

Г.В. Барышников, Н.Н. Карауш, В.А. Минаева, Б.Ф. Минаев

КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЙ ДИЗАЙН НОВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТЕТРАОКСО[8]ЦИРКУЛЕНА

Черкасский национальный университет им. Б. Хмельницкого
бульв. Шевченко, 81, Черкассы, 18031, Украина, E-mail: glebchem@rambler.ru

На уровне теории функционала плотности с применением периодических граничных условий смоделированы новые полимерные материалы на основе тетраоксо[8]циркулена. Квантовохимические исследования электронной структуры и спектров показывают, что эти соединения интенсивно поглощают в видимой области спектра, что не характерно для исходного мономера тетраоксо[8]циркулена. Применяя концепцию электронно-дырочной проводимости, предсказано, что новые материалы обладают высокой мобильностью носителей заряда (электронов и дырок), т.е. являются перспективными амбиполярными органическими полупроводниками. Исследуемые соединения обладают способностью селективно образовывать комплексы с ионами щелочных и щелочноземельных металлов, что открывает возможности их применения в качестве биомиметических нанопор.

Ключевые слова: теория функционала плотности, тетраоксо[8]циркулен, полимер, электронно-дырочная проводимость, энергия реорганизации, нанопоры, комплексообразование

ВВЕДЕНИЕ

Синтез новых сопряженных полимеров для целей молекулярной электроники является важной задачей современного материаловедения. Кроме привычных линейных одномерных полимеров и их разветвленных модификаций, все больше внимания стали привлекать двумерные полимеры или так называемые молекулярные «рамки» (англ. molecular frameworks), которые распространяются в пространстве вдоль обеих осей плоскости полимерного листа. Наиболее известным 2D полимером является графен, за открытие которого А. Гейм и К. Новоселов были удостоены Нобелевской премии в 2010 году [1], что еще раз подчеркивает важность исследований 2D полимеров. Графен столь примечателен для современной науки по ряду причин. Во-первых, благодаря своей сетчатой структуре, графен является чрезвычайно прочным материалом и по этому критерию во многом превосходит существующие органические 1D-полимеры. Во-вторых, графен, если он не содержит дефектов, имеет уникальное электронное строение, обусловленное «морем» сопряженных p -электронов. Как следствие,

графен представляет собой уникальный полупроводник с нулевой шириной запрещенной зоны [2] и во многом напоминает металлические аналоги. Химическая модификация графена позволяет варьировать в широком диапазоне его физические и физико-химические свойства, и, в частности, контролировать ширину запрещенной зоны, пористость, абсорбционную способность, механические свойства и прочие важные для практического применения параметры материала [3–9]. Все это во многом предопределило пути развития современного материаловедения, открывая все новые перспективы использования и модификации графена [10–14]. Одним из таких направлений является создание графеноподобных материалов (ГМ), имеющих сетчатую 2D-структуру, которая, помимо атомов углерода, содержит гетероатомы бора, бериллия, кремния, азота, серы, кислорода и другие [15–19]. Иногда мономерными блоками ГМ являются большие органические молекулы, такие как тетрафенилпорфирины, трифенил-амины, фталоцианины, тетратиеноантрацены и другие сильно сопряженные органические молекулы [2, 20, 21]. Такие материалы во многом сохраняют прекрасные механические

свойства, но при этом обладают привлекательными полупроводниковыми, оптическими и магнитными свойствами. Последние проявляются в том случае, если в структуру ГМ вводить ионы переходных металлов, в частности Cu^{2+} , Cu^{1+} , Fe^{2+} [22–29]. В настоящей статье нами предлагается квантовохимический дизайн и прогнозирование оптических и полупроводниковых свойств новых функциональных 2D полимеров, состоящих из мономеров тетраоксо[8]циркулена. Последний представляется нам как перспективный материал для создания полимерных молекулярных «рамок» (молекулярных сит) благодаря высокой симметрии молекул и возможности их химической модификации.

МЕТОД РАСЧЕТА

В качестве исходного мономерного звена новых ГМ нами предложен тетраоксо[8]циркулен (ТОЦ), структурные и спектральные свойства которого детально изучены в работах [29–34]. Молекула ТОЦ (1, рис. 1) имеет плоское строение по данным рентгено-структурного анализа, что подтверждено квантовохимическими расчетами, и

принадлежит к точечной группе симметрии D_{4h} . Таким образом, все четыре эквивалентных бензольных кольца могут быть синхронно сопряжены с другими молекулами ТОЦ, образуя сетчатую структуру. В зависимости от способа соединения молекул ТОЦ между собой, можно получить ГМ различной пористости (рис. 2), при этом в качестве исходных реагентов могут использоваться не только молекулы ТОЦ, но и их производные (например, соединения 2–4), что существенно расширяет возможности дизайна новых полимеров с заданными структурными параметрами и функциональными свойствами. Структуры, показанные на рис. 2, имеют форму квадрата с размерностью 2×2 (каждая сторона квадрата содержит по две структурные единицы ТОЦ). Однако для анализа электронно-спектральных свойств изучаемых ГМ нами также моделировались высоко-размерные структуры состава 3×3 , 4×4 и, в конечном итоге, был выполнен расчет энергии кристаллических орбиталей бесконечных двумерных структур с применением периодических граничных условий [16, 18].

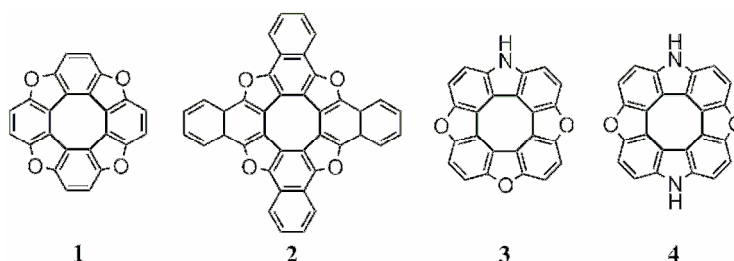


Рис. 1. Строение некоторых представителей тетраоксо[8]циркуленов (1, 2) и азаоксо[8]циркуленов (3, 4)

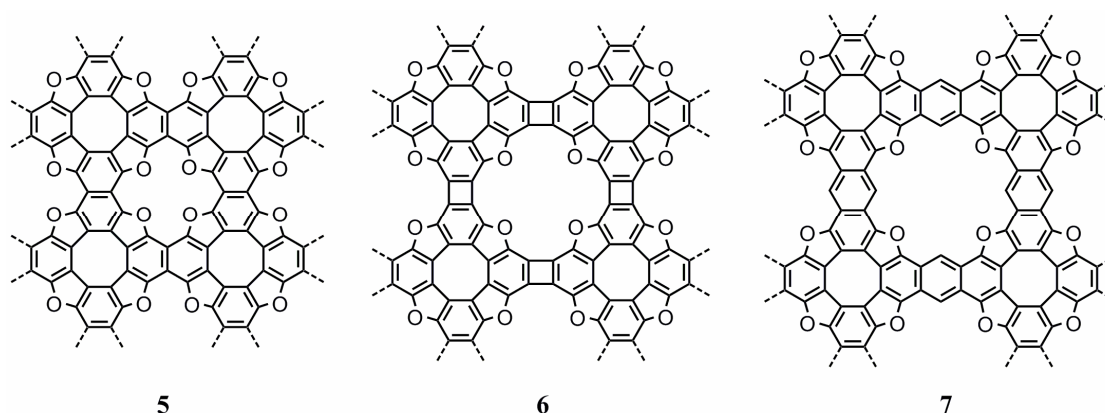


Рис. 2. Структура возможных сетчатых 2D полимеров с различным размером кислородсодержащих пор

Расчет равновесных геометрических параметров моделей ГМ 5–7 выполнен на уровне теории функционала плотности (DFT) с применением гибридного обменно-корреляционного функционала B3LYP и базиса атомных орбиталей 6-21G(d) [36–38]. Отсутствие мнимых колебательных частот в ИК-спектрах исследуемых систем дает надежный критерий нахождения истинного энергетического минимума молекул. Электронные спектры поглощения изучаемых молекул рассчитаны методом зависимой от времени (нестационарной) теории функционала плотности [39] в приближении B3LYP/3-21G [36–38]. Профиль кривых спектров поглощения аппроксимирован функцией Гаусса (полуширина линии 3000 см⁻¹).

Для оценки электронно-дырочной проводимости моделей ГМ нами вычислены энергии реорганизации дырок (λ_+) и электронов (λ_-), исходя из уравнения [40–42]:

$$\lambda_{-/+} = (E_{-/+}^* - E_{-/+}) + (E_{-/+}^{**} - E_0), \quad (1)$$

где E_0 – величина полной энергии основного состояния нейтральной молекулы (после процедуры оптимизации), $E_{-/+}$ – полная энергия соответствующих анион- и катион-радикалов (после процедуры оптимизации), $E_{-/+}^{**}$ – энергия нейтральной молекулы, рассчитанная без оптимизации на геометрии анион- и катион-радикалов, $E_{-/+}^*$ – энергия анион- и катион-радикалов, рассчитанная без оптимизации на геометрии нейтральной молекулы. Электронно-дырочная проводимость тем выше, чем меньше значение величины $\lambda_-(\lambda_+)$.

Все расчеты выполнены в рамках программного комплекса Gaussian09 [43].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Структурные свойства. Строение исследуемых ГМ рассмотрим на примере молекул 5 и 7 (размер 2×2), отличающихся наличием промежуточного бензольного кольца в системе 7 (рис. 2). Оптимизированные геометрические параметры основного синглетного и первого триплетного состояний молекулы 7 (2×2) приведены на рис. 3 а.

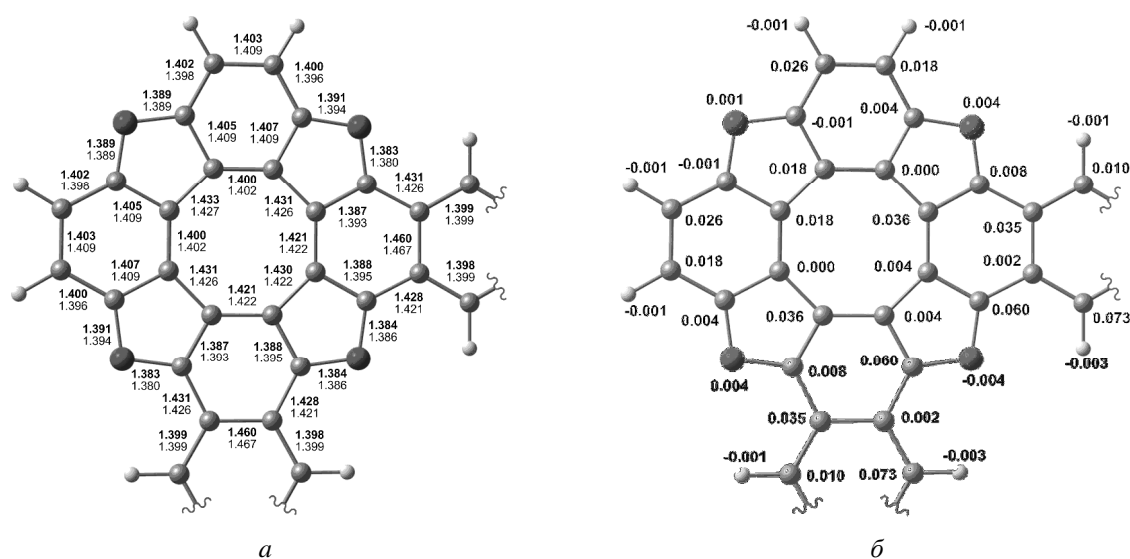


Рис. 3. Длины связей (а) для S₀ (жирный шрифт сверху) и T₁ (снизу) состояний молекулы 7 (2×2) и распределение спиновой плотности (по Малликену) для T₁ состояния (б)

Установлено, что молекула 7 (2×2) в S₀ и T₁ состояниях имеет плоскую структуру, которая соответствует точечной группе симметрии D_{4h} [16]. Возбужденное состояние T₁ лежит выше по энергии на 2.24 эВ по сравнению с основным синглетным состоянием, однако геометрические параметры S₀ и

T₁ состояний мало отличаются друг от друга (рис. 3 а). В обоих состояниях центральное октатетраеновое кольцо характеризуется альтернантностью «коротких» и «длинных» С–С связей, однако строгое чередование связей нарушается для полуколец, которые примыкают к нафталиновым фрагментам.

Усредненный параметр альтернации связей С–С (ΔR) во внутреннем октатетраеновом кольце для основного состояния S_0 составляет 0.021 \AA , что почти вдвое больше, чем для T_1 состояния ($\Delta R = 0.013 \text{ \AA}$). Длина радиальных связей С–С и связей С–О фурановых колец для состояний S_0 и T_1 слабо отличаются друг от друга с максимальным отклонением 0.003 и 0.007 \AA (рис. 3 а), соответственно. Все остальные связи С–С в бензольных кольцах также варьируются в узком диапазоне с максимальным отклонением 0.007 \AA (рис. 3 а). Структурное сходство S_0 и T_1 состояний можно объяснить сильной спиновой делокализацией в T_1 состоянии (рис. 3 б). Этот факт должен также обуславливать слабую спин-орбитальную связь синглетов и триплетов [17], большое время жизни T_1 состояния и соответствовать малому выходу фосфоресценции $T_1 \rightarrow S_0$.

Для соединений **5** и **6** (2×2) характерны похожие структурные особенности [18]. В частности, они сохраняют плоское строение в T_1 состоянии, которое имеет пространственную симметрию основного синглетного состояния (D_{4h}). Для молекулы **5** (2×2) первый триплет имеет энергию 2.11 эВ относительно основного синглетного состояния, но геометрические параметры в обоих случаях похожи. Подобно молекуле **7** (2×2), для соединения **5** (2×2) наблюдается альтернация С–С связей во внутреннем восьмичленном цикле; по аналогии параметр альтернации для S_0 состояния (0.027 \AA) гораздо выше, чем для возбужденного состояния T_1 (0.017 \AA). Однако, для обеих

молекул **5** и **7** параметр ΔR является невысоким по сравнению с обычным циклооктатетраеном ($\Delta R = 0.121 \text{ \AA}$). Этот факт качественно доказывает слабый антиароматический характер внутреннего восьмичленного цикла исследуемых ГМ, что подтверждено расчетами индексов независимых от ядер химических сдвигов в недавних работах [16, 18].

Электронные спектры поглощения.

Спектры поглощения исходного тетраоксо[8]циркулена **1**, включая алкилзамещенные производные, получены группами Хегберга и Питтелькова [30] и детально изучены в недавних работах квантово-химическим методом TD DFT [31, 34]. В данных работах показано, что ТОЦ **1** характеризуется отсутствием заметного поглощения в видимой области спектра: первый максимум поглощения с ничтожно малой интенсивностью наблюдается в области 415 нм и может быть отнесен к запрещенному по симметрии электронному переходу $X^1A_{1g} \rightarrow 1^1A_{2g}$, который приобретает слабую интенсивность за счет проявления вибронных эффектов; второй интенсивный максимум поглощения наблюдается уже в ближней УФ области при 376 нм и отнесен нами к дважды вырожденному электронному переходу симметрии $X^1A_{1g} \rightarrow 1^1E_u$ [31, 34]. В отличие от ТОЦ **1**, в спектрах исследуемых ГМ **5**, **7** в видимой области спектра наблюдается очень интенсивное поглощение, которое объясняется возникновением аценовых хромофоров при сопряжении фрагментов тетраоксо[8]циркулена [16, 18].

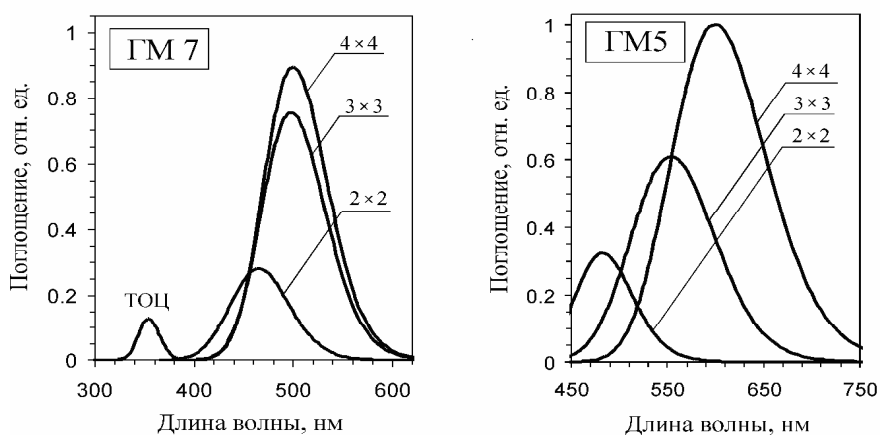


Рис. 4. Рассчитанные электронные спектры поглощения для различных 2D-размерных полимеров ГМ **7** и ГМ **5** в сравнении с простейшим тетраоксо[8]циркуленом

Из рис. 4 (пример для моделей ГМ 7) видно, что интенсивность поглощения является размернозависимой величиной и пропорционально растет при увеличении размера ГМ. Длина волны поглощения при этом достигает предельного значения при размере структуры 3×3 . Подобная картина наблюдается также для одномерных (линейных) и двумерных «сетчатых» моделей ГМ 5 [18], однако для последних (рис. 4, справа) не наблюдается выход на предел длины волны первого (наиболее интенсивного) максимума поглощения, который продолжает монотонно расти при увеличении площади сопряжения ГМ 5. Аналогичный эффект наблюдается также для сопряженных порфиринов: рост полимерной цепи приводит к линейному росту длины волны первого максимума поглощения, что позволяет достичь интенсивного поглощения в широком диапазоне инфракрасной области спектра [44]. Таким образом, сетчатые полимеры на основе тетраоксо[8]циркулена демонстрируют интересные размерно-зависимые оптические свойства, перспективные для целей нанофотоники и фотовольтаики.

Полупроводниковые свойства. К исследуемым ГМ полимерам 5–7 применима концепция «НОМО-LUMO gap» (HLG) инженерии, которая предусматривает дизайн материалов с заданной шириной запрещенной зоны между высшей занятой (ВЗМО или НОМО) и низшей вакантной (НВМО или LUMO) молекулярными орбиталями. Рис. 5 демонстрирует поведение параметра HLG при изменении размера сопряженного полимера ГМ 5. Показательно, что значение HLG уменьшается на ~ 1.2 эВ в случае 1D полимера (при переходе от мономера $N=1$ до бесконечной линейной структуры, когда $N \rightarrow \infty$), тогда как в случае 2D полимера падение HLG более резкое и составляет ~ 2.0 эВ. Таким образом, принципиальное отличие между сопряженными 1D и 2D полимерами на основе ТОЦ является очевидным и состоит в том, что при повышении параметра N величина HLG быстро убывает и достигает предела для линейных 1D полимеров, в то время как для плоских 2D полимеров наблюдается более резкое сокращение параметра HLG при росте полимерного листа. Как результат, мы прогнозируем, что исследуемые модели двумерных ГМ 5 обладают довольно низким значением HLG

(~ 1.66 эВ при граничном условии $N \rightarrow \infty$) по сравнению с большинством известных 2D-сопряженных полимеров [2], т.е. относятся к семейству органических узкозонных полупроводников. Одномерные тетраоксо[8]циркуленовые ленты также характеризуются существенно низкими значениями HLG, если сравнивать с другими сопряженными 1D полимерами [2].

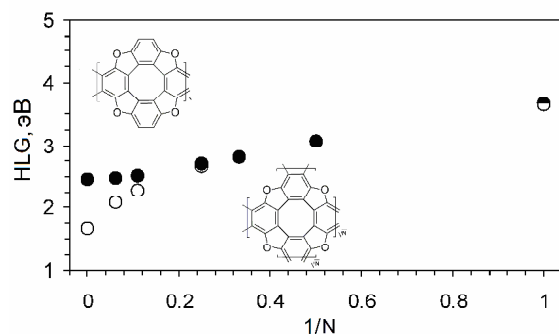


Рис. 5. Размерная зависимость параметра HLG от числа звеньев (N) 1D и 2D полимеров модели ГМ 5: 1D – заштрихованные кружки, 2D – незаштрихованные кружки

Для определения типа проводимости исследуемых моделей ГМ 5 нами выполнены расчеты энергий реорганизации носителей заряда (дырок и электронов) в условиях постепенного роста ГМ. Данные обобщены в таблице на примере ГМ 5. Из таблицы видно, что для начальной системы ГМ 5 (2×2) дырочная проводимость частично преобладает над электронной ($\lambda_+ < \lambda_-$), однако с дальнейшим ростом ГМ проводимость приобретает амбиполярный характер. Для линейных 1D полимеров ТОЦ наблюдается похожая картина, с тем отличием, что на начальных стадиях роста полимерной цепи электронная проводимость частично преобладает над дырочной ($\lambda_+ > \lambda_-$).

Таблица. Энергии реорганизации дырок (λ_+) и электронов (λ_-) для 1D и 2D моделей ГМ 5

Соединение		λ_+ , эВ	λ_- , эВ
2D	5 (2×2)	0.045	0.066
	5 (3×3)	0.042	0.041
	5 (4×4)	0.032	0.035
	5 (1×2)	0.155	0.115
1D	5 (1×3)	0.107	0.081
	5 (1×4)	0.066	0.068
	5 (1×9)	0.033	0.032
	5 (2×16)	0.019	0.020
ТОЦ	(1×1)	0.203	0.196

Комплексообразование с ионами щелочных и щелочноземельных металлов.

Как видно из рис. 2, исследуемые ГМ 5–7 имеют в своем составе кислородсодержащие полости, напоминающие по строению краун-эфиры. Последние, как известно, образуют устойчивые комплексы с ионами металлов, и, в частности, с катионами щелочных и щелочноземельных металлов [45–47]. На основании

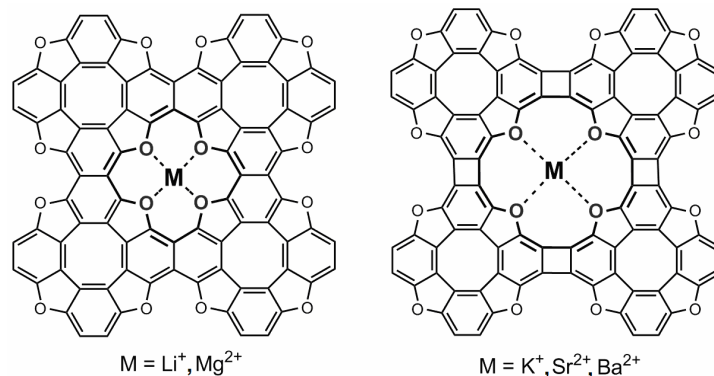


Рис. 6. Строение комплексов щелочных и щелочноземельных металлов с ГМ 5 (2×2) и ГМ 6 (2×2) (координационные связи М–О показаны пунктирными линиями)

Селективность комплексообразования в системе «ион металла – ГМ 5, 6 (2×2)» можно интерпретировать с точки зрения строгой корреляции между размером катиона и размером краун-эфирной полости. Нами показано, что ГМ 5, для которого расстояние между двумя противоположными атомами кислорода полости «16-краун-4» равно 4.1 Å, т.е. является наиболее подходящим для включения в полость ионов Li⁺ и Mg²⁺, которые имеют близкие ионные радиусы (0.59 и 0.57 Å, соответственно). Увеличение внутренней полости путем внедрения в структуру ГМ 5 промежуточных четырехчленных циклов (ГМ 6, рис. 6) делает возможным включение в расширенную «20-краун-4» полость ионов K⁺, Ba²⁺ и Sr²⁺, радиусы которых составляют 1.37, 1.35 и 1.26 Å, соответственно. С другой стороны, меньшие по размеру ионы Li⁺, Na⁺, Mg²⁺ и Ca²⁺ не могут эффективно связываться полостью «20-краун-4», также как и массивные ионы K⁺, Ba²⁺ и Sr²⁺ не способны занять полость «16-краун-4» в связи с сильным кулоновским отталкиванием. Тем не менее, мы не исключаем возможности включения в полость «20-краун-4» (ГМ 6) катионов с меньшим ионным радиусом, с учетом того, что при комплексообразовании катион должен

квантовохимических расчетов методом B3LYP/6-31G(d) нами показано, что исследуемые в данной работе ГМ 5, 6 способны селективно образовывать высокосимметричные комплексы с ионами щелочных и щелочноземельных металлов (точечная группа симметрии комплексов D_{4h}, т.е. координационная сфера иона металла представляет собой правильный квадрат, рис. 6).

смещаться от центра полости к одному из атомов кислорода [48]. Если ионы являются слишком большими, чтобы занять внутреннюю полость (например, Ca²⁺ с ГМ 5 (2×2)), они могут образовывать сэндвичевые комплексы с двумя макроциклическими лигандами, формируя при этом кубическую координационную сферу из восьми атомов кислорода, окружающих и фиксирующих катион металла. Таким образом, исследуемые ГМ 5, 6 представляют интерес как потенциальные селективные комплексообразователи для связывания ионов щелочных и щелочноземельных металлов, что позволит использовать эти ГМ в качестве биомиметических нанопор – синтетических аналогов ионных каналов клеточных мембран [49].

ВЫВОДЫ

В настоящей работе представлены основные принципы квантово-химического дизайна новых функциональных полимеров на основе тетраоксо[8]циркулена, включая анализ их строения и физико-химических свойств. Смоделированные соединения характеризуются плоским строением и высокой симметрией. Электронный спектр исследуемых соединений характеризуется сильным

размерно-зависимым поглощением в видимой области спектра, что объясняется наличием в системе специфического π -сопряжения. Таким образом, исследуемые соединения представляют интерес для целей нанофотоники и фотовольтаики, что актуализирует задачу их синтеза.

Применяя концепцию «HOMO-LUMO gap» инженерии к модельным соединениям выявлено, что значение HLG более резко уменьшается в случае постепенного роста 2D полимера по сравнению с его линейным 1D аналогом. Это является принципиальным отличием между исследуемыми 1D и 2D полимерами. Все смоделированные соединения могут найти применение в качестве амбиполярных узкозонных полупроводников,

на что указывают очень низкие значения энергий реорганизации электронов и дырок для модельных структур.

Подобно краун-эфирам, исследуемые соединения способны к селективному комплексообразованию с ионами металлов с проявлением строгой корреляции между радиусом катиона и размером кислород-содержащей полости, что имеет перспективы внедрения при создании биомиметических ионообменных мембран. Кроме того, наличие полостей в структуре полимеров на основе тетраоксо[8]циркулена может быть также полезным для хранения водорода и других газов, если учесть слоистую структуру материала.

Квантовохімічний дизайн нових полімерних матеріалів на основі тетраоксо[8]циркулену

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

Черкаський національний університет ім. Б. Хмельницького
бульв. Шевченка, 81, Черкаси, 18031, Україна, glebchem@rambler.ru

На основі теорії функціоналу густини із застосуванням періодичних граничних умов змодельовано нові полімерні матеріали на основі тетраоксо[8]циркулену. Квантовохімічні дослідження електронної структури та спектрів показують, що ці сполуки інтенсивно поглинають світло у видимій області спектра, що не є характерне для вихідного мономера тетраоксо[8]циркулену. Застосовуючи концепцію електронно-діркової провідності, передбачено, що досліджувані нові матеріали мають високу мобільність носіїв заряду (електронів і дірок), тобто є перспективними амбиполярними органічними напівпровідниками. Досліджувані сполуки мають здатність селективно утворювати комплекси з іонами лужних і лужноземельних металів, що відкриває можливості їх застосування як біоміметичні нанопори.

Ключові слова: теорія функціоналу густини, тетраоксо[8]циркулен, полімер, електронно-діркова провідність, енергія реорганізації, нанопори, комплексоутворення

Quantum chemical design of the novel tetraoxa[8]circulene-based polymeric materials

G.V. Baryshnikov, N.N. Karaush, V.A. Minaeva, B.F. Minaev

Bohdan Khmelnytsky National University
81 Shevchenko Blvd., Cherkasy, 18031, Ukraine, glebchem@rambler.ru

On the basis of the density functional theory calculations novel tetraoxa[8]circulene-based polymeric materials have been designed with the usage of the periodic boundary conditions for the infinite structures. Quantum chemical study of the electronic spectra and structure for the studied compounds demonstrates that these species are characterized by a strong visible light absorption which is not typical for the initial tetraoxa[8]circulene monomer. By implementation of the electron-hole conductivity concept it has been demonstrated that the materials studied are characterized by the high charge carriers mobility (electrons and holes), i.e. the designed organic materials represent promising ambipolar semiconducting properties. The studied tetraoxa[8]circulene-based polymeric materials possess a capability to selective complexation with the alkali and alkaline earth metal ions. This fact opens up new possibilities to apply the designed species as biomimetic nanopores.

Keywords: density functional theory, tetraoxa[8]circulene, polymer, electron-hole conductivity, reorganization energy, nanopores, complexation

ЛИТЕРАТУРА

1. Geim A.K., Novoselov K.S. The rise of graphene // *Nat. Mater.* – 2007. – V. 6. – P. 183–191.
2. Gutzler R., Perepichka D.F. π -Electron conjugation in two dimensions // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – V. 135, N 44. – P. 16585–16594.
3. Hajgató B., Deleuze M.S. Quenching of magnetism in hexagonal graphene nanoflakes by non-local electron correlation // *Chem. Phys. Lett.* – 2012. – V. 553. – P. 6–10.
4. Liu X.-H., Guan C.-Z., Wang D., Wan L.-J. Graphene-Like Single-Layered Covalent Organic Frameworks: Synthesis Strategies and Application Prospects // *Adv. Mater.* – 2012. – V. 26. – P. 6912
doi.org/10.1002/adma.201305317.
5. Xu M., Liang T., Shi M., Chen H. Graphene-Like Two-Dimensional Materials // *Chem. Rev.* – 2013. – V. 113, N 5. – P. 3766–3798.
6. Govindaraju T., Avinasha M.B. Two-dimensional nanoarchitectonics: organic and hybrid materials // *Nanoscale.* – 2012. – V. 4, N 20. – P. 6102–6117.
7. Yamijala S.S.R.K.C., Bandhyopadyay A., Pati

REFERENCES

1. Geim A.K., Novoselov K.S. The rise of graphene. *Nat. Mater.* 2007. **6**: 183.
doi.org/10.1038/nmat1849.
2. Gutzler R., Perepichka D.F. π -Electron conjugation in two dimensions. *J. Am. Chem. Soc.* 2013. **135**(44): 16585.
doi.org/10.1021/ja408355p.
3. Hajgató B., Deleuze M.S. Quenching of magnetism in hexagonal graphene nanoflakes by non-local electron correlation. *Chem. Phys. Lett.* 2012. **553**: 6.
doi.org/10.1016/j.cplett.2012.10.015
4. Liu X.-H., Guan C.-Z., Wang D., Wan L.-J. Graphene-Like Single-Layered Covalent Organic Frameworks: Synthesis Strategies and Application Prospects. *Adv. Mater.* 2012. **26**: 6912.
doi.org/10.1002/adma.201305317.
5. Xu M., Liang T., Shi M., Chen H. Graphene-Like Two-Dimensional Materials. *Chem. Rev.* 2013. **113**(5): 3766.
doi.org/10.1021/cr300263a.
6. Govindaraju T., Avinasha M.B. Two-dimensional nanoarchitectonics: organic and hybrid materials. *Nanoscale.* 2012. **4**(20): 6102.
doi.org/10.1039/C2NR31167D.
7. Yamijala S.S.R.K.C., Bandhyopadyay A., Pati

- S.K. Electronic properties of zigzag, armchair and their hybrid quantum dots of graphene and boron-nitride with and without substitution: A DFT study // *Chem. Phys. Lett.* – 2014. – V. 603. – P. 28–32.
8. Perumal S., Minaev B., Ågren H. Spin-spin and spin-orbit interactions in nanographene fragments: A quantum chemistry approach // *J. Chem. Phys.* – 2012. – V. 136, N 10. – P. 104702–104720.
9. Jiang L., Fan Z. Design of advanced porous graphene materials: from graphene nanomesh to 3D architectures // *Nanoscale.* – 2014. – V. 6, N 4. – P. 1922–1945.
10. Terrones H., Terrones M., Hernandez E. et al. New Metallic Allotropes of Planar and Tubular Carbon // *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – V. 84, N 8. – P. 1716–1719.
11. Nisar J., Jiang X., Pathak B. et al. Semiconducting allotrope of graphene // *Nanotechnology.* – 2012. – V. 23, N 38. – P. 385704–385711.
12. Brunetto G., Autreto P.A.S., Machado L.D. et al. Nonzero Gap Two-Dimensional Carbon Allotrope from Porous Graphene // *J. Phys. Chem. C.* – 2012. – V. 116, N 23. – P. 12810–12813.
13. Schlütter F., Nishiuchi T., Enkelmann V., Müllen K. Octafunctionalized biphenylenes: molecular precursors for isomeric graphene nanostructures // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2014. – V. 53, N 6. – P. 1538–1542.
14. Karaush N.N., Baryshnikov G.V., Minaev B.F. DFT characterization of a new possible graphene allotrope // *Chem. Phys. Lett.* – 2014. – V. 612. – P. 229–233.
15. Miro P., Audiffred M., Heine T. An atlas of two-dimensional materials // *Chem. Soc. Rev.* – 2014. – V. 43, N 18. – P. 6537–6537.
16. Baryshnikov G.V., Minaev B.F., Karaush N.N., Minaeva V.A. Design of nanoscaled materials based on tetraoxa[8]circulene // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. – V. 16, N 14. – P. 6555–6559.
17. Rubio-Pons O., Loboda O., Minaev B. et al. CASSCF calculations of triplet state properties: applications to benzene derivatives // *Mol. Physics.* – 2003 – V. 101, N 13. – P. 2103–2114.
18. Baryshnikov G.V., Minaev B.F., Karaush S.K. Electronic properties of zigzag, armchair and their hybrid quantum dots of graphene and boron-nitride with and without substitution: A DFT study. *Chem. Phys. Lett.* 2014. **603**: 28. doi.org/10.1016/j.cplett.2014.04.025.
8. Perumal S., Minaev B., Ågren H. Spin-spin and spin-orbit interactions in nanographene fragments: A quantum chemistry approach. *J. Chem. Phys.* 2012. **136**(10): 104702. doi.org/10.1063/1.3687002.
9. Jiang L., Fan Z. Design of advanced porous graphene materials: from graphene nanomesh to 3D architectures. *Nanoscale.* 2014. **6**(4): 1922. doi.org/10.1039/c3nr04555b.
10. Terrones H., Terrones M., Hernandez E., Grobert N., Charlier J.-C., Ajayan P.M. New Metallic Allotropes of Planar and Tubular Carbon. *Phys. Rev. Lett.* 2000. **84**(8): 1716. doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.1716.
11. Nisar J., Jiang X., Pathak B., Zhao J., Kang T.W., Ahuja R. Semiconducting allotrope of graphene. *Nanotechnology.* 2012. **23**(38): 385704. doi.org/10.1088/0957-4484/23/38/385704.
12. Brunetto G., Autreto P.A.S., Machado L.D., Santos B.I., dos Santos R.P.B., Galvão D.S. Nonzero Gap Two-Dimensional Carbon Allotrope from Porous Graphene. *J. Phys. Chem. C.* 2012. **116**(23): 12810. doi.org/10.1021/jp211300n.
13. Schlütter F., Nishiuchi T., Enkelmann V., Müllen K. Octafunctionalized biphenylenes: molecular precursors for isomeric graphene nanostructures. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014. **53**(6): 1538. doi.org/10.1002/anie.201309324.
14. Karaush N.N., Baryshnikov G.V., Minaev B.F. DFT characterization of a new possible graphene allotrope. *Chem. Phys. Lett.* 2014. **612**: 229. doi.org/10.1016/j.cplett.2014.08.025.
15. Miro P., Audiffred M., Heine T. An atlas of two-dimensional materials. *Chem. Soc. Rev.* 2014. **43**(18): 6537. doi.org/10.1039/c4cs00102h.
16. Baryshnikov G.V., Minaev B.F., Karaush N.N., Minaeva V.A. Design of nanoscaled materials based on tetraoxa[8]circulene. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. **16**(14): 6555. doi.org/10.1039/C3CP55154G.
17. Rubio-Pons O., Loboda O., Minaev B., Schimmelpfennig B., Vahtras O., Ågren H. CASSCF calculations of triplet state properties: applications to benzene derivatives. *Mol. Physics.* 2003. **101**(13): 2103. doi.org/10.1080/0026897031000109248.
18. Baryshnikov G.V., Minaev B.F.,

- N.N., Minaeva V.A. The art of the possible: computational design of the 1D and 2D materials based on the tetraoxa[8] circulene monomer // *RSC Adv.* – 2014. – V. 4, N 49. – P. 25843–25851.
19. Smith M.W., Jordan K.C., Park C. et al. Very long single- and few-walled boron nitride nanotubes via the pressurized vapor/condenser method // *Nanotechnology.* – 2009. – V. 20, N 50. – P. 505604–505610.
20. Fleischer E.B. Structure of porphyrins and metalloporphyrins // *Acc. Chem. Res.* – 1970. – V. 3, N 3. – P. 105–112.
21. Lever A.B.P. The Phthalocyanines // *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* – 1965. – V. 7. – P. 27–114.
22. Balzani V., Juris A. Photochemistry and photophysics of Ru(II) polypyridine complexes in the Bologna group. From early studies to recent developments // *Coord. Chem. Rev.* – 2001. – V. 211. – P. 97–115.
23. Waltera M.G., Rudineb A.B., Wamser C.C. Porphyrins and phthalocyanines in solar photovoltaic cells // *J. Porphyrins Phthalocyanines.* – 2010. – V. 14, N 9. – P. 759–792.
24. Shi Z., Lin N. Structural and Chemical Control in Assembly of Multicomponent Metal–Organic Coordination Networks on a Surface // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132, N 31. – P. 10756–10761.
25. Banala S., Huber R.G., Müller T. et al. Porphyrin-LEGO®: synthesis of a hexafullereno-diporphyrin using porphyrins programmed for [4+2]-cycloaddition // *Chem. Comm.* – 2012. – V. 48, N 32. – P. 4359–4361.
26. Banala S., Wurst K., Kräutler B. Symmetrical tetra-*b*"-sulfoleno-meso-aryl-porphyrins synthesis, spectroscopy and structural characterization // *J. Porphyrins Phthalocyanines.* – 2014. – V. 18, N 01n02. – P. 115–122.
27. Li Y., Xiao J., Shubina T.E. et al. Coordination and Metalation Bifunctionality of Cu with 5,10,15,20-Tetra(4-pyridyl)porphyrin: Toward a Mixed-Valence Two-Dimensional Coordination Network // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2012. – V. 134, N 14. – P. 6401–6408.
- Karaush N.N., Minaeva V.A. The art of the possible: computational design of the 1D and 2D materials based on the tetraoxa[8] circulene monomer. *RSC Adv.* 2014. 4(49): 25843. doi.org/10.1039/C4RA02693D.
19. Smith M.W., Jordan K.C., Park C., Kim J.-W., Lillehei P.T., Crooks R., Harrison J.S. Very long single- and few-walled boron nitride nanotubes via the pressurized vapor/condenser method. *Nanotechnology.* 2009. 20(50): 505604. doi.org/10.1088/0957-4484/20/50/505604.
20. Fleischer E.B. Structure of porphyrins and metalloporphyrins. *Acc. Chem. Res.* 1970. 3(3): 105. doi.org/10.1021/ar50027a004.
21. Lever A.B.P. The Phthalocyanines. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 1965. 7: 27. doi.org/10.1016/S0065-2792(08)60314-3.
22. Balzani V., Juris A. Photochemistry and photophysics of Ru(II) polypyridine complexes in the Bologna group. From early studies to recent developments. *Coord. Chem. Rev.* 2001. 211: 97. doi.org/10.1016/S0010-8545(00)00274-5.
23. Waltera M.G., Rudineb A.B., Wamser C.C. Porphyrins and phthalocyanines in solar photovoltaic cells. *J. Porphyrins Phthalocyanines.* 2010. 14(9): 759. doi.org/10.1142/S1088424610002689.
24. Shi Z., Lin N. Structural and Chemical Control in Assembly of Multicomponent Metal–Organic Coordination Networks on a Surface. *J. Amer. Chem. Soc.* 2010. 132(31): 10756. doi.org/10.1021/ja1018578.
25. Banala S., Huber R.G., Müller T., Fecht M., Liedl K.R., Kräutler B. Porphyrin-LEGO®: synthesis of a hexafullereno-diporphyrin using porphyrins programmed for [4+2]-cycloaddition. *Chem. Comm.* 2012. 48(32): 4359. doi.org/10.1039/C2CC31218B.
26. Banala S., Wurst K., Kräutler B. Symmetrical tetra-*b*"-sulfoleno-meso-aryl-porphyrins synthesis, spectroscopy and structural characterization. *J. Porphyrins Phthalocyanines.* 2014. 18(01n02): 115. doi.org/10.1142/S1088424613501204.
27. Li Y., Xiao J., Shubina T.E., Chen M., Shi Z., Schmid M., Steinruck H.-P., Gottfried J.M., Lin N. Coordination and Metalation Bifunctionality of Cu with 5,10,15,20-Tetra(4-pyridyl)porphyrin: Toward a Mixed-Valence Two-Dimensional Coordination Network. *J. Amer. Chem. Soc.* 2012. 134(14): 6401. doi.org/10.1021/ja300593w.

28. Nakamura Y., Aratani N., Furukawa K., Osuka A. Synthesis and characterizations of free base and Cu(II) complex of a porphyrin sheet // *Tetrahedron*. – 2008. – V. 64, N 50. – P. 11433–11439.
29. Nakamura Y., Aratani N., Shinokubo H. et al. A Directly Fused Tetrameric Porphyrin Sheet and Its Anomalous Electronic Properties That Arise from the Planar Cyclooctatetraene Core // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2006. – V. 128, N 12. – P. 4119–4127.
30. Nielsen C.B., Brock-Nannestad T., Reenberg T.K. et al. Organic light-emitting diodes from symmetrical and unsymmetrical π -extended tetraoxa[8]circulenes // *Chem. Eur. J.* – 2010. – V. 16, N 44. – P. 13030–13034.
31. Minaev B.F., Baryshnikov G.V., Minaeva V.A. Density functional theory study of electronic structure and spectra of tetraoxa[8]circulenes // *Comput. Theor. Chem.* – 2011. – V. 972, N 1–3. – P. 68–74.
32. Minaeva V.A., Minaev B.F., Baryshnikov G.V. et al. Experimental and theoretical study of IR and Raman Spectra of tetraoxa[8]circulenes // *Vibr. Spectrosc.* – 2012. – V. 61. – P. 156–166.
33. Baryshnikov G.V., Minaev B.F., Pittelkow M. et al. Nucleus-independent chemical shift criterion for aromaticity in π -extended tetraoxa[8]circulenes // *J. Mol. Model.* – 2013. – V. 19, N 2. – P. 847–850.
34. Karaush N.N., Minaev B.F., Baryshnikov G.V., Minaeva V.A. A Comparative Study of the Electronic Structure and Spectra of Tetraoxa[8]circulene and Octathio[8]circulene // *Opt. Spectrosc.* – 2014. – V. 116, N 1. – P. 33–46.
35. Baryshnikov G.V., Valiev R.R., Karaush N.N., Minaev B.F. Aromaticity of the planar hetero[8]circulenes and their doubly charged ions: NICS and GIMIC characterization // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. – V. 16, N 29. – P. 15367–15374.
36. Becke A.D. Density functional thermo-
28. Nakamura Y., Aratani N., Furukawa K., Osuka A. Synthesis and characterizations of free base and Cu(II) complex of a porphyrin sheet. *Tetrahedron*. 2008. **64**(50): 11433. doi.org/10.1016/j.tet.2008.08.072.
29. Nakamura Y., Aratani N., Shinokubo H., Takagi A., Kawai T., Matsumoto T., Yoon Z.S., Kim D.Y., Ahn T.K., Kim D., Muranaka A., Kobayashi N., Osuka A.A. Directly Fused Tetrameric Porphyrin Sheet and Its Anomalous Electronic Properties That Arise from the Planar Cyclooctatetraene Core. *J. Amer. Chem. Soc.* 2006. **128**(12): 4119. doi.org/10.1021/ja057812l.
30. Nielsen C.B., Brock-Nannestad T., Reenberg T.K., Hammershøj P., Christensen J.B., Stouwdam J.W., Pittelkow M. Organic light-emitting diodes from symmetrical and unsymmetrical π -extended tetraoxa[8]circulenes. *Chem. Eur. J.* 2010. **16**(44): 13030. doi.org/10.1002/chem.201002261.
31. Minaev B.F., Baryshnikov G.V., Minaeva V.A. Density functional theory study of electronic structure and spectra of tetraoxa[8]circulenes. *Comput. Theor. Chem.* 2011. **972**(1–3): 68. doi.org/10.1016/j.comptc.2011.06.020.
32. Minaeva V.A., Minaev B.F., Baryshnikov G.V., Ågren H., Pittelkow M. Experimental and theoretical study of IR and Raman Spectra of tetraoxa[8]circulenes. *Vibr. Spectrosc.* 2012. **61**: 156. doi.org/10.1016/j.vibspec.2012.02.005.
33. Baryshnikov G.V., Minaev B.F., Pittelkow M., Nielsen C.B., Salcedo R. Nucleus-independent chemical shift criterion for aromaticity in π -extended tetraoxa[8]circulenes. *J. Mol. Model.* 2013. **19**(2): 847. doi.org/10.1007/s00894-012-1617-7.
34. Karaush N.N., Minaev B.F., Baryshnikov G.V., Minaeva V.A. A Comparative Study of the Electronic Structure and Spectra of Tetraoxa[8]circulene and Octathio[8]circulene. *Opt. Spectrosc.* 2014. **116**(1): 33. doi.org/10.1134/S0030400X13120084.
35. Baryshnikov G.V., Valiev R.R., Karaush N.N., Minaev B.F. Aromaticity of the planar hetero[8]circulenes and their doubly charged ions: NICS and GIMIC characterization. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. **16**(29): 15367. doi.org/10.1039/c4cp00860j.

- thermochemistry. III. The role of exact exchange // *J. Chem. Phys.* – 1993. – V. 98, N 7. – P. 5648–5652.
37. Gordon M.S., Binkley J.S., Pople J.A. et al. Self-consistent molecular-orbital methods. 22. Small split-valence basis sets for second-row elements // *J. Am. Chem. Soc.* – 1982. – V. 104, N 10. – P. 2797–2803.
38. Krishnan R., Binkley J.S., Seeger R., Pople J.A. Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions // *J. Chem. Phys.* – 1980. – V. 72, N 1. – P. 650–654.
39. Runge E., Gross E.K.U. Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems // *Phys. Rev. Lett.* – 1984. – V. 52, N 12. – P. 997–1000.
40. Datta A., Mohakud S., Pati S.K. Electron and hole mobilities in polymorphs of benzene and naphthalene: Role of intermolecular interactions // *J. Chem. Phys.* – 2007. – V. 126, N 14. – P. 144710–144719.
41. Datta A., Mohakud S., Pati S. K. Comparing the electron and hole mobilities in the α and β phases of perylene: role of π -stacking // *J. Mater. Chem.* – 2007. – V. 17, N 19. – P. 1933–1938.
42. Mohan V., Datta A. Structures and Electronic Properties of Si-Substituted Benzenes and Their Transition-Metal Complexes // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2010. – V. 1, N 1. – P. 136–140.
43. Frisch M.J., et al. Gaussian 09, revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford, CT (2009).
44. Tsuda A., Osuka A. Fully Conjugated Porphyrin Tapes with Electronic Absorption Bands That Reach into Infrared // *Science*. – 2001. – V. 293, N 5527. – P. 79–82.
45. Tossell J.A. Na⁺ Complexes with Crown Ethers: Calculation of ²³Na NMR Shieldings and Quadrupole Coupling Constants // *J. Phys. Chem. B*. – 2001. – V. 105, N 45. – P. 11060–11066
46. Nguan H., Ahmadi S., Hashim R. DFT study of glucose based glycolipid crown ethers and their complexes with alkali metal cations Na⁺ and K⁺ // *J. Mol. Model.* – 2012. – V. 18. – P. 5041–5050.
47. Inokuchi Y., Boyarkin O.V., Kusaka R. et al. UV and IR Spectroscopic Studies of Cold Alkali Metal Ion-Crown Ether Complexes in chemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* 1993. **98**(7): 5648. doi.org/10.1063/1.464913.
37. Gordon M.S., Binkley J.S., Pople J.A., Pietro W.J., Hehre W.J. Self-consistent molecular-orbital methods. 22. Small split-valence basis sets for second-row elements. *J. Am. Chem. Soc.* 1982. **104**(10): 2797. doi.org/10.1021/ja00374a017.
38. Krishnan R., Binkley J.S., Seeger R., Pople J.A. Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions. *J. Chem. Phys.* 1980. **72**(1): 650. doi.org/10.1063/1.438955.
39. Runge E., Gross E.K.U. Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems. *Phys. Rev. Lett.* 1984. **52**(12): 997. doi.org/10.1103/PhysRevLett.52.997.
40. Datta A., Mohakud S., Pati S.K. Electron and hole mobilities in polymorphs of benzene and naphthalene: Role of intermolecular interactions. *J. Chem. Phys.* 2007. **126**(14): 144710. doi.org/10.1063/1.2721530.
41. Datta A., Mohakud S., Pati S.K. Comparing the electron and hole mobilities in the α and β phases of perylene: role of π -stacking. *J. Mater. Chem.* 2007. **17**(19): 1933. doi.org/10.1039/B700625J.
42. Mohan V., Datta A. Structures and Electronic Properties of Si-Substituted Benzenes and Their Transition-Metal Complexes. *J. Phys. Chem. Lett.* 2010. **1**(1): 136. doi.org/10.1021/jz900080q.
43. Frisch M.J. et al. Gaussian 09, revision C.02. (Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009).
44. Tsuda A., Osuka A. Fully Conjugated Porphyrin Tapes with Electronic Absorption Bands That Reach into Infrared. *Science*. 2001. **293**(5527): 79. doi.org/10.1126/science.1059552.
45. Tossell J.A. Na⁺ Complexes with Crown Ethers: Calculation of ²³Na NMR Shieldings and Quadrupole Coupling Constants. *J. Phys. Chem. B*. 2001. **105**(45): 11060. doi.org/10.1021/jp0115143.
46. Nguan H., Ahmadi S., Hashim R. DFT study of glucose based glycolipid crown ethers and their complexes with alkali metal cations Na⁺ and K⁺. *J. Mol. Model.* 2012. **18**: 5041. doi.org/10.1007/s00894-012-1497-x.
47. Inokuchi Y., Boyarkin O.V., Kusaka R., Haino T., Ebata T., Rizzo T.R. UV and IR Spectroscopic Studies of Cold Alkali Metal

- the Gas Phase // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2011. – V. 133, N 31. – P. 12256–12263.
48. Monajjemi M., Najafpour J. Non Bonded Interaction and Charge Density Analysis of Alkali Metal Cations with Crown Ethers (12c4, 15c5 and 18c6); A Nano Approach // *Am. J. Res. Commun.* – 2013. – V. 1, N 1. – P. 13–20.
49. Kang Y., Zhang Z., Shi H. et al. Na⁺ and K⁺ ion selectivity by size-controlled biomimetic graphene nanopores // *Nanoscale.* – 2014. – V. 6. – P. 10666. DOI: 10.1039/c4nr01383b.
- Ion-Crown Ether Complexes in the Gas Phase. *J. Amer. Chem. Soc.* 2011. **133**(31): 12256. doi.org/10.1021/ja2046205.
48. Monajjemi M., Najafpour J. Non Bonded Interaction and Charge Density Analysis of Alkali Metal Cations with Crown Ethers (12c4, 15c5 and 18c6); A Nano Approach. *Am. J. Res. Commun.* 2013. **1**(1): 13.
49. Kang Y., Zhang Z., Shi H., Zhang J., Liang L., Wang Q., Agren H., Tub Y. Na⁺ and K⁺ ion selectivity by size-controlled biomimetic graphene nanopores. *Nanoscale.* 2014. **6**: 10666. doi.org/10.1039/c4nr01383b.

Поступила 30.09.2014, принята 19.06.2015