

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и энергетики
(наименование института полностью)

Центр медицинской химии
(наименование)

04.03.01 Химия
(код и наименование направления подготовки)

Медицинская и фармацевтическая химия
(направленность (профиль))

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

на тему Оценка ароматичности гетероциклических систем на основе
многокритериального интегрального подхода

Обучающийся

Е.Е. Моисеев

(Инициалы Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.х.н., доцент, В.Е. Стацюк

(ученая степень (при наличии), ученое звание (при наличии), Инициалы Фамилия)

Консультант

А.Ю. Кудинов

(ученая степень (при наличии), ученое звание (при наличии), Инициалы Фамилия)

Аннотация

Целью представленной выпускной квалификационной работы является исследование ароматичности гетероциклических соединений и выявление взаимосвязи индексов фундаментальных критериев ароматичности и квантово-топологических характеристик гетероциклов.

В литературном обзоре подробно описаны подходы к определению квантово-топологических характеристик широкого круга циклических ароматических систем. Раскрыты особенности корреляции данного рода дескрипторов с фундаментальными критериями ароматичности.

Экспериментальная часть описывает вычислительные методы расчета энергии ароматической стабилизации для более чем 150 гетероциклов. Также представлены результаты зависимости значений ядерно-независимого химического сдвига от расстояния до плоскости гетеросистемы. Полученные данные играют важную роль в текущих научных проектах Центра медицинской химии.

Работа изложена на 80 страницах, содержит 9 рисунков, 26 таблиц и список из 60 источников, большая часть из которых является иностранными.

Abstract

The aim of this graduation project is to quantum chemical investigation of the aromaticity of a number of heterocyclic compounds based on a comparative analysis of their aromaticity indices and quantum topological characteristics. Determination of quantum topological characteristics and their correlation with fundamental criteria of aromaticity for a wide range of cyclic π -systems, and especially for heterocyclic ones, is an extremely urgent task.

The graduation work consists of an explanatory note, an introduction, three parts on 80 pages, 9 figures, 26 tables, the list of 60 references including foreign sources.

The first part presents a literature review on the research topic. The main types of quantum chemical descriptors are described, as well as approaches to estimating the stabilization energy.

The second and third parts are devoted to a discussion of the results of the work and a description of the computational protocols, respectively. In general, aromatic stabilization energies were calculated for more than 150 heterocycles based on the extended Dewar approach. The results of the dependence of the values of the nuclear-independent chemical shift on the distance to the plane of the heterosystem are also presented. The data obtained play an important role in the ongoing scientific projects of the Medicinal Chemistry Center.

Содержание

| | |
|---|----|
| Введение..... | 6 |
| 1 Литературный обзор | 8 |
| 1.1 Ароматичность | 8 |
| 1.2 Структурный критерий..... | 9 |
| 1.3 Энергетический критерий | 19 |
| 1.4 Магнитный критерий..... | 24 |
| 1.5 Расчетные методы в квантовой химии..... | 39 |
| 2 Результаты и их обсуждение..... | 52 |
| 2.1 Расчет ASE на основе расширенного подхода Дьюара..... | 52 |
| 2.2 Расчет ядерно-независимого химического сдвига | 62 |
| 2.3 Корреляционное сопоставление значений NICS и ASE | 64 |
| 2.4 Корреляционное сопоставление значений NICS, ASE с квантово-топологическими характеристиками | 65 |
| 3 Экспериментальная часть..... | 70 |
| 3.1 Программное обеспечение для квантово-химического моделирования..... | 70 |
| 3.2 Расчет термодинамических параметров для реакции гидрирования ... | 70 |
| 3.3 Расчет значений NICS..... | 71 |
| 3.4 Квантово-топологический анализ | 71 |
| Заключение | 72 |
| Список используемых источников..... | 74 |

Определения, обозначения и сокращения

В настоящей работе применяются следующие термины с соответствующими определениями

| | |
|-------------|--|
| G2 | Гауссиан 2 |
| GIAO | Калибровочно-независимые атомные орбитали |
| MP | Метод Меллера-Плессета |
| CC | Метод объединенных кластеров |
| HF | Метод Хартри-Фока |
| НOMA | Модель гармонического осциллятора ароматичности |
| UHF | Неограниченный метод Хартри-Фока |
| ROHF | Ограниченный для открытых оболочек метод Хартри-Фока |
| RHF | Ограниченный метод Хартри-Фока |
| GGA | Приближение градиентной коррекции |
| LSDA | Приближение локальной спиновой плотности |
| ppm | Промилли |
| DFT | Теория функционала плотности |
| B3 | Трехпараметровый функционал Бекке |
| LYP | Функционал с градиентной коррекцией Ли, Янга и Парра |
| ASE | Энергия ароматической стабилизации |
| RE | Энергия резонанса |
| NICS | Ядерно-независимый химический сдвиг |

Введение

Ароматичность — одно из самых фундаментальных свойств циклических π -систем в органической химии, но и одновременно одно из самых тяжело трактуемых определений. На данный момент выделяют следующие основные критерии ароматичности: структурный, термодинамический, магнитный и химический. Их количественными дескрипторами являются индексы ароматичности, такие как модель гармонического осциллятора ароматичности, энергия ароматической стабилизации, ядерно-независимый химический сдвиг и многие другие. В последнее время предпринимаются попытки определения ароматичности с помощью квантово-топологических характеристик молекул, как наиболее многомерных.

Таким образом, определение квантово-топологических характеристик и их корреляция с фундаментальными критериями ароматичности для широкого круга циклических π -систем, а особенно для гетероциклических, является крайне актуальной задачей.

В связи с этим целью настоящей выпускной квалификационной работы является квантово-химическое исследование ароматичности ряда гетероциклических соединений на основе сравнительного анализа их индексов ароматичности и квантово-топологических характеристик.

Для реализации цели были поставлены следующие основные задачи:

1) исследовать применимость многоуровневых экстраполяционных расчетных схем на примере методов G2 и G2MP2 для оценки термодинамического критерия ароматичности;

2) предложить простую модель оценки энергии ароматической стабилизации на основе энтальпии гидрирования ароматического соединения и его ненасыщенных структурных элементов;

3) оценить ядерно-независимый химический сдвиг для широкого круга гетероциклических соединений в различных областях кольцевого тока.

Построить зависимости NICS от расстояния до центра плоскости ароматической системы;

4) выявить зависимости между ядерно-магнитными критериями ароматичности, энергией ароматической стабилизации и квантово-топологическими характеристиками, полученными на основе анализа Бейдера;

5) построить корреляционные зависимости между найденными индексами ароматичности для исследуемых систем.

1 Литературный обзор

1.1 Ароматичность

Ароматичность рассматривается как одно из наиболее важных понятий в современной органической химии [1], которое, по наиболее общему определению, характеризует совокупность структурных, энергетических, магнитных свойств и особенностей реакционной способности циклических структур с системой сопряженных связей.

Этот термин был введен еще в 1865 году. Возникновение понятия «ароматичность» в большей степени связано с особым химическим поведением ряда соединений (бензола и его производных) [2]. Но со временем это понятие расширилось и стало применимо не только к карбоциклическим соединениям, но и к гетероциклическим. В 30-х годах XX века благодаря Хюккелю, Полингу и другим ученым, которые показали, что теория ароматичности совместима и с квантовой физикой электронов, возрос интерес к физическим свойствам соединений данного класса. Оценка ароматичности имеет большое значение для понимания свойств соединений в основном состоянии, для точной интерпретации данных по их реакционной способности.

Наиболее важные физические критерии, которые позволяют выяснить является ли сопряженный циклический полиен ароматичным, делятся на три группы: структурные, энергетические, магнитные. В совокупности все они дают надежные доказательства явления ароматичности, но применять их независимо друг от друга некорректно, поскольку часто теоретические данные не согласуются с экспериментальными. Например, энергетические критерии наиболее надежны для создания единой шкалы ароматичности, но соотнесение их с экспериментом вызывает затруднения, а для структурных критериев всё наоборот. Так же часто говорят об особенной реакционной способности ароматических соединений [3, 4]. Но это свойство зависит от

энергии переходного состояния и, следовательно, его значение трудно оценить. Поэтому этот критерий используется в синтетической органической химии для качественной оценке ароматичности.

Универсальной общепринятой количественной меры ароматичности не существует. Это стимулирует исследователей на поиски более точных количественных методов определения степени ароматичности [1, 5], особенно для гетероциклических соединений.

1.2 Структурный критерий

Структурный критерий базируется на различии геометрии ароматических и неароматических соединений. Для первых наблюдается тенденция к выравниванию длин связей и плоскостному строению. Экспериментально длина всех углерод-углеродных связей в бензоле равна 1,398(3) Å, это промежуточное значение между длинами одинарной и двойной связей. Но структурный критерий не является универсальным. Существует много примеров ароматических соединений, в которых длины связей между углеродными атомами не равны между собой как в бензоле. Например, в тетрацене максимальное различие длин связей 0,085 Å, в фенантрене – 0,099 Å. К тому же есть примеры систем, в которых длины связей выровнены, но они не являются ароматическими. Так боразин изоэлектронен бензолу, длины связей в нем выровнены, и он имеет шесть π -электронов, но они в большей степени локализованы на атоме азота, поэтому боразин можно считать лишь слабо ароматическим соединением [3].

Исследованию структурных аспектов ароматичности посвящен большой обзор Круговски и Кирански [4]. Количественными дескрипторами рассматриваемого критерия являются структурные и геометрические индексы. Джалг в 1967 году предложил первый из них – A_J [6]. Он основан исключительно на молекулярной геометрии и представляет собой нормированную функцию дисперсии длин связей (формула 1):

$$A_J = 1 - \frac{225}{n} \sum \left(1 - \frac{R_r}{R}\right)^2, \quad (1)$$

где n – количество периферийных связей с отдельными, индивидуальными длинами связей R_r ;

R – их среднее значение.

Этот индекс может быть применен только к карбоциклическим системам. Его пробовали применять и к гетероциклическим соединениям [7], но только к углерод-углеродным связям, что привело к неучету взаимодействия между гетероатомом и атомом углерода, а, следовательно, к неправильной оценке степени ароматичности. Индекс A_J использовали для численного описания ароматичности некоторых π -электронных систем [6, 8], полученные значения были сравнены с другими показателями ароматичности [7, 9], такими как индекс HOMA, ASE, экзальтация магнитной восприимчивости.

Для более корректной оценки ароматичности гетероциклических соединений был введен индекс Берда I [10] (формулы 2-4):

$$I = 100 \left(1 - \frac{V}{V_k}\right), \quad (2)$$

$$V = \frac{100}{\bar{N}} \sqrt{\frac{\sum (N - \bar{N})^2}{n}}, \quad (3)$$

$$N = \frac{a}{R^2} - b, \quad (4)$$

где R – наблюдаемая длина связи;

N – индивидуальный порядок связи;

\bar{N} – средний порядок связи;

n – число связей;

a и b – константы.

Для полностью делокализованного гетероцикла V равно 1, для структуры с чередующимися простыми и двойными связями это значение зависит от типа кольцевой системы. Например, для пятичленных колец $V_k = 35$, для шестичленных $V_k = 33,3$. Индекс Берда был определен для пяти- и шестичленных карбоциклических систем [10] и для большого количества гетероциклических [11].

1.2.1 Индекс НОМА

Наибольшее применение нашел структурный индекс НОМА – модель гармонического осциллятора в ароматичности (1972 г.) [3, 4, 12-15]. Этот индекс считается наиболее надежным. Он учитывает два эффекта, которые уменьшают ароматичность: чередование длин связей (термин GEO) и увеличение средней длины связи в системе (термин EN). Индекс НОМА рассчитывается по формуле [4] (формулы 5-8):

$$НОМА = 1 - \left[\frac{a}{n} \sum (R_{opt} - R_i)^2 \right] = 1 - EN = GEO, \quad (5)$$

$$EN = f(R_{opt} - R_i)^2 a, \quad (6)$$

$$f = 1: R_{av} > R_{opt}, f = -1: R_{av} < R_{opt}, \quad (7)$$

$$GEO = \frac{a}{n} \sum (R_{opt} - R_i)^2, \quad (8)$$

где a – эмпирическая постоянная, равная 257.7;

n – число связей СС;

$R_{opt} = 1,388 \text{ \AA}$ – оптимальная ароматическая длина связи;

R_i – длина связи определенная экспериментально;

R_{av} – усредненная длина связи.

Для гипотетической структуры Кекуле $НОМА = 0$ (длина углерод-углеродных связей как в алициклическом 1,3-бутадиене) и $НОМА = 1$ для системы с абсолютно одинаковыми длинами всех связей.

Индекс $НОМА$ может быть использован и для гетероциклических систем [4, 13], но для них усреднение по длинам связи не имеет смысла. Поэтому индекс $НОМА$ модифицировали (формула 9):

$$R(n) - R(1) = -c \ln(n), \quad (9)$$

где n — число связей CC , рассчитывается с использованием модельных длин одиночных $R(1)$ и двойных $R(2)$ связей (формула 10):

$$n = e^{\frac{R(1) - R(n)}{c}}. \quad (10)$$

где n – порядок связи;

R — дна связи;

c — константа.

В статье [4] собраны все константы ($R(1)$, $R(2)$, R_{opt} , α , c), используемые для расчета $НОМА$ для карбо- и гетероциклических систем.

В работе [16] изучено влияние гетероатома на ароматичность, произведены расчеты индекса $НОМА$ для некоторых пятичленных гетероциклов 1a (таблица 1). Авторы пришли к выводу, что использование этого индекса для гетероциклических молекул затруднительно из-за отсутствия дополнительной параметризации для связи $C-X$. Эффект включения гетероатома в циклическую систему плохо поддается количественной оценке. Поэтому авторы предложили рассчитать индекс

только для углерод-углеродных связей ($HOMA_{CC}$), а, с учетом аддитивности индекса $HOMA$ [14, 15], получается следующее (формулы 11-13):

$$HOMA = 1 - \frac{\alpha(CC)}{n} \sum_{CC} |R(CC)_{opt} - R(CC)_i|^2 - \frac{\alpha(CX)}{n} X \quad (11)$$

$$HOMA = 1 - HOMA_{CC} - HOMA_{CX} \quad (12)$$


$$HOMA_{CC} = 1 - HOMA - HOMA_{CX} \quad (13)$$

где α , n — константы;

$R(CC)_{opt}$ и $R(CC)_i$ — модельные длины связей CC , оптимальная и текущая;

$R(CX)$ — модельная длина связи CX .

Таблица 1 – Значения $HOMA$ для соединения **1a** (B3LYP/aug-cc-pVDZ)

|  1a | | | | | |
|--|-------------|------------------|-------------|-----------------|-------------|
| X | $HOMA_{CC}$ | X | $HOMA_{CC}$ | X | $HOMA_{CC}$ |
| Mg | -0.576 | BF | -0.748 | SO ₂ | -0.275 |
| Be | -0.817 | PF | 0.087 | Se | 0.731 |
| AlH | -0.381 | SeO ₂ | -0.311 | S | 0.795 |
| GaH | -0.432 | SeO | 0.021 | CH ₂ | 0.208 |
| SiH ₂ | -0.045 | PH | 0.877 | NH | 0.855 |
| GeH ₂ | -0.067 | AsH | 0.836 | NF | 0.881 |
| BH | -0.761 | SO | 0.181 | O | 0.684 |

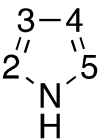
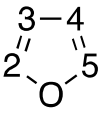
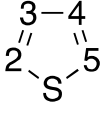
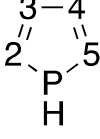
В статье [12] приведены данные по расчету $HOMA$ и $HOMA_{CC}$ для ряда пятичленных циклических π -электронных систем: для соединения **1a** (таблица 2).

Таблица 2 – Значения $\text{НОМА}_{\text{СС}}$ и НОМА для пятичленных гетероциклов **1a** (MP2(fc)/6-311+G(d, p))

| X | НОМА | НОМА _{СС} | X | НОМА _{СС} | X | НОМА _{СС} |
|------------------------------|--------|--------------------|-------------------------------|--------------------|-------------------------------|--------------------|
| P ⁻ | 0.730 | 0.859 | BeH ⁻ | -0.166 | AsH | 0.447 |
| PH ₂ ⁺ | 0.047 | 0.016 | B ⁻ | 0.420 | AsH ₂ ⁺ | 0.010 |
| C=CH ₂ | -0.142 | 0.280 | BH | -0.595 | Se | 0.878 |
| C=O | -1.255 | -0.326 | BH ₂ ⁻ | 0.281 | GaH | -0.300 |
| C=S | -0.454 | 0.031 | Al ⁻ | 0.058 | GaH ₂ ⁻ | -0.059 |
| C=Se | -0.307 | 0.092 | AlH ⁻ | -0.261 | GeH ⁻ | 0.626 |
| CH ⁻ | 0.736 | 0.736 | AlH ₂ ⁻ | 0.007 | GeH ⁺ | -0.628 |
| CH ₂ | -0.780 | 0.306 | SiH ⁻ | 0.792 | GeH ₂ | 0.037 |
| CF ₂ | -1.383 | -0.287 | SiH ⁺ | -0.664 | | |
| N ⁻ | 0.844 | 0.818 | SiH ₂ | -0.035 | | |
| NH ₂ ⁺ | -0.308 | 0.135 | As ⁻ | 0.877 | | |

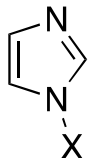
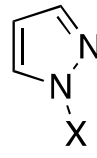
Для некоторых азапроизводных пиррола, фурана, тиафена и фосфола также рассмотрены значения и выявлены корреляционные зависимости среди различных критериев ароматичности (таблица 3).

Таблица 3 – Значения НОМА и НОМА_{СС} для соединений **2a-d** (MP2(fc)/6-311+G (d, p))

| <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>2a</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>2b</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>2c</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>2d</p> </div> </div> | | | | | | | | | |
|---|----------------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|---------------------------|-------|-------|-------|
| Положение атома N | НОМА (НОМА _{СС}) | | | | Положение атома N | НОМА(НОМА _{СС}) | | | |
| | 2a | 2b | 2c | 2d | | 2a | 2b | 2c | 2d |
| - | 0.876 (0.895) | 0.298 (0.778) | 0.891 (0.900) | 0.236 (0.557) | 2.5 | 0.960 | 0.677 | - | - |
| 2 | 0.926 | 0.527 | - | - | 3.4 | 0.823 | 0.243 | 0.849 | 0.025 |
| 3 | 0.908 | 0.332 | 0.905 | 0.276 | 2. 3. 4 | 0.897 | 0.413 | - | - |
| 2,3 | 0.931 | 0.443 | - | - | 2. 3. 5 | 0.960 | 0.586 | - | - |
| 2,4 | 0.940 | 0.553 | - | - | 2. 3. 4. 5 | 0.950 | 0.500 | - | - |

Серии замещенных по атому азота имидазолов 3a и пиразолов 3b рассмотрены в исследовании [17], рассчитаны индексы НОМА, изучено влияние N-заместителя на ароматичность. Ароматичность N-замещенных азолов оказалась значительно меньше, чем ароматичность C-замещенных бензола. Увеличение ароматичности шести- и пятичленных колец, которые имеют N-N связи обусловлено уменьшением числа поляризованных C-N связей. Авторами было показано, что π -донорные заместители незначительно влияют на ароматичность исследуемых соединений, а π -акцепторные оказывают еще большее влияние, чем в C-замещенных бензолах (таблица 4).

Таблица 4 – Значения НОМА для замещенных по атому азота имидазолов и пиразолов (B3LYP/ 6-311++G (d, p))

| <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  3a </div> <div style="text-align: center;">  3b </div> </div> | | | | | |
|---|-------|-------|--|-------|-------|
| X | НОМА | | X | НОМА | |
| | 3a | 3b | | 3a | 3b |
| H | 0.880 | 0.913 | NO ₂ | 0.757 | 0.839 |
| OH | 0.893 | 0.966 | CN | 0.729 | 0.756 |
| Cl | 0.863 | 0.931 | SO ₂ F | 0.709 | 0.781 |
| SH | 0.821 | 0.859 | SO ₂ CF ₃ | 0.718 | 0.793 |
| NH ₂ | 0.873 | 0.917 | N(SO ₂ CF ₃) ₂ | 0.749 | 0.802 |

Оценке влияния атома кремния при его поочередном включении в шестичленные циклические системы посвящена работа [18]. Для всех этих соединений были рассчитаны индексы НОМА. Показано, что они выше у незамещенных углеводородных аналогов по сравнению с Si-замещенных соединений, то есть последние являются менее ароматичными. Однако для тех

случаев, где присутствуют три C-Si связи, значения НОМА выше. Длины углерод-углеродных связей во всех кремниевых производных почти идентичны исходным соединениям (рисунок 1, таблица 5).

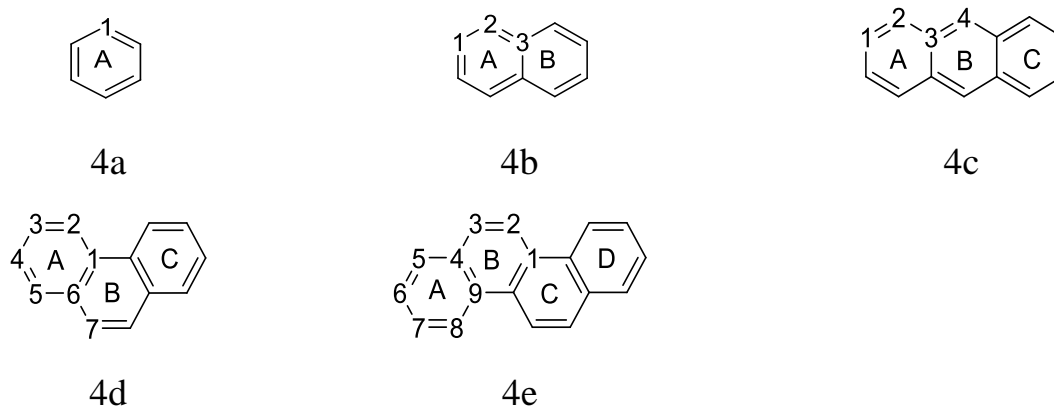


Рисунок 1 — Структуры соединений **4a-e**

Таблица 5 – Значения индекса НОМА для незамещенных соединений **4a-4e** (B3LYP/6-31G (d))

| Серия | НОМА | | | | |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 4a | 4b | 4c | 4d | 4e |
| ring A | 0.979 | 0.761 | 0.611 | 0.850 | 0.823 |
| ring B | - | 0.761 | 0.687 | 0.421 | 0.525 |
| ring C | - | - | 0.611 | 0.850 | 0.525 |
| ring D | - | - | - | - | 0.823 |

Важным преимуществом использования длин связей в качестве критерия ароматичности является возможность их экспериментального определения с помощью рентгеновского измерения геометрии молекул и существование больших баз данных. Геометрические показатели, в отличие от магнитных и энергетических, могут быть применены к глобальным и локальным характеристикам системы [4, 19] (таблица 6).

Таблица 6 - Значения НОМА для некоторых соединений с кремнием (B3LYP/6-31G (d))

| Серия | Si | НОМА | | | Серия | Si | НОМА | | | Серия | Si | НОМА | | | |
|-------|----|--------|--------|----|--------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|
| | | ring A | | | | | ring A | ring B | ring C | | | ring A | ring B | ring C | ring D |
| 4a | 1 | 0.956 | | | 4c | 3 | 0.741 | 0.659 | 0.507 | 4e | 1 | 0.750 | 0.524 | 0.613 | 0.781 |
| | | | | | | 4 | 0.577 | 0.650 | 0.628 | | 2 | 0.744 | 0.299 | 0.515 | 0.828 |
| Серия | Si | ring A | ring B | 4d | 1 | -0.913 | 0.525 | 0.808 | 3 | | 0.788 | 0.318 | 0.401 | 0.829 | |
| 4b | 1 | 0.675 | 0.699 | | 2 | 0.787 | 0.407 | 0.843 | 4 | | 0.890 | 0.538 | 0.408 | 0.811 | |
| | 2 | 0.709 | 0.726 | | 3 | 0.769 | 0.316 | 0.845 | 5 | | 0.776 | 0.461 | 0.517 | 0.827 | |
| | 3 | 0.850 | 0.850 | | 4 | 0.768 | 0.300 | 0.840 | 6 | | 0.741 | 0.410 | 0.521 | 0.833 | |
| Серия | Si | ring A | ring B | | ring C | 5 | 0.800 | 0.359 | 0.841 | | 7 | 0.740 | 0.427 | 0.526 | 0.832 |
| 4c | 1 | 0.507 | 0.627 | | 0.633 | 6 | 0.904 | 0.434 | 0.789 | | 8 | 0.762 | 0.520 | 0.523 | 0.829 |
| | 2 | 0.557 | 0.640 | | 0.628 | 7 | 0.809 | 0.183 | 0.752 | | 9 | 0.897 | 0.643 | 0.440 | 0.805 |

1.3 Энергетический критерий

Энергетический критерий связан с численной оценкой термодинамической стабильности. Выигрыш в энергии за счет делокализации π -электронов по замкнутой цепи сопряжения – это необходимое и достаточное условие ароматичности. Этот выигрыш может служить самым надежным термодинамическим критерием. Бензол на 36 ккал/моль стабильнее, чем молекула с локализованными чередующимися простыми и двойными связями как у этилена [2, 20]. Это значение представляет собой энергию резонанса (RE), которую определяют, как разность энергий образования [21] или гидрирования [22] бензола и его гипотетической структуры Кекуле — циклогексатриена.

Но сложность такой оценки ароматичности состоит в том, что приходится сравнивать реальные частицы с гипотетическими. При использовании RE как критерия ароматичности возникают некоторые проблемы. Одна из них связана с неопределенностью в оценке теплоты образования гипотетического циклического полиена, а другая состоит в корректной оценке вкладов сжатия σ -связей и π -делокализации в значение общей RE. Для решения первой проблемы необходимо разумно выбирать модельные соединения. Чтобы избежать неопределенности при расчете энергии гипотетических циклических полиенов их заменяют реальными ациклическими полиенами с открытой цепью [20]. Большое значение RE считается характерным признаком ароматичности.

1.3.1 Энергия ароматической стабилизации

Энергию ароматической стабилизации (ASE) [14, 23-25], которая характеризует дополнительную стабилизацию в связи с циклической делокализацией π -электронов, часто рассматривают как основной критерий ароматичности, потому что она влияет на реакционную способность соединений и их физико-химические свойства. Ее концепция основана на теории валентных связей Паулинга [26].

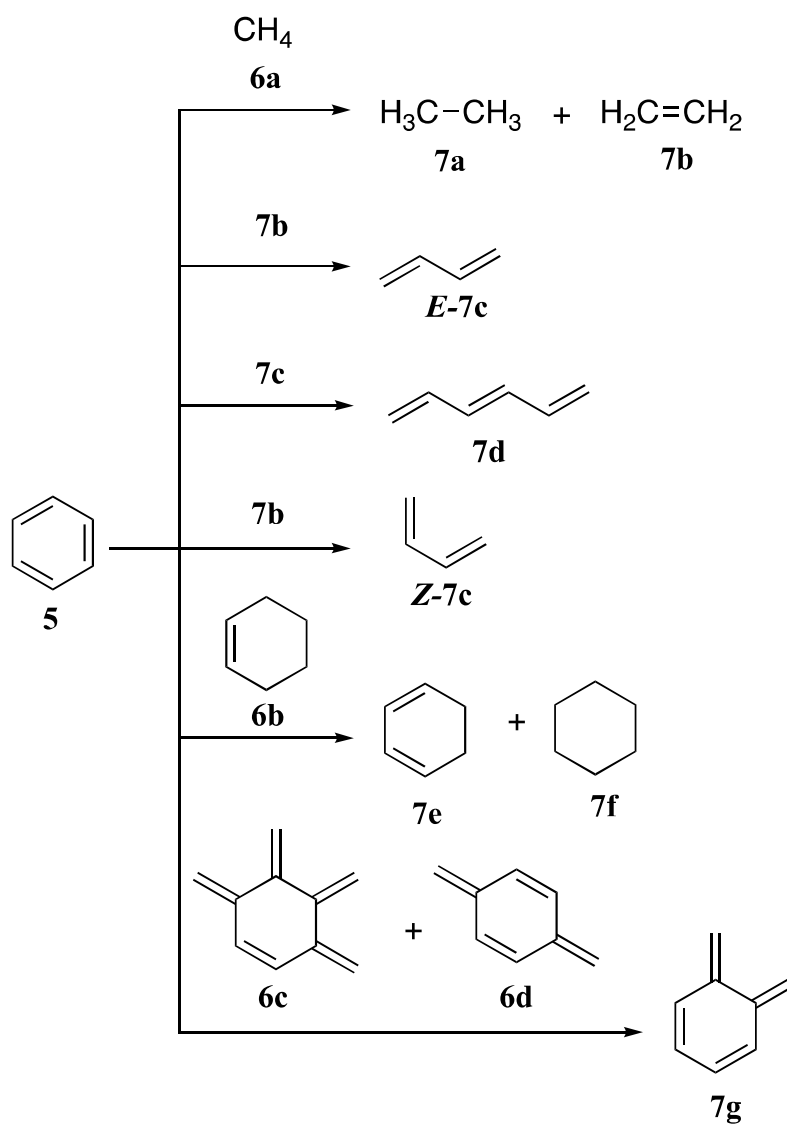
Для расчета ASE используют изодесмические [27] и гомодесмические [28] реакции. Первые представляют собой гипотетические химические процессы, при которых количество связей каждого типа сохраняется и в реагентах и в продуктах реакции, меняется только их окружение, взаимное расположение. Суть второго типа реакций в том, что атомы углерода исходного цикла переходят в атомы углерода линейного продукта, сохраняя свое окружение и гибридизацию.

Величина теплового эффекта позволяет оценить термодинамическую возможность протекания химической реакции или отдельной элементарной стадии. Ее расчет является весьма сложной задачей, так как эту величину необходимо знать с точностью до 4 кДж/моль. Но с помощью методов квантовой химии осуществить подобные расчеты возможно. Для большого числа реакций экспериментальные данные о тепловых эффектах отсутствуют, поэтому удобно использовать квантово-химический расчет этих величин. В валентно-расщепленных базисах для реакций с участием насыщенных молекул ошибки составляют около 40 кДж/моль, но, если в молекулах есть кратные связи или молекулы являются напряженными, ошибки увеличиваются почти в 2 раза [29]. Изодесмические реакции используют для предсказания стабильности соединений. Природа связей в них сохраняется, поэтому ошибки, связанные с неполнотой базисного набора и неточной поправкой на корреляцию электронов, будут почти одинаковы в обеих частях реакции и в итоге они компенсируют друг друга. Это позволяет получить достаточно точные значения для энтальпий образования соединений, поэтому их часто используют для расчета ASE [30].

RE и ASE даже для ненапряженной и несложной системы трудно оценить. Опубликованные оценки энергий существенно различаются в зависимости от используемых уравнений, от выбора «эталонной» молекулы, от квантово-химических методов расчета [3, 4, 29]. Реально существующие ароматические системы являются более стабильными, чем их эталонные модели. В обзоре [4] сопоставлены данные по расчету значений ASE для

бензола на различных уровнях квантово-химической теории и при использовании разных расчетных схем (схема 5, уравнения 1-3). В статье [14], посвященной исследованию энергетических аспектов π -электронной делокализации, так же рассчитаны ASE для бензола методом B3LYP/6-311+G(d, p) по часто используемым изо- и гомодесмическим реакциям. Максимальное различие в полученных значениях достигает 50 ккал/моль (схема 1).

Схема 1



Гомодесмические реакции являются наиболее надежными для оценки степени циклической делокализации и внутреннего напряжения системы, благодаря сохранению в них гибридизации атомов как в реагентах, так и в продуктах. Подобные реакции можно использовать и для систем, содержащих гетероатом, но использование гомодесмических реакций с раскрытием цикла неприемлемо для гетероциклических систем, особенно заряженных [14].

В работе [12] показано, что ASE, полученные даже из самых лучших подобранных схем, имеют недостатки, нельзя не учитывать топологическую стабилизацию заряда, взаимодействие между гетероатомами, эффекты деформации, изменение гибридизации. Рассчитаны значения ASE по гомодесмической реакции для соединений 1a и аза- и фосфапроизводных пиррола, фурана, тиофена и фосфола. Использование подобной реакции, основанной на циклических системах отсчета, уменьшает перечисленные выше недостатки (таблица 7).

Таблица 7 – Значения ASE (ккал/моль) для соединений **2a-2d** (MP2(fc)/6-311+G (d, p))

| Положения атома N | ASE | | | | Положение атома P | ASE | | | |
|----------------------|-------|-------|-------|------|----------------------|-------|-------|-------|-------|
| | 2a | 2b | 2c | 2d | | 2a | 2b | 2c | 2d |
| - | 20.57 | 14.77 | 18.57 | 3.20 | - | 20.57 | 14.77 | 18.57 | 3.20 |
| 2 | 23.70 | 17.29 | 20.18 | 3.34 | 2 | 30.31 | 13.19 | 17.45 | 4.97 |
| 3 | 18.78 | 12.37 | 17.43 | 3.01 | 3 | 19.91 | 13.50 | 17.01 | 3.03 |
| 2.3 | 24.37 | 17.20 | 20.48 | 2.56 | 2.3 | 19.17 | 12.23 | 15.14 | 4.25 |
| 2.4 | 21.33 | 14.23 | 18.28 | 3.04 | 2.4 | 18.85 | 12.14 | 16.14 | 6.18 |
| 2.5 | 26.66 | 20.19 | 22.67 | 3.14 | 2.5 | 19.24 | 12.69 | 16.02 | 7.97 |
| 3.4 | 14.96 | 7.78 | 13.69 | 1.80 | 3.4 | 19.47 | 12.18 | 16.75 | 4.11 |
| 2. 3. 4 | 18.26 | 9.65 | 14.72 | 1.51 | 2. 3. 4 | 18.38 | 11.84 | 15.23 | 7.22 |
| 2. 3. 5 | 26.49 | 18.71 | 21.62 | 2.24 | 2. 3. 5 | 17.96 | 12.72 | 14.53 | 8.93 |
| 2. 3. 4. 5 | 13.19 | - | - | - | 2. 3. 4. 5 | 17.12 | 12.30 | 12.79 | 11.24 |

Фабиан с коллегой [31] провели расчет ASE для азабензолов, используя гомодесмическую реакцию с ациклическими полиенами. Было выявлено снижение термодинамической стабильности при увеличении числа атомов азота в цикле (схема 2, таблица 8).

Схема 2

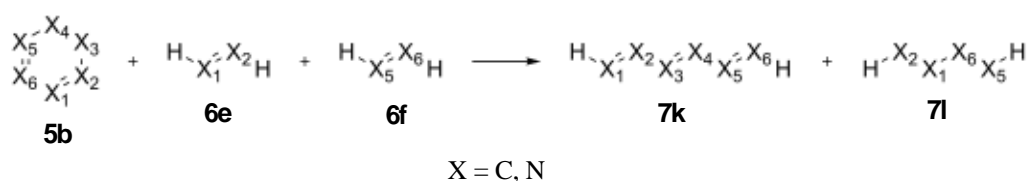


Таблица 8 – Значения ASE для азабензолов (B3LYP/6-31G (d))

| Положение атома | ASE, ккал/моль | Положение атома | ASE, ккал/моль |
|--|----------------|---|----------------|
| N | | N | |
| X ₁ | 19.8 | X ₁ X ₂ X ₃ X ₄ | 8.3 |
| X ₁ X ₂ | 15.5 | X ₁ X ₂ X ₃ X ₄ X ₅ | -4.0 |
| X ₁ X ₂ X ₃ | 6.1 | X ₁ X ₂ X ₃ X ₄ X ₅ X ₆ | -16.9 |

Энергетические характеристики соединений можно рассматривать как наиболее надежные и универсальные количественные критерии, позволяющие составить единую шкалу ароматичности, в отличие от магнитных и структурных [1, 20, 23].

1.4 Магнитный критерий

Каждое из определений ароматичности либо имеет исключения, либо является неточным и двусмысленным. В этом случае особо полезно знать магнитные свойства соединений. В последнее время наблюдается заметное

увеличение в области применения компьютерных технологий, и, что особенно важно, согласованность между экспериментальными данными и расчетными для эталонных соединений (таких как бензол) [32].

Магнитный критерий представляет собой наиболее распространенный критерий ароматичности. Для органических соединений индуцированное магнитное поле анизотропно, оно изменяет свои характеристики в зависимости от направления в пространстве [20]. Для плоских ароматических молекул анизотропия проявляется в том, что магнитная восприимчивость, которая измеряется по оси, перпендикулярной плоскости кольца, значительно больше, чем измеренная в его плоскости. Из-за наличия циклического сопряжения возникает диамагнитный кольцевой ток, который вызывает экзальтацию магнитной восприимчивости. Это первый магнитный критерий (1968 г.), который стал использоваться для характеристики ароматичности [3, 33]. Экзальтация магнитной восприимчивости Λ находится как разность между экспериментально определенной мольной восприимчивостью χ_M и рассчитанной восприимчивостью для модельной системы χ'_M (формула 14):

$$\Lambda = \chi_M - \chi'_M \quad (14)$$

В работах Шейлера [34, 35] Λ нашла широкое применение для изучения ароматичности основных состояний молекул и перициклических переходных состояний. Экзальтация магнитной восприимчивости зависит от площади кольца, что необходимо учитывать при оценке ароматичности разных циклов. В настоящее время ее используют редко [4].

Способность поддерживать диамагнитный кольцевой ток является определяющей характеристикой ароматичности. Циклическая делокализация электрона приводит к повышению стабильности, выравниванию длин связей, особым магнитным, химическим и физическим свойствам. Надежным качественным критерием ароматичности являются характерные сдвиги

протонов в спектрах ПМР [36, 37]. Внутримолекулярные токи могут увеличивать приложенное к соединению магнитное поле, дезэкранируя ядро, или могут быть направлены против приложенного магнитного поля, увеличивая экранирование. Это объясняется магнитной анизотропией молекулы. Значительной магнитной анизотропией обладают галогены, тройная связь, карбонильная группа, трехчленные и ароматические кольца. В случае бензола возникающие кольцевые токи оказывают дезэкранирующее действие и сигнал протонов смещается в сторону слабых полей (7,27 ppm). Так и для других ароматических соединений - сигналы протонов будут в этой области. В аннуленах внутренние протоны оказывают экранирующее действие, и значения их химических сдвигов находятся в области более сильного поля, по сравнению с сигналами внешних протонов.

1.4.1 Ядерно-независимый химический сдвиг

Среди магнитных критериев наиболее широкое распространение за последние 17 лет получил количественный индекс ароматичности NICS – ядерно-независимый химический сдвиг [3, 38-40]. Он впервые упоминается в работах Шлейера в 1996 году [38]. NICS имеет преимущества по сравнению с другими индексами ароматичности, исходя из которых можно считать его эффективным критерием:

- а) не требует эталонов сравнения;
- б) показывает малую зависимость от размера цикла, по сравнению с Δ [3, 35];
- в) вычисляется с помощью квантово-химических программ;
- г) с его помощью можно оценить ароматичность больших конденсированных систем, что затруднительно сделать при использовании значений ASE;
- д) наблюдается хорошая корреляция значений NICS с другими индексами ароматичности (Δ , HOMA, ASE) [3, 12, 38, 41].

Индексы NICS часто вычисляются в центре плоскости кольца (NICS (0)) и над ней (например, (NICS (1), т.е. в точке на 1 Å выше плоскости кольца) с

использованием побочного атома Vq . Их отрицательное значение (с магнитным экранированием) говорит о наличии индуцированного кольцевого тока, то есть в пользу ароматичности исследуемого соединения, положительное (с дезэкранированием) – в пользу антиароматичности. Химические сдвиги в органических молекулах зависят не только от ее π -системы, но и от σ -структуры C-C и C-H связей, поэтому значения NICS отличны от нуля при неароматичности молекулы. Когда радиус исследуемой системы достаточно большой, то вклады σ -орбиталей малы. В связи с этим для плоских или почти плоских молекул используются значения NICS (1) как наилучшая мера π -электронной делокализации, так как в этой точке π -орбитали имеют максимальную плотность [16, 42].

Введение побочного атома в положение достаточно отдаленное от плоскости цикла, помогает оценить функцию экранирования. Например, NICS и ЯМР химические сдвиги инертного ^3He в центрах фуллерена согласуются между собой [43], что позволяет говорить о NICS не только как о виртуальном, но и экспериментальном критерии ароматичности.

С момента появления индекса NICS и до настоящего времени растет частота его использования в литературе. С помощью этого параметра охарактеризовали большое количество циклических молекулярных систем (гомо- и гетероциклических), переходных состояний, комплексов переходных металлов, трехмерных кластеров.

В обзоре [3] собраны данные по индексам NICS (0) и NICS (1) для большого количества соединений: для аза- и фосфазамещенных пиррола 2a, фурана 2b, тиофена 2c, фосфола 2d, селенофена 8a; для аза-, бора- и фосфазамещенных пиридина 8b (таблицы 9 и 10).

Таблица 9 – Значения NICS (ppm) для азапроизводных пятичленных гетероциклов (B3LYP/6-311+G (d, p))

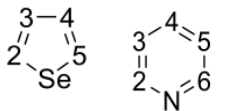
|  8a 8b | | | | | | | | | | |
|--|---------------|--------|--------|-------|--------|---------------|--------|--------|--------|--------|
| N | NICS (0), ppm | | | | | NICS (1), ppm | | | | |
| | 2a | 2b | 2c | 2d | 8a | 2a | 2b | 2c | 2d | 8a |
| - | -13.62 | -11.88 | -12.87 | -5.35 | -12.02 | -10.09 | -9.38 | -10.24 | -5.94 | -9.51 |
| 2 | -13.61 | -12.23 | -13.19 | -5.96 | -11.95 | -11.30 | -10.51 | -11.15 | -7.01 | -10.03 |
| 3 | -13.10 | -11.43 | -12.82 | -4.46 | -12.17 | -10.55 | -9.72 | -11.07 | -6.63 | -10.49 |
| 2,3 | -13.97 | -13.70 | -13.69 | -4.56 | -12.52 | -12.73 | -11.62 | -12.66 | -8.37 | -11.30 |
| 2,4 | -13.09 | -11.85 | -13.69 | -5.88 | -12.62 | -11.57 | -10.64 | -11.92 | -7.86 | -10.90 |
| 2,5 | -13.64 | -11.11 | -13.63 | -6.63 | -12.48 | -11.28 | -10.29 | -12.20 | -8.03 | -10.87 |
| 3,4 | -13.95 | -13.40 | -14.15 | -4.57 | -13.40 | -12.76 | -12.29 | -12.35 | -7.48 | -11.67 |
| 2, 3, 4 | -14.33 | -14.03 | -15.53 | -5.86 | -14.34 | -13.49 | -12.13 | -13.92 | -9.77 | -12.58 |
| 2, 3, 5 | -14.46 | -15.34 | -15.72 | -6.89 | -14.13 | -13.89 | -13.58 | -14.23 | -10.20 | -12.50 |
| 2, 3, 4, 5 | -16.72 | -18.87 | -18.87 | – | – | -15.76 | -16.20 | -16.20 | – | – |

Таблица 10 — Значения индекса NICS для фосфапроизводных пятичленных гетероциклов (B3LYP/6-311+G (d, p))

| P | NICS (0), ppm | | | | | NICS (1), ppm | | | | |
|---------|---------------|--------|--------|--------|--------|---------------|--------|--------|--------|--------|
| | 2a | 2b | 2c | 2d | 8a | 2a | 2b | 2c | 2d | 8a |
| 2 | -12.96 | -11.57 | -12.91 | -6.60 | -12.53 | -10.47 | -9.59 | -10.92 | -7.60 | -10.60 |
| 3 | -13.45 | -11.99 | -12.50 | -5.62 | -11.67 | -10.86 | -10.35 | -11.10 | -7.05 | -10.33 |
| 2,3 | -13.55 | -12.35 | -13.41 | -7.81 | -13.00 | -11.28 | -10.66 | -11.81 | -8.58 | -11.45 |
| 2,4 | -12.85 | -11.98 | -12.83 | -7.63 | -12.46 | -11.19 | -10.61 | -11.86 | -8.72 | -11.57 |
| 2,5 | -11.95 | -11.16 | -12.95 | -8.46 | -12.76 | -10.78 | -9.88 | -11.74 | -9.01 | -11.63 |
| 3,4 | -13.18 | -12.90 | -12.83 | -6.53 | -11.96 | -10.90 | -11.40 | -11.96 | -8.19 | -11.29 |
| 2, 3, 4 | -14.44 | -13.90 | -14.17 | -10.14 | -13.73 | -12.24 | -12.00 | -13.05 | -10.43 | -12.73 |
| 2, 3, 5 | -12.93 | -12.51 | -13.96 | -10.97 | -13.64 | -11.77 | -11.19 | -12.94 | -11.00 | -12.76 |

Мейзурек с сотрудниками [16] рассчитали NICS для пятичленных гетероциклов 1a с целью сравнения эффекта от включения гетероатома в циклическую систему сопряженных связей и степени ароматичности. Проведен корреляционный анализ NICS и HOMA (таблица 11).

Таблица 11 – Значения индекса NICS для пятичленных циклических систем

| X | NICS (0), ppm | NICS (1) _{zz} , ppm | X | NICS (0), ppm | NICS (1) _{zz} , ppm |
|------------------|---------------|------------------------------|------------------|---------------|------------------------------|
| Mg | 1.53 | 5.18 | SeO ₂ | -0.64 | 0.96 |
| Be | 6.59 | 15.59 | SO ₂ | -0.11 | 1.25 |
| AlH | 7.72 | 14.46 | Se | -11.62 | -25.63 |
| GaH | 8.31 | 14.31 | S | -12.13 | -28.63 |
| SiH ₂ | 1.29 | -0.14 | CH ₂ | -2.59 | -13.03 |
| GeH ₂ | 0.412 | -0.20 | NH | -13.12 | -31.48 |
| BH | 20.88 | 38.10 | NF | -15.92 | -29.04 |
| BF | 14.53 | 26.56 | O | -11.47 | -27.71 |

В статье Шлейера [38] исследованы количественные соотношения между энергетическими, геометрическими и магнитными критериями ароматичности. Были рассчитаны значения NICS (0) для некоторых пятичленных циклических соединений 1a (таблица 12).

Таблица 12 — индекса NICS для пятичленных циклических систем

| X | NICS (0), ppm | X | NICS (0), ppm | X | NICS (0), ppm |
|----|---------------|------------------------------|---------------|------------------|---------------|
| NH | -15.1 | CH ₂ | -3.2 | SiH ⁻ | -6.7 |
| S | -13.6 | CH ₂ ⁻ | -14.3 | SiH ⁺ | 12.8 |
| O | -12.3 | AlH | 6.5 | | |
| PH | -5.3 | BH | 17.5 | | |

Круговски и Кирански в работе [12] был проведен статистический анализ количественного определения ароматичности для 105 пятичленных циклических π -электронных систем: для соединений 1a, для всех аза- и фосфапроизводных пиррола, фурана, тиофена и фосфола. По результатам корреляционного анализа среди различных критериев ароматичности, авторы сделали вывод о том, что, с одной стороны, структурные, магнитные и энергетические индексы позволяют разделить соединения на три группы: ароматические, антиароматические и неароматические. Но с другой стороны, если рассматривать индексы только в ароматической группе соединений, то корреляция между ними отсутствует, явление ароматичности многомерно (таблица 13).

Таблица 13 — Значения индекса NICS для пятичленных циклических систем

| X | NICS (0), ppm | NICS (1), ppm | X | NICS (0), ppm | NICS (1), ppm | X | NICS (0), ppm | NICS (1), ppm |
|------------------------------|------------------|------------------|-------------------------------|------------------|------------------|-------------------------------|------------------|------------------|
| BeH ⁻ | 9.13 | 4.04 | AlH ⁻ | 6.35 | 3.06 | GeH ⁺ | 11.33 | 6.90 |
| B ⁻ | -12.65 | -6.92 | AlH ₂ ⁻ | 2.84 | -0.04 | GeH ₂ | 0.35 | -1.51 |
| BH | 17.22 | 9.24 | SiH ⁻ | -9.09 | -7.90 | As ⁻ | -12.88 | -10.60 |
| BH ₂ ⁻ | 0.12 | -2.79 | SiH ⁺ | 12.42 | 7.66 | AsH | -3.93 | -4.62 |
| CH ⁻ | -13.99 | -4.82 | SiH ₂ | 1.07 | -1.41 | AsH ₂ ⁺ | -1.12 | -2.30 |
| CH ₂ | -3.18 | -4.82 | P ⁻ | -13.41 | -11.03 | Se | -12.81 | -10.01 |
| CF ₂ | 3.36 | 0.48 | PH ₂ ⁺ | -0.70 | -2.56 | C=CH ₂ | -0.72 | -3.42 |
| N ⁻ | -13.26 | -11.03 | GaH | 6.69 | 3.18 | C=O | 9.63 | 2.81 |
| NH ₂ ⁺ | -5.18 | -5.27 | GaH ₂ ⁻ | 1.83 | -0.52 | C=S | 12.6 | 3.46 |
| Al ⁺ | 5.56 | 1.18 | GeH ⁻ | -4.29 | -4.92 | C=Se | 13.49 | 3.79 |

Азолы представляют собой интересный набор соединений для исследования ароматичности. Работа Катрицкого и Рамседена [44, 45] так же посвящена исследованию ароматичности азапроизводных пиррола, фурана и тиофена, рассчитаны индексы NICS (0) и NICS (1) методом HF/6-311+G (d, p).

Рамсден в статье [45] проанализировал связь между положением азазамещения в азолах и их ароматическими индексами – HOMA, ASE, NICS (1) – с помощью множественной линейной регрессии на основе значений, полученных в работе [12]. Последовательное азазамещение бензола приводит только к небольшим изменениям ароматичности кольца, а именно к ее уменьшению [46]. Азапроизводные пиррола, фурана и тиюфена дают сходные отношения всех трех индексов: при замещении в положение 2 и/или 5 – ароматичность возрастает в данном ряду соединений, при замещении в положение 3 и/или 4 уменьшается классическая ароматичность, но увеличивается магнитная. Такое разделение ароматичности рассматривается в работах [47, 48]. Классическому определению ароматичности соответствуют значения ASE и HOMA, а магнитному – значения NICS (1). Изомеры с наибольшим числом атомов азота в положениях 2 и 5 являются самыми ароматическими. NICS (1) связан с равномерностью распределения π -электронной плотности вокруг кольца, а не с выравниванием длин связей, как индексы ASE и HOMA. Магнитная ароматичность, по индексу NICS (1), увеличивается при любом положении атома азота, потому что и в том, и в другом случае наблюдается оптимальное перераспределение π -электронной плотности на всех атомах кольца по сравнению с исходным незамещенным циклом (пиррол, фуран и тиюфен). В бензоле плотность равномерно распределена по всему кольцу, но азазамещение искажает это распределение и поэтому наблюдается небольшое снижение значений NICS (1) относительно незамещенного бензола. Исключением является полностью симметричный плоский гексазин, у которого индекс NICS (1) больше, чем у бензола (-14,79 и -12,81 соответственно) (таблицы 14 и 15).

Таблица 14 — Значения индекса NICS для аза- и фосфопроизводных соединений 2a – 2d (HF/6-311+G (d, p))

| N | NICS (0), ppm | | | | NICS (1), ppm | | | |
|------------|---------------|----------|--------|-------|---------------|--------|--------|-------|
| | 2a | 2b | 2c | 2d | 2a | 2b | 2c | 2d |
| - | -14.86 | -12.31 | -13.80 | -5.43 | -10.60 | -9.36 | -10.79 | -5.97 |
| 2 | -14.75 | -12.36 | -13.96 | -5.65 | -11.93 | 10.58 | -11.66 | -6.84 |
| 3 | -13.85 | -11.31 | -13.10 | -3.78 | -10.83 | -9.45 | -11.37 | -6.25 |
| 2,3 | -14.90 | -12.97 | -14.38 | -4.13 | -13.51 | -11.99 | -13.72 | -8.56 |
| 2,4 | -13.66 | -11.51 | -13.47 | -4.62 | -11.84 | -10.40 | -11.96 | -7.16 |
| 2,5 | -14.83 | -12.72 | -14.52 | -5.48 | -13.61 | -12.52 | -12.96 | -7.64 |
| 3,4 | -13.13 | -10.74 | -13.00 | -2.94 | -11.52 | -10.00 | -12.34 | -6.97 |
| 2, 3, 4 | -14.79 | -12.94 | -15.18 | -4.20 | -14.12 | -12.29 | -14.65 | -8.69 |
| 2, 3, 5 | -14.96 | -13.84 | -15.49 | -4.92 | -14.64 | -13.84 | -14.96 | -9.21 |
| 2, 3, 4, 5 | -16.76 | -16.16 | -18.40 | – | -16.59 | -15.34 | -17.48 | – |
| P | NICS (0), ppm | | | | NICS (1), ppm | | | |
| | 2a | 2b | 2c | 2d | 2a | 2b | 2c | 2d |
| 2 | -13.55 | -11.38 | -13.51 | -7.38 | -10.77 | -9.34 | -11.40 | -7.73 |
| 3 | -14.26 | -11.93 | -13.04 | -5.34 | -11.33 | -10.26 | -11.59 | -6.90 |
| 2,3 | -14.03 | -11.94 | -13.89 | -8.92 | -11.61 | -10.36 | -12.24 | -9.17 |
| 2,4 | -12.89 | -11.08 - | -12.90 | -8.50 | -11.39 | 10.14 | -12.16 | -9.34 |

Продолжение таблицы 14

| Р | NICS (0) | | | | NICS (1) | | | |
|------------|----------|--------|--------|--------|----------|--------|--------|--------|
| | 2a | 2b | 2c | 2d | 2a | 2b | 2c | 2d |
| 2,5 | -11.84 | -10.25 | -13.07 | -10.00 | -10.85 | -9.28 | -11.99 | -10.28 |
| 3,4 | -14.45 | -12.41 | -13.11 | -6.88 | -11.97 | -11.12 | -12.37 | -8.48 |
| 2, 3, 4 | -14.42 | -12.73 | -14.12 | -12.42 | -12.35 | -11.37 | -13.21 | -11.75 |
| 2, 3, 5 | -12.42 | -11.02 | -13.60 | -12.32 | -11.63 | -10.34 | -12.91 | -11.88 |
| 2, 3, 4, 5 | -14.62 | -13.37 | -15.00 | -17.22 | -12.98 | -11.97 | -14.38 | -14.93 |


Серии N-замещенных имидазолов 3a и пиразолов 3b проанализированы в работе [17], произведено сравнение с соответствующими замещенными бензола. Установлено, что последние обладают большей ароматичностью (таблица 15).

Таблица 15 — Значения индекса NICS для замещенных по атому азота имидазолов и пиразолов

| X | NICS (1) _{zz} , ppm | | X | NICS (1) _{zz} , ppm | |
|-----------------|------------------------------|--------|--|------------------------------|--------|
| | 3a | 3b | | 3a | 3b |
| H | -31.68 | -32.79 | NO ₂ | -22.24 | -25.24 |
| OH | -29.03 | -29.64 | CN | -26.87 | -28.21 |
| Cl | -28.87 | -29.95 | SO ₂ F | -25.86 | -27.95 |
| SH | -28.72 | -29.77 | SO ₂ CF ₃ | -26.63 | -28.47 |
| NH ₂ | -28.45 | -29.83 | N(SO ₂ CF ₃) ₂ | -25.97 | -27.65 |

В исследование Ванга с сотрудниками рассчитаны индексы NICS (0) для азапроизводных бензола методом B3LYP /6-311+G (d, p) [49], а в работе [50] - для кремниевых производных методом B3LYP/aug-cc-pVTZ. Взгляды на ароматичность азотсодержащих бензолов расходятся. Последовательное N-замещение мало влияет на ароматичность бензола (таблица 16).

Таблица 16 - Значения индекса NICS для производных бензола

|  9a | | | | | |
|--|---------------|-------|---------------|-------------|---------------|
| N | NICS (0), ppm | N | NICS (0), ppm | N | NICS (0), ppm |
| - | -7.52 | 1,3,5 | -3.55 | 1,2,4,5 | -1.39 |
| 1 | -6.27 | 1,2,4 | -2.93 | 1,2,3,4,5 | 0.75 |
| 1,2 | -4.56 | 1,2,3 | -3.24 | 1,2,3,4,5,6 | 3.18 |

Продолжение таблицы 16

| N | NICS (0), ppm | N | NICS (0), ppm | N | NICS (0), ppm |
|-----|---------------|---------|---------------|-------------|---------------|
| 1,4 | -4,76 | 1,2,4,5 | -0,79 | | |
| Si | NICS (0) | Si | NICS (0) | Si | NICS (0) |
| - | -7,2 | 1,2,3 | -9,9 | 1,2,4,5 | -9,0 |
| 1 | -7,1 | 1,2,4 | -8,2 | 1,2,3,4,5 | -11,1 |
| 1,2 | -8,9 | 1,3,5 | -6,3 | 1,2,3,4,5,6 | -11,0 |
| 1,3 | -6,5 | 1,2,3,4 | -10,6 | | |
| 1,4 | -6,8 | 1,2,4,5 | -9,3 | | |

В статье [50] описаны электронные структуры и свойства силабензолов. Относительно слабые π -связи, образуемые кремнием по сравнению с углеродом, приводят к интересным структурным и электронным изменениям в рамках Si-замещенных бензолов. Довольно много литературы посвящено сравнению бензолов и Si-бензолов [32, 51-55], теоретически эти соединения были недавно подробно рассмотрены [51]. А вот экспериментальные знания об этих соединениях невелики. Исключением являются производные Si-бензолов, которые приобрели необходимую стабильность за счет заместителей, которые позволили их выделить [52-55].

Энергетические критерии показывают, что 1,3,5-трисилабензолы и в меньшей степени 1,3-дисилабензолы и 1, 2, 3, 5-тетрасилабензолы обладают заметной стабилизацией. Но магнитные критерии относят эти системы к наименее ароматическим: анализ плотности и порядка связей показывают, что они получают часть своей стабильности за счет ионного вклада в связь. В рамках исследуемой серии изомеры 1,2-, 1,3-, и 1,2,3,4- являются наиболее ароматическими при оценке магнитного критерия: магнитная ароматичность уменьшается при увеличении числа атомов Si [50].

В статье [18] рассмотрено влияние атома кремния при его поочередном включении в шестичленные моно- и полициклические системы. Были рассчитаны индексы NICS (1) для этих соединений. Показано, что они выше у

Si-замещенных соединений по сравнению с их незамещенными углеводородными аналогами, то есть первые немного менее ароматичны, что соответствует и результатам при оценке геометрического индекса НОМА. В полициклических системах в кольцах, где отсутствуют атомы кремния, значения близки к углеводородным аналогам. Полициклические силаароматические соединения подходят для экспериментальных исследований и синтетических целей.

Индексы NICS нашли широкое применение для характеристики ароматичности. Использование более высоких уровней квантово-химической теории и больших базисов устраняет многие неточности (рисунок 5, таблица 17).

Таблица 17 — Значения NICS для незамещенных соединений 4а-е и их Si-аналогов (HF/6-311+G (d, p))

| Значения индекса NICS для незамещенных соединений 4а – 4е (HF/6-311+G (d, p)) | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|-----------|-----------|--------|----|--------|-------|-----------|--------|--------|-------|-------|-----------|--------|--------|--------|
| Серия | NICS, ppm | | | | | | | | | | | | | | |
| | 4а | | 4b | | 4с | | 4d | | 4е | | | | | | |
| ring A | -12.8 | | -12.9 | | -11.5 | | -13.1 | | -13.0 | | | | | | |
| ring B | - | | -12.9 | | -15.5 | | -9.9 | | -11.0 | | | | | | |
| ring C | - | | - | | -11.5 | | -13.1 | | -11.0 | | | | | | |
| ring D | - | | - | | - | | - | | -13.0 | | | | | | |
| Значения индекса NICS для соединений кремния 4а – 4е (HF/6-311+G (d, p)) | | | | | | | | | | | | | | | |
| Серия | Si | NICS, ppm | | | Серия | Si | NICS, ppm | | | Серия | Si | NICS, ppm | | | |
| | | ring A | | | | | ring A | ring B | ring C | | | ring A | ring B | ring C | ring D |
| 4а | 1 | -10.1 | | | 4с | 3 | -8.2 | -12.1 | -11.3 | 4е | 1 | -12.8 | -8.1 | -8.4 | -12.5 |
| | | | | | 4 | -10.9 | -11.9 | -10.9 | 2 | | -12.3 | -7.9 | -10.9 | -12.8 | |
| Серия | Si | ring A | ring B | 4d | 1 | -10.3 | -7.1 | -13.1 | 3 | | -12.7 | -8.0 | -10.5 | -12.8 | |
| 4b | 1 | -10.1 | -12.4 | | 2 | -9.9 | -9.7 | -12.8 | 4 | | -9.9 | -8.3 | -10.6 | -12.9 | |
| | 2 | -9.8 | -12.5 | | 3 | -10.3 | -9.6 | -13.0 | 5 | | -9.9 | -10.6 | -10.9 | -13.0 | |
| | 3 | -10.0 | -10.0 | | 4 | -10.3 | -9.6 | -12.9 | 6 | | -10.2 | -10.6 | -10.8 | -12.9 | |
| Серия | Si | ring A | ring B | | ring C | 5 | -10.1 | -9.6 | -13.1 | | 7 | -10.1 | -10.7 | -10.9 | -13.0 |
| 4с | 1 | -8.6 | -14.9 | | -11.4 | 6 | -10.1 | -7.3 | -12.4 | | 8 | -9.8 | -10.7 | -10.6 | -12.9 |
| | 2 | -8.3 | -15.1 | | -11.6 | 7 | -12.9 | -7.2 | -12.4 | | 9 | -10.2 | -8.2 | -10.9 | -13.1 |

1.5 Расчетные методы в квантовой химии

1.5.1 Метод Хартри-Фока

Метод Хартри-Фока (HF) один из основных расчетных методов квантовой химии. С его помощью можно получить результаты, достаточные для интерпретации экспериментальных данных и для прогнозирования свойств молекулярных систем. Идея этого метода в том, что взаимодействие каждого электрона со всеми остальными электронами системы заменяется его взаимодействием с усредненным полем, которое создают ядро и (n-1) электрон. В методе HF волновая функция представлена в виде детерминанта Слэтера. Недостаток метода заключается в неучете коррелированного движения электронов, из-за этого при расчете полной энергии появляется погрешность [56].

Полная энергия E_{HF} многоэлектронной системы равна сумме полных энергий всех электронов за вычетом энергии межэлектронного отталкивания (формула 15):

$$\begin{aligned} E_{HF} &= \int \Psi^* \hat{H} \Psi dq = 2 \sum_i^n H_i + \sum_{i \neq j}^n \sum_j^n (2j_{ij} - K_{ij}) = \\ &= 2 \sum_i^n \epsilon_i - \sum_{i \neq j}^n \sum_j^n (2j_{ij} - K_{ij}), \end{aligned} \quad (15)$$

где H_i – остоновый интеграл;

Ψ — волновая функция;

J_{ij} – кулоновский интеграл; K_{ij} – обменный интеграл;

ϵ_i – полная энергия электрона, который находится на орбитали Ψ_i .

Функции Ψ_i не имеют аналитического вида и могут быть получены только в виде таблиц. Остоновый интеграл H_i - это сумма кинетической энергии

электрона на Ψ_i и потенциальной энергии притяжения его к ядру. Он умножен на 2, потому что каждая орбиталь содержит два электрона. Кулоновский двухэлектронный интеграл J_{ij} - это средняя энергия электростатического отталкивания электронов, находящихся на орбиталях Ψ_i и Ψ_j . Электростатическая энергия отталкивания меньше на величину обменной энергии, а среднее расстояние между электронами больше при учете того, что два электрона с параллельными спинами не могут находиться в одной точке пространства. Обменный интеграл K_{ij} частично учитывает электронную корреляцию [56].

Для решения системы уравнений Хартри-Фока в начале берется пробная волновая функция, которая известна. С её помощью рассчитывается эффективный потенциал отталкивания электронов, потом определяются основной и кулоновский интегралы. Их подставляют в уравнения Хартри-Фока и находят Ψ_i . С ней повторяют перечисленные выше операции. Когда на каком-то этапе получают одинаковые волновые функции, то расчет заканчивается. Решение уравнений на конечном шаге итераций является «согласованным с полем потенциала», которое определяется кулоновскими и обменными операторами. Поле получило название самосогласованного, а сам метод Хартри-Фока – метода самосогласованного поля (ССП).

В зависимости от способа размещения электронов по орбиталям, т. е. от вида детерминанта Слэтера, метод HF может быть реализован как ограниченный (restricted Hartree-Fock, RHF), неограниченный (unrestricted HF, UHF) и ограниченный для открытых оболочек (restricted open-shell HF, ROHF) [56].

1.5.2 Теория возмущений Меллера-Плессета

Теория возмущений применяется для учета электронной корреляции. Полная энергия E_{HF} хартри-фоковского решения уравнения Шредингера составляет более 99% точного нерелятивистского значения энергии E_{total} . Оставшуюся часть необходимо обязательно учитывать для получения точных

энергетических характеристик молекулы, поскольку она сравнима с энергиями химических связей. Эта и есть энергия электронной корреляции $E_{\text{корр}}$. Ее значение очень мало по сравнению с E_{HF} , поэтому можно применить математический аппарат теории возмущений. Основная идея этой теории заключается в разделении системы на две части, в представлении решения полной многоэлектронной задачи в виде возмущения HF решения. Полный гамильтониан H_λ , который учитывает энергию корреляции электронов, складывается из хартри-фоковского гамильтониана H^0 , для которого известно точное решение уравнения Шредингера, и его возмущения. В итоге нужно решить уравнение Шредингера вида [57] (формулы 16, 17):

$$\hat{H}_\lambda = \hat{H}^0 + \lambda \hat{V}, \quad (16)$$

$$(\hat{H}^0 + \lambda \hat{V}) \Psi_n = E_n \Psi_n, \quad (17)$$

где H_λ — полный гамильтониан;

H^0 — хартри-фоковский гамильтониан;

V — возмущающая поправка;

Ψ_n — волновая функция;

λ — безразмерный параметр возмущения.

Возмущенная волновая функция Ψ_n и E_n представляются в виде степенного ряда по безразмерному параметру λ :

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \lambda^3 E_n^{(3)} + \dots, \quad (18)$$

$$\Psi_n = \Psi_n^{(0)} + \lambda \Psi_n^{(1)} + \lambda^2 \Psi_n^{(2)} + \lambda^3 \Psi_n^{(3)} + \dots \quad (19)$$

где Ψ_n и E_n — волновая функция и полная энергия, соответственно.

После преобразования формул 18 и 19 с учетом формулы 17 можно вывести уравнения для $\Psi_n^{(k)}$ и $E_n^{(k)}$. Выражения для $E_n^{(k)}$ примут вид:

$$k = 0, E_n^{(0)} = \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H}^0 | \Psi_n^{(0)} \rangle, \quad (20)$$

$$k = 1, E_n^{(1)} = \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{V} | \Psi_n^{(0)} \rangle, \quad (21)$$

$$k = 2, E_n^{(2)} = \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H}^0 | \Psi_n^{(1)} \rangle, \quad (22)$$

$$k = n, E_n^{(n)} = \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H}^0 | \Psi_n^{(n-1)} \rangle, \quad (23)$$

где k – порядок возмущения.

В любом порядке энергии и волновой функции могут быть сделаны поправки к HF величинам. Этот случай называется теорией возмущений Меллера-Плессета (MP). Энергия нулевого порядка равна сумме энергий одноэлектронных МО ϵ_i :

$$E^{(0)} = \sum_i^{\text{зан}} \epsilon_i, \quad (24)$$

где ϵ_i — энергия одноэлектронной МО.

Первый порядок теории возмущений представляет собой энергию взаимодействия электронов, а сумма энергий – полную энергию HF решения:

$$E_{HF} = E^{(0)} + E^{(1)}, \quad (25)$$

где $E^{(0)}$ и $E^{(1)}$ — энергии взаимодействия электронов.

Первая поправка к E_{HF} , которая учитывает корреляцию электронов, имеет второй порядок (MP2) (формула 26):

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} = E_{HF} + E_{\text{корр}}, \quad (26)$$

где $E_{\text{корр}}$ — энергия корреляции.

При малом возмущении этот метод довольно надежный. Он обеспечивает 80-90% учет электронной корреляции [57].

Выражения для энергии третьего, четвертого, пятого и последующих порядков существенно усложняются, их решение требует больших компьютерных ресурсов, а это, в свою очередь, требует значительного увеличения времени расчета. Теоретически при использовании поправок вплоть до бесконечного порядка (MP ∞) теория MP способна полностью учесть электронную корреляцию, но практически это невозможно.

Эта теория имеет свои достоинства и недостатки. В рамках теории возмущений можно получить одновременно энергии нескольких состояний, что очень удобно для расчета электронных спектров молекул [58]. Поправки к E_{HF} вычисляются неитеррационным путем, отсутствует необходимость многократного повторения большого объема вычислений для достижения самосогласованного решения. Но в то же время это может немного завесить полученное значение энергии. Сходимость MP-разложения может сильно меняться от одной молекулы к другой, поскольку относительная величина возмущения, которая в первую очередь определяется межэлектронным взаимодействием, зависит от конкретной системы и используемого базисного набора.

Учитывая меньшую затратность методов теории возмущений, обычно используют два варианта активного пространства – приближение «frozen core»

(«замороженный остов», MP2(FC)) или весь набор занятых и виртуальных орбиталей (MP2(Full)).

1.5.3 Метод связанных объединенных кластеров

Метод связанных объединенных кластеров (*англ.* coupled clusters, CC) – так же один из методов учета электронной корреляции, который основан на разбиении молекулы на кластеры – слабо взаимодействующие атомные фрагменты. Он включает все электронные возбуждения заданного типа – однократные (S), двукратные (D), трехкратные (T), четырехкратные (Q) и т.д. – вплоть до возбуждений бесконечных порядков [57].

Начальной точкой для улучшения решения многоэлектронной системы служит метод HF. Волновая функция описывается в виде (формула 27):

$$\Psi_{CC} = e^{\hat{T}} \Psi_0 = e^{(\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_N)} \Psi_0, \quad (27)$$

где Ψ_0 – HF волновая функция;

\hat{T} – кластерный оператор, представляющий собой сумму операторов \hat{T}_N , которые, при действии на Ψ_0 , порождают все возможные N-кратные возбуждения (формула 28):

$$\begin{aligned} \hat{T}_1 \Psi_0 &= \sum_i^{\text{зан}} \sum_a^{\text{вирт}} t_i^a \Psi_i^a \\ \hat{T}_2 \Psi_0 &= \sum_{i < j}^{\text{зан}} \sum_{a < b}^{\text{вирт}} t_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab}, \end{aligned} \quad (28)$$

где знак суммы — двойное суммирование по i, j и a, b , соответствующие всем возможным двукратным возбуждениям в результате перехода электронов с занятых орбиталей i и j на виртуальные a, b ;

коэффициенты t — амплитуды, для которых справедливо (формула 29)

$$e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T}_1 + (T_2 + \frac{1}{2}T_1^2) + (T_3 + T_2T_1 + \frac{1}{6}T_1^3) + \\ + (T_4 + T_3T_1 + \frac{1}{2}T_2^2 + \frac{1}{2}T_2T_1^2 + \frac{1}{24}T_1^4) + \dots, \quad (29)$$

где первый член разложения генерирует Ψ_0 ;

второй – все однократно возбужденные состояния;

первое выражение в скобках – все двукратно возбужденные и т.д.

Обычно используются более сложные варианты метода – это CCSD(T) и CCSD(TD), в которых включены не только одно- и двукратные возбуждения, но и трех- и четырехкратные. Эти методы учитывают 99% корреляционной энергии, но применяются только в случае небольших систем. Также применяют квадратичный метод связанных кластеров (QCCSD), который обеспечивает пропорциональность между энергией системы и энергиями составляющих ее подсистем [56].

Все разновидности метода связанных кластеров обеспечивают согласование решений по размеру. Недостатком этих методов является увеличение времени расчета из-за итерационного пути нахождения амплитуд.

1.5.4 Теория функционала плотности

Альтернативой описанным выше методам является использование теории функционала плотности (*англ.* Density Functional Theory, DFT). Этот метод основывается том, что важнейшие свойства системы взаимодействующих частиц могут быть выражены с помощью функционала электронной плотности, которая является базовой характеристикой многоэлектронной системы. Согласно теореме Хоэнберга и Кона, энергия основного состояния молекулы является функционалом электронной

плотности $E_{\text{DFT}}(\rho)$, и энергия минимальна, если ρ является точной электронной плотностью основного состояния [56].

Все электроны в молекуле создают электронную плотность равную (формула 30):

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2, \quad (30)$$

где $\rho(r)$ — электронная плотность, φ — орбитали Кона-Шельма.

Она зависит только от трех координат, в отличие от волновой функции. К тому же — это измеряемая, физически определенная величина.

Существенное продвижение в этой области было связано с работой Кона и Шама. Функционал кинетической энергии разделили на две части, одна из которых, определяющая, вычисляется точно с использованием формально построенных орбиталей, а вторая играет роль сравнительно малой поправки, коррекции (формула 31):

$$T_s(\rho) = \sum_i^M \left\langle \varphi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right| \varphi_i \right\rangle, \quad (31)$$

где $T(\rho)$ — общая кинетическая энергия;

$T_s(\rho)$ — вклад кинетической энергии электронов;

∇ — оператор Набла.

Энергетический функционал метода DFT может быть представлен в следующей форме (формула 32):

$$E_{DFT}(\rho) = T_S(\rho) + E_{eN}(\rho) + J(\rho) + E_{XC}(\rho) \quad (32)$$

где $T_S(\rho)$ — вклады кинетической энергии электронов;

$E_{eN}(\rho)$ — энергия взаимодействия электронов с ядрами;

$E_{ee}(\rho)$ — энергия взаимодействия между электронами;

$J(\rho)$ — вклад кулоновской энергии;

$E_{XC}(\rho)$ — вклад обменной энергии.

$E_{XC}(\rho)$ называют обменно-корреляционным функционалом, который корректирует недостатки при описании кинетической энергии вкладом $T_S(\rho)$ и включает вклады обменных взаимодействий E_X и корреляционных эффектов E_C (формула 33):

$$\begin{aligned} E_{XC}(\rho) &= E_X(\rho) + E_C(\rho) = \\ &= \int \rho(r) \varepsilon_X(\rho(r)) dr + \int \rho(r) \varepsilon_C(\rho(r)) dr, \end{aligned} \quad (33)$$

где E_X — вклад обменных взаимодействий;

E_C — вклад корреляционных эффектов.

В более простых вариантах DFT использовали приближение локальной спиновой плотности (*англ.* Local Spin Density Approximation, LSDA), предполагающее, что локально электронная плотность представляет собой однородный электронный газ, т.е. функция плотности изменяется медленно. LDA обычно приводит к удовлетворительным результатам в расчетах геометрии молекулярных систем.

Более точные результаты дают методы градиентной коррекции (*англ.* Generalized Gradient Approximation, GGA). Они связывают E_X и E_C и с плотностью, и с ее первой и второй производными. Существует несколько

функциональных зависимостей в виде поправок к LSDA функционалам: обменная поправка B88 (Becke, 1988), поправки PW91 (Purdue, Wang, 1991). Был предложен ряд функционалов с градиентной коррекцией. Одним из более популярных является LYP (Lee, Yang, Parr). Их использование повышает качество расчетов структурных и энергетических характеристик молекулярных систем [56].

Более популярными являются гибридные методы, в которых в выражение для E_x вносится дополнительный вклад. Наиболее применяемым является трехпараметровый функционал Бекке – В3.

Использование поправки Пердю и Ванга дает метод B3PW91, использование вместо поправки корреляционного функционала Ли, Янга и Парра приводит к часто применяемому методу B3LYP.

В литературе можно найти большое количество наборов обменно-корреляционных функционалов и до сих пор продолжается их активная разработка. Метод DFT характеризуется высокой точностью в сравнении с методом HF и соответствует уровню полуэмпирических подходов. Это связано с достаточно эффективным учетом динамической электронной корреляции [56].

1.5.5 Методы Gaussian

Существуют многоуровневые экстраполяционные расчетные схемы, которые позволяют достичь результатов высокой точности. Наиболее распространенными являются схемы, предложенные Поплом с сотрудниками [59] – Gaussian-n ($n = 1, 2, 3, 4$) Они используются практически для любых молекулярных систем. Для таких процессов как диссоциация, ионизация и простые реакции различие с экспериментом не превышает 2 ккал/моль.

Назначение метода G1 состоит в получении равновесной геометрии, полной электронной энергии и набора гармонических частот, соответствующих локальному минимуму на потенциальной поверхности. В Методе G1 электронная корреляция учитывается с помощью процедуры MP вплоть до 4-го порядка. Дальнейшая корреляция учитывается методом

квадратичного конфигурационного взаимодействия (QCI). Далее учитывается вклад d- и f-поляризационных функций. Кроме того, производится поправка на остаточные неточности, возникающие из-за присущего методу HF неучета отталкивания между спаренными электронами. Для этого делается поправка к общей энергии с учетом систем N и N₂, для которых существуют наиболее точные решения.

G1 - это составная процедура, в которой оптимизация геометрии и расчет полной энергии производится с использованием простого уровня теории, а затем, на основании полученной геометрии, получают ряд поправок. Считается, что эти поправки аддитивны, и можно получить метод с достаточно высокой предсказательной способностью при современном уровне развития компьютерных технологий [59].

Полная электронная энергия E_{total} соответствует энергии системы при фиксированных положениях ядер, соответствующих минимуму. Далее, используя гармонические частоты, можно рассчитать коррекцию на нулевую точку DE(ZPE) и энергию низшего колебательного состояния молекулы (формула 34):

$$E_0 = E_{total} + DE(ZPE), \quad (34)$$

где E_0 — энергия молекулы при нулевой температуре;

DE(ZPE) — коррекция на нулевую точку;

E_{total} — полная электронная энергия.

E_0 может быть использована в расчете разницы энтальпий образования ΔH_f^0 . Относительные энтальпии образования и другие термодинамические функции при более высоких температурах могут быть рассчитаны стандартными методами, с использованием полученных структур и частот.

Начальная геометрия рассчитывается однодетерминантным методом HF/6-31G (d), равновесная геометрия – с использованием метода MP2(Full)/6-31G (d) (включает электроны с внутренних оболочек). Полученная структура используется в ряде расчетов с фиксированной геометрией с применением более высоких уровней электронной теории. Все они используют электронную корреляцию только для валентных электронов (FC приближение). Первый ряд высокоуровневых вычислений проводится полным методом MP4SD(TQ)/6-311G (d, p). Эти вычисления энергии еще недостаточно точны, чтобы дать удовлетворительное значение E_{total} , поэтому они подвергаются ряду поправок. Первая поправка включает учет диффузных *sp* базисных функций (для ионов и молекул с неподеленными парами электронов), вторая поправка включает учет высших поляризационных функций на неводородных атомах, третья поправка учитывает недостаток метода MP, усеченного до четвертого порядка. Иногда метод MP медленно выходит на предел при расчете молекул с напряженными связями. Но сходимость бывает неудовлетворительной, использование четвертого порядка может приводить к большим ошибкам, поэтому применяется еще пост-MP4 поправка на остаточные корреляционные эффекты. Она основана на теории квадратичного конфигурационного взаимодействия QCISD(T). Она учитывает поправки пятого и высших порядков.

Энергии, полученные на данном этапе еще неполны, главным образом из-за неполноценности базиса. Главная проблема состоит в том, что корреляционная энергия двух спаренных электронов очень медленно выходит на предел с расширением базиса. Этот эффект исправляется наложением общей высокоуровневой поправки, которая приводит к верным значениям E_{total} для атома и молекулы водорода. Последний шаг включает расчет гармонических частот методом HF/6-31G (d).

G1 плохо воспроизводит энергии диссоциации ионных молекул (LiF), триплетные состояния молекул (O_2 , S_2), разделение энергии в триплетях и синглетах (CH_2 , SiH_2), некоторые гидриды (NH_3 , N_2H_4), гипервалентные

молекулы (SO_2 , ClO_2). В процедуре G2 устранен ряд недостатков метода G1, что позволяет существенно улучшить получаемые результаты [59].

Метод G2 требует проведения только одного дополнительного расчета энергии методом MP2/6-311+G(3df,2p), а остальные MP2 значения уже получены G1 методом. Тем не менее, G2 остался весьма требовательным к ресурсам. Поэтому делались многочисленные попытки для уменьшения требований к базису. Мёбель с сотрудниками [59] предложили серию приближений G2M к методу G2. Расчет колебательных частот для определения нулевой колебательной энергии на уровне HF и оптимизация геометрии с учетом корреляции электронов MP2 заменены на расчет по DFT с использованием функционала B3LYP, QCISD(T) расчеты были заменены на ограниченный по спину CCSD(T), что увеличило точность метода.

2 Результаты и их обсуждение

2.1 Расчет ASE на основе расширенного подхода Дьюара

Для расширения подхода Дьюара к оценке энергии ароматической стабилизации, необходимо иметь огромный массив надежных экспериментальных или расчетных данных по энтальпии гидрирования (ΔH) гетероциклических систем и их ненасыщенных структурных элементов. Ввиду отсутствия таких данных для большинства изучаемых нами соединений, мы решили рассчитать значение ΔH с применением методов «Химической точности», к которым относятся методы семейства *Gaussian-n* основанные на многоуровневых экстраполяционных расчетных схемах.

Оценка применимости многоуровневой экстраполяционной расчетной схемы на примере методов G2 и G2MP2 была осуществлена посредством корреляционного сопоставления расчетных значений энтальпии гидрирования с экспериментальными значениями для серии модельных соединений: бензола, пиридина, пиразина, этилена, пиррола, фурана, тиофена и метиленимина.

Как видно на рисунке ниже, наблюдается высокая корреляция между экспериментальными и расчетными значениями энтальпии гидрирования для обоих методов. Для метода G2 коэффициент детерминации R^2 составляет 0.989, для G2MP2 0.982 (рисунок 2).

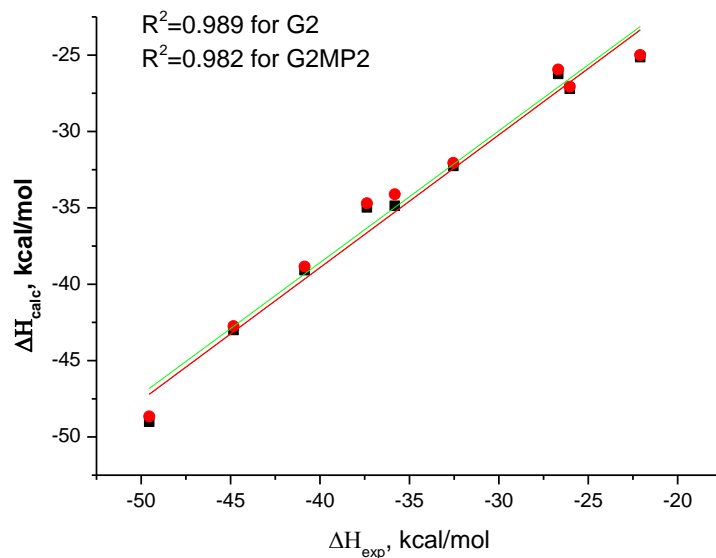


Рисунок 2 — Корреляционное сопоставление расчетных и экспериментальных данных по энтальпии гидрирования

Обосновав возможность использования данных расчетных схем для получения надежных термодинамических параметров, нами были вычислены соответствующие значения энтальпии гидрирования для 154 гетероциклов, среди которых представители аза- и фосфапроизводных пиррола 2a, фурана 2b, тиафена 2c, фосфола 2d, селенофена 8a, силабензолов 11a, аза- 8b, бора-фосфапроизводных пиридина 8b (таблицы 18-21).

Таблица 18 – Значения ΔH для азапроизводных пятичленных гетероциклов **2a-2d, 8a**

| Положение N | ΔH (G2), ккал/моль | | | | | ΔH (G2MP2), ккал/моль | | | | |
|----------------|----------------------------|--------|--------|--------|--------|-------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| | 2a | 2b | 2c | 2d | 8a | 2a | 2b | 2c | 2d | 8a |
| - | -26.23 | -34.97 | -34.87 | -48.81 | -40.64 | -25.94 | -34.70 | -34.11 | -48.40 | -40.04 |
| 2 | -13.69 | -19.70 | -22.15 | -43.17 | -25.47 | -13.41 | -19.43 | -21.45 | -42.90 | -25.02 |
| 3 | -16.00 | -24.55 | -25.74 | -41.93 | -31.71 | -15.78 | -24.31 | -25.11 | -41.62 | -31.15 |
| 2,3 | -6.94 | -11.26 | -17.89 | -44.78 | -20.04 | -6.67 | -10.97 | -17.16 | -44.48 | -19.63 |
| 2,4 | -2.50 | -7.70 | -13.30 | -36.17 | -17.14 | -2.34 | -7.48 | -12.75 | -35.96 | -16.79 |
| 2,5 | -3.15 | -5.78 | -0.32 | -38.74 | -13.69 | -2.87 | -5.47 | 0.51 | -38.55 | -13.40 |
| 3,4 | -8.36 | -16.23 | -18.71 | -36.60 | -24.45 | -8.18 | -16.01 | -18.08 | -36.29 | -23.79 |
| 2, 3, 4 | 1.87 | -1.39 | -10.25 | -36.84 | -11.00 | 2.07 | -1.12 | -9.58 | -36.56 | -10.51 |
| 2, 3, 5 | 3.76 | 0.26 | -6.21 | -34.33 | -13.77 | 4.00 | 0.60 | -5.49 | -34.15 | -13.54 |
| 2, 3, 4, 5 | 15.74 | 7.83 | -2.70 | -21.04 | 15.36 | 16.07 | 8.31 | -1.78 | -20.08 | 15.67 |

Таблица 19 – Значения ΔH для фосфапроизводных пятичленных гетероциклов **2a-2d, 8a**

| Положение P | ΔH (G2), ккал/моль | | | | | ΔH (G2MP2), ккал/моль | | | | |
|----------------|----------------------------|--------|--------|--------|--------|-------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| | 2a | 2b | 2c | 2d | 8a | 2a | 2b | 2c | 2d | 8a |
| - | -26.23 | -34.97 | -34.87 | -48.81 | -40.64 | -25.94 | -34.70 | -34.11 | -48.40 | -40.04 |
| 2 | -23.09 | -32.29 | -30.14 | -45.29 | -33.89 | -22.62 | -31.80 | -29.18 | -44.62 | -33.18 |
| 3 | -22.08 | -31.81 | -32.12 | -47.11 | -38.36 | -21.61 | -31.37 | -31.15 | -46.47 | -37.54 |
| 2,3 | -10.59 | -25.05 | -25.61 | -40.32 | -29.62 | -10.22 | -24.56 | -24.59 | -39.51 | -28.85 |
| 2,4 | -21.05 | -31.05 | -29.65 | -45.38 | -32.81 | -20.30 | -30.28 | -28.48 | -44.46 | -31.90 |
| 2,5 | -22.11 | -29.15 | -19.49 | -40.86 | -21.77 | -21.24 | -28.24 | -18.20 | -39.77 | -20.88 |
| 3,4 | -18.43 | -27.43 | -28.60 | -47.36 | -35.60 | -17.62 | -26.63 | -27.33 | -46.48 | -34.46 |
| 2, 3, 4 | -15.50 | -18.46 | -23.83 | -38.49 | -27.75 | -14.72 | -17.62 | -22.65 | -37.16 | -26.72 |
| 2, 3, 5 | -20.17 | -26.63 | -20.13 | -36.56 | -25.61 | -19.38 | -25.72 | -19.05 | -35.38 | -24.86 |
| 2, 3, 4, 5 | -13.54 | -13.18 | -18.68 | -26.60 | -20.61 | -12.60 | -12.02 | -17.31 | -25.02 | -19.67 |

Таблица 20 – Значения ASE и ΔH для азапиридинов **8b** и силабензолов **11a**

| Положение N или Si | 8b (N) | | | | 11a (Si) | | | |
|--------------------|-------------------|------------------|-------------------|------------------|-------------------|------------------|-------------------|------------------|
| | G2 | | G2MP | | G2 | | G2MP | |
| | ASE, ккал/моль | ΔH, ккал/моль | ASE, ккал/моль | ΔH, ккал/моль | ASE, ккал/моль | ΔH, ккал/моль | ASE, ккал/моль | ΔH, ккал/моль |
| - | 46.65 | -43.00 | 46.35 | -42.75 | 41.38 | -74.30 | 41.18 | -73.52 |
| 2 | 39.62 | -44.10 | 39.47 | -43.79 | 38.19 | -85.05 | 38.02 | -83.90 |
| 3 | 44.51 | -38.02 | 44.17 | -37.87 | 41.02 | -93.57 | 40.84 | -92.41 |
| 4 | 43.46 | -39.08 | 43.19 | -38.84 | 34.42 | -100.17 | 34.48 | -98.76 |
| 2,3 | 33.67 | -44.12 | 33.60 | -43.81 | 38.21 | -92.60 | 38.00 | -91.14 |
| 2,4 | 35.51 | -41.09 | 35.36 | -40.84 | 36.10 | -106.06 | 35.95 | -104.51 |
| 3,5 | 41.89 | -33.53 | 41.56 | -33.41 | 46.09 | -107.41 | 45.90 | -105.88 |
| 2,3,4 | 25.27 | -46.58 | 25.41 | -46.16 | 35.67 | -102.70 | 35.59 | -100.77 |
| 2,3,5 | 28.57 | -42.10 | 28.50 | -41.84 | 40.97 | -108.75 | 40.74 | -106.94 |
| 2,4,5 | 24.54 | -46.13 | 24.58 | -45.77 | 34.46 | -115.26 | 34.53 | -113.14 |
| 2,3,4,5 | 15.41 | -50.50 | 15.73 | -49.99 | 37.32 | -108.61 | 37.21 | -106.36 |
| 2,3,4,5,6 | 2.214 | -58.945 | 2.944 | -58.148 | 36.437 | -105.713 | 36.450 | -103.01 |

Таблица 21 – Значения ΔH для бор- и фосфопроизводных пиридина **8b**

| Положение В или Р | ΔH (G2), ккал/моль | | ΔH (G2MP2), ккал/моль | | Положение В или Р | ΔH (G2), ккал/моль | | ΔH (G2MP2), ккал/моль | |
|----------------------|----------------------------|--------|----------------------------------|--------|----------------------|----------------------------|--------|----------------------------------|--------|
| | 8b (В) | 8b (Р) | 8b (В) | 8b (Р) | | 8b (В) | 8b (Р) | 8b (В) | 8b (Р) |
| 2 | -91.96 | -51.50 | -91.77 | -50.86 | 2,3,5 | -140.81 | -59.46 | -140.01 | -58.11 |
| 3 | -74.49 | -48.01 | -73.99 | -47.34 | 2,3,6 | -151.83 | – | -151.29 | – |
| 4 | -72.15 | -47.19 | -71.87 | -46.60 | 2,4,5 | -140.34 | -58.17 | -139.70 | -56.84 |
| 2,3 | -109.93 | -54.16 | -109.06 | -53.30 | 2,4,6 | -130.00 | -60.65 | -129.62 | -59.19 |
| 2,4 | -85.69 | -55.13 | -85.23 | -54.15 | 3,4,5 | -146.71 | -53.22 | -146.02 | -51.97 |
| 2,5 | -128.45 | -56.76 | -127.91 | -55.65 | 2,3,4,5 | -141.20 | -58.35 | -140.77 | -56.80 |
| 2,6 | -115.58 | -58.81 | -115.17 | -57.68 | 2,3,5,6 | -150.62 | – | -149.96 | – |
| 3,4 | -130.84 | -50.31 | -130.08 | -49.41 | 2,3,4,6 | -182.57 | -60.79 | -182.42 | -59.04 |
| 3,5 | -98.90 | -53.01 | -98.34 | -51.87 | 2,3,4,5,6 | -127.61 | – | -126.18 | – |
| 2,3,4 | -126.41 | -55.61 | -125.44 | -54.35 | | | | | |

Как видно из представленных данных, метод G2MP2 дает более низкие значения ΔH , нежели метод G2. Энтальпия гидрирования имеет отрицательное значения для большинства изученных гетеросистем. Исключением являются лишь 2,3,5-, 2,3,4-, 2,3,4,5-замещенные азапиррола, 2,3,4-, 2,3,4,5-замещенные азафурана, а также 2,5-дiazатиофен, 2,3,4,5-азаселенофен.

Для оценки энергии ароматической стабилизации гетероциклических систем нами впервые применен подход Дьюара, который до этого применялся только для циклических π -систем, состоящих из атомов углерода (бензол, циклооктетраен, аннулены и т.д.). Суть метода заключается в вычислении разницы между энтальпией гидрирования циклического соединения до полностью насыщенного цикла и энтальпии гидрирования ненасыщенных структурных элементов, из которых данный цикл построен (рисунок 3).

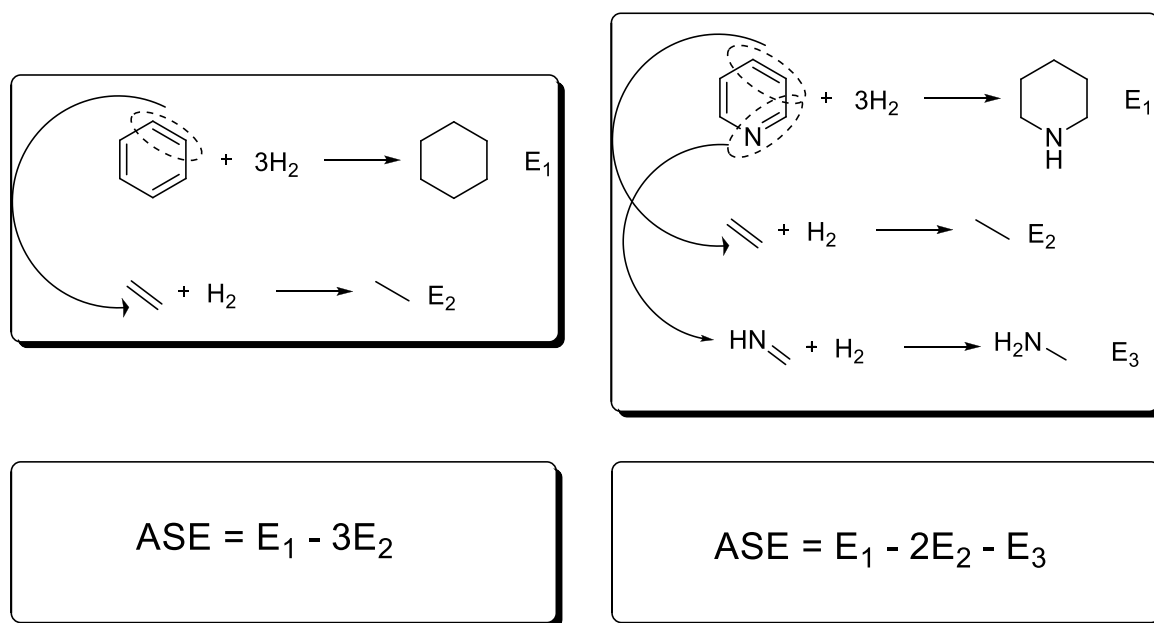


Рисунок 3 — Метод Дьюара

В таблицах ниже представлены рассчитанные значения энергии ароматической стабилизации с применением описанного подхода для всех исследуемых соединений (таблицы 22-24).

Таблица 22– Значения ASE для азапроизводных пятичленных гетероциклов **2a-2d, 8a**

| Положение N | ASE (H (G2)), ккал/моль | | | | | ASE (H (G2MP2)), ккал/моль | | | | |
|----------------|-------------------------|-------|-------|-------|-------|----------------------------|-------|-------|-------|-------|
| | 2a | 2b | 2c | 2d | 8a | 2a | 2b | 2c | 2d | 8a |
| - | 30.95 | 24.50 | 26.57 | 14.13 | 22.29 | 30.97 | 24.43 | 26.88 | 14.11 | 22.40 |
| 2 | 34.51 | 30.36 | 31.88 | 14.31 | 30.33 | 34.52 | 30.30 | 32.13 | 14.16 | 30.33 |
| 3 | 31.97 | 23.87 | 26.65 | 13.86 | 22.28 | 31.98 | 23.84 | 26.92 | 13.83 | 22.44 |
| 2,3 | 34.82 | 30.92 | 31.68 | 8.59 | 29.64 | 34.93 | 30.98 | 32.05 | 8.65 | 29.73 |
| 2,4 | 36.48 | 31.32 | 31.67 | 14.16 | 29.73 | 36.43 | 31.29 | 31.87 | 14.04 | 29.71 |
| 2,5 | 36.06 | 34.89 | 46.30 | 13.29 | 34.98 | 36.09 | 34.88 | 46.68 | 13.06 | 34.86 |
| 3,4 | 30.39 | 21.14 | 24.62 | 12.03 | 20.62 | 30.42 | 21.18 | 24.99 | 12.10 | 20.95 |
| 2, 3, 4 | 34.40 | 29.74 | 30.26 | 9.38 | 29.75 | 34.51 | 29.86 | 30.66 | 9.51 | 30.00 |
| 2, 3, 5 | 36.52 | 33.04 | 35.95 | 13.59 | 28.78 | 36.61 | 33.16 | 36.31 | 13.53 | 28.73 |
| 2, 3, 4, 5 | 42.06 | 32.72 | 34.99 | 22.77 | 51.79 | 42.35 | 33.09 | 35.67 | 23.66 | 51.95 |

Таблица 23 – Значения ASE для фосфапроизводных пятичленных гетероциклов 2a-2d, 8a

| Положение P | ASE (H (G2)), ккал/моль | | | | | ASE (H (G2MP2)), ккал/моль | | | | |
|----------------|-------------------------|-------|-------|-------|-------|----------------------------|-------|-------|-------|-------|
| | 2a | 2b | 2c | 2d | 8a | 2a | 2b | 2c | 2d | 8a |
| - | 30.95 | 24.50 | 26.57 | 14.13 | 22.29 | 30.97 | 24.43 | 26.88 | 14.11 | 22.40 |
| 2 | 34.22 | 26.13 | 30.43 | 16.94 | 28.23 | 34.17 | 26.04 | 30.69 | 16.94 | 28.31 |
| 3 | 31.34 | 24.79 | 26.50 | 14.22 | 22.28 | 31.68 | 24.74 | 26.80 | 14.19 | 22.42 |
| 2,3 | 34.53 | 22.02 | 23.36 | 10.89 | 20.84 | 34.12 | 21.59 | 23.40 | 10.76 | 20.72 |
| 2,4 | 32.49 | 24.51 | 28.10 | 15.24 | 27.03 | 32.87 | 24.53 | 28.34 | 15.25 | 27.11 |
| 2,5 | 35.31 | 28.22 | 40.20 | 20.66 | 39.55 | 35.43 | 28.30 | 40.55 | 20.84 | 39.65 |
| 3,4 | 31.22 | 26.31 | 27.20 | 12.36 | 22.75 | 32.04 | 26.46 | 27.57 | 12.32 | 23.03 |
| 2, 3, 4 | 25.85 | 25.75 | 22.31 | 11.11 | 20.43 | 25.99 | 25.51 | 22.30 | 11.25 | 20.38 |
| 2, 3, 5 | 25.06 | 19.39 | 27.96 | 13.91 | 24.06 | 24.83 | 19.14 | 27.82 | 13.94 | 23.77 |
| 2, 3, 4, 5 | 19.51 | 21.49 | 17.81 | 12.87 | 17.40 | 19.16 | 21.17 | 17.69 | 13.01 | 17.05 |

Таблица 24 – Значения ASE для бора- и фосфапроизводных пиридина **8b**

| Положение В или Р | ASE (H (G2)), ккал/моль | | ASE (H (G2MP2)), ккал/моль | | Положение В или Р | ASE (H (G2)), ккал/моль | | ASE(H (G2MP2)) ккал/моль | |
|----------------------|----------------------------|--------|-------------------------------|--------|----------------------|----------------------------|--------|------------------------------|--------|
| | 8b (B) | 8b (P) | 8b (B) | 8b (P) | | 8b (B) | 8b (P) | 8b (B) | 8b (P) |
| 2 | 6.65 | 40.86 | 6.16 | 40.71 | 2,3,5 | -11.86 | 26.26 | -11.66 | 26.29 |
| 3 | 27.72 | 40.86 | 27.65 | 40.75 | 2,3,6 | -23.79 | – | -24.09 | – |
| 4 | 30.06 | 41.68 | 29.77 | 41.49 | 2,4,5 | -8.71 | 27.55 | -8.79 | 27.56 |
| 2,3 | 9.14 | 32.34 | 9.31 | 32.10 | 2,4,6 | -9.87 | 33.65 | -10.33 | 33.83 |
| 2,4 | 25.48 | 36.45 | 25.23 | 36.41 | 3,4,5 | -3.57 | 23.91 | -3.50 | 23.80 |
| 2,5 | -17.28 | 34.83 | -17.44 | 34.91 | 2,3,4,5 | 18.81 | 16.41 | 18.48 | 16.28 |
| 2,6 | -8.01 | 36.27 | -8.41 | 36.36 | 2,3,5,6 | -2.12 | – | -2.32 | – |
| 3,4 | -8.17 | 32.69 | -8.00 | 32.52 | 2,3,4,6 | -95.08 | 22.55 | -95.00 | 22.66 |
| 3,5 | 15.87 | 35.09 | 15.83 | 35.22 | 2,3,4,5,6 | 49.26 | – | 49.81 | – |
| 2,3,4 | 13.13 | 25.01 | 13.38 | 24.89 | | | | | |

Из представленных данных установлено, что все исследованные 5-тичленные гетероциклы имеют положительное значение ASE, что свидетельствует об их ароматическом характере. Наиболее ароматическим классом соединений являются азапирролы, а наименее азафосфолы и фосфафосфолы. Среди 6-ти членных гетероциклов наиболее ароматичны фосфапиридины и силабензолы, неароматическими являются большинство изученных борапиридинов.

2.2 Расчет ядерно-независимого химического сдвига

Следующий этап нашей работы заключался в получении данных о магнитном критерии ароматичности, описываемом с помощью ядерно-независимого химического сдвига (NICS).

Следует отметить, что информация о зависимости NICS от расстояния до центра ароматической системы получена только для небольшой группы гетероциклических соединений. А нами такая зависимость впервые установлена для 122 циклов (рисунки 4-6).

Установлено, что природа гетероатома существенно влияет на характер парамагнитного и диамагнитного кольцевых токов, что выражается в появлении минимумов на графиках изученных зависимостей, например для 3,4-дифосфафосола (рисунок 4). Более отчетливо данный тренд наблюдается у шестичленных гетероциклических соединений (рисунок 6).

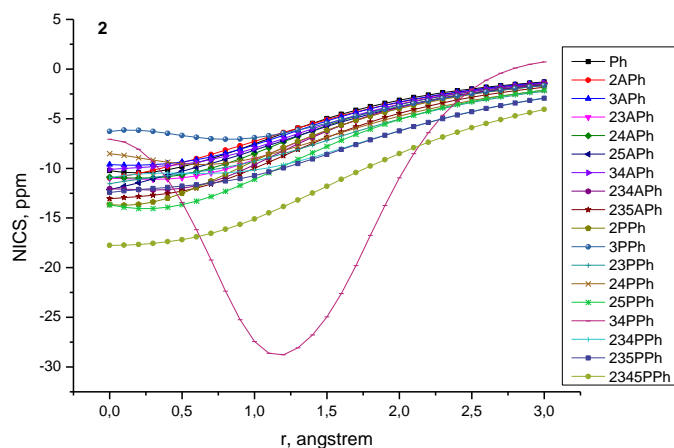


Рисунок 4 — Зависимость NICS от расстояния до центра гетеросистемы для 2-азафосфола

Как видно из представленных данных, подавляющее большинство изученных гетероциклов удовлетворяют магнитному критерию ароматичности.

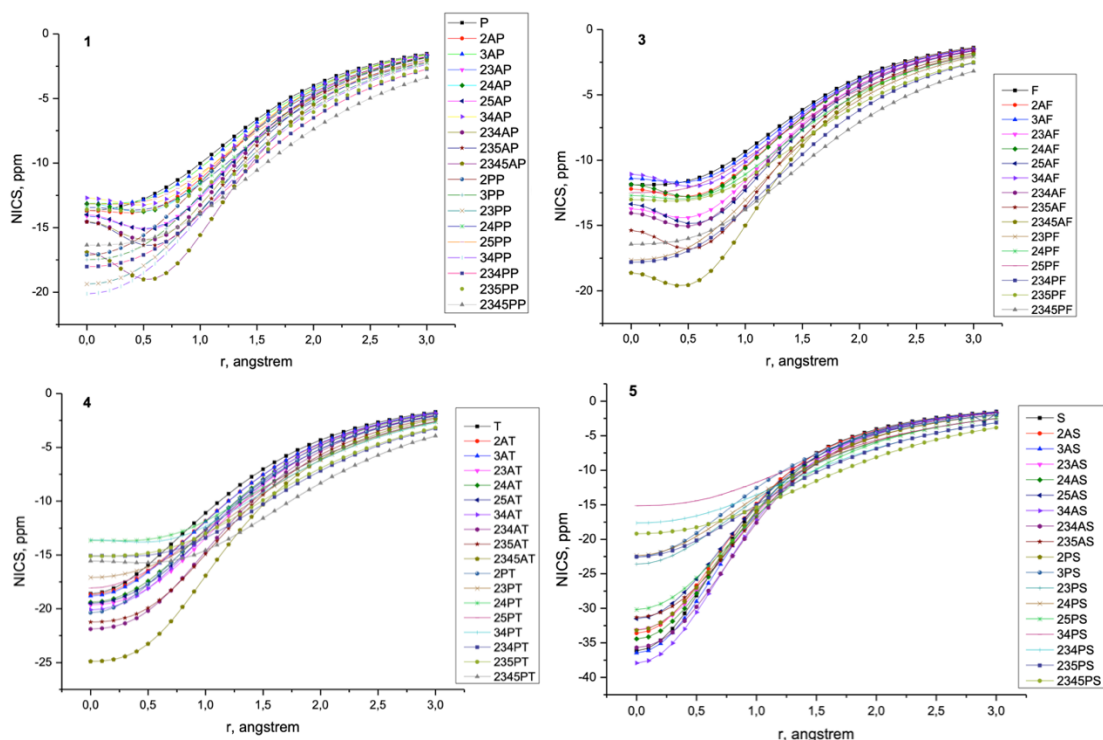


Рисунок 5 — Зависимость NICS от расстояния до центра гетеросистемы для аза- и фосфапроизводных 1-пирролов, 3-фуранов, 4-тиофенов, 5-селенофенов

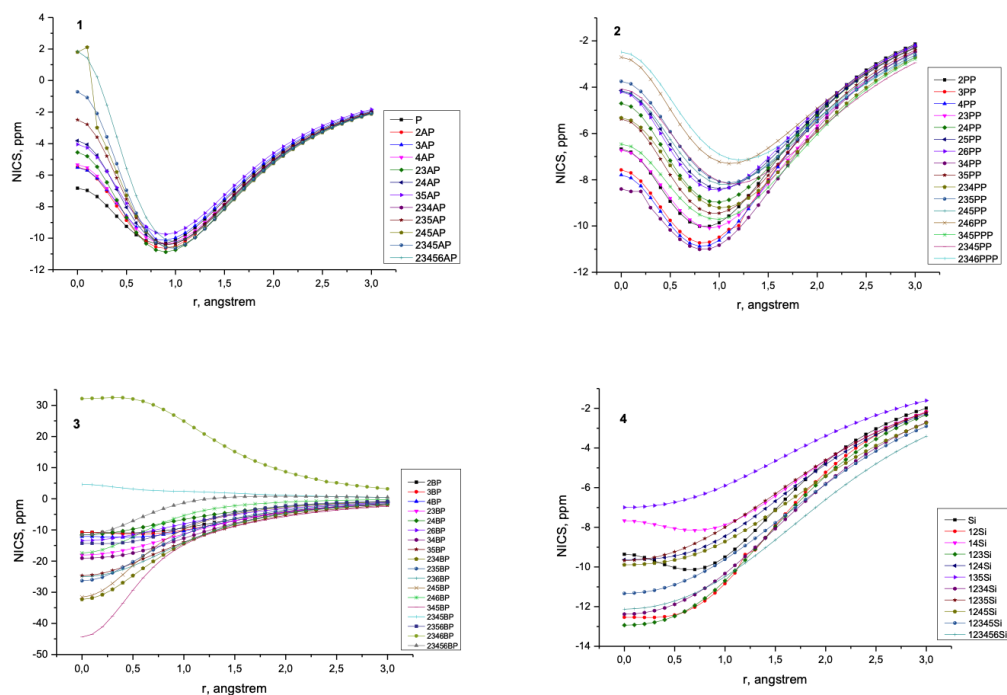


Рисунок 6 — Зависимость NICS от расстояния до центра гетеросистемы для 1-азапиридины, 2-фосфепиридины, 3-борапиридины, 4-силабензолы

2.3 Корреляционное сопоставление значений NICS и ASE

При коррелировании значений ядерно-независимого химического сдвига и энергии ароматической стабилизации наблюдаются достаточно низкие значения коэффициента детерминации, однако данные значения значительно выше, чем описанные в литературе для аналогичных зависимостей (рисунок 7)

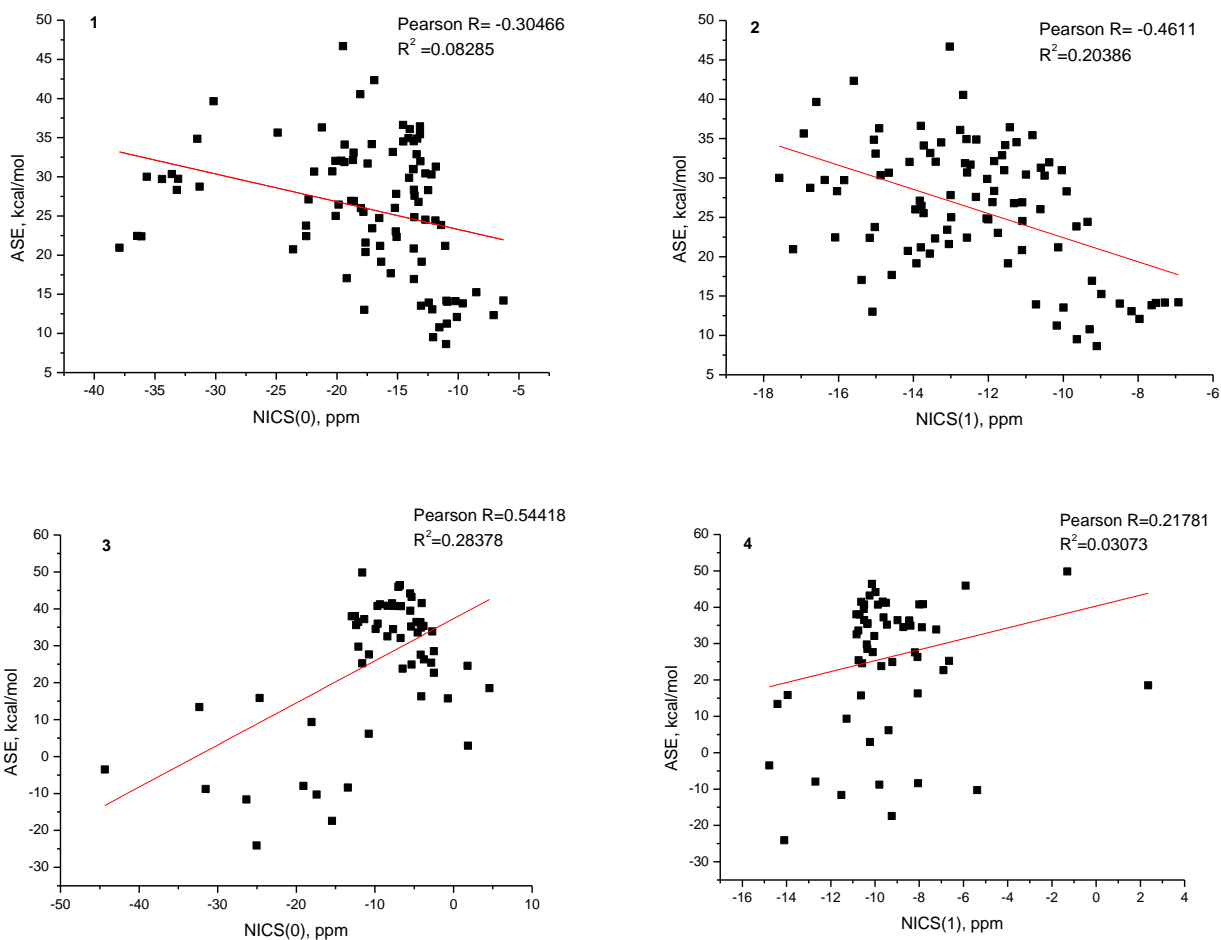


Рисунок 7 — Зависимость значений ASE от NICS(0) и NICS(1) для 1, 2 - пятичленных гетероциклов, 3, 4 – шестичленных соответственно.

Следует отметить, что значение коэффициента детерминации в случае корреляции с NICS(1) превосходит значение в случае корреляции с NICS(0). Совершенно противоположная ситуация наблюдается для шестичленных гетероциклических соединений. Данную аномалию можно легко объяснить, приняв во внимание физическую природу значения NICS.

2.4 Корреляционное сопоставление значений NICS, ASE с квантово-топологическими характеристиками

Для осуществления квантово-топологического анализа Бейдера нами были использованы значения волновой функции, полученные методами

V3LYP/6-311+G(d,p). В качестве квантово-топологических характеристик использовавшихся в дальнейших корреляциях выступили общая электронная плотность $\rho_{\text{ср}}$ и лапласиановская электронная плотность $\Delta^2\rho_{\text{ср}}$ в циклической критической точке гетеросистемы.

Как видно на рисунке ниже, корреляционная зависимость значений $\rho_{\text{ср}}$ и $\Delta^2\rho_{\text{ср}}$ от значений ядерно-независимого химического сдвига характеризуется очень низкими значениями коэффициентов детерминации, что однозначно указывает на многомерный характер взаимодействия величин (рисунок 8).

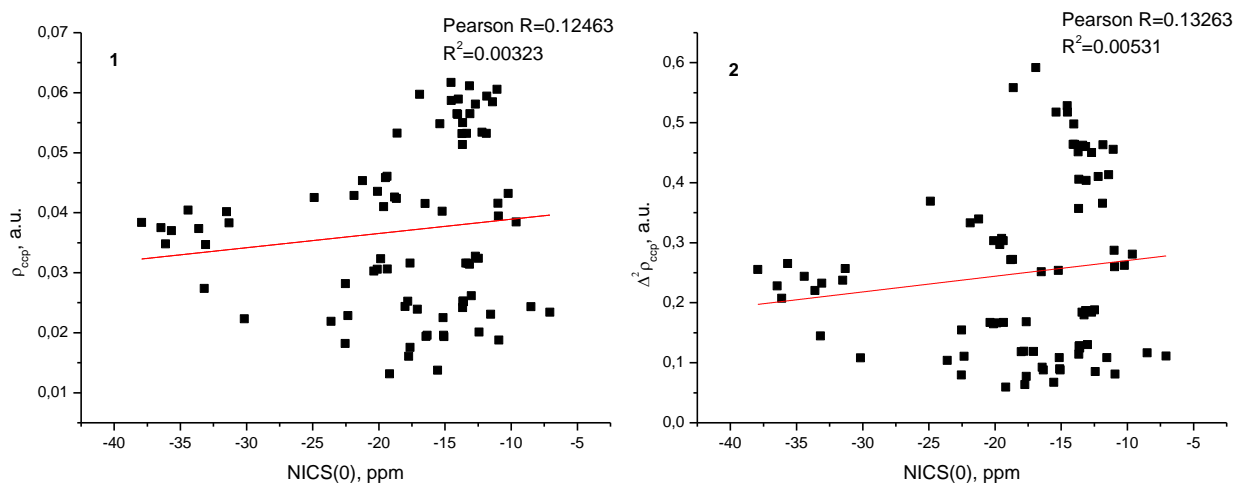


Рисунок 8 — Зависимость общей электронной плотности (1) и лапласиановской электронной плотности (2) от NICS(0)

Тогда как максимальные коэффициенты детерминации наблюдаются для корреляции этих же значений от энергии ароматической стабилизации (рисунок 9).

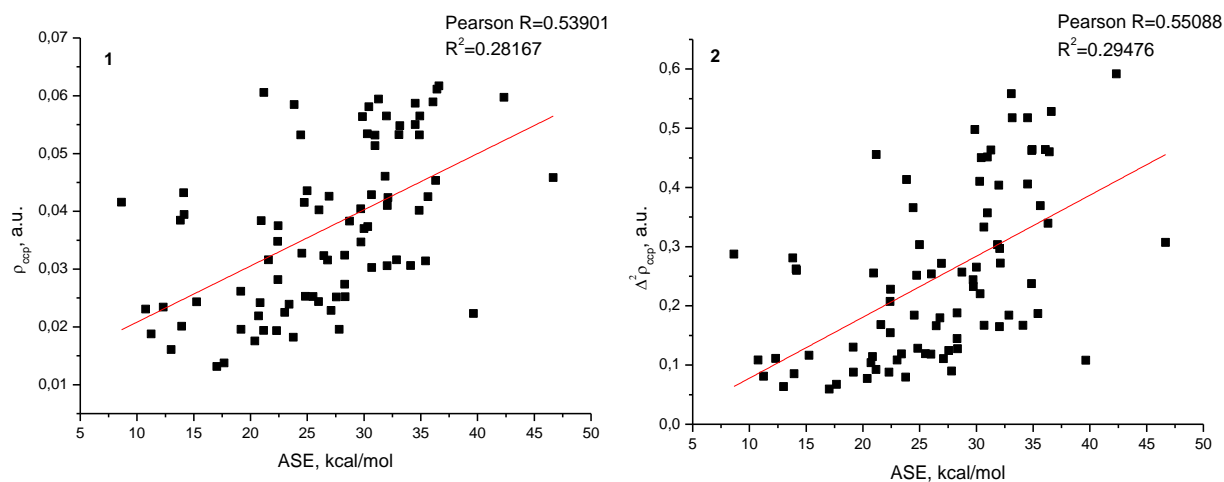


Рисунок 9 — Зависимость общей электронной плотности (1) и лапласиановской электронной плотности (2) от ASE

Соответствующие рассчитанные нами значения $\rho_{\text{ср}}$ и $\Delta^2 \rho_{\text{ср}}$ для исследуемых пятичленных гетероциков представлены в таблицах ниже.

Данные результаты говорят, что данная корреляция в своей основе несет многомерный характер взаимодействия фундаментальных индексов ароматичности (NICS, ASE) и квантово-топологических характеристик, поэтому для детальной интерпретации причин требуются более глубокие детальные исследования (таблицы 25, 26).

Таблица 25 — Значения $\rho_{\text{ср}}$ и $\Delta^2\rho_{\text{ср}}$ для азапроизводных пятичленных гетероциклов **2a-2d, 8a**

| Положение N | $\rho_{\text{ср, а. у.}}$ | | | | | $\Delta^2\rho_{\text{ср, а. у.}}$ | | | | |
|----------------|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| | 2a | 2b | 2c | 2d | 8a | 2a | 2b | 2c | 2d | 8a |
| - | 0.051 | 0.053 | — | 0.036 | 0.035 | 0.357 | 0.366 | — | — | 0.208 |
| 2 | 0.055 | 0.053 | 0.042 | — | 0.037 | 0.405 | 0.410 | 0.272 | — | 0.220 |
| 3 | 0.056 | 0.058 | 0.043 | — | 0.037 | 0.404 | 0.413 | 0.272 | — | 0.228 |
| 2,3 | 0.057 | 0.053 | 0.041 | — | 0.035 | 0.464 | 0.451 | 0.297 | — | 0.232 |
| 2,4 | 0.061 | 0.059 | 0.047 | — | 0.040 | 0.460 | 0.463 | 0.303 | — | 0.244 |
| 2,5 | 0.059 | 0.053 | 0.046 | 0.043 | 0.040 | 0.464 | 0.463 | 0.307 | 0.262 | 0.237 |
| 3,4 | 0.058 | 0.061 | 0.044 | 0.039 | 0.039 | 0.450 | 0.455 | 0.303 | 0.260 | 0.255 |
| 2, 3, 4 | 0.059 | 0.056 | 0.043 | 0.038 | 0.037 | 0.518 | 0.498 | 0.333 | 0.281 | 0.265 |
| 2, 3, 5 | 0.062 | 0.055 | 0.045 | 0.042 | 0.038 | 0.528 | 0.518 | 0.339 | 0.287 | 0.257 |
| 2, 3, 4, 5 | 0.060 | 0.053 | 0.043 | — | — | 0.592 | 0.558 | 0.369 | — | — |

Таблица 26 — Значения $\rho_{\text{ср}}$ и $\Delta^2\rho_{\text{ср}}$ для для фосфапроизводных пятичленных гетероциклов **2a-2d, 8a**

| Положение P | $\rho_{\text{ср, а. у.}}$ | | | | | $\Delta^2\rho_{\text{ср, а. у.}}$ | | | | |
|----------------|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| | 2a | 2b | 2c | 2d | 8a | 2a | 2b | 2c | 2d | 8a |
| - | 0.051 | 0.053 | — | 0.036 | 0.035 | 0.357 | 0.366 | — | — | 0.208 |
| 2 | — | 0.040 | 0.030 | — | 0.027 | — | 0.254 | 0.167 | — | 0.144 |
| 3 | — | 0.042 | 0.032 | — | 0.028 | — | 0.251 | 0.180 | — | 0.154 |
| 2,3 | 0.031 | 0.032 | 0.023 | 0.023 | 0.022 | 0.167 | 0.168 | 0.119 | 0.108 | 0.104 |
| 2,4 | 0.031 | 0.033 | 0.025 | 0.024 | 0.023 | 0.184 | 0.184 | 0.127 | 0.117 | 0.111 |
| 2,5 | 0.031 | 0.032 | — | 0.024 | 0.022 | 0.187 | 0.188 | — | 0.114 | 0.108 |
| 3,4 | 0.031 | 0.032 | 0.025 | 0.023 | 0.023 | 0.165 | 0.166 | 0.125 | 0.111 | 0.108 |
| 2, 3, 4 | 0.024 | 0.025 | 0.019 | 0.019 | 0.018 | 0.119 | 0.119 | 0.088 | 0.081 | 0.077 |
| 2, 3, 5 | 0.025 | 0.026 | 0.020 | 0.020 | 0.018 | 0.128 | 0.130 | 0.090 | 0.085 | 0.080 |
| 2, 3, 4, 5 | 0.020 | 0.019 | 0.014 | 0.017 | 0.013 | 0.088 | 0.092 | 0.067 | 0.063 | 0.060 |

3 Экспериментальная часть

3.1 Программное обеспечение для квантово-химического моделирования

Все квантово-химические расчеты проводились в программе Gaussian 03W (v. 6.0). Исходные Z-матрицы исследуемых соединений были подготовлены в программе GaussView 5.0.8. Для визуализации результатов расчетов использовалась программа Chemcraft (v. 1.6).

3.2 Расчет термодинамических параметров для реакции гидрирования

На первом этапе были подготовлены входные файлы для 153 ненасыщенных гетероциклических соединений:

- а) аза-, фосфа-, борапиридинов;
- б) силабензолов;
- в) аза- и фосфапроизводных пиррола, фурана, тиюфена, фосфола, селенофена.

Расчет был проведен с привлечением многоуровневого метода G2 [59]. На втором этапе были рассчитаны продукты гидрирования исследуемых гетероциклов (насыщенные аналоги). Их Z-матрицы приведены в Приложение А2.

На третьем этапе с помощью метода G2 были проведены расчеты для структурных фрагментов ненасыщенных гетероциклических соединений, таких как этилен, diaзин, дифосфен и т.д. Таким же образом на четвертом этапе были рассчитаны термодинамические параметры для продуктов их гидрирования.

3.3 Расчет значений NICS

Для расчета NICS проводилась предварительная оптимизация геометрии всех исследуемых гетероциклических молекул методами B3LYP/6-311+G (d, p) и MP2/6-311+G (d, p).

Следующим этапом является подготовка входного файла для расчета свойств спектра ЯМР методом GIAO: в сетку декартовых координат молекулы с оптимизированной геометрией добавляли координаты 30 побочных атомов Bq таким образом, чтобы они располагались в центре на оси, перпендикулярной плоскости кольца циклической молекулы, с интервалом 0,1 Å.

3.4 Квантово-топологический анализ

Расчет квантово-топологических характеристик исследуемых гетероциклических систем проводился в программе AIMStudio (v. 10.05.04) с использованием ранее полученных методом B3LYP/6-311+G (d, p) chk-файлов с оптимизированной геометрией.

Заключение

На основании результатов выполненного исследования можно сделать следующие выводы:

1) продемонстрирована возможность использования многоуровневых экстраполяционных расчетных схем семейства Gaussian-n на примере G2 и G2MP2 для оценки термодинамического критерия ароматичности, а также и для оценки энтальпии гидрирования гетероциклических соединений;

2) получена обширная информация по теплотам гидрирования основных классов 5-ти и 6-ти членных гетероциклических соединений для которых отсутствуют экспериментальные данные. Показано, что энтальпия гидрирования имеет отрицательные значения для большинства изученных гетеросистем. Исключением являются лишь 2,3,5-триазапиррол, 2,3,4-триазапиррол, 2,3,4,5-тетраазапиррол, 2,3,4-триазафуран, 2,3,4,5-тетраазафуран, 2,5-дiazатиофен, 2,3,4,5-тетраазаселенофен;

3) впервые продемонстрирована возможность использования подхода Дьюара для оценки энергии ароматической стабилизации гетероциклических соединений, которая базируется на значениях энтальпии гидрирования ароматического соединения и его ненасыщенных структурных элементов. Установлено, что все исследованные 5-тичленные гетероциклы имеют положительное значение ASE, что свидетельствует об их ароматическом характере. Наиболее ароматическим классом соединений являются азапирролы, а наименее азафосфолы и фосфафосфолы. Среди 6-ти членных гетероциклов наиболее ароматичны фосфапиридины и силабензолы, неароматическими являются большинство изученных борапиридинов;

4) для более чем 150 гетероциклических соединений методами B3LYP и MP2 установлена зависимость ядерно-независимого химического сдвига (NICS) от расстояния до центра плоскости гетеросистем. Показано, что природа гетероатома существенно влияет на характер парамагнитного и

диамагнитного кольцевых токов, что выражается в появлении минимумов на графиках изученных зависимостей;

5) анализ корреляционных зависимостей между рассчитанными значениями NICS, энергией ароматической стабилизации, общей электронной плотностью, лапласиановской электронной плотностью выявил зависимости с низким коэффициентом детерминации, что свидетельствует о многомерном характере взаимодействия величин в представленной корреляции. Стоит отметить, что наибольшее значение коэффициента детерминации достигается для корреляционных зависимостей NICS от ASE и ASE от значений общей и лапласиановской электронной плотности. Таким образом, для выявления многомерного характера взаимодействия представленных ароматических индексов требуются дальнейшие, более глубокие исследования.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Aromaticity: a Theoretical Concept of Immense Practical Importance / T. M. Krygowski, M. K. Cyrański, Z. Czarnocki et al. // *Tetrahedron*. — 2000. — V. 56. — P. 1783-1796
2. Structural revision of halipeptins: synthesis of the thiazoline unit and isolation of halipeptin C / C. Della Monica, A. Randazzo, G. Bifulco et al. // *Tetrahedron Lett.* — 2002. — Vol. 43. — P. 5707-5710.
3. Nucleus-independent chemical shifts (NICS) as an aromaticity criterion / C. Zhongfang, S. W. Chaitanya, P. v. R. Schleyer et al. // *Chem. Rev.* — 2005. — V. 105. — P. 3842-3888
4. Krygowski T. M., Cyrański M. K. // *Chem. Rev.* — 2001. — V. 101. — P. 1385-1419
5. Schleyer P. v. R. Introduction: Aromaticity / P. v. R. Schleyer // *Chem. Rev.* — 2001. — V. 101. — P. 1115-1118.
6. Julg A. A quantum-chemical approach to the chemical definition of aromaticity Research on the geometry of some non-alternating hydrocarbons: its influence on transition energies, a new definition of aromaticity / A. Julg, Ph. Francöois // *Theor. Chim. Acta.* — 1967. — V. 7. — P. 249-250.
7. Aromaticity and Antiaromaticity in Five-Membered C₄H₄X Ring Systems: “Classical” and “Magnetic” Concepts May Not Be “Orthogonal” / P. v. R. Schleyer, P. K. Freeman, H. Jiao et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1995. — V. 34, № 3. — P. 337-340
8. Krygowski T. M. *Advances in Molecular Structure Research* / T. M. Krygowski, M. K. Cyrański, I. M. Hargittai. — JAI Press: London, 1997. — 346 p.
9. Kruszewski J. Definition of aromaticity basing on the harmonic oscillator model / J. Kruszewski, T. M. Krygowski // *Tetrahedron Lett.* — 1972. — V. 13. — P. 3839-3842
10. Bird C. W. A new aromaticity index and its application to five-membered ring heterocycles / C. W. Bird // *Tetrahedron*. 1985. — V. 41, № 7. — P. 1409-1414

11. Bird C. W. Heteroaromaticity.8. the influence of N-oxide formation on heterocyclic aromaticity / C. W. Bird // *Tetrahedron*. — 1993. — V. 49, № 13. — P. 8441-8448
12. Cyrański M. K. To What Extent Can Aromaticity Be Defined Uniquely? / M. K. Cyrański, T. M. Krygowski, A. R. Katritzky et al. // *J. Org. Chem.* — 2002. — V. 67. — P. 1333- 1338
13. Krygowski T. M. Separation of the energetic and geometric contributions to the aromaticity of π -electron carbocyclics / T. M. Krygowski, M. K. Cyrański // *Tetrahedron*. — 1996. — V. 52, № 5. — P. 1713- 1722
14. 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. — V. 105. — P. 3773–3811
15. 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. — V. 33. — P. 70-78
16. Mazurek A. Heteroatom Incorporation Effect in σ - and π -Electron Systems: The sEDA(II) and pEDA(II) Descriptors / A. Mazurek, J. C. Dobrowolski // *J. Org. Chem.* — 2012. — V. 77, № 6. — P. 2608 — 2618
17. Curutchet C. Analysis of the Effects of N-Substituents on Some Aspects of the Aromaticity of Imidazoles and Pyrazoles / C. Curutchet, J. Poater J. M. Sola et al. // *J. Phys. Chem. A.* — 2011. — V. 115. — P. 8571—8577
18. Dhevi D. M. Silaaromaticity in polycyclic systems: A computational study / D. M. Dhevi, U. D. Priyakumar, G. Sastry // *Narahari J. Org. Chem.* — 2003. — V. 68 — P. 1168 — 1171
19. Global and local aromaticity in porphyrins: An analysis based on molecular geometries and nucleus-independent chemical shifts / M. K. Cyrański, T. M. Krygowski, M. Wisiorowski et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 1998. — V. 37. — P. 177- 180
20. Реутов О. А. Органическая химия: В 4- х частях. Ч. 3 / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин. — М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2007. — 544 с.

21. Pauling L., The nature of the chemical bond. VI. The calculation from thermochemical data of the energy of resonance of molecules among several electronic structures / L. Pauling, J. Sherman // *J. Chem. Phys.* — 1933. — V. 1. — P. 606-607

22. Kistiakowski B. Heats of Organic Reactions. IV. Hydrogenation of Some Dienes and of Benzene / B. Kistiakowski, J. R. Ruhoffm, H. A. Smith et al. // *J. Am. Chem. Soc.* — 1936. — V. 58, № 1. — P. 146-150

23. Minkin V. I. Aromaticity and Antiaromaticity: Electronic and Structural Aspects / V. I. Minkin, M. N. Minkin, B. Y. Simkin. — NY: Wiley Intersci., 1994. — P. 336-340

24. Schleyer P. v. R. What is aromaticity? / P. v. R. Schleyer, H. Jiao // *Pure Appl. Chem.* — 1996. — V. 68. — P. 209-211

25. Facts and artifacts about aromatic stability estimation / M. K. Cyrański, P. v. R. Schleyer, T. M. Krygowski et al. // *Tetrahedron.* — 2003. — V. 59. — P. 1657-1700

26. Pauling L. The nature of the chemical bond. V. The quantum-mechanical calculation of the resonance energy of benzene and naphthalene and the hydrocarbon free radicals / L. Pauling, G. W. J. Wheland // *Chem. Phys.* — 1933. — V. 1. — P. 362-365

27. Radom L., Molecular orbital theory of the electronic structure of organic compounds. VII. Systematic study of energies, conformations, and bond interactions / L. Radom, W. J. Hehre, J. A. Pople // *J. Am. Chem. Soc.* — 1971. — V. 93, № 2. — P. 289- 300

28. Hehre W. J. Theoretical approaches to aromatic electrophilic substitution processes. II. Intermediates in electrophilic fluorination / W. J. Hehre, R. T. McIver, J. A. Pople et al. // *J. Am. Chem. Soc.* — 1974. — V. 96, № 22. — P. 7163- 7165

29. BlmIII and BlmIV Nonribosomal Peptide Synthetase-Catalyzed Biosynthesis of the Bleomycin Bithiazole Moiety Involving Both in Cis and in Trans Aminoacylation / L. C. Du, M. Chen, Y. Zhang et al. // *Biochemistry.* — 2003. — Vol. 42, № 32. — P. 9731-9740.

30. Бурштейн К. Я. Квантово- химические расчеты в органической химии и молекулярной спектроскопии / К. Я. Бурштейн, П. П. Шорыгин. — М.: НАУКА, 1989. — 104 с.

31. Fabian J., Azabenzenes (azines) - The nitrogen derivatives of benzene with one to six N atoms: Stability, homodesmotic stabilization energy, electron distribution, and magnetic ring current; a computational study / J. Fabian, E. Lewars // *Can. J. Chem.* — 2004. — V. 82. — P. 50-51

32. A Stable Neutral Silaaromatic Compound, 2-{2,4,6-Tris[bis(trimethylsilyl)methyl]phenyl}- 2-silanaphthalene / N. Tokitoh, K. Wakita, R. Okazaki et al. // *J. Am. Chem. Soc.* — 1997. — V. 119. — P. 6951- 6952

33. Dauben H. J. Diamagnetic susceptibility exaltation as a criterion of aromaticity / H. J. Dauben, J. D. Wilson, J. L. Laity // *J. Am. Chem. Soc.* — 1968. — V. 90. — P. 811-820

34. Double Aromaticity in the 3,5-Dehydrophenyl Cation and in Cyclo[61carbon / P. v. R. Schleyer, H. Jiao, M. N. Glukhovtsev M. N. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* — 1994. — V. 116. — P. 10129-10134

35. Jiao H. The Cope Rearrangement Transition Structure is not Diradicaloid, but is it Aromatic / H. Jiao, P. v. R. Schleyer // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* — 1995. — V. 34. — P. 334-337

36. Haddon R. C. Nuclear magnetic resonance spectroscopy of annulenes. NMR Spectroscopy of Annulenes / R. C. Haddon, V. R. Haddon, L. J. Jackman, // [Fortschr. Chem. Fortsch.](#) — 1971. — V. 16. — P. 118-119

37. Pople J. A. Proton Magnetic Resonance of Hydrocarbons / J. A. Pople // *J. Chem. Phys.* — 1956. — V. 24. — P. 1111-1112

38. Nucleus-Independent Chemical Shifts: A Simple and Efficient Aromaticity Probe / P. v. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld et al. // *J. Am. Chem. Soc.* — 1996. — V. 118. — P. 6317-6318

39. Which NICS Aromaticity Index for Planar π Rings Is Best? / H. Fallah-Bagher-Shaidaei, C. S. Wannere, C. Corminboeuf et al. // *Org. Lett.* — 2006. — V. 8. — P. 863–866.

40. Nucleus-independent chemical shifts (NICS) as an aromaticity criterion / Z. Chen, C. S. Wannere, C. Corminboeuf et al. // *Chem. Rev.* — 2005. — V. 105. — P. 3842–3888.

41. Martin Ned H. Computed NMR shielding increments over benzo-analogs of unsaturated five-membered ring heterocyclic compounds as a measure of aromaticity / Ned. H. Martin, J. E. Rowe, E. LaReece Pittman // *J. Molecular Graphics and Modelling.* — 2010. — V. 28. — P. 650-656

42. An Evaluation of the Aromaticity of Inorganic Rings: Refined Evidence from Magnetic Properties / P. v. R. Schleyer, H. Jiao, N. J. R. v. E. Hommes et al. // *J. Am. Chem. Soc.* — 1997. — V. 119. — P. 12669-12700

43. Bühl M. Spherical Aromaticity of Fullerenes / M. Bühl, A. Hirsch // *Chem. Rev.* — 2001. — V. 101. — P. 1153-1156

44. Chameleon catches in combinatorial chemistry: Tebbe olefination of polymer supported esters and the synthesis of amines, cyclohexanones, enones, methyl ketones and thiazoles / C. P. Ball, A. G. M. Barrett, A. Commercon et al. // *Chem. Commun.* — 1998. — P. 2019-2020.

45. Ramsden C. A. The influence of aza-substitution on azole aromaticity / C. A. Ramsden // *Tetrahedron.* — 2010. — V. 66. — P. 2695-2699

46. Katritzky A. R. Quantitative Measures of Aromaticity for Mono-, Bi-, and Tricyclic Penta- and Hexaatomic Heteroaromatic Ring Systems and Their Interrelationships / A. R. Katritzky, K. Jug, D. C. Oniciu // *Chem. Rev.* — 2001. — V. 101. — P. 1421-1430

47. Aromaticity as a quantitative concept. 1. A statistical demonstration of the orthogonality of classical and magnetic aromaticity in five- and six-membered heterocycles / A. R. Katritzky, P. Barczynski, G. Musumarra et al. // *J. Am. Chem. Soc.* — 1989. — V. 111, № 1. — P. 7-15

48. Aromaticity as a Quantitative Concept. 7. Aromaticity Reaffirmed as a Multidimensional Characteristic / A. R. Katritzky, M. Karelson, S. Sild et al. // *J. Org. Chem.* — 1998. — V. 63, № 15. — P. 5228- 5231

49. Wang Y. Aromaticity and relative stabilities of azines / Y. Wang, J. Wu, Q. Li et al. // *Organic Lett.* — 2010. — V. 12, № 21. — P. 4824-4827

50. Structure–Activity Relationship of the Epothilones and the First In Vivo Comparison with Paclitaxel / D. S. Su, A. Balog, D. F. Meng et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 1997. — Vol. 36. — P. 2093-2096.

51. Synthesis of stable 2-silanaphthalenes and their aromaticity / K. Wakita, N. Tokitoh, R. Okazaki et al. // *J. Am. Chem. Soc.* — 1999. — V. 121. — P. 11336-11344

52. Argyrins, Immunosuppressive Cyclic Peptides from Myxobacteria / F. Sasse, H. Steinmetz, T. Schupp et al. // *J. Antibiot.* — 2002. — Vol. 55. — P. 543-551.

53. Synthesis, structure, and reactivity of the first kinetically stabilized silanethione / H. Suzuki, N. Tokitoh, R. Okazaki R. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* — 1998. — V. 120. — P. 11096-11105

54. A Unique Crystalline-State Reaction of an Overcrowded Distibene with Molecular Oxygen: The First Example of a Single Crystal to a Single Crystal Reaction with an External Reagent / N. Tokitoh, Y. Arai, T. Sasamori et al. // *J. Am. Chem. Soc.* — 1998. — V. 120. — P. 433-434

55. Ulongamides A–F, New β -Amino Acid-Containing Cyclodepsipeptides from Palauan Collections of the Marine Cyanobacterium *Lyngbya* sp. / H. Luesch, P. G. Williams, W. Y. Yoshida et al. // *J. Nat. Prod.* — 2002. — Vol. 65, № 7. — P. 996-1000.

56. Цирельсон В. Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела / В. Г. Цирельсон. — Москва: БИНОМ, 2010. — 496 с.

57. Барановский В. И. Квантовая механика и квантовая химия / В. И. Барановский. — М.: БИНОМ, 2008. — 384 с.

58. Gaussian-1 Theory: A General Procedure for Prediction of Molecular Energies. *Journal of Chemical Physics* / A. J. Pople, M. H. Gordon, D. J. Fox et al. // *J. Chem. Phys.* 1989. — V. 90. — P. 5622-5629

Mebel A. M. Modification of the gaussian-2 theoretical model: The use of coupled-cluster energies, density-functional geometries, and frequencies / A. M. Mebel, K. Morokuma, M. C. Lin // J. Chem. Phys. — 1995. — V. 103. — P. 7414- 7421