

Aromatic or Not ? An Insight from the Calculated Magnetic Indexes



**Teobald Kupka¹, Aneta Buczek¹, Tomasz Płowucha,¹
Małgorzata M. Broda¹, Krzysztof Ejsmont¹, Małgorzata
Leszczyńska¹, Weronika Pilis¹, Agnieszka Datko¹, Rafał
Rajski¹, Karol Pasterny², Elżbieta Chelmecka³**

¹Uniwersytet Opolski, Wydział Chemii, Opole

e-mail: teobaldk@gmail.com

KU KDM, Zakopane, 8-10 Marca 2017



Autorzy

**Teobald Kupka¹, Aneta Buczek¹, Tomasz Płowucha,¹ Małgorzata M. Broda¹,
Krzysztof Ejsmont¹, Małgorzata Leszczyńska¹, Weronika Pilis¹,
Agnieszka Datko¹, Rafał Rajski¹, Karol Pasterny², Elżbieta Chelmecka³**

¹ University of Opole, Faculty of Chemistry, 48, Oleska Street, 45-052 Opole, Poland

² Silesian University, Institute of Physics, 4, Reymonta Street, 40-040 Katowice, Poland

**³ Medical University of Silesia, School of Pharmacy with Division of Laboratory Medicine,
Department of Statistics, 30, Ostrogórska Street, Sosnowiec, Poland**



**Dr Teobald Kupka
Wydział Chemii
Uniwersytet Opolski
ul. Oleska 48, 45-052 Opole
Tel. 077 4527 111, komórka 665 921 475
E-mail: teobaldk@yahoo.com;
teobaldk@gmail.com**

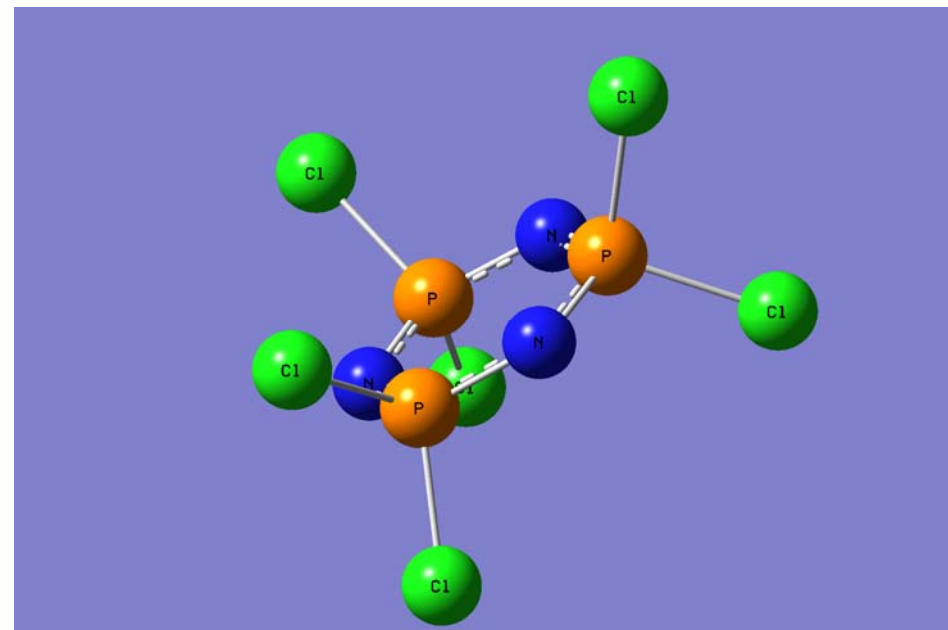
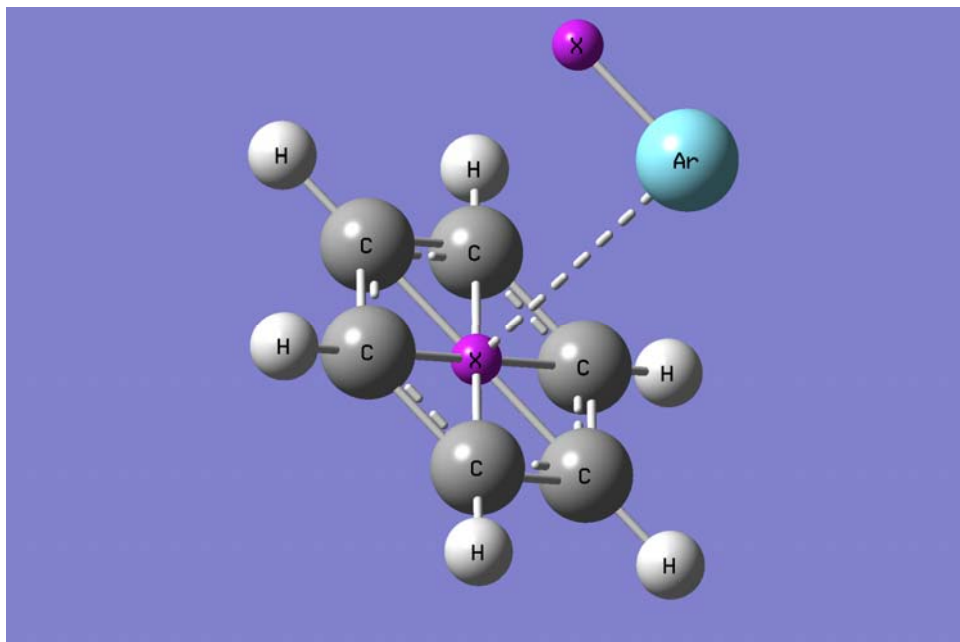


WPROWADZENIE

- 1. Wstęp**
- 2. Metodyka**
- 3. Wyniki**
- 4. Wnioski**
- 5. Podziękowania**
- 6. Uzupełnienie**



Benzen i cyklofosfazen



Cel i zakres pracy

Oszacowanie aromatyczności
wybranych pierścieni

heterocyklicznych

1. Indeks aromatyczności NICS benzenu: wpływ metody i bazy funkcyjnej
2. Kompleksy benzenu z Ar, Li(+) i HCN
3. Wpływ struktury molekularnej na aromatyczność pierścienia sześciocząłowego pochodnych uracylu i fosfazenu



Stosowane narzędzia: Gaussian 09, CFOUR
Bazy funkcyjne Pople'a, Dunning'a i Jensena

Obliczenia teoretyczne

1. *Eksperyment scan (wartość parametrów NICS benzenu w zależności od odległości “sondy Bq” od środka pierścienia)*
2. *Wpływ metody i bazy funkcyjnej na NICS(0), NICS(1) i NICS(1)zz benzenu*
3. *Kompleks benzen – Li(+), - HCN*
4. *Aromatyczność 5-fluorouracylu i uracylu*
5. *Aromatyczność fosfazenów*



PS. Obliczenia NMR zależą bardzo silnie od metody i bazy funkcyjnej.

Znacznie łatwiej wykonać typową optymalizację struktury geometrycznej i wyznaczyć częstości drgań harmoniczn

Parametry NMR

1. Optymalizacja struktury geometrycznej

Równanie Schroedinger'a jest "teoretyczną receptą" używaną do przewidywania struktury geometrycznej, energii i parametrów spektroskopowych atomów i molekuł od podstaw (tj. *ab initio*):

$$H\Psi = E\Psi$$

2. GIAO NMR (IGLO, LORG i inne są mniej „przydatne”)

J. Am. Chem. Soc. **1990**, *112*, 8251–8260

8251

Efficient Implementation of the Gauge-Independent Atomic
Orbital Method for NMR Chemical Shift Calculations

Krzysztof Wolinski,[†] James F. Hinton, and Peter Pulay*



Podstawy obliczeń GIAO NMR

Wyliczamy składową tensora ekranowania magnetycznego σ_{ij} (ang. *shielding tensor component*), wyrażaną w ppm, jako drugą pochodną całkowitej energii układu względem zewnętrznego pola magnetycznego i momentu magnetycznego:

$$\sigma_{ij} = \frac{\partial^2 E}{\partial \mu_i \partial B_j}$$

Uśredniając główne składowe otrzymujemy tzw. izotropową stałą ekranowania, charakterystyczną dla gazów i cieczy:

$$\sigma_{iso} = \frac{\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}}{3}$$

Biorąc pod uwagę usztywnioną strukturę w ciałach stałych uzyskujemy anizotropię ekranowania magnetycznego (dla $\sigma_{zz} > \sigma_{yy} > \sigma_{xx}$):

$$\Delta\sigma^{(n)} = \sigma_{zz} - \frac{\sigma_{xx} + \sigma_{yy}}{2}$$

W przypadku ciał stałych możliwy jest pomiar zarówno anizotropii, jak i poszczególnych składowych tensora ekranowania. Umożliwia to lepsze powiązanie budowy chemicznej związku z jego widmem doświadczalnym.

Podstawy obliczeń GIAO NMR

Ekranowanie tlenu (^{17}O) w wodzie:

$$\sigma_{ij} = \frac{\partial^2 E}{\partial \mu_i \partial B_j}$$

2 O Isotropic = 324.8310 Anisotropy = 54.4393

XX= 297.7682 YX= 0.0000 ZX= 0.0000

XY= 0.0000 YY= 361.1239 ZY= 0.0000

XZ= 0.0000 YZ= 0.0000 ZZ= 315.6009

Eigenvalues: 297.7682 315.6009 361.1239

Stała ekranowania magnetycznego węgla (^{13}C):



176.0



57.1

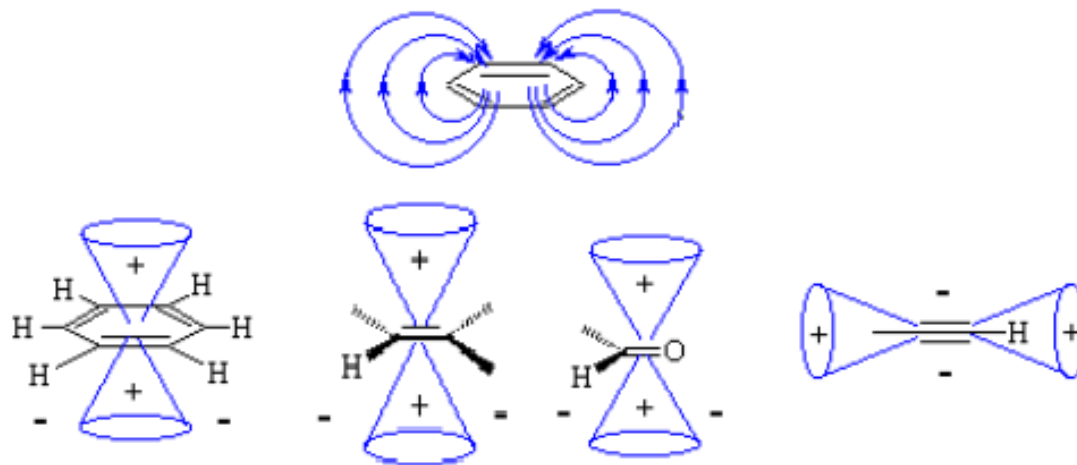


115.7 ppm

Teoretyczne przesunięcie chemiczne dla jądra magnetycznego „k”:

$$\delta^{theor}(k) = \sigma_0(\text{ref}) - \sigma_{iso}^{calc}(k)$$

Wpływ zewnętrznego pola magnetycznego:

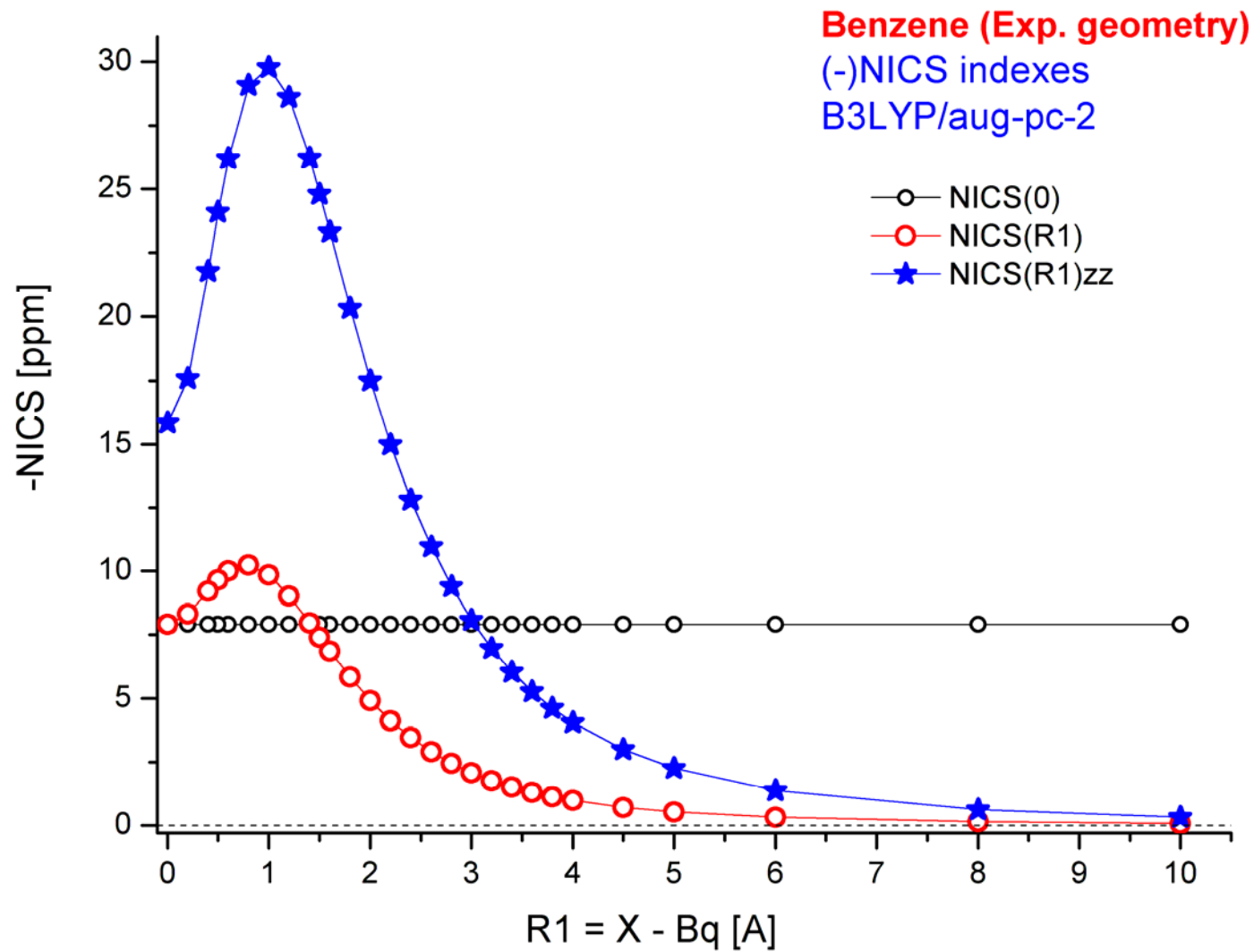


Indeksy aromatyczności: **HOMA**

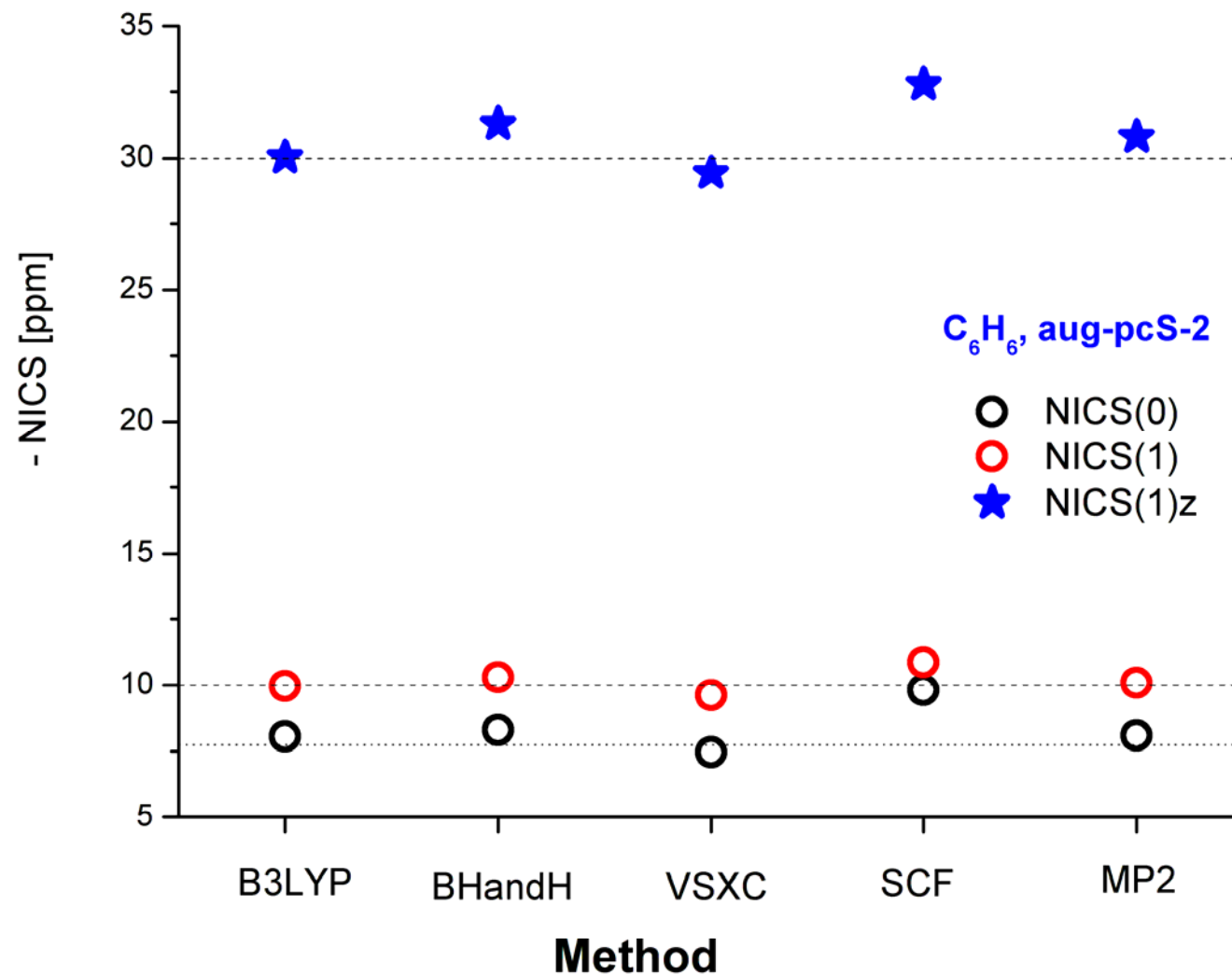
$$HOMA = 1 - \frac{a}{n} \sum_{i=1}^n (R_{opt} - R_i)^2$$

NICS(0); NICS(1); NICS(1)zz

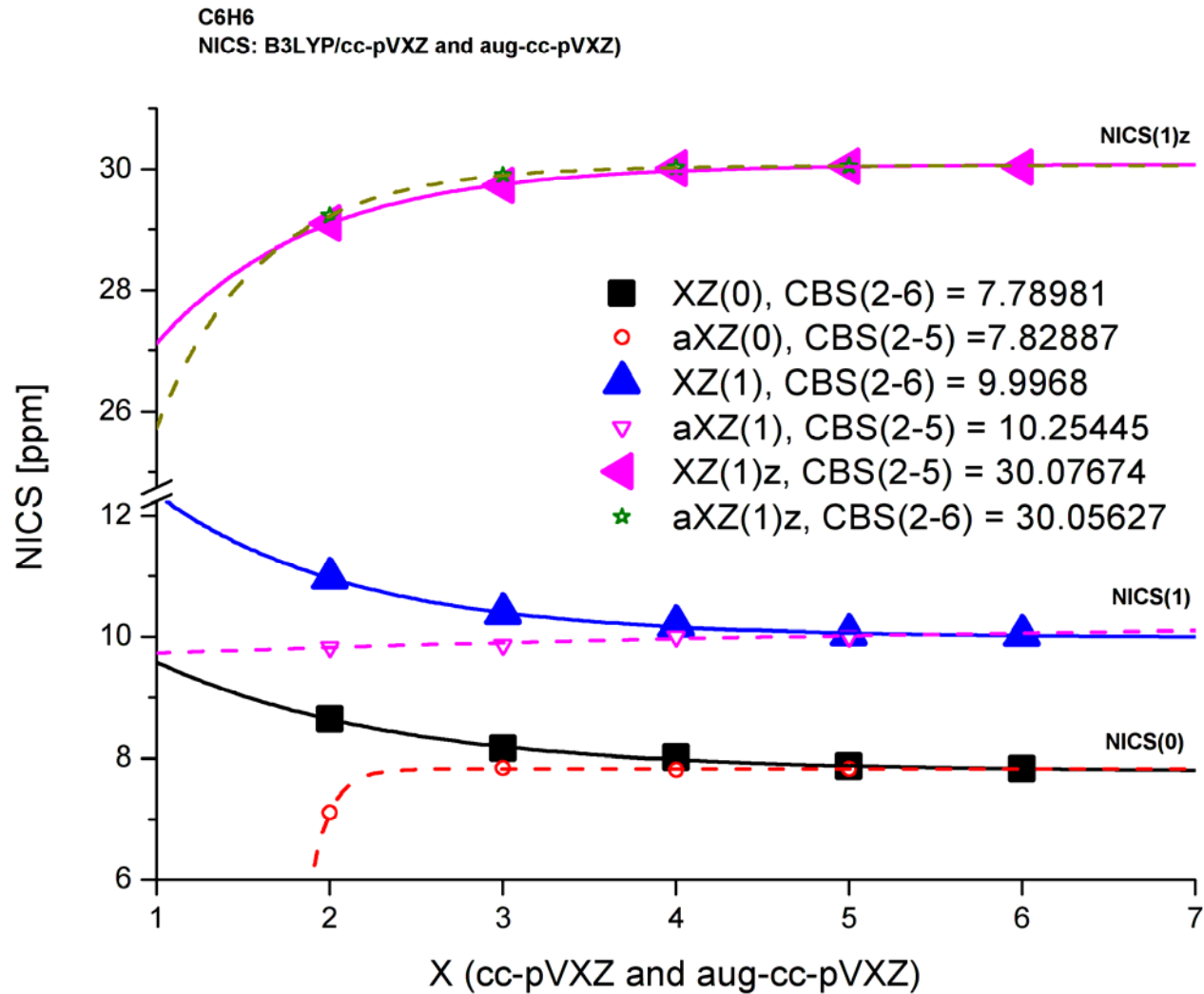
Profil indeksu NICS benzenu:



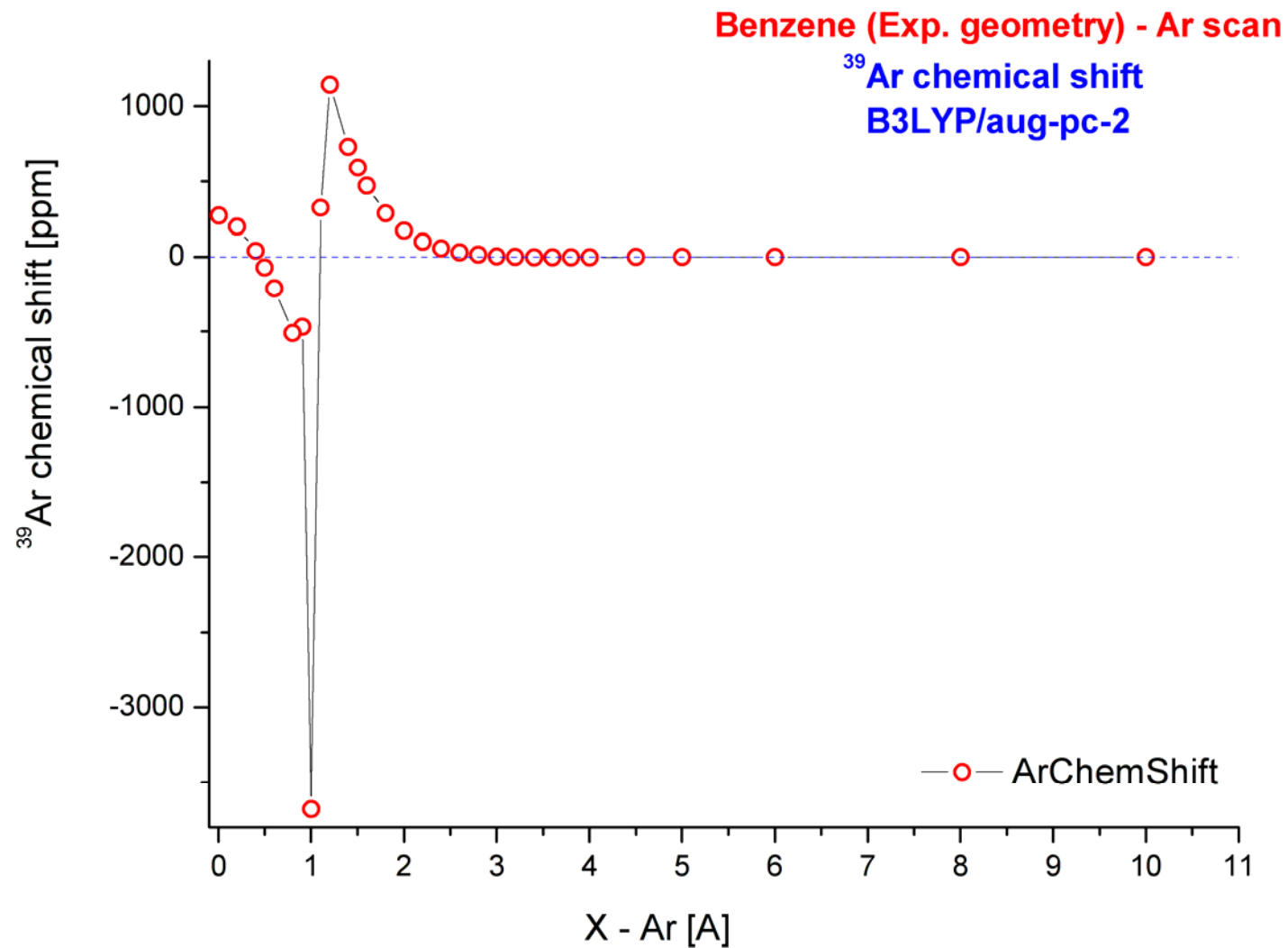
Wpływ metody na wartość NICS benzenu:



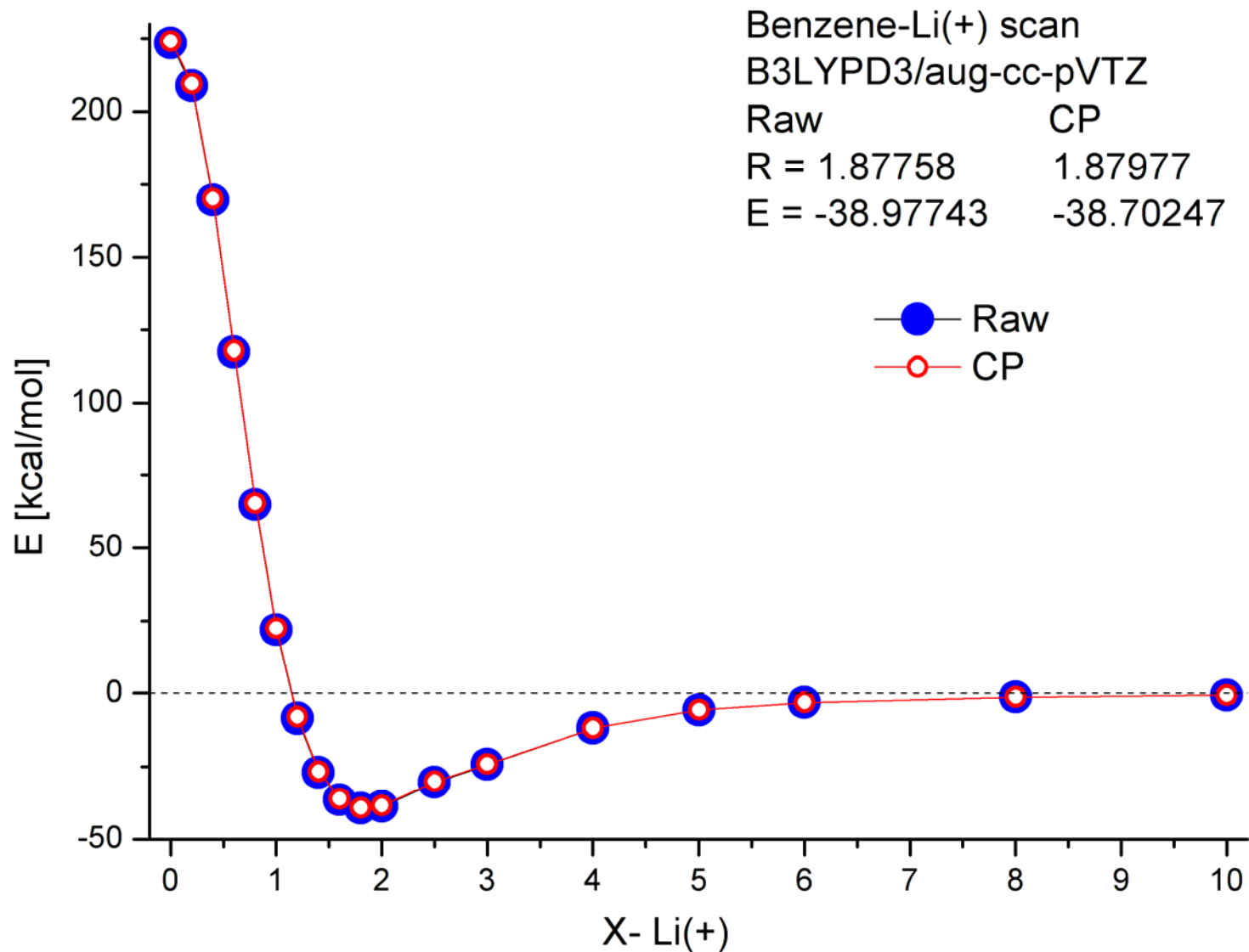
Wpływ bazy funkcyjnej na wartość NICS benzenu:



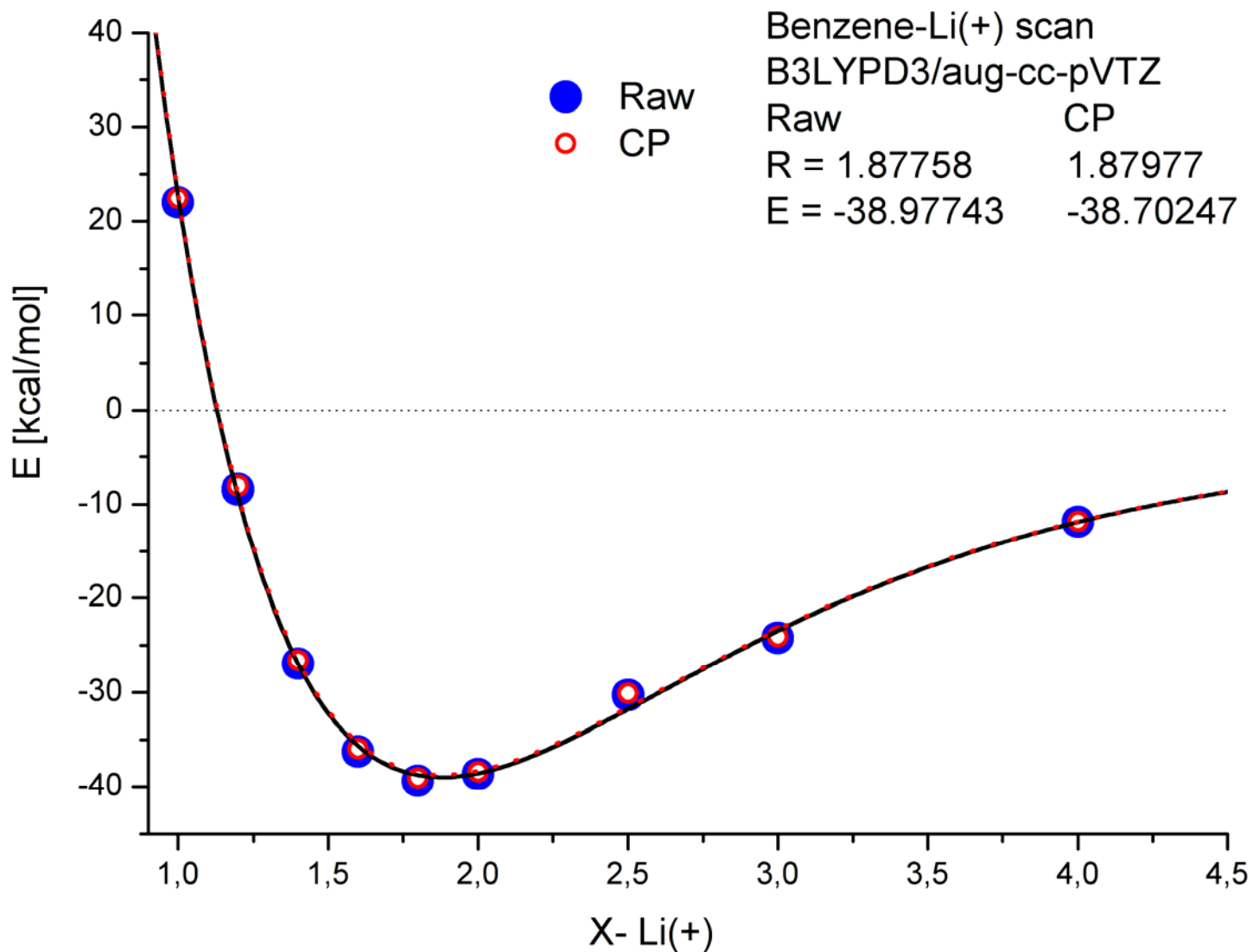
Wpływ odległości od pierścienia benzenu na przesunięcie chemiczne argonu:



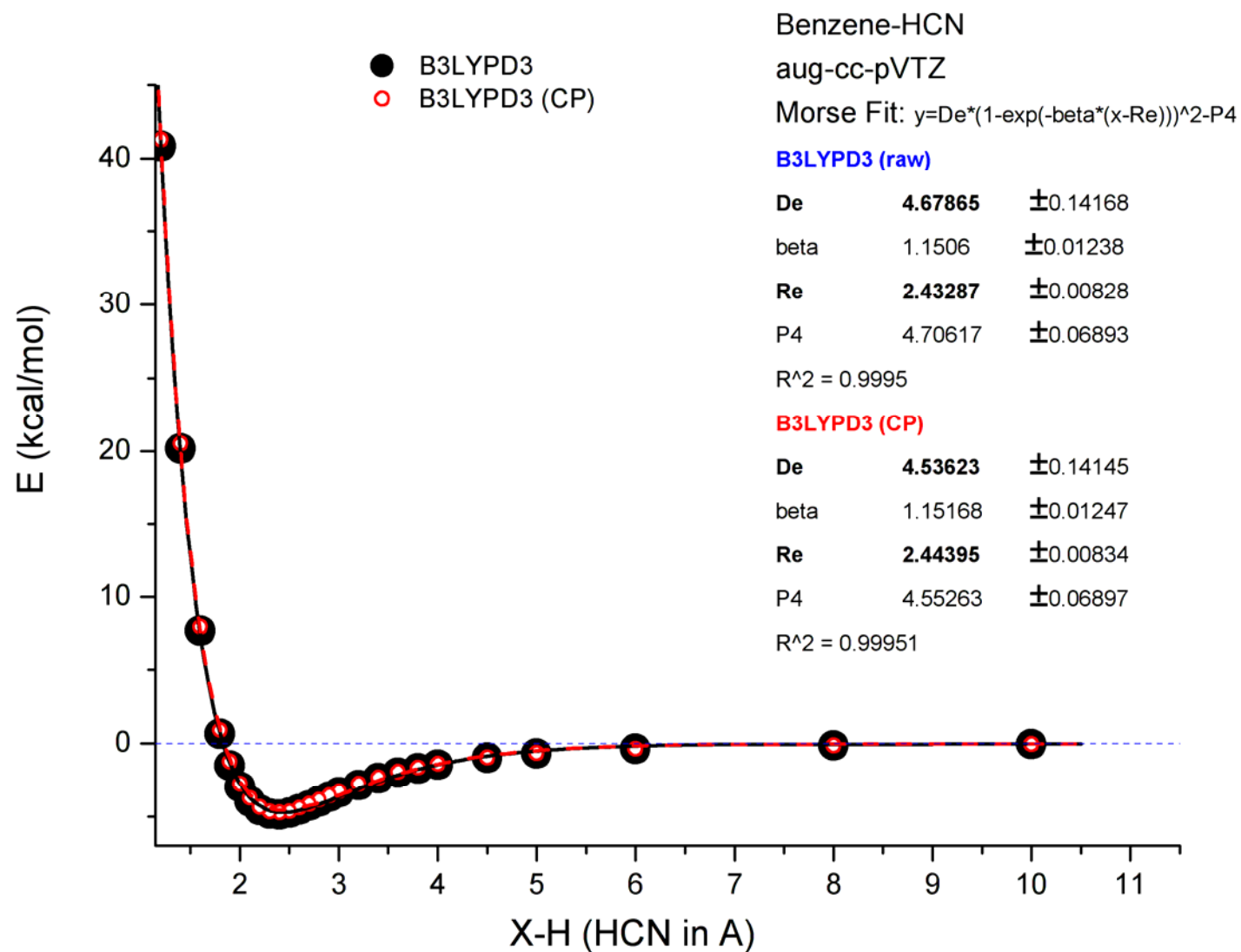
Profil energii oddziaływania benzen – kation litu:



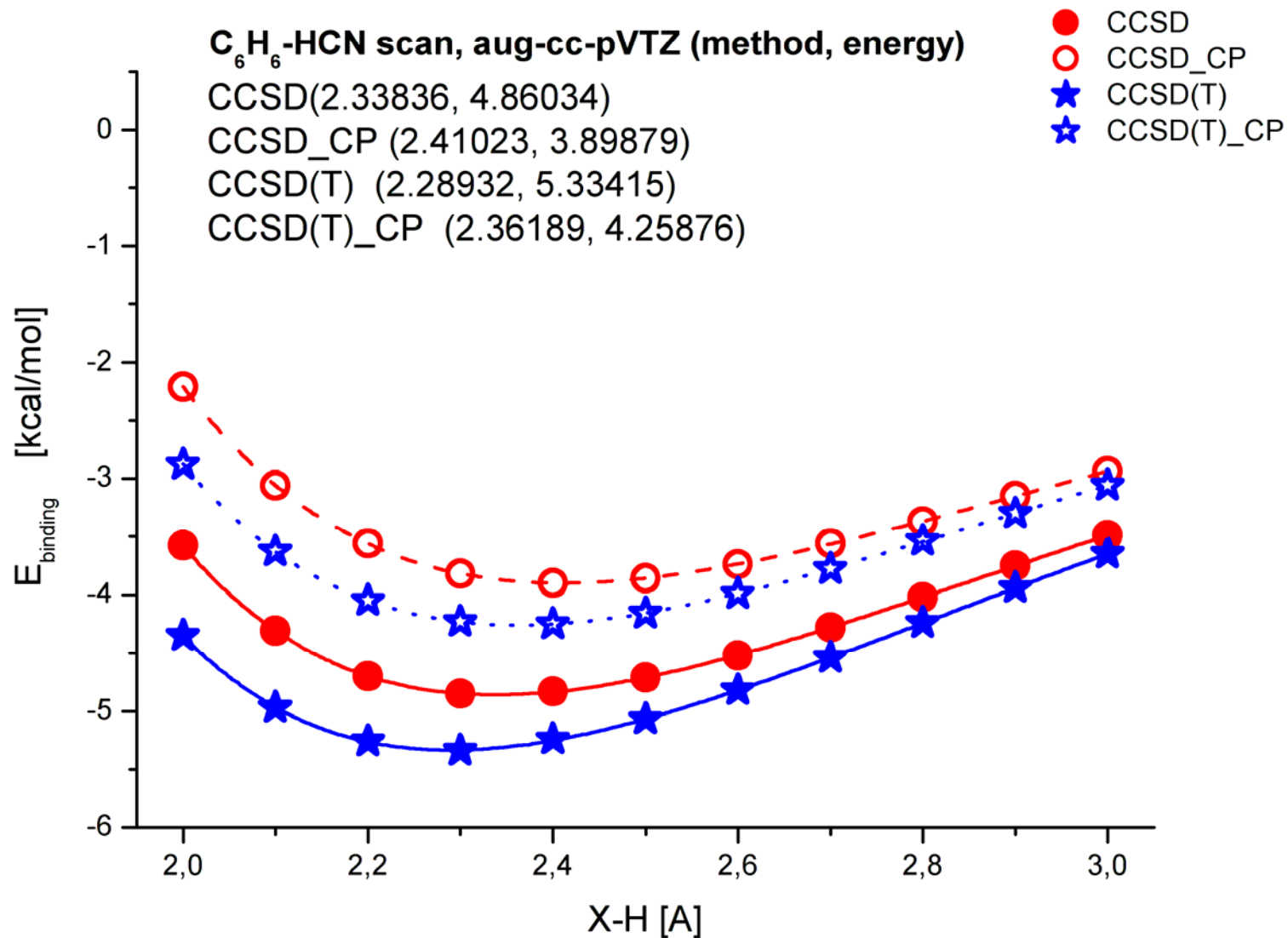
Profil energii oddziaływania benzen – kation litu:



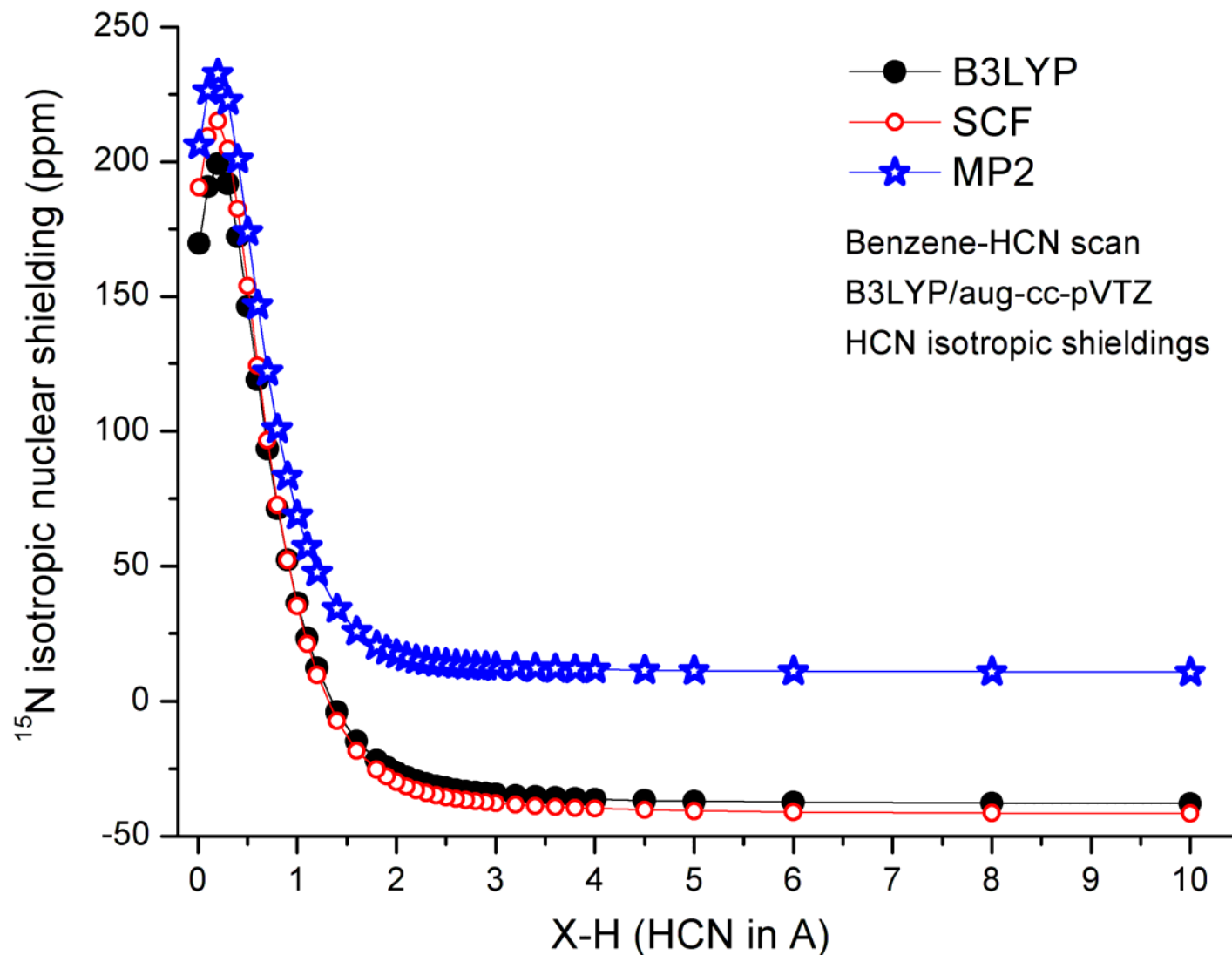
Profil energii oddziaływania benzen – HCN:



Profil energii oddziaływania benzen – HCN:



Profil ekranowania magnetycznego ^{15}N NMR cyjanowodoru w pobliżu benzenu:



Profil energii oddziaływania argonu z 5-fluorouracylem:

5FU - Ar complex

Ar moving from the top to the middle of the ring

E(BSSE corrected) = -1.28 kcal/mol for

X - Ar = 3.4 Å.

B3LYPD3/aug-pc-2

$y = De * (1 - \exp(-\beta * (x - Re)))^2 - P4$

$R^2 = 0.99973$

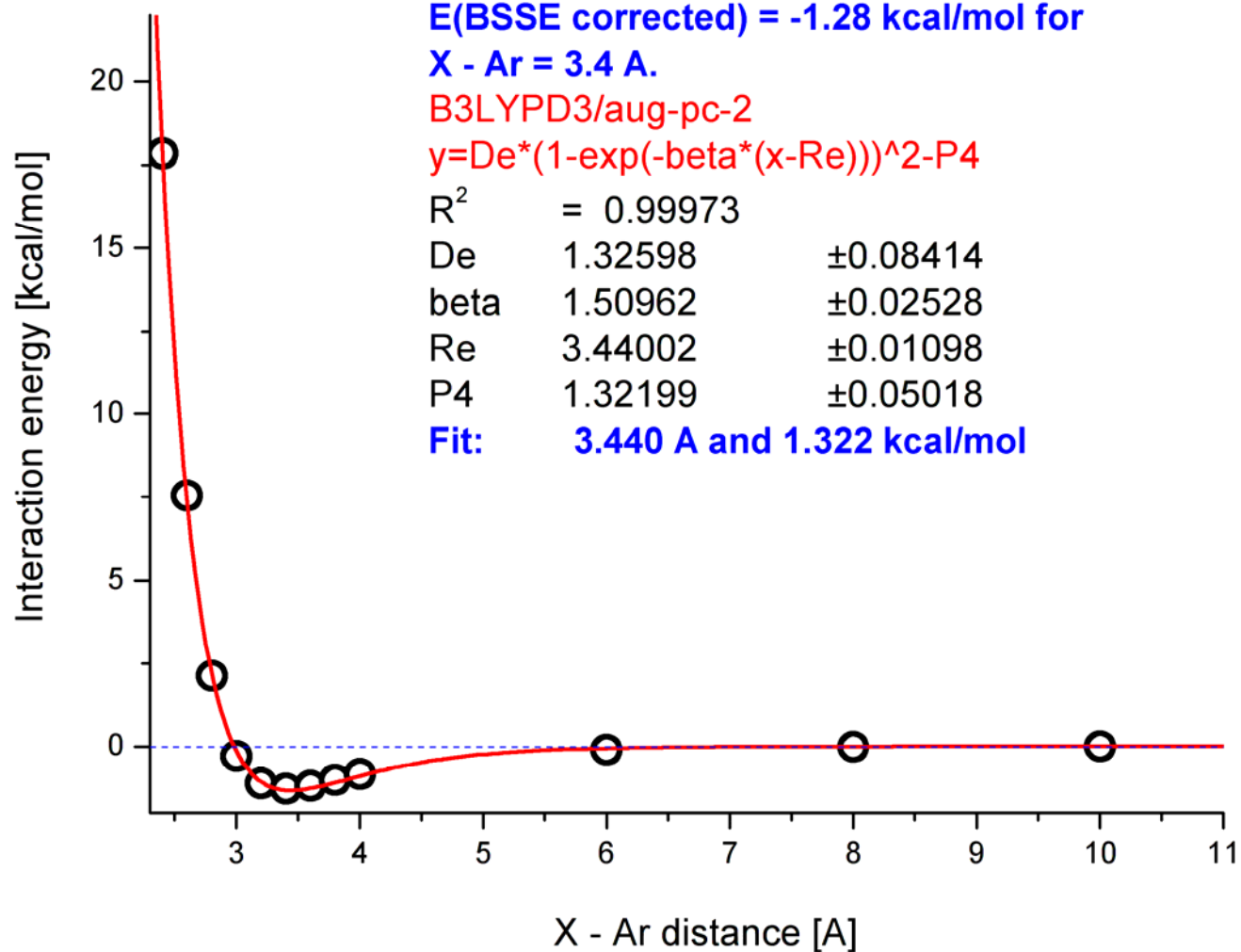
De 1.32598 ±0.08414

beta 1.50962 ±0.02528

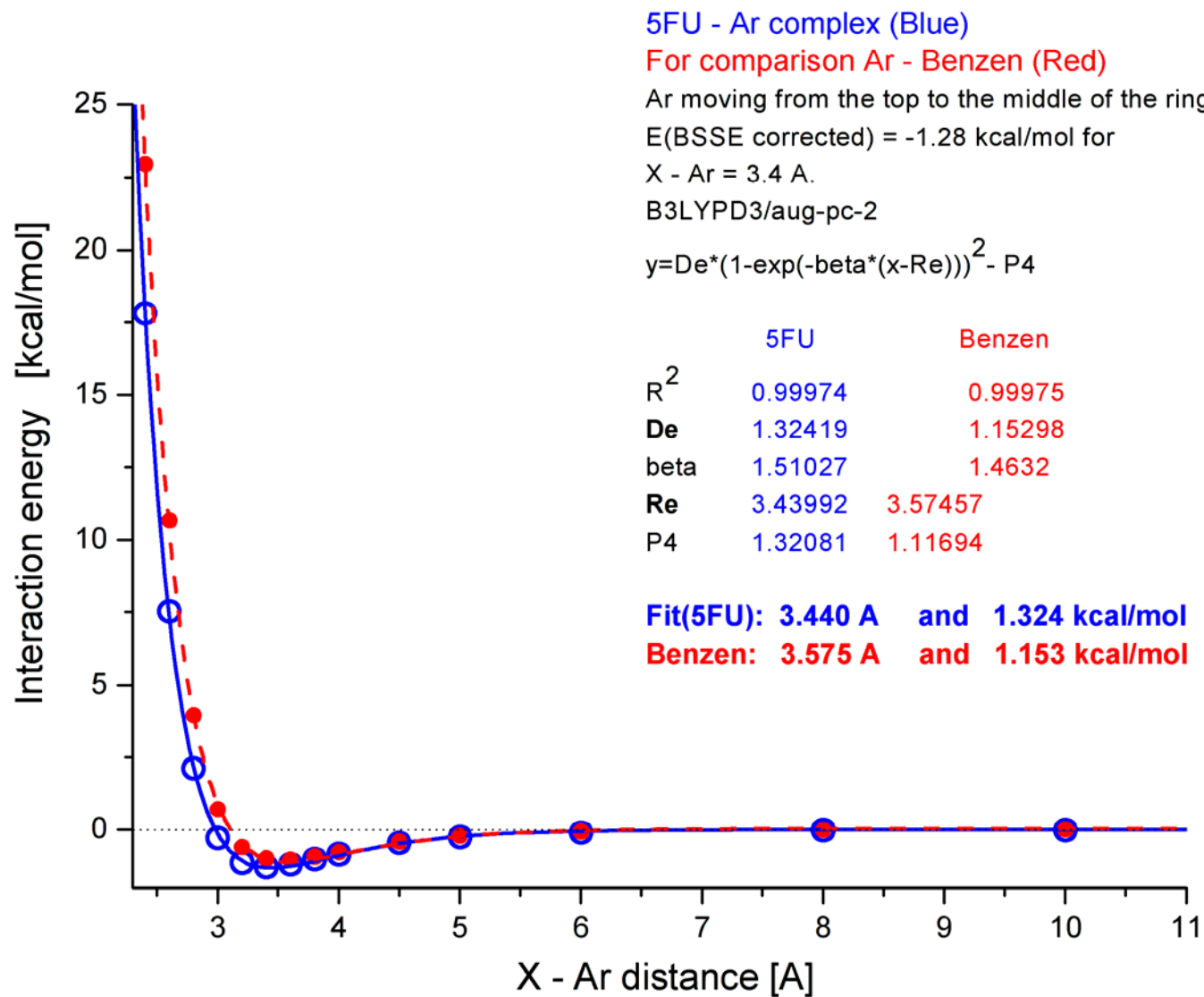
Re 3.44002 ±0.01098

P4 1.32199 ±0.05018

Fit: 3.440 Å and 1.322 kcal/mol

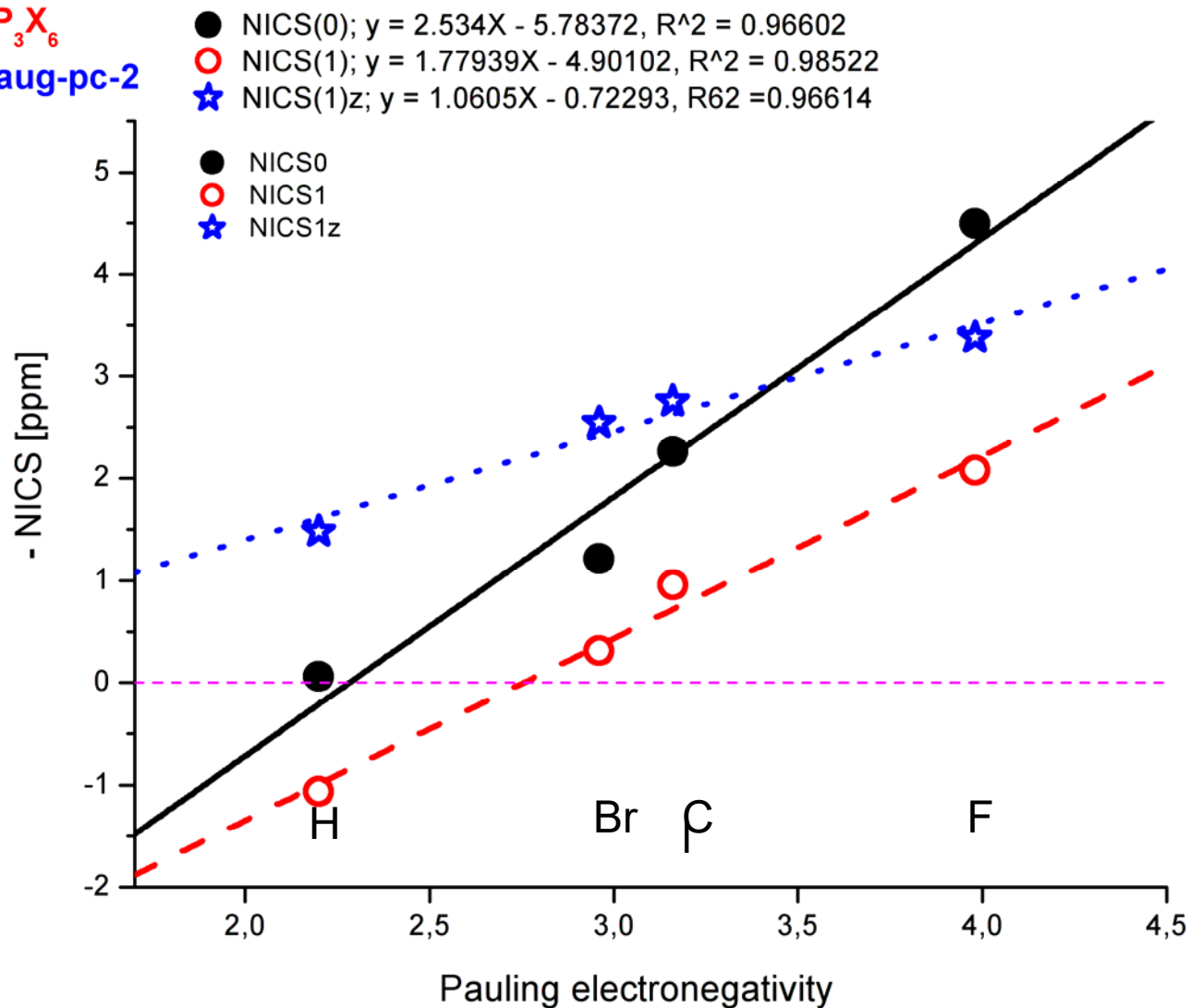


Profil energii oddziaływania argonu z 5-fluorouracylem:



Wpływ elektroujemności chlorowca na indeksy NICS fosfazenu:

$N_3P_3X_6$
B3LYP/aug-pc-2



Wnioski

**(Parametry energetyczne i magnetyczne
wybranych płaskich pierścieni):**

- 1. Profil energii oddziaływania benzenu z Ar, Li(+) i HCN
dopasowuje krzywa Morse'a**
- 2. Profile indeksów NICS dla benzenu, 5-FU oraz cyklofosfazenów
wykazują podobne zmiany jak w przypadku energii**
- 3. Fosfazenę wykazują bardzo słabą aromatyczność**



Podziękowania

W pracy wykorzystano oprogramowanie i sprzęt komputerowy ACK Cyfronet oraz WCSS Wrocław.

Badania były częściowo finansowane w ramach badań statutowych Wydziału Chemii Uniwersytetu Opolskiego (8/WCH/2017-S oraz M)



Literatura

1. Z. Chen, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. von Schleyer,
Nucleus-Independent Chemical Shifts (NICS) as an Aromaticity Criterion.
Chem. Rev., 105, 3842-3888, 2005.

2. K. Brandt, I. Porwolik-Czomperlik, M. Siwy, T. Kupka, R. A. Shaw, D. B. Davies, M. B. Hursthouse, G. D. Sykara,
Thermodynamic vs Supramolecular Effects in the Regiocontrol of the Formation of New Cyclotriphosphazene-Containing
Chiral Ligands with 1,1'-Binaphthyl Units: Spiro vs Ansa Substitution at the N₃P₃ Ring.
J. Am. Chem. Soc., 119, 12432-12440, 1997.

3. T. Kupka, K. Pasterny, G. Pasterna, K. Brandt,
From planar to nonplanar cyclotriphosphazenes.
J. Mol. Struct. (Theochem), 866, 21-26, 2008.



Dziękuję za uwagę

