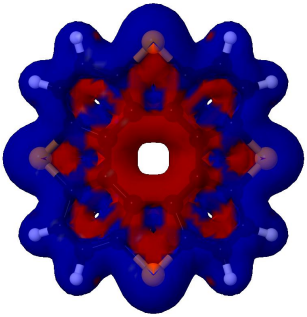
35

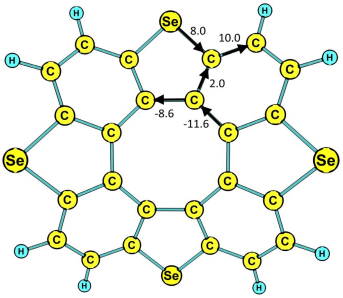




<–1

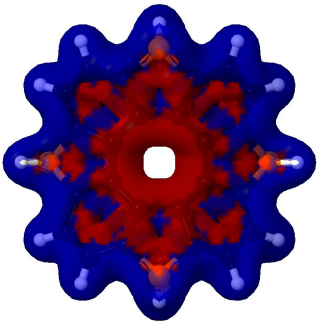
43

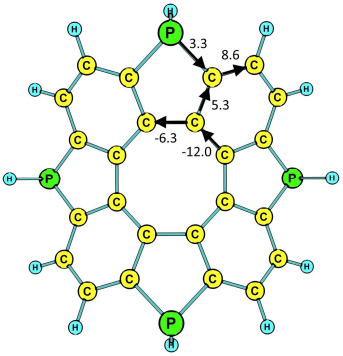




~ –1

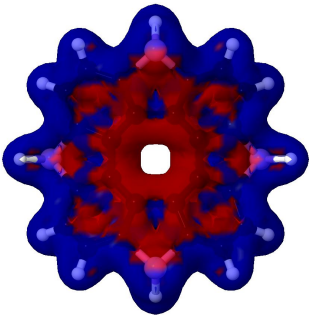
44

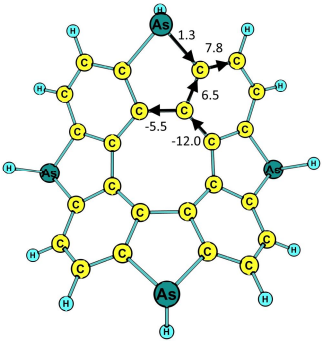




–2.5

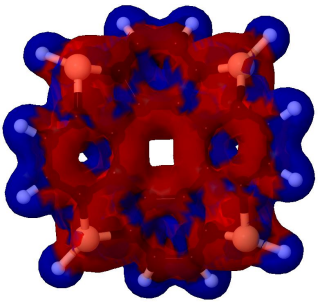
69

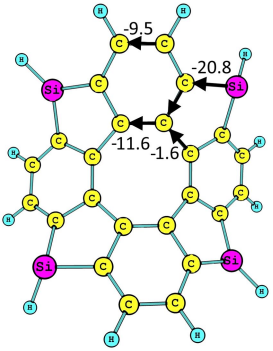




–4

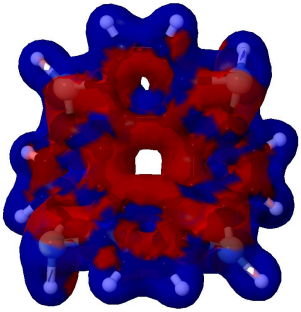
70

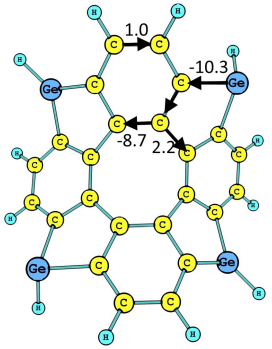




–22.4

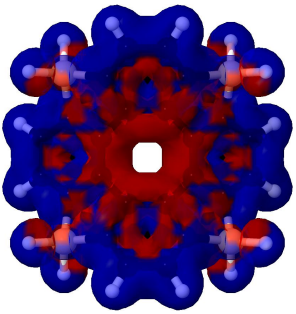
71

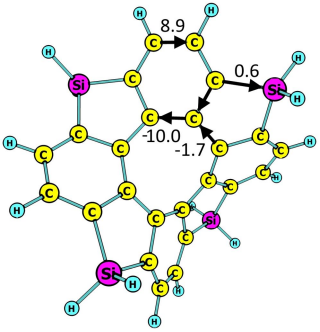




–8

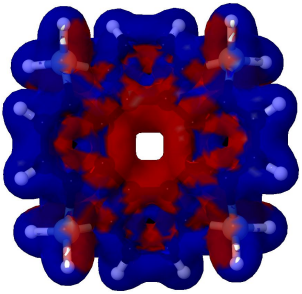
72

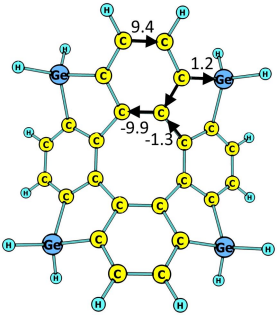




–0.9

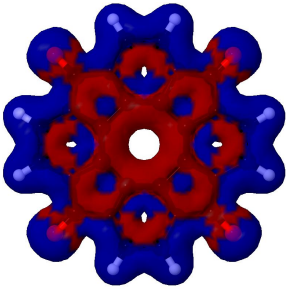
73

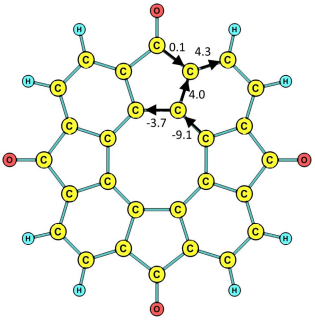




–0.5

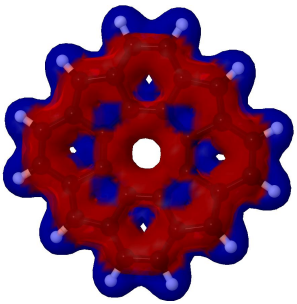
74

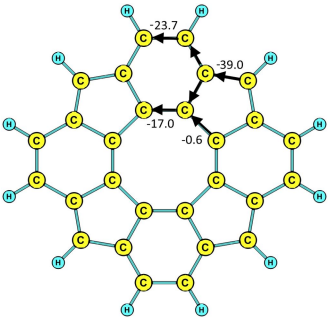




–4

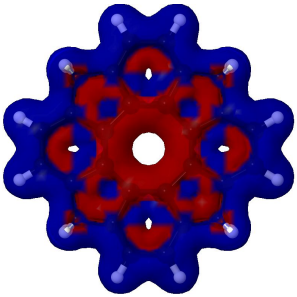
75

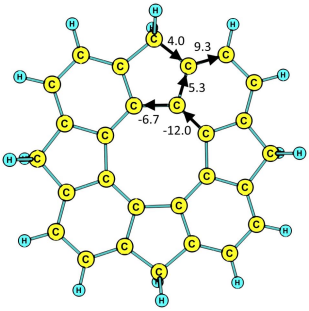




–40

11а





–2

11б

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. 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.
2. Erdtman H. Cyclooligomerisation of quinones / H. Erdtman, H.-E. Högberg // Tetrahedron Lett. – 1970. – Vol. 11, N 38. – P. 3389–3392.
3. 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.
4. Högberg H.-E. Cyclo-oligomerization of quinones. IV. The action of strong acids on 2,3-dialkyl-p-benzoquinones / H.-E. Högberg // Acta Chem. Scand. – 1972. – Vol. 26, N 7. – P. 2752–2758.
5. Högberg H.-E. Cyclo-oligomerization of Quinones. V. The Acid Catalyzed Reactions of alpha-Naphthoquinone with Phenols / H.-E. Högberg // Acta Chem. Scand. – 1973. – Vol. 27, N 7. – P. 2559–2566.
6. Högberg H.-E. Cyclo-oligomerization of quinones. VI. The synthesis and cyclization of a furohelicene / H.-E. Högberg // Acta Chem. Scand. – 1973. – Vol. 27, N 7. – P. 2591–2596.
7. 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.

8. Hensel T. Synthesis of heterocyclic [8]circulenes and related structures / T. Hensel, N. N. Andersen, M. Plesner, M. Pittelkow // Synlett. – 2016. – Vol. 27, N 04. – P. 498–525.
9. Recent progress in quantum chemistry of hetero[8]circulenes / N. N. Karaush, G. V. Baryshnikov, V. A. Minaeva, H. Ågren, B. F. Minaev // Mol. Phys – 2017. – Vol. 115, N 17–18. – P. 2218–2230.
10. Synthesis of tetraaza[8]circulenes from tetrathia[8]circulenes through an S_NAr-based process / Y. Nagata, S. Kato, Y. Miyake, H. Shinokubo // Org. Lett. – 2017. – Vol. 19, N 10. – P. 2718–2721.
11. Organic light-emitting diodes from symmetrical and unsymmetrical π-extended tetraoxa[8]circulenes / C. B. Nielsen, T. Brock-Nannestad, T. K. Reenberg [et. al.] // Chem. Eur. J. – 2010. – Vol. 16, N 44. – P. 13030–13034.
12. New WOLEDs based on π-extended azatrioxa[8]circulenes / K. B. Ivaniuk, G. V. Baryshnikov, P. Y. Stakhira, S. K. Pedersen, M. Pittelkow, A Lazauskas, D. Volyniuk, J. V. Grazulevicius, B. F. Minaev, H. Ågren // J. Mater. Chem. C – 2017. – Vol. 5, N 17. – P. 4123–4128.
13. 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.

14. Heterocirculenes as a new class of organic semiconductors / A. Dadvand, F. Cicoira, K. Yu. Chernichenko [et. al.] // Chem. Commun. – 2008. – Vol. 42. – P. 5354–5356.
15. Fujimoto T. Dual-gate field-effect transistors of octathio[8]circulene thin-films with ionic liquid and SiO_2 gate dielectrics / T. Fujimoto, M. M. Matsushita, K. Awaga // Appl. Phys. Lett. – 2010. – Vol. 97, N 12. – P. 123303.
16. Fujimoto T. Ionic-liquid component dependence of carrier injection and mobility for electric-double-layer organic thin-film transistors / T. Fujimoto, M. M. Matsushita, K. Awaga // J. Phys. Chem. C. – 2012. – Vol. 116, N 8. – P. 5240–5245.
17. 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.
18. 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.
19. Dithieno[3,4-b:3′,4′-d]thiophene-annelated antiaromatic planar cyclooctatetraene with olefinic protons / K. Aita [et. al.] // Org. Lett. – 2013. – Vol. 15, N 14. – P. 3522–3525.
20. 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.

21. Wilcox C. F. Preparation of cycloocta[def]biphenylene, a novel benzenoid antiaromatic hydrocarbon / C. F. Wilcox, Jr., J. P. Uetrecht, K. K. Grohman // J. Am. Chem. Soc. – 1972. – Vol. 94, N 7. – P. 2532 –2533.
22. 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.
23. 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.
24. Antiaromaticity and reactivity of a planar cyclooctatetraene fully annelated with bicyclo[2.1.1]hexane units / T. Nishinaga [et. al.] // Chem. Eur. J. – 2010. – Vol. 14, N 7. – P. 2067–2074.
25. 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.
26. 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.
27. 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.
28. Intramolecular cyclization of thiophene-based [7]helicenes to quasi-[8]circulenes / A. Rajca [et. al.] // J. Org. Chem. – 2009. – Vol. 74, N 23. – P. 9105–9111.

29. 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.
30. Dopper J. H. Heterocirculenes a new class of polycyclic aromatic hydrocarbons / J. H. Dopper, H. Wynberg // Tetrahedron Lett. – 1972. – Vol. 13, N 9. – P. 763–766.
31. Diederich F. Benzenoid *versus* annulenoid aromaticity: synthesis and properties of kekulene / F. Diederich, H. A. Staab // Angew. Chem. Int. Ed. – 1978. – Vol. 17, N 5. – P. 372–374.
32. Septulene: The heptagonal homologue of kekulene / B. Kumar [et. al.] // Angew. Chem. Int. Ed. – 2012. – Vol. 51, N 51. – P. 12795–12800.
33. Hajgató B. Quenching of magnetism in hexagonal graphene nanoflakes by non-local electron correlation / B. Hajgató, M. S. Deleuze // Chem. Phys. Lett. – 2012. – Vol. 553. – P. 6–10.
34. Dopper J. H. Synthesis and Properties of Some Heterocirculenes / J. H. Dopper, F. H. Wynberg // J. Org. Chem. – 1975. – Vol. 40, N 13. – P. 1957–1966.
35. 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.
36. Fawcett J. K. The crystal and molecular structure of coronene / J. K. Fawcett, J. Trotter // Proc. R. Soc. Lond. A – 1966. – Vol. 289, N 1418. – P. 366–376.
37. Quadrannulene: A Nonclassical Fullerene Fragment / Bharat [et. al.] // Angew. Chem. – 2010. – Vol. 122, N 2. – P. 409–412.

38. Kumar B. Synthesis of 1,8,9,16-Tetrakis(trimethylsilyl)tetra-*cata*-tetrabenzoquadrannulene / B. Kumar, B. T. King // J. Org. Chem. – 2012. – Vol. 77, N 23. – P. 10617–10622.
39. Yamamoto K. Synthesis and characterization of [7]circulene / K. Yamamoto, T. Harada, M. Nakazaki // J. Am. Chem. Soc. – 1983. – Vol. 105, N 24. – P. 7171–7172.
40. Hanson J. C. The crystal and molecular structure of corannulene, $C_{20}H_{10}$ / J. C. Hanson, C. E. Nordman // Acta Cryst. B. – 1976. – Vol. 32. – P. 1147–1153.
41. [7]Circulene: a remarkably floppy polycyclic aromatic C28H14 isomer / M. Shen, I. S. Ignatyev, Y. Xie, H. F. Schaefer III // J. Phys. Chem. – 1993. – Vol. 97, N 13. – P. 3212–3216.
42. Liljefors T. Molecular mechanics calculations on the structures and conformational properties of [8]circulene and some related phane compounds / T. Liljefors, O. Wennerstrom // Tetrahedron – 1977. – Vol. 33, N 22. – P. 2999–3003.
43. Salcedo R. [8]Circulene. Theoretical approach / R. Salcedo, L. E. Sansores, A. Picazo, L. Sanson // J. Mol. Struct. THEOCHEM. – 2004. – Vol. 678, N 1–3. – P. 211–215.
44. Türker L. Borazine embedded corannulenes – AM1 treatment / L. Türker // J. Mol. Struct. THEOCHEM. – 2002. – Vol. 584, N 1–3. – P. 135–141.
45. MP2 and DFT Calculations on Circulenes and an Attempt to Prepare the Second Lowest Benzolog, [4]Circulene / H. Christoph [et. al.] // Chem. Eur. J. – 2008. – Vol. 14, N 18. – P. 5604–5616.

46. 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.
47. Feng C.-N. Synthesis, structural analysis, and properties of [8]circulenes / C.-N.Feng, M.-Y. Kuo, Y.-T. Wu // Angew. Chem. Int. Ed. – 2013. – Vol. 52, N 30. – P. 7791–7794.
48. Hellwinkel D. Das Corannulen-Konzept / D. Hellwinkel // Chem.-Ztg. – 1970. – Vol. 94.– P. 715 – 718.
49. Tetracyclopenta[*def*,*jkl*,*pqr*,*vwx*]tetraphenylene: A potential tetraradicaloid hydrocarbon / S. Nobusue, H. Miyoshi, A. Shimizu, I. Hisaki, K. Fukuda, M. Nakano, Y. Tobe // Angew. Chem. Int. Ed. – 2015. – Vol. 54, N 7. – P. 2090–2094.
50. Charlier J.-C. Structural and electronic properties of pentagon-heptagon pair defects in carbon nanotubes / J.-C. Charlier, T. W. Ebbesen, Ph. Lambin // Phys. Rev. B. – 1996. – Vol. 53, N 16. – P. 11108–11110.
51. Quinone oligomerization, an X-ray study / J.-E. Berg, H. Erdtman, H.-E. Högberg, B. Karlsson, A.-M. Pilotti, A.-C. Söderholm // Tetrahedron Lett. – 1977. – Vol. 18, N 21. – P. 1831–1834.
52. Quinone oligomerization. IV. Structure of tetraphenyleno[1,16-bcd:4,5-b'c'd':8,9-b"c"d":12,13-b"'c"'d"']tetrafuran, $C_{24}H_8O_4$ / B. Karlsson, A.-M. Pilotti, A.-C. Söderholm // Acta Cryst. C. – 1983. – Vol. 39. – P. 1273–1275.
53. Tetranaphthyleno[5,6-bcd:11,12-b′c′d′:17,18-b″c″d″:23,24-b‴c‴d‴]tetrafuran / F. Fouad, S. D. Bunge, B. D. Ellman, R. J. Twieg // Acta Cryst. C. – 2012. – Vol. 68. – P. o465–o467.

54. Dopper J. H. Use of Thieno[2,3-b] thiophene in the Synthesis of Heterohelicenes by Double Photocyclizations / J. H. Dopper, D. Oudman, H. Wynberg // J. Am. Chem. Soc. – 1973. – Vol. 95, N 11. – P. 3692–3698.
55. Eskildsen J. Substituted Tetraoxa[8]circulenes – New Members of the Liquid Crystal Family / J. Eskildsen, T. Reenberg, J. B. Christensen // Eur. J. Org. Chem. – 2000. – N 8. – P. 1637–1640.
56. Chernichenko K. Yu. "Sulflower": A New Form of Carbon Sulfide / K. Yu. Chernichenko, V. V. Sumerin, R. V. Shpanchenko, E. S. Balenkova, V. G. Nenajdenko // Angew. Chem. Int. Ed. – 2006. – Vol. 45, N 44. – P. 7367 –7370.
57. 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.
58. Brock-Nannestad T. Tetra-tert-butyltetraoxa[8]circulene and Its Unusual Aggregation Behaviour / T. Brock-Nannestad, C. B. Nielsen, M. Schau-Magnussen, P. Hammershøj, T. K. Reenberg, A. B. Petersen, D. Trpcevski, M. Pittelkow // Eur. J. Org. Chem. – 2011. – N 31. – P. 6320–6325.
59. Bukalov S. S. Two Modifications Formed by "Sulflower" C16S8 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.
60. Fujimoto T. Molecular, Crystal, and Thin-Film Structures of Octathio[8]circulene: Release of Antiaromatic Molecular Distortion and Lamellar Structure of Self-Assembling Thin Films / T. Fujimoto, R. Suizu, H. Yoshikawa, K. Awaga // Chem. Eur. J. – 2008. – Vol. 14, N 20. – P. 6053–6056.
61. Ivasenko O. Supramolecular assembly of heterocirculenes in 2D and 3D / O. Ivasenko, J. M. MacLeod, K. Yu. Chernichenko, E. S. Balenkova, R. V. Shpanchenko, V. G. Nenajdenko, F. Rosei, D. F. Perepichka // Chem. Commun. – 2009. – N 10. – P. 1192–1194.
62. Azatrioxa[8]circulenes: Planar Anti-Aromatic Cyclooctatetraenes / C. B. Nielsen, T. Brock-Nannestad, P. Hammershøj, T. K. Reenberg, M. Schau-Magnussen, D. Trpcevski, T. Hensel, R. Salcedo, G. V. Baryshnikov, B. F. Minaev, M. Pittelkow // Chem. Eur. J. – 2013. – Vol. 19, N 12. – P. 3898–3904.
63. Diazadioxa[8]circulenes: Planar Antiaromatic Cyclooctatetraenes / T. Hensel, D. Trpcevski, 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.
64. 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.
65. Gribanova T. N. Quantum-Chemical Study of Heteroanalogues of [8]Circulenes and Their Derivatives /

T. N. Gribanova, N. S. Zefirov, V. I. Minkin // Doklady Chem. – 2009. – Vol. 426, N 1. – P. 105–110.
66. Gribanova T. N. Structure and stability of the heteroannulated [8–10]circulenes: A quantum-chemical study / T. N. Gribanova, N. S. Zefirov, V. I. Minkin // Pure Appl. Chem. – 2010. – Vol. 82, N 4. – P. 1011–1024.
67. 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.
68. Heteroatom-Bridged Tetraphenylenes: Synthesis, Structures, and Properties / X.-D. Xiong, C.-L. Deng, X.-S. Peng, Q. Miao, H. N. C. Wong // Org. Lett. – 2014. – Vol. 16, N. 12. – P. 3252–3255.
69. 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.
70. Quasi-planar diazadithio and diazodiseleno[8]circulenes: synthesis, structures and properties / X. Xiong, C.-L. Deng, Z. Li, X.-S. Penga, H. N. C. Wong // Org. Chem. Front. – 2017. – Vol. 4, N. 5. – P. 682–687.
71. Synthesis of Tetrasilatetrathia[8]circulenes by a Fourfold Intramolecular Dehydrogenative Silylation of C-H Bonds / Y. Serizawa, S. Akahori, S. Kato, H. Sakai, T. Hasobe, Y. Miyake, H. Shinokubo // Chem. Eur. J. – 2017. – Vol. 23, N 29. – P. 6948–6952.
72. Accurate Determination of the Structure of Cyclooctatetraene by Femtosecond Rotational Coherence

Spectroscopy and ab Initio Calculations / D. S. Kummli, S. Lobsiger, H. M. Frey, S. Leutwyler, J. F. Stanton // J. Phys. Chem. A. – 2008. – Vol. 112, N. 38. – P. 9134–9143.
73. Baryshnikov G. V. Single crystal architecture and absorption spectra of octathio[8]circulene and *sym*-tetraselenatetrathio[8]circulene: QTAIM and TD-DFT approach / G. V. Baryshnikov, B. F. Minaev, V. A. Minaeva, V. G. Nenajdenko // J. Mol. Model. – 2013. – Vol. 19, N 10. – P. 4511–4519.
74. R.W.F.Bader Atoms in molecules. A quantum theory. Calendon Press, Oxford, 1990. – P. 436.
75. Espinosa E. Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities / E. Espinosa, E. Molins, C. Lecomte // Chem. Phys. Lett. – 1998. – 285, N 3–4. – P. 170–173.
76. 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.
77. 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, Y. Geng, Z.-M. Su // J. Mater. Chem. – 2012. – Vol. 22, N 14. – P. 6907–6918.
78. González Moa M. J. A Computational Study on the Stacking Interaction in Quinhydrone / M. J. González Moa, M. Mandado, R. A. Mosquera // J. Phys. Chem. A. – 2007. – Vol. 111, N 10. – P. 1998–2001.
79. Zhao Y. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition

elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals / Y. Zhao, D. G. Truhlar // Theor. Chem. Account. – 2008. – Vol. 120, N 1–3. – P. 215–241.
80. 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.
81. Baryshnikov G. V. DFT and QTAIM study of the tetra-tert-butyltetraoxa[8]circulene regioisomers structure / G. V. Baryshnikov, B. F. Minaev, V. A. Minaeva, A. T. Baryshnikova // J. Mol. Struct. – 2012. – Vol. 1026. – P. 127–132.
82. Influence of Alkyl Substituents on the Solution- and Surface-Organization of Hexa-peri-hexabenzocoronenes / M. Kastler, W. Pisula, D. Wasserfallen, T. Pakula, K. Müllen // J. Am. Chem. Soc. – 2005. – Vol. 127, N 12. – P. 4286–4296.
83. Zhang J. Nanoarchitectures. 3. Aggregation of hexa(phenylacetylene) macrocycles in solution: a model system for studying .pi.-.pi. interactions / J. Zhang, J. S. Moore // J. Am. Chem. Soc. – 1991. – Vol. 114, N 24. – P. 9701–9702.
84. Schlüter A. D. Ladder Polymers: The new generation / A. D. Schlüter // Adv. Mater. – 1991. – Vol. 3, N 6. – P. 282–291.
85. Supramolecular Polymerization / T. F. A. de Greff, M. M. J. Smulders, M. Wolffs, A. P. H. J. Schenning, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer // Chem. Rev. – 2009. – Vol. 109, N 11. – P. 5687–5754.

86. 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.
87. Krygowski T. M. Structural Aspects of Aromaticity / T. M. Krygowski, M. Cyrański // Chem. Rev. – 2001. – Vol. 101, N. 5. – P. 1385−1419.
88. 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.
89. 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.
90. 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.
91. 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.
92. 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.
93. 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.
94. Gershoni-Poranne R. Magnetic criteria of aromaticity / R. Gershoni-Poranne, A. Stanger // Chem. Soc. Rev. – 2015. – Vol. 18, N. 44. – P. 6597–6615.
95. Portella G. Assessment of Clar's aromatic π-sextet rule by means of PDI, NICS and HOMA indicators of local aromaticity / G. Portella, J. Poater, M. Solá // J. Phys. Org. Chem. – 2005 . – Vol. 18, N 8. – P. 785–791.
96. 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.
97. 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.
98. Aihara J. A new definition of Dewar-type resonance energies / J. Aihara // J. Am. Chem. Soc. – 1976. – Vol. 98, N 10. – P. 2750–2758.
99. Gutman I. Graph theory and molecular orbitals. 19. Nonparametric resonance energies of arbitrary conjugated systems / I. Gutman, M. Milun, N. Trinajstic // J. Am. Chem. Soc. – 1977. – Vol. 99, N 6. – P. 1692–1704.

100. Mohar B. On computation of the topological resonance energy / B. Mohar, N. Trinajstic // J. Comput. Chem. – 1982. – Vol. 3, N 1. – P. 28–36.
101. 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.
102. 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.
103. Islas R. The Induced Magnetic Field / R. Islas, T. Heine and G. Merino // Acc. Chem. Res. – 2012. – Vol. 45, N 2. – P. 215–228.
104. 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.
105. 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.
106. 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.
107. 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.
108. 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.
109. Jusélius J. The Aromatic Character of Magnesium Porphyrins / J. Jusélius, D. Sundholm // J. Org. Chem. – 2000. – Vol. 65, N 17. – P. 5233−5237.
110. Sundholm D. Magnetically induced current densities in Al4 (2-) and Al4 (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.
111. 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.
112. Jusélius J. Magnetic-Shielding Calculations on Al42- 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.
113. 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.
114. Tsipis C. A. DFT study of «all-metal» aromatic compounds / C. A. Tsipis // Coord. Chem. Rev. – 2005. – Vol. 249, N 24. – P. 2740–2762.
115. 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.

116. 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.
117. 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.
118. 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.
119. 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.
120. 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.
121. 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.
122. 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.

123. 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.
124. 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.
125. 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.
126. Aromaticity of the doubly charged [8]circulenes / G. V. Baryshnikov, R. R. Valiev, N. N. Karaush, D. Sundholme, B. F. Minaev // Phys.Chem.Chem.Phys. – 2016. – Vol. 18, N 13. – P. 8980–8992.
127. Hohenberg P. Inhomogeneous Electron Gas / P. Hohenberg, W. Kohn // Phys. Rev. – 1964. – Vol. 136, N 3B. – P. B864–B871.
128. Kohn W. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects / W. Kohn, L. J. Sham // Phys. Rev. – 1965. – Vol. 140, N 4A. – P. A1133–A1138.
129. 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.
130. 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.

131. 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.
132. Becke A. D. Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics / A. D. Becke // J. Chem. Phys. – 2014. – Vol. 140, N 18. – P. 18A301-18.
133. 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.
134. 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.
135. 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.
136. Designing Paramagnetic Circulenes / G. Monaco, P. W. Fowler, M. Lillington, R. Zanasi // Angew. Chem. Int. Ed. – 2007. – Vol. 46, N 11. – P. 1889–1892.
137. Huong V. T. T. The π-conjugated P-flowers $C_{16}(PH)_8$ and $C_{16}(PF)_8$ are potential materials for organic n-type semiconductors / V. T. T. Huong, T. B. Tai, M. T. Nguyen // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2012. – Vol. 14, N 43. – P. 14832–14841.

138. Delaere D. Remarkable influence of fluorine substitution on electronic and thermochemical properties of phospholes / D. Delaere, N. N. Pham-Tran, M. T. Nguyen // Chem. Phys. Lett. – 2004. – Vol. 383, N 1–2. – P. 138–142.
139. Pham-Tran N. N. Electronic structure and properties of some oligomers based on fluorinated 1*H*-phospholes: *n*-versus *p*-type materials / N. N. Pham-Tran, M. T. Nguyen // Comp. Rend. Acad. Sci. (C.R. Chimie). – 2010. – Vol. 13, N 8–9. – P. 912–922.
140. Introduction to Organic Thin Film Transistors and Design of n-Channel Organic Semiconductors / C. R. Newman, C. D. Frisbie, D. A. S. Filho, J. L. Bredas, P. C. Ewbank and K. R. Mann // Chem. Mater. – 2004. – Vol. 16, N 23. – P. 4436–4451.
141. 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.
142. 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.
143. 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.
144. 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.
145. 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.
146. Comparative Study of the Structural and Spectral Properties of Tetraaza- and Tetraoxaannelated Tetracirculenes / V. A. Minaevaa, N. N. Karaush, B. F. Minaeva, G. V. Baryshnikov, F. Chen, T. Tanaka, A. Osuka // Opt. Spectros. – 2017. – Vol. 122, N 4. – P. 523–540.
147. 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.
148. Experimental and theoretical study of IR and Raman spectra of tetraoxa[8]circulenes / V. A. Minaeva, B. F. Minaev, G. V. Baryshnikov [et. al.] // Vib. Spectrosc. – 2012. – Vol. 61. – P. 156–166.
149. 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. – 1066–1074.
150. 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 //

Comp. Theor. Chem. – 2011. – Vol. 972, N 1–3. – P. 68–74.
151. The FTIR spectra of substituted tetraoxa[8]circulenes and their assignments based on DFT calculations / V. A. Minaeva, B F. Minaev, G. V. Baryshnikov [et. al.] // Vib. Spectrosc. – 2013. – Vol. 65. – P. 147–158.
152. Aragó J. From linear quaterthiophene to sulflower: A comparative theoretical study / J. Aragó, P. M. Viruela, E. Ortí // J. Mol. Struct.: THEOCHEM. – 2009. – Vol. 912, N 1–3. – P. 27–31.
153. 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.
154. 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.
155. Roos B. O. A Complete Active Space SCFMethod (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.
156. Olsen J. The CASSCF method: A perspective and commentary / J. Olsen // Int. J. Quant. Chem. – 2011. – Vol. 111, N 13. – P. 3267–3272.
157. Directly Fused Tetrameric Porphyrin Sheet and Its Anomalous Electronic Properties That Arise from the Planar Cyclooctatetraene Core / Y. Nakamura, N. Aratani, A. Osuka [et. al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2006. – Vol. 128, N 12. – P. 4119–4127.
158. 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.
159. 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.
160. 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.
161. Klärner F.-G. About the Antiaromaticity of Planar Cyclooctatetraene / F.-G. Klärner // Angew. Chem. Int. Ed. – 2001. – Vol. 40, N 21. – P. 3977–3981.
162. Johansson M. P. Arsole aromaticity revisited / M. P. Johansson, J. Juselius // Let. Org. Chem. – 2005. – Vol. 2, N 5. – P. 469–474.
163. A computational study of aromaticity and photophysical properties of unsymmetrical azatrioxa[8]circulenes / G. V. Baryshnikov, R. R. Valiev, B. F. Minaev, H. Ågren // New J. Chem. – 2017. – Vol. 41, N 7. – P. 2717–2723.
164. Jiang W. Heteroarenes as high performance organic semiconductors / W. Jiang, Y. Li, Z. Wang // Chem. Soc. Rev. – 2013. – Vol. 42, N 14. – P. 6113–6127.
165. 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.
166. Unusual thiophilic ring-opening of fused oligothiophenes with organolithium reagents / K. Chernichenko,

N. Emelyanov, I. Gridnev, V. G. Nenajdenko // Tetrahedron. – Vol. 67, N 36. – P. 6812–6818.
167. A New Route to Annulated Oligothiophenes / V. G. Nenajdenko, V. V. Sumerin, K. Yu. Chernichenko, E. S. Balenkova // Org. Lett. – Vol. 6, N 20. – P. 3437–3439.
168. Raman spectra of tetraoxa[8]circulenes. p-dinaphthalenodiphenyleno-tetrafuran 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.
169. Socrates G. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies – Tables and Charts, 3rd edn. / G. Socrates. – Chichester: J. Wiley & Sons, 2001. – 347 p.
170. Time-resolved infrared spectroscopy of the lowest triplet stage of thymine and thymidine / M. P. Hare, C. T. Middeleton, K. I. Mertel, J. M. Herbert, B. Kohler // Chem. Phys. – 2008. – Vol. 347, N 2–3. – P. 383–392.
171. 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.
172. 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
173. 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.
174. 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.
175. 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. Besenyei [et. al.] // Spectrochim. Acta. – 1993. – Vol. 49, N 13–14. – P. 2007–2026.
176. Minaeva V. A. The effect of a heteroatom on the structure and vibrational spectra of Heteroannulated tetraphenylenes / V. A. Minaeva, G. V. Baryshnikov, B. F. Minaev // Opt. Spectrosc. – 2015. – Vol. 119, N 4. – P. 620–632.
177. Dopper J. H. Dehydrogenation of heterohelicenes by a Scholl type reaction. Dehydrohelicenes / J. H. Dopper, D. Oudman, H. Wynberg, J. Org. Chem. – 1975. – Vol. 40, N 23. – P. 3398–3401.
178. Self-consistent molecular orbital methods. XXIII. A polarization-type basis set for second-row elements / M. M. Francl, W. J. Petro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, J. A. Pople, J. Chem. Phys. – 1982. – Vol. 77, N 7. – P. 3654–3665.
179. Берсукер И. Б. Эффект Яна-Теллера и вибронные взаимодействия в современной химии. – М. : Наука, 1987. – 344 с.
180. Franck J. Elementary processes of photochemical reactions / J. Franck, E. G. Dymond // Trans. Faraday Soc. – 1925. – Vol. 21. – P. 536–542.

181. Condon E. U. A Theory of Intensity Distribution in Band Systems / E. U. Condon // Phys. Rev. – 1926. – Vol. 28, N 6. – P. 858–872.
182. 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.
183. 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.
184. Ågren H. Theory of Molecular Auger Spectra / H. Ågren, A. Cesar, C. M. Liegener // Adv. Quantum Chem. – 1992. – Vol. 23. – P. 1–82.
185. Fluorescence and absorption spectra of oligophenylenevinylenes: 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.
186. 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.
187. 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.
188. Benzoannelated aza-, oxa- and azaoxa[8]circulenesas promising blue organic emitters / G. V. Baryshnikov, R. R. Valiev, N. N. Karaush, V. A. Minaeva, A. N. Sinelnikov, S. K. Pedersen, M. Pittelkow,

B. F. Minaev, H. Ågren // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2016. – Vol. 18, N 40. – P. 28040–28051.
189. Granovsky A. A. Extended multi-configuration quasi-degenerate perturbation theory: the new approach to multi-state multi-reference perturbation theory / A. A. Granovsky // J. Chem. Phys. – 2011. – Vol. 134, N 31. – P. 214113–214127.
190. Plesner M. Synthesis and properties of unsymmetrical azatrioxa[8]circulenes / M. Plesner, T. Hensel, B. E. Nielsen, F. S. Kamounah, T. Brock-Nannestad, C. B. Nielsen, C. G. Tortzen, O. Hammerich, M. Pittelkow // Org. Biomol. Chem. – 2015. – Vol. 13, N 21. – P. 5937–5943.
191. 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.
192. Govindaraju T. Two-dimensional nanoarchitectonics: organic and hybrid materials / T. Govindaraju, M. B. Avinasha // Nanoscale. – 2012. – Vol. 4, N 20. – P. 6102–6117.
193. 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.
194. 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.
195. 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.
196. 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.
197. 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.
198. 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.
199. 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.
200. 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.
201. 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.
202. 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.
203. 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.
204. 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.
205. Kroto H. W. The formation of quasi-icosahedral spiral shell carbon particles / H. W. Kroto, K. McKay // Nature – 1988. – Vol. 331. – P. 328–331.
206. 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.
207. 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.
208. 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.
209. 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.

210. 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.
211. 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.
212. 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.
213. 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.
214. Porphyrin-LEGO®: synthesis of a hexafullereno-diporphyrin usingporphyrins 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.
215. 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.
216. Pedersen C. J. New Macrocyclic Polyethers / C. J. Pedersen // J. Am. Chem. Soc. – 1970. – Vol. 92, N 2. – P. 391–394.

217. Хираока М. Краун-соединения. Свойства и применения / М. Хираока. – М. : Мир, 1986. – 363 с.
218. 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.
219. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R. D. Shannon // Acta Chrystallogr. A. – 1976. – Vol. 32, N 5. – P. 751–767.
220. 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.
221. 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.
222. 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.
223. 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.
224. 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.
225. 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.

226. 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.
227. 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.
228. 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.
229. Ullmann-type coupling of brominated tetrathieno-anthracene 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.
230. Ullmann Reaction of Aryl Chlorides on Various Surfaces and the Application in Stepwise Growth of 2D Covalent Organic Frameworks / K. Ji Shi, D. W. Yuan, C. X. Wang, C. H. Shu, D. Y. Li, Z.L. Shi, X. Y. Wu,

P. N. Liu // Org. Lett. – 2016. – Vol. 18, N 6. – P. 1282–1285.
231. Imaging Successive Intermediate States of the On-Surface Ullmann Reaction on Cu(111): Role of the Metal Coordination // S. Zint, D. Ebeling, T. Schlöder, S. Ahles, D. Mollenhauer, H. A. Wegner, A. Schirmeisen // ACS Nano – 2017. – Vol. 11, N 4. – P. 4183–4190.
232. Stop-Frame Filming and Discovery of Reactions at the Single-Molecule Level by Transmission Electron Microscopy / T. W. Chamberlain, J. Biskupek, S. T. Skowron, A. V. Markevich, S. Kurasch, O. Reimer, Kate E. Walker, G. A. Rance, X. Feng, K. Müllen, A. Turchanin, M. A. Lebedeva, A. G. Majouga, V. G. Nenajdenko, U. Kaiser, E. Besley, A. N. Khlobystov // ACS Nano – 2017. – Vol. 11, N 3. – P. 2509−2520.

Борис Пилипович Мінаєв,
Наталія Миколаївна Карауш,
Гліб Володимирович Баришніков,
Валентина Олександрівна Мінаєва

ЕЛЕКТРОННА БУДОВА ТА СПЕКТРАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ГЕТЕРОЦИРКУЛЕНІВ

Монографія

Підписано до друку 18.06.2017. Формат 60х84/16.
Гарнітура Таймс
Папір офсет. Ум. друк. арк. 8. Тираж 300 пр.

Видавець
Черкаський національний університет
імені Богдана Хмельницького
Адреса: 18031, м. Черкаси, бул. Шевченка, 81, кімн. 117.
Тел. (0472) 37–13–16, факс (0472) 37–22–33,
e–mail: vydav@cdu.edu.ua, http://www.cdu.edu.ua
Свідоцтво про внесення до державного реєстру
суб'єктів видавничої справи ДК № 3427 від 17.03.2009 р.

Друк: ФОП Чабаненко Ю. А.
Україна, м. Черкаси, вул. Дашкевича, 39, оф. 6.
Тел/факс: (0472) 45-99-84, 56-46-66
e–mail: office@2upost.com