



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

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

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

Висновки

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

Список використаної літератури

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

Одержано редакцією 10.12.2012
 Прийнято до публікації 18.01.2013

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

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

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

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

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