

Д. В. Чачков, О. В. Михайлов

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 3d-ЭЛЕМЕНТОВ С СУБФТАЛОЦИАНИНОМ: КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ DFT

Ключевые слова: 3d-элемент, субфталацианин, макроциклический комплекс, DFT.

С использованием данных квантово-химических расчетов, полученных методом DFT с уровнями M06/TZVP, B3PW91/TZVP, и OPBE/TZVP, установлена возможность существования (666)макротрициклических комплексов, каждый из которых содержит во внутренней координационной сфере дважды депротонированную форму субфталацианина (H_2SPc) с соотношением ион 3d-элемента M(II) : $SPc^{2-} = 1:1$. Представлены основные геометрические параметры молекулярных структур этих координационных соединений; отмечено, что хелатные узлы MN_3 имеют тригонально-пирамидальное строение и весьма существенное (в большинстве случаев более 90°) отклонение от копланарности. 6-членные металлохелатные и 5-членные нехелатные циклы в этих комплексах также не являются плоскими, однако их отклонение от копланарности значительно меньше и не превышает 20° и 5° соответственно. Отмечено, что все эти комплексы можно разделить на две группы, в первой из которых ($M = Ti, V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn$) все длины связей M–N, валентные углы (NMN) в хелатном узле MN_3 и невалентные углы между атомами азота, входящими в хелатный узел, практически одинаковы, а во второй ($M = Cr, Fe$) они отличаются друг от друга. Констатируется хорошее согласие структурных данных, полученных с использованием трех указанных выше вариантов метода DFT, причем как в качественном, так и количественном отношении. Приведены данные анализа NBO для этих комплексов; отмечено, что согласно каждому из использованных методов DFT основное состояние каждого из рассматриваемых комплексов имеет ту же спиновую мультиплетность, что и основное состояние соответствующего центрального иона M(II). Также рассчитаны стандартные термодинамические параметры образования (стандартная энтальпия $\Delta_f H^\circ$, энтропия S° и энергия Гиббса $\Delta_f G^\circ$) для этих металлмакроциклических соединений.

D. V. Chachkov, O. V. Mikhailov

3d-ELEMENT COORDINATION COMPOUNDS WITH SUBPHTHALOCYANINE: QUANTUM-CHEMICAL CALCULATION BY USING DFT

Keywords: 3d-element, subphthalocyanine, macrocyclic complex, DFT method.

Using the data of quantum chemical calculations obtained by the DFT model chemistries with the M06/TZVP, B3PW91/TZVP, and OPBE/TZVP levels, the possibility of the existence of (666)macrotricyclic complexes, each of which contains a doubly deprotonated form of subphthalocyanine (H_2SPc) in the inner coordination sphere with the 3d-element ion ratio $M(II) : SPc^{2-} = 1:1$, has been shown. The main geometric parameters of the molecular structures of these coordination compounds are presented; it is noted that the chelate MN_3 node have a trigonal-pyramidal structure and a very significant (in most cases, more than 90°) deviation from coplanarity. The 6-membered metal chelate and 5-membered non-chelate rings in these complexes are also not planar, but their deviation from coplanarity is much smaller and does not exceed 20° and 5° , respectively. It is noted that all these complexes can be divided into two groups, in the first of which ($M = Ti, V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn$) all M–N bond lengths, valence angles (NMN) in the chelate unit MN_3 and non-valence angles between nitrogen atoms included in the chelate unit are practically identical, and in the second ($M = Cr, Fe$) they differ from each other. Good agreement between the structural data obtained using the three above-mentioned DFT method variants is established, both qualitatively and quantitatively. NBO analysis data for these complexes are presented; it is noted that according to each of the DFT methods used, the ground state of each of the complexes under consideration has the same spin multiplicity as the ground state of the corresponding central ion M(II). The standard thermodynamic parameters of formation (standard enthalpy $\Delta_f H^\circ$, entropy S° and Gibbs energy $\Delta_f G^\circ$) for these metal macrocyclic compounds were also calculated.

Введение

Производные порфиразина (a), а также их многочисленные координационные соединения, в которых они выступают в качестве (NNNN)-донорноатомных лигандов, благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам и широкому возможностям их применения в различных отраслях науки и техники времени рассматривались в очень большом количестве публикаций (см. в частности, обзорные статьи [1-4] и монографии [5,6]). Образуемые ими координационные соединения принадлежат к числу макроциклических металлокомплексов с замкнутым контуром и содержат четыре сочлененных 6-членных металлохелатных цикла; в настоящее время такие соединения

известны практически для всех тех s-, p-, d- и f-элементов, с которыми вообще имеют дело современные химики. Значительный интерес представляет также структурный аналог порфиразина – субпорфиразин (b) и его три[бензо]аннелированное производное - субфталацианин (c) (схема 1). различным замещенным которых также посвящено довольно значительное количество работ, в частности [7-25]. Как и порфиразин, субфталацианин [далее для краткости (H_2SPc)] содержит донорные атомы азота (хотя и меньшее их количество, нежели порфиразин), благодаря которым он в принципе подобно порфиразину способен образовывать макроциклические координационные соединения общей формулы I с замкнутым контуром, в которых должно содержаться три сочлененных 6-членных металлохелатных цикла.

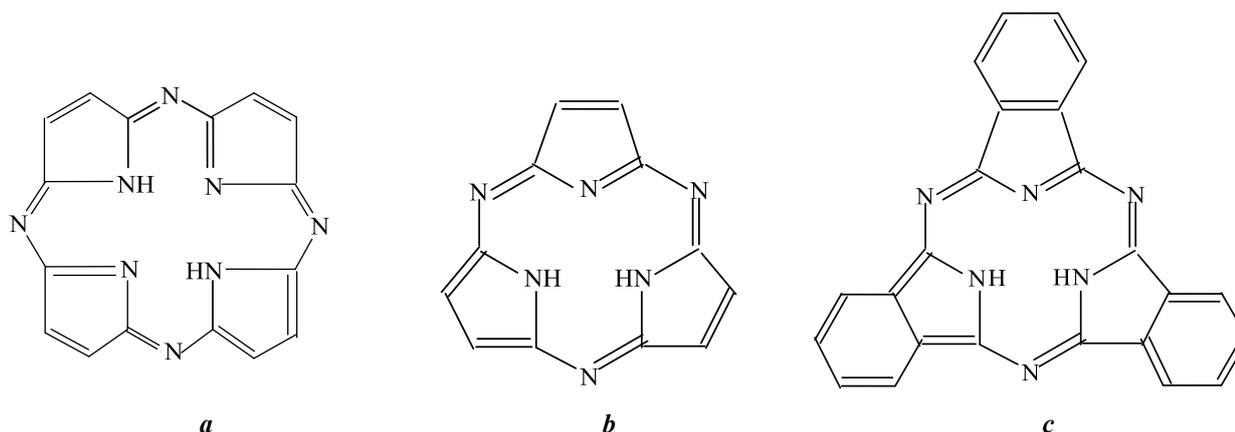
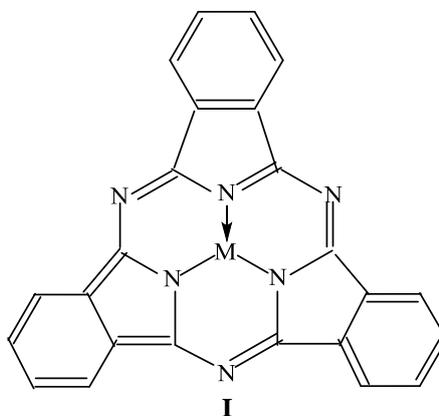


Схема 1 - Структурные формулы порфиразина (а), субпорфиразина (b) и субфталоцианина (с)
 Scheme 1 - Structural formulas of porphyrazine (a), subporphyrazine (b), and subphthalocyanine (c)



На данный момент, однако, для субфталоцианина и его аналогов экспериментально получены лишь координационные соединения, содержащие В(III) и аксиальный лиганд [10-13,16-18,22,24]; ряд исследователей связывает отсутствие комплексов типа **I** с другими комплексообразователями, и в частности М(II), с малым размером «хелатной клетки» субфталоцианина и его производных, вследствие чего в нее может войти лишь В(III), радиус которого составляет всего 23 пм. В недавно опубликованной работе [26] это мнение подверглось сомнению, поскольку с использованием двух альтернативных вариантов DFT chemistry model была показана возможность существования комплекса Ве(II) с двукратно депротонированной формой субфталоцианина [SPc^{2-}], в котором радиус двухзарядного иона составляет 35 пм. В связи с этим представляется интересным посмотреть, возможно ли формирование координационных соединений с данным лигандом и другими комплексообразователями М(II), прежде всего образованных 3d-элементами, поскольку этот вопрос, насколько известно авторам этих строк, до сих пор в литературе, посвященной порфириноидам, вообще не рассматривался. С учетом этого обстоятельства, перед настоящим исследованием изначально были поставлены две задачи: во-первых, установить, возможно ли в принципе существование комплексов типа **I**, где М –

3d-элемент, и во-вторых, если будет получен положительный ответ хотя бы для отдельных М, осуществить расчет параметров молекулярной и электронной структуры этих комплексов и их термодинамических характеристик (стандартная энтальпия $\Delta_f H^\theta$, стандартная энтропия S_f^θ и стандартная энергия Гиббса $\Delta_f G^\theta$). Рассмотрение этих двух вопросов и будет проведено в настоящей статье.

Экспериментальная часть (Метод расчета)

В данном исследовании для квантово-химических расчетов металлокомплексов **I** использовался один из самых современных вариантов DFT, объединяющий функционал M06, детали которого описаны в [27,28], и стандартный расширенный валентно-расщепленный базисный набор TZVP [29]. Использование данного варианта DFT, как правило, позволяет получать достаточно точные (т.е. близкие к экспериментальным) значения геометрических параметров молекулярных структур, а также значительно более точные значения термодинамических и других физико-химических параметров по сравнению с другими модельными химиями DFT. Для сравнения, в данной работе использовался другой вариант модельной химии DFT, а именно DFT с функционалом ВЗРW91, подробно описанным в [30-32], и базисным набором TZVP, который ранее уже использовался нами, в частности, в [33-36]. Наконец, помимо них,

расчет соединений [MSPc] проводился также с использованием варианта DFT OPBE/TZVP, описанного в [37,38], который, согласно данным работ [38–42], в случае комплексов 3d-элементов дает достаточно точное соотношение энергетической устойчивости высокоспинового состояния по отношению к низкоспиновому и, в то же время, надежно характеризует ключевые геометрические параметры молекулярных структур металло-комплексов рассматриваемого типа. Во всех этих вариантах происходило добавление к базису TZVP версии D3 дисперсии Гримме с исходной функцией затухания D3, описанной в [43]. В этой связи мы хотели бы подчеркнуть, что параметры молекулярных структур более сложных металлокомплексов, а именно комплексов 3d-элементов с фталоцианином, рассчитанные методами DFT B3PW91/TZVP и DFT OPBE/TZVP, хорошо согласуются с соответствующими экспериментальными данными (см. обзоры [44,45]), что придает им дополнительную значимость. Расчеты проводились с использованием программного пакета Gaussian09 [46]. Как и в наших предыдущих статьях, в которых использовались различные версии DFT [31–34], соответствие найденных стационарных точек минимумам энергии во всех случаях доказывалось путем расчета вторых производных энергии по координатам атомов; при этом все равновесные структуры, соответствующие точкам минимума на поверхностях потенциальной энергии, имели только действительные (и, более того, всегда положительные) значения частот. Из числа оптимизированных структур для дальнейшего рассмотрения выбиралась лишь та, которая имела наименьшую полную энергию. Анализ данных NBO проводился с использованием методики [47]. Стандартные термодинамические параметры образования $\Delta_f H^0$, S_f^0 и $\Delta_f G^0$ для исследуемых комплексов [MSPc] были рассчитаны согласно методологии, описанной в [48].

Результаты и обсуждение

Согласно данным каждого из использованных нами квантово-химических методов DFT, комплексы типа [MSPc] в принципе способен образовывать любой из ионов M(II) 3d-элементов, за исключением лишь Sc, для которого состояние окисления II является нестабильным. Каждый из этих методов не только предсказывают стабильную молекулярную структуру для каждого из этих комплексов [MSPc], но и показывают такие количественные параметры их молекулярных структур (а именно длины химических связей между атомами и валентные углы), которые лишь незначительно отличаются друг от друга; в этой связи имеет смысл подробнее обсудить эти данные, полученные каким-либо одним из этих трех методов, а именно на примере метода DFT M06/TZVP. Эти данные представлены в Таблице 1.

Сопоставление структурных данных, представленных в Табл. 1, позволяет достаточно четко подразделить рассматриваемые нами металлокомплексы по их структурным параметрам на две группы. К первой из них, к которой принадлежит явное большинство из них (7 из 9); характерной особенностью их является, во-первых, равенство всех длин связей металл–азот и

валентных углов (NMN), образуемых двумя соседними атомами азота и атомом M, входящим в состав хелатного узла MN₃, во-вторых, полная идентичность всех трех 6-членных металлохелатных и всех трех нехелатных, образованных атомами углерода, равно как и 5-членных нехелатных циклов. В эту группу входят [TiSPc], [VSPc], [MnSPc], [CoSPc], [NiSPc], [CuSPc] и [ZnSPc]. В комплексах второй группы две связи металл – азот одинаковы, тогда как третья по своей длине отличается от двух других; аналогичное положение имеет место и в случае валентных углов (NMN). Только что сказанное в полной мере относится и ко всем циклическим группировкам атомов в этих соединениях, где в каждой из их разновидностей два цикла одинаковы как по сумме валентных углов в них, так и по набору отдельных валентных углов, тогда как третий отличается от них. Эту группу составляют два комплекса – [CrSPc] и [FeSPc] (Табл. 1). Как нетрудно заметить исходя из чисто геометрических соображений, в комплексах первой группы атомы азота располагаются в вершинах правильного треугольника, в комплексах второй группы – в вершинах равнобедренного треугольника. В связи с этим стоит отметить, что если исходить из общей структурной формулы I этих комплексов и структурной формулы образующего их макроциклического лиганда (c), то следовало бы ожидать, что отмеченные различия между вышеуказанными параметрами молекулярных структур должно иметь место для ВСЕХ комплексов типа [MSPc], а не только для [CrSPc] и [FeSPc], поскольку эквивалентными друг другу в этих соединениях оказываются лишь по два атома азота из трех, способных образовывать химическую связь с ионами M(II). Почему большинство рассматриваемых нами комплексов не соответствуют этим ожиданиям, а соответствуют им именно комплексы Cr(II) и Fe(II), пока непонятно. Тем не менее у всех этих комплексов есть по крайней мере одна общая черта: в любом из них ни один из ключевых циклических фрагментов его структуры (за исключением лишь [бензо]аннелированных групп) не является плоским, при этом отклонение от компланарности для 5-членных циклов сравнительно мало (менее 5°), для 6-членных циклов оказывается довольно таки заметным. Однако наиболее выраженной является отклонение от компланарности для металлохелатных узлов MN₃, которое составляет не менее 75°, а в некоторых случаях даже более 100° (Табл. 1); что характерно, указанное отклонение с ростом заряда ядра атома M имеет явную тенденцию к снижению, и наименьшее отклонение (75,9°) имеет место в комплексе [ZnSPc] (Табл. 1). Это примечательный факт, если учесть, что в ряду Ti–Zn радиус M(II) достигают минимума в случае M = Ni, и, следовательно, наименьшее отклонения хелатного узла от компланарности должно бы иметь место в [NiSPc]. Характерно также, что расстояния между атомами азота, входящими в хелатный узел MN₃, зависят от природы M и варьируются от 256,9 пм (в [CrSPc]) до 275,9 пм (в [ZnSPc]) (Табл. 1). И как нетрудно подсчитать, размер ячейки хелата макроцикла (соответствующий диаметру окружности, которую можно вписать в тре-

Таблица 1 - Ключевые длины связей, валентные и невалентные углы в молекулярных структурах комплексов [MSPc] полученные с использованием DFT M06/TZVP model chemistry
Table 1 - Key bond lengths, valent and non-valent angles in molecular structures of complexes [MSPc] obtained using DFT M06/TZVP model chemistry

	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Длины связей M–N в хелатном узле MN ₃ , пм									
M1N2	197.9	195.7	198.7	196.7	192.1	187.5	185.0	196.2	187.5
M1N3	197.9	195.7	189.1	196.7	190.6	187.5	185.0	196.2	187.5
M1N5	197.9	195.7	198.7	196.7	192.1	187.5	185.0	196.2	187.5
Межатомные расстояния в хелатном узле MN ₃ , пм									
N2N3	258.9	258.5	256.9	265.8	265.3	262.8	263.3	271.2	275.9
N3N5	258.9	258.5	256.9	265.8	265.3	262.8	263.3	271.2	275.9
N5N2	258.9	258.5	270.4	265.8	260.9	262.8	263.3	271.2	275.9
Длины связей C–N в 6-членных хелатных циклах, пм									
N1C1	133.0	133.2	133.3	133.2	133.1	133.1	133.1	133.4	133.2
C1N2	137.4	136.7	136.1	136.8	137.0	136.8	136.6	135.6	136.9
N2C4	137.4	136.7	136.7	136.8	136.6	136.8	136.6	135.6	136.9
C4N6	133.0	133.2	133.2	133.2	133.2	133.1	133.1	133.4	133.2
N6C12	133.0	133.2	133.2	133.2	133.2	133.1	133.1	133.4	133.2
C12N5	137.4	136.7	136.8	136.8	136.6	136.8	136.6	135.6	136.9
N5C9	137.4	136.7	136.1	136.8	136.9	136.8	136.6	135.6	136.9
C9N4	133.0	133.2	133.3	133.2	133.1	133.1	133.1	133.4	133.2
N4C8	133.0	133.2	133.0	133.2	133.2	133.1	133.1	133.4	133.2
C8N3	137.4	136.7	137.3	136.8	137.0	136.8	136.6	135.6	136.9
N3C5	137.4	136.7	137.3	136.8	137.0	136.8	136.6	135.6	136.9
C5N1	133.0	133.2	133.0	133.2	133.2	133.1	133.1	133.4	133.2
Длины связей C–C в 5-членных нехелатных циклах, пм									
C1C2	145.1	145.2	145.3	145.3	145.4	145.3	145.3	147.1	145.4
C2C3	141.5	141.4	141.4	141.4	141.4	141.5	141.5	140.3	141.4
C3C4	145.1	145.2	145.3	145.3	145.4	145.3	145.3	147.1	145.4
C5C6	145.1	145.2	145.0	145.3	145.1	145.3	145.3	147.1	145.4
C6C7	141.5	141.4	141.6	141.4	141.5	141.5	141.5	140.3	141.4
C7C8	145.1	145.2	145.0	145.3	145.0	145.3	145.3	147.1	145.4
C9C10	145.1	145.2	145.3	145.3	145.4	145.3	145.3	147.1	145.4
C10C11	141.5	141.4	141.4	141.4	141.4	141.5	141.5	140.3	141.4
C11C12	145.1	145.2	145.3	145.3	145.4	145.3	145.3	147.1	145.4
Валентные углы в хелатном узле MN ₃ , град									
N2M1N5	81.7	82.7	85.8	85.0	85.5	89.0	90.7	87.5	94.7
N5M1N3	81.7	82.7	82.9	85.0	87.8	89.0	90.7	87.5	94.7
N3M1N2	81.7	82.7	82.9	85.0	87.8	89.0	90.7	87.5	94.7
Сумма валент-ных углов BAS, deg	245.1	248.1	251.6	255.0	261.1	267.0	272.1	262.4	284.1
Отклонение от плоско- сти, град	114.9	111.9	108.4	105.0	98.9	93.0	87.9	97.6	75.9
Невалентные углы между атомами N в группировке N3, град									
N2N3N5	60.0	60.0	63.6	60.0	59.0	60.0	60.0	60.0	60.0
N3N5N2	60.0	60.0	58.2	60.0	60.5	60.0	60.0	60.0	60.0
N5N2N3	60.0	60.0	58.2	60.0	60.5	60.0	60.0	60.0	60.0
Сумма углов (NBAS), град	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0
Валентные углы в 6-членном хелатном цикле (M1N2C1N1C5N3), град									
M1N2C1	124.4	124.1	124.2	123.4	122.1	123.0	122.6	122.8	120.7
N2C1N1	124.2	124.5	124.0	125.0	125.1	124.8	125.1	126.7	125.7
C1N1C5	121.5	120.9	120.5	122.1	122.2	121.9	121.6	120.6	123.9
N1C5N3	124.2	124.5	125.0	125.0	124.8	124.8	125.1	126.7	125.7
C5N3M1	124.4	124.1	124.1	123.4	123.0	123.0	122.6	122.8	120.7
N3M1N2	81.7	82.7	82.9	85.0	87.8	89.0	90.7	87.5	94.7
Сумма углов BAS ⁶ , град	700.4	700.8	700.7	704.0	705.0	706.4	707.7	707.1	711.4
Отклонение от плоско- сти, град	19.6	19.2	19.3	16.0	15.0	13.6	12.3	12.9	8.6
Валентные углы в 5-членном цикле (N2C1C2C3C4), град									
N2C1C2	106.8	106.6	107.1	106.6	106.3	106.3	106.0	108.0	106.0
C1C2C3	106.7	106.7	106.3	106.6	106.7	106.8	106.8	105.7	106.8
C2C3C4	106.7	106.7	106.6	106.6	106.8	106.8	106.8	105.7	106.8
C3C4N2	106.8	106.6	106.6	106.6	106.4	106.3	106.0	108.0	106.0
C4N2C1	110.0	110.6	110.2	110.5	110.8	110.9	111.2	108.4	110.8
Сумма углов BAS ⁵ , град	537.0	537.2	536.8	536.9	537.0	537.1	536.8	535.8	536.4
Отклонение от плоско- сти, град	3.0	2.8	3.2	3.1	3.0	2.9	3.2	4.2	3.6

угольник, образованный атомами азота) в любом случае превышает 150 пм, а, следовательно, он достаточно велик для того, чтобы в принципе в этой ячейке могли свободно разместиться хотя бы некоторые ионы $M(II)$ 3d-элементов с координационным числом 3, в частности, $Cr(II)$, $Co(II)$, $Zn(II)$. Длины связей углерод–азот и углерод–углерод, как и ожидалось, относительно мало зависят от природы M и находятся в диапазоне (130-140) и (140-150) пм соответственно. Сопоставление структурно-геометрических параметров рассматриваемых нами комплексов $[MSPc]$ с аналогичными данными для комплекса $[BeSPc]$, представленными в статье [26], показывает, что все они, как и ожидалось, имеют тригонально-пирамидальную структуру хелатного узла MN_3 ; при этом в комплексе $[BeSPc]$ вследствие значительно меньшего радиуса его центрального иона металла имеет место и значительно меньшее отклонение от компланарности (около 30°), однако отклонение от компланарности 5- и 6-членных циклов в $[BeSPc]$ лишь немного меньше, чем таковое в комплексах $[MSPc]$, где M – Ti - Zn , которое в целом тоже не слишком велико (не более 5° и 20° соответственно). В $[BeSPc]$ длины связей металл – азот, равно как и валентные и невалентные углы в хелатном узле BeN_3 , равны между собой, так что по своим структурно-геометрическим характеристикам данный металлокомплекс однозначно должен быть отнесен к числу комплексов первой группы. В связи с этим обращает на себя внимание, что для комплексов 3d-элементов с родственными субфталоцианину, но более простым по составу лигандом, а именно субпорфиразином (H_2SP), в число комплексов второй группы, помимо комплексов $[CrSP]$ и $[FeSP]$, попадают также комплексы $[CoSP]$ и $[CuSP]$.

Изображения молекулярных структур металлокомплексов $[MSPc]$ для различных $M(II)$, полученные методом DFT M06/TZVP, в качественном отношении подобны друг другу независимо от того, к какой из двух вышеуказанных групп они относятся; примеры таких изображений для комплексов каждой из этих двух групп приведены на Рис. 1. Изображения молекулярных структур этих же соединений, полученных с использованием альтернативных DFT B3PW91/TZVP и DFT OPBE/TZVP model chemistries, по своему внешнему виду очень сходны с изображениями, полученным DFT M06/TZVP. Электрические моменты диполя для соединений $[MSPc]$, рассчитанные посредством DFT M06/TZVP, представлены в Табл. 2. Как можно видеть из их значений, по своей величине они заметно отличаются от нуля, что вполне объяснимо, поскольку центр симметрии в каждом из этих комплексов отсутствует. Численные значения этого параметра, рассчитанные двумя другими методами DFT, как и параметры молекулярных

структур, для одного и того же комплекса в целом не слишком отличаются друг от друга. Тем не менее нельзя не отметить, что в рамках любого из этих трех методов DFT указанные параметры для разных комплексов весьма существенно отличаются меж собой; что характерно, это имеет место даже среди комплексов первой из указанных выше групп, хотя в качественном отношении их молекулярные структуры похожи.

Ключевые данные анализа NBO, а именно значения эффективных зарядов на центральном атоме M и атомах азота для рассматриваемых (666)макротрициклических соединений, полученные методом DFT M06/TZVP, и значения квадрата оператора углового момента полного спина системы $\langle S^2 \rangle$, представлены в Табл. 3. Согласно этим данным, величины зарядов на отдельных названных выше атомах заметно отличаются от тех, которые они имели бы, если бы все химические связи в этих соединениях были чисто ионными; это обстоятельство является явным указанием на весьма высокую степень делокализации электронной плотности в металлокомплексах типа I. Примечательно, что эффективные заряды на атомах азота N_2 , N_3 и N_5 , связанных с атомом M , по модулю заметно больше зарядов на атомах азота N_1 , N_4 и N_6 , расположенных на периферии макроцикла и не связанных с атомом M . Данный факт, как нам представляется, является результатом взаимодействия комплексообразователя M и связанных с ним атомов азота, разница в электроотрицательности которых по шкале Полинга [(в диапазоне значений (1,54-1,91) и 3,04)] значительно больше, нежели аналогичная разница между атомами азота и связанными с ними атомами углерода (2,55 и 3,04). Обращает на себя внимание, что заряды на указанных в табл. 3 атомах M и N в ряду $[TiSPc]$ – $[ZnSPc]$ изменяются сравнительно мало; тем не менее, для атомов азота в этом ряду имеет место увеличение модуля отрицательного заряда с ростом порядкового номера 3d-элемента, тогда как для атомов M эта динамика оказывается более сложной (Табл. 3).

Основное состояние рассматриваемых металлокомплексов $[MSPc]$ представляет собой спиновый синглет ($[ZnSPc]$), дублет ($[CuSPc]$), триплет ($[TiSPc]$, $[NiSPc]$), квартет ($[VSPc]$, $[CoSPc]$), квинтет ($[CrSPc]$, $[FeSPc]$) и секстет ($[MnSPc]$); эти состояния соответствуют наличию 0, 1, 2, 3, 4 и 5 неспаренных электронов соответственно. Данный вывод прямо следует из численных значений оператора квадрата собственного углового момента полного спина системы $\langle S^2 \rangle$, равного $S(S+1)$ (S – суммарный спин системы) для рассматриваемых комплексов, которые соответствуют именно этим количествам (таблица 3).

Таблица 2 - Электрические моменты диполя (μ , ед. Дебая) для комплексов $[MSPc]$ рассчитанных с использованием DFT M06/TZVP

Table 2 - Electric dipole moments (μ , Debye units) for $[MSPc]$ complexes calculated using DFTM06/TZVP

Металлокомплекс								
$[TiSPc]$	$[VSPc]$	$[CrSPc]$	$[MnSPc]$	$[FeSPc]$	$[CoSPc]$	$[NiSPc]$	$[CuSPc]$	$[ZnSPc]$
5.02	3.57	2.72	2.92	2.37	1.92	1.11	1.93	1.30

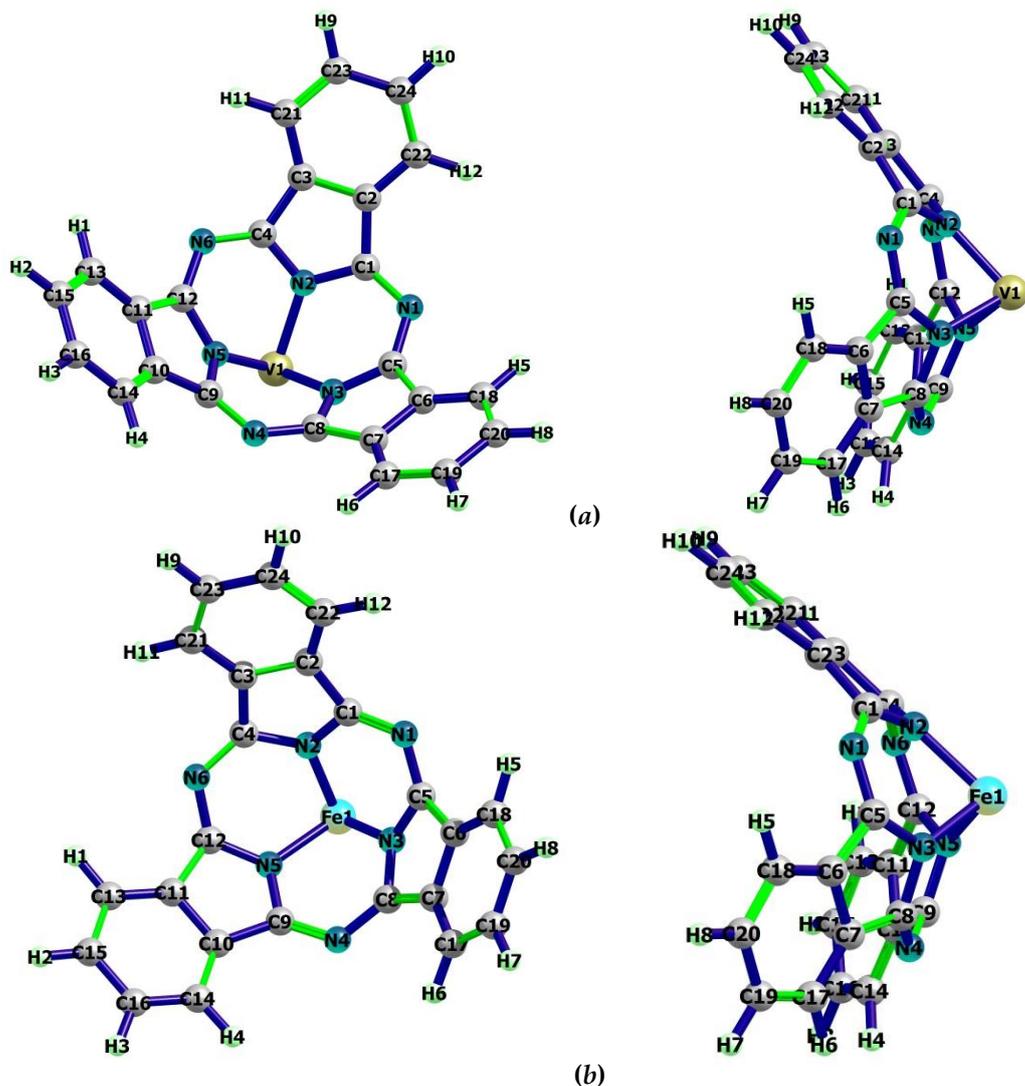


Рис. 1 – Изображения молекулярных структур комплексов M(II) с дважды депротонированной формой субфталоцианина полученные DFT M06/TZVP model chemistry: a: [VSP], b: [FeSP] (слева – вид спереди, справа – вид сбоку)

Fig. 1 – Images of molecular structures of M(II) complexes with doubly deprotonated subphthalocyanine obtained by DFT M06/TZVP model chemistry: a: [VSP], b: [FeSP] (left – front view, right – side view)

Таблица 3 - Данные NBO анализа для комплексов [MSPc] рассчитанные DFT M06/TZVP model chemistry
Table 3 - NBO analysis data for complexes [MSPc] calculated using the DFT M06/TZVP model chemistry

Комплекс	Эффективный заряд на атоме, в ед. заряда электрона (e)							$\langle S^*2 \rangle$
	M1	N1 (1)	N2 (4)	N3 (9)	N4 (12)	N5 (15)	N6 (18)	
[TiSPc]	+1.144	-0.446	-0.584	-0.584	-0.446	-0.583	-0.446	2.0001
[VSPc]	+1.031	-0.455	-0.568	-0.568	-0.455	-0.568	-0.455	3.7501
[CrSPc]	+1.083	-0.451	-0.618	-0.560	-0.451	-0.618	-0.461	6.0002
[MnSPc]	+1.238	-0.457	-0.648	-0.648	-0.457	-0.648	-0.457	8.7501
[FeSPc]	+1.125	-0.452	-0.614	-0.614	-0.452	-0.614	-0.449	6.0002
[CoSPc]	+1.020	-0.446	-0.580	-0.580	-0.446	-0.580	-0.446	3.7502
[NiSPc]	+0.969	-0.453	-0.573	-0.573	-0.453	-0.573	-0.453	2.0000
[CuSPc]	+0.668	-0.496	-0.605	-0.605	-0.496	-0.605	-0.496	3.7510
[ZnSPc]	+1.262	-0.459	-0.675	-0.675	-0.459	-0.675	-0.459	0.0000

Следует отметить, что указанные количества неспаренных электронов для основных состояний этих ком-

плексов совпадают с таковыми для основных состояний соответствующих центральных ионов M(II) тех

3d-элементов, которые входят в их состав. Что характерно, ближайшее возбужденное состояние с иной спиновой мультиплетностью $M = 2S + 1$ почти всегда имеет значительно большую полную энергию по сравнению с полной энергией основного состояния. В этой связи следует отметить, что проверка волновых функций основного и возбужденного состояний на устойчивость в рамках каждого из трех использованных нами методов DFT методов согласно стандартной про-

цедуре STABLE = OPT показала, что волновая функция каждого из указанных выше состояний оказалась устойчивой при рассматриваемых возмущениях для каждого из рассматриваемых комплексов [MSPc].

Изображения высшей занятой и нижней вакантной молекулярных орбиталей (HOMO и LUMO соответственно) рассматриваемых комплексов, полученные с использованием метода DFT M06/TZVP, показаны на рис. 2. Как хорошо видно из него, энергии как HOMO,

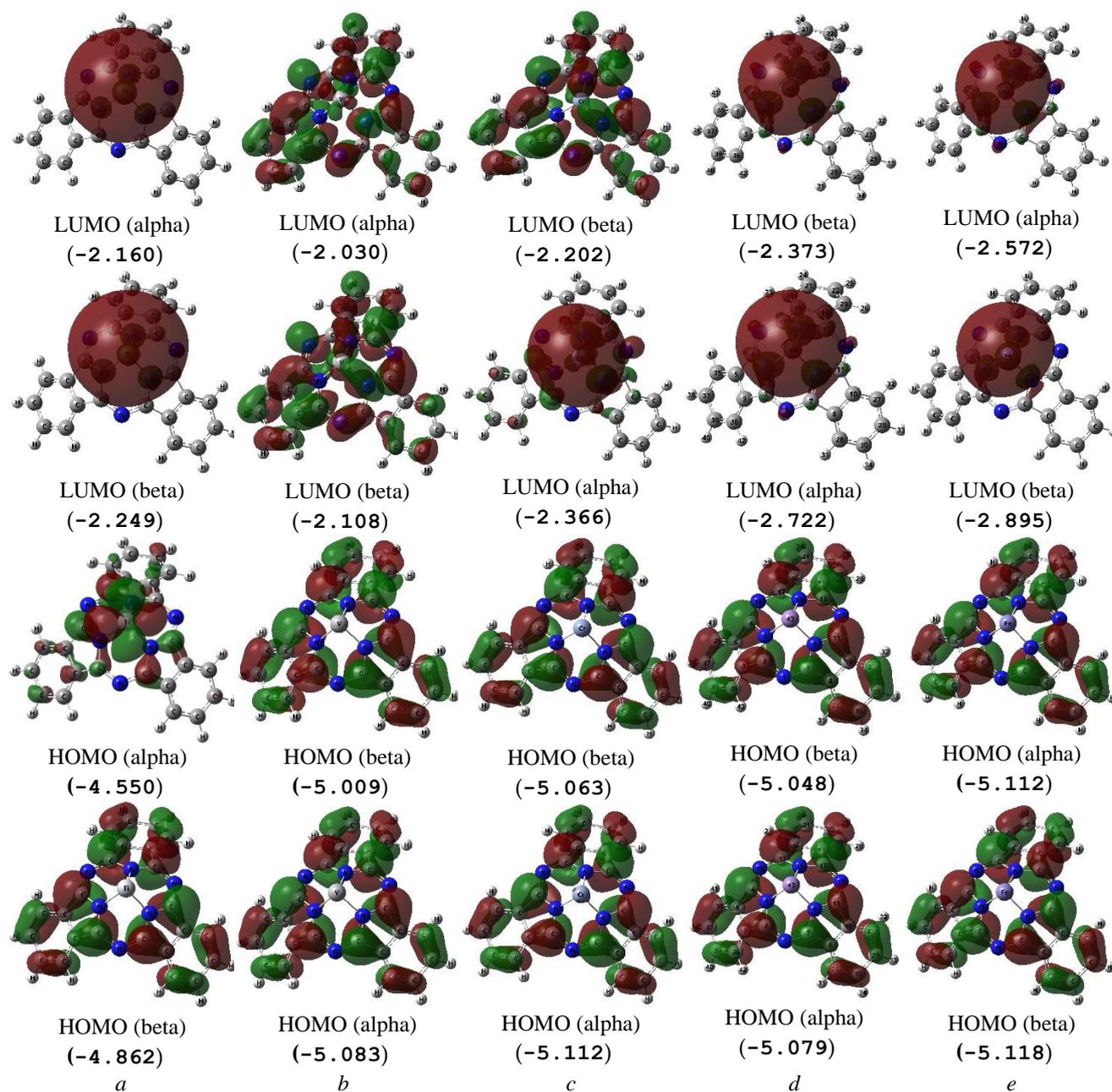


Рис. 2 А - Изображения высших занятых (HOMO) и низших вакантных (LUMO) молекулярных орбиталей комплексов [TiSPc] со спиновой мультиплетностью $M = 3$ (a), [VSPc] с $M = 4$ (b), [CrSPc] с $M = 5$ (c), [MnSPc] с $M = 6$ (d) и [FeSPc] with $M = 5$ (e), полученные с использованием DFT M06/TZVP. Значения энергий данных молекулярных орбиталей (в скобках) выражены в эВ. Символ “alpha” относится к электронам со спином (+1/2), символ “beta” – к электронам со спином (-1/2)

Fig. 2 A - Images of the highest occupied (HOMO) and lowest unoccupied (LUMO) molecular orbitals of [TiSPc] complexes with spin multiplicity $M = 3$ (a), [VSPc] with $M = 4$ (b), [CrSPc] with $M = 5$ (c), [MnSPc] with $M = 6$ (d) and [FeSPc] with $M = 5$ (e), obtained using DFT M06/TZVP. The energy values of the molecular orbitals (in brackets) are expressed in eV. The symbol “alpha” refers to electrons with spin (+1/2), the symbol “beta” refers to electrons with spin (-1/2)

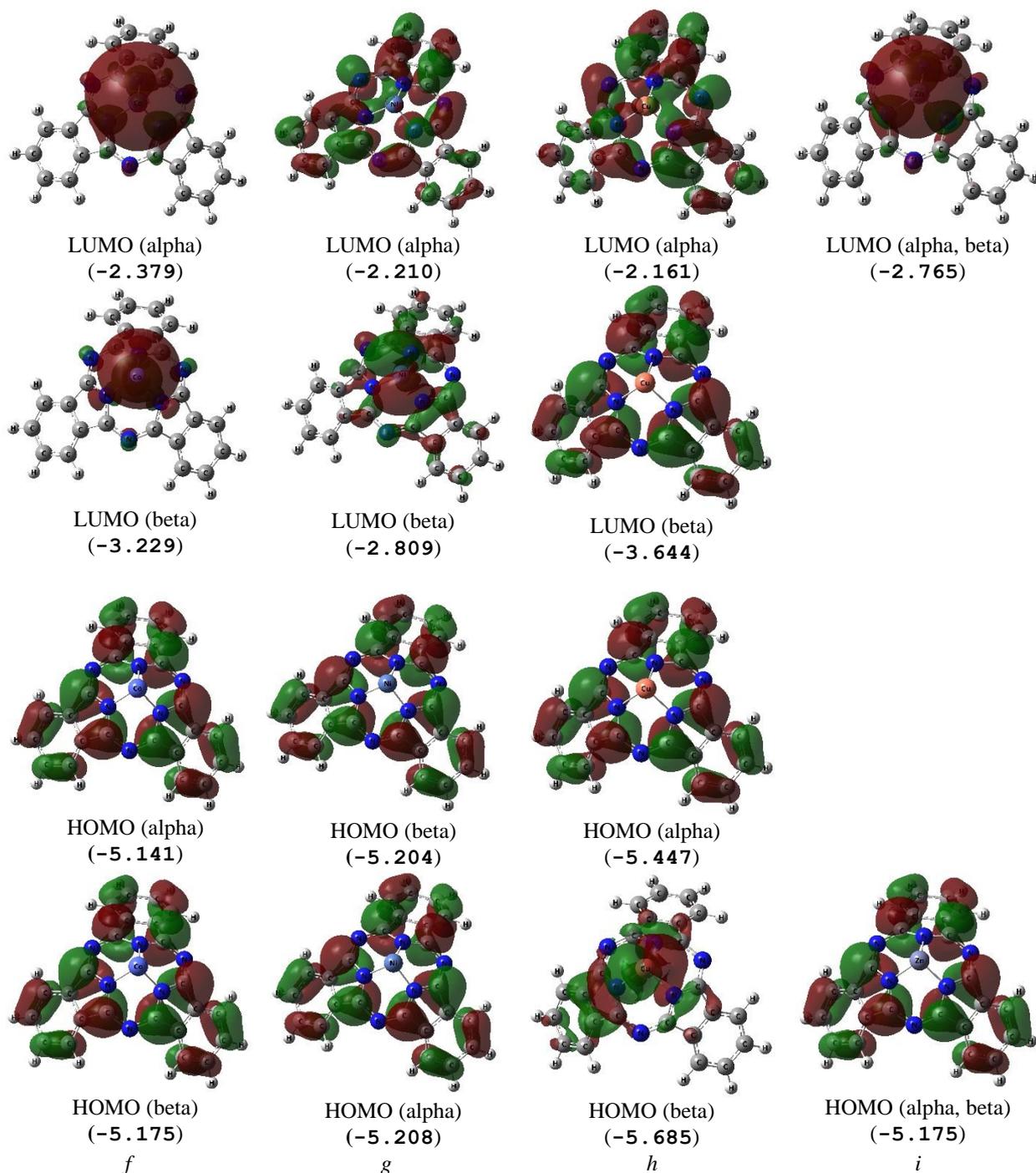


Рис. 2 В - Изображения высших занятых (HOMO) и низших вакантных (LUMO) молекулярных орбиталей комплексов [CoSP] со спиновой мультиплетностью $M = 4$ (*f*), [NiSP] с $M = 3$ (*g*), [CuSP] с $M = 2$ (*h*) и [ZnSP] с $M = 1$ (*i*), полученные с использованием DFT M06/TZVP. Значения энергий данных молекулярных орбиталей (в скобках) выражены в эВ. Символ “alpha” относится к электронам со спином (+1/2), символ “beta” – к электронам со спином (-1/2)

Fig. 2 B - Images of the highest occupied (HOMO) and lowest unoccupied (LUMO) molecular orbitals of [CoSP] complexes with spin multiplicity $M = 4$ (*f*), [NiSP] with $M = 3$ (*g*), [CuSP] with $M = 2$ (*h*) and [ZnSP] with $M = 1$ (*i*), obtained using DFTM06/TZVP. The energy values of the molecular orbitals (in brackets) are expressed in eV. The symbol “alpha” refers to electrons with spin (+1/2), and the symbol “beta” refers to electrons with spin (-1/2)

так и LUMO для электронов с разными спинами в каждом из рассматриваемых [MSPc] различны; более того, в некоторых случаях (а именно для HOMO [TiSPc], [CuSPc] и LUMO [MnSPc], [FeSPc], [CoSPc], [NiSPc], [CuSPc]) разница между ними является весьма существенной. Примечательно, что изображения HOMO с самыми низкими уровнями энергии

[HOMO (alpha) в случае [VSPc], [CrSPc], [MnSPc], [NiSPc], [ZnSPc] и HOMO (beta) в случае [TiSPc], [FeSPc], [CoSPc]) визуально очень похожи друг на друга, тогда как изображение наинизшей HOMO (beta) заметно отличается от них. тогда как для других HOMO и LUMO такое сходство значительно меньше. С другой стороны, формы HOMO и LUMO в случае

одного и того же [MSPc], как правило, похожи друг на друга; исключениями являются лишь [TiSPc], [CrSPc], [NiSPc] and [CuSPc] (рис. 2).

Стандартные термодинамические параметры образования $\Delta_f H^0$, S_f^0 и $\Delta_f G^0$ для рассматриваемых комплексов [MSPc], полученные методом DFT M06/TZVP, приведены в табл. 4. Как нетрудно заметить, для этих координационных соединений значения $\Delta_f H^0$, S_f^0 и $\Delta_f G^0$ положительны; это в свою очередь означает, что ни одно из них не может быть получено из простых веществ, образованных гомоядерными молекулами (т.е. C, N₂ и 3d-элементом M). Тем не менее, согласно данным, полученным в результате квантово-химических расчетов, проведенных тремя независимыми методами теории функционала плотности, а

именно DFT M06/TZVP B3PW91/TZVP, и OPBE/TZVP, каждое из рассмотренных нами в данной статье (666)макротрициклических соединений могло бы существовать в виде индивидуальных химических соединений (по крайней мере, в газовой фазе). Как видно из данных, представленных в Табл. 4, в ряду [TiSPc] – [ZnSPc] наблюдается в целом монотонное уменьшение энергии связи металл-лиганд; некоторое исключение составляет лишь [CrSPc], у которого эта величина существенно меньше, чем у его «соседей» [VSPc] и [MnSPc]. Таким образом, можно предположить, что термодинамическая устойчивость комплексов [MSPc] снижается с ростом атомного номера 3d-элемента (Z).

Таблица 4 - Стандартные энтальпии $\Delta_f H^0$, энтропии S_f^0 , энергии Гиббса $\Delta_f G^0$ образования и энергии связи металл-лиганд для комплексов [MSPc] с различными 3d-элементами (в газовой фазе), рассчитанные с использованием метода DFT M06/TZVP

Table 4 - Standard enthalpies $\Delta_f H^0$, entropies S_f^0 , and Gibbs' energies $\Delta_f G^0$ of formation and metal-ligand bond energies for [MSPc] complexes with various 3d-elements (in gas phase) calculated using DFT M06/TZVP method

Complex	Standard thermodynamical parameters of formation			The value of metal-ligand bond energy, kJ/mol
	$\Delta_f H^0$, kJ/mol	S_f^0 J/mol·K	$\Delta_f G^0$, kJ/mol	
[TiSPc]	1203.4	858.0	1360.0	710.7
[VSPc]	1242.8	857.0	1397.6	713.1
[CrSPc]	1338.3	850.5	1496.0	498.7
[MnSPc]	995.4	849.8	1154.9	725.6
[FeSPc]	1215.2	856.6	1371.2	641.8
[CoSPc]	1305.8	856.2	1462.7	559.4
[NiSPc]	1336.0	856.5	1492.8	534.1
[CuSPc]	1414.9	856.2	1572.9	363.9
[ZnSPc]	1300.2	834.9	1467.0	271.1

Заключение

Как видно из вышеизложенного, данные трех различных методов DFT, а именно на уровне M06/TZVP, B3PW91/TZVP и OPBE/TZVP, свидетельствуют о возможности существования (666)макротрициклических координационных соединений ионов M(II) 3d-элементов типа [MSPc], где SPc²⁻ есть дважды депротонированная форма субфталоцианина (по крайней мере, в газовой фазе). В каждом из этих комплексов имеет место тригонально-пирамидальная координация металлохелатного узла MN₃, причем с весьма значительным (в большинстве случаев, а именно в семи комплексах из девяти – более 90°) отклонением от копланарности, которое весьма сильно зависит от природы M(II) и находится в диапазоне (75-115)°. При этом аналогичное отклонение для 6-членных металлохелатных циклов и примыкающих к ним 5-членных нехелатных циклов оказывается значительно меньшим и составляет не более 20° и 5° соответственно. В этих комплексах имеет место весьма значительная делокализация электронной плотности, вследствие чего эффективные заряды на атомах M намного меньше значения (+2.000 e⁻), которое имело бы место в случае наличия чисто ионных связей M–N. Что важно, молекулярная и

электронная структуры комплексов [MSPc], полученные с использованием указанных выше трех вариантов DFT, в целом совпадают друг с другом как в качественном, так и количественном отношении. В литературе пока нет сведений о этих комплексах типа [MSPc], и теперь дело за подтверждением вышеуказанного предсказания в реальном их синтезе.

Литература

1. K. Kasuda, M. Tsutsui. Some new developments in the chemistry of metallophthalocyanines. *Coord. Chem. Revs.* 32, 1, 67–95 (1980). [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)80370-7](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)80370-7)
2. W. Sliva, B. Mianovska. Metalloporphyrin arrays. *Transit. Met. Chem.* 25, 5, 491–504 (2000). <https://doi.org/10.1023/A:1007054025169>
3. G.M. Mamardashvili, N.Z. Mamardashvili, O.I. Koifman. Self-assembling systems based on porphyrins. *Russ. Chem. Revs.* 77, 1, 59–75 (2008). <https://doi.org/10.1070/RC2008v077n01ABEH003743>
4. O.G. Khelevina, A.S. Malyasova. 40 years with porphyrines. *J. Porphyrins and Phthalocyanines* 23, 11, 1261–1264 (2019). <https://doi.org/10.1142/S1088424619300246>
5. A.L. Thomas. *Phthalocyanines. Research & Applications*, CRC Press, 1990. 304 pp.

6. T. Lomova. Recent progress in organometallic porphyrin-based molecular materials for optical sensing, light conversion, and magnetic cooling. *Appl. Organomet. Chem.*, 35, 8, e6254 (2021). <https://doi.org/10.1002/aoc.6254>
7. C.G. Claessens, D. González-Rodríguez, T. Torres. Subphthalocyanines: singular nonplanar aromatic compounds-synthesis, reactivity, and physical properties. *Chem. Revs.*, 102, 3, 835-885 (2002). <https://doi.org/10.1021/cr0101454>
8. M. Salomé Rodríguez-Morgade, S. Esperanza, T. Torres, J. Barberá. Synthesis, characterization, and properties of subporphyrazines: a new class of nonplanar, aromatic macrocycles with absorption in the green region. *Chemistry – A Eur. J.*, 11, 1, 354-360 (2004). <https://doi.org/10.1002/chem.200400787>
9. H. Gommans, T. Aernouts, B. Verreert, P. Heremans, A. Medina, C.G. Claessens, T. Torres. Perfluorinated Subphthalocyanine as a New Acceptor Material in a Small-Molecule Bilayer Organic Solar Cell. *Adv. Funct. Mater.* 19, 21, 3435-3439 (2009). <https://doi.org/10.1002/adfm.200900524>
10. G.E. Morse, M.G. Helander, J.F. Maka, Z.H. Lu, T.P. Bender. Fluorinated phenoxy boron subphthalocyanines in organic light-emitting diodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2, 7, 1934-1944 (2010). <https://doi.org/10.1021/am1002603>
11. P. Sullivan, A. Duraud, L. Hancox, N. Beaumont, G. Mirri, J.H.R. Tucker, R.A. Hatton, M. Shipman, T.S. Jones. Halogenated boron subphthalocyanines as light harvesting electron acceptors in organic photovoltaics. *Adv. Energy Mater.*, 1, 3, 352-355 (2011). <https://doi.org/10.1002/aenm.201100036>
12. N. Beaumont, S.W. Cho, P. Sullivan, D. Newby, K.E. Smith, T.S. Jones. Boron subphthalocyanine chloride as an electron acceptor for high-voltage fullerene-free organic photovoltaics. *Adv. Funct. Mater.*, 22, 3, 561-566 (2012). <https://doi.org/10.1002/adfm.201101782>
13. G.E. Morse, T.P. Bender. Boron subphthalocyanines as organic electronic materials. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4, 10, 5055-5068 (2012). <https://doi.org/10.1021/am3015197>
14. C.G. Claessens, D. González-Rodríguez, M.S. Rodríguez-Morgade, A. Medina, T. Torres. Subphthalocyanines, Subporphyrazines, and Subporphyrins: Singular Nonplanar Aromatic Systems. *Chem. Revs.*, 114, 4, 2192-2277 (2014). <https://doi.org/10.1021/cr400088w>
15. C.A. Dearden, M. Walker, N. Beaumont, I. Hancox, N.K. Unsworth, P. Sullivan, C.F. McConville, T.S. Jones. High voltage hybrid organic photovoltaics using a zinc oxide acceptor and a subphthalocyanine donor. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16, 35, 18926-18932 (2014). <https://doi.org/10.1039/C4CP02733G>
16. N. Beaumont, J.S. Castrucci, P. Sullivan, G.E. Morse, A.S. Paton, Z.H. Lu, T.P. Bender, T.S. Jones. Acceptor properties of boron subphthalocyanines in fullerene free photovoltaics. *J. Phys. Chem. C*, 118, 27, 14813-14823 (2014). <https://doi.org/10.1021/jp503578g>
17. B. Ebenhoch, N.B.A. Prasetya, V.M. Rotello, G. Cooke, I.D.W. Samuel. Solution-processed boron subphthalocyanine derivatives as acceptors for organic bulk-heterojunction solar cells. *J. Mater. Chem. A*, 3, 14, 7345-7352 (2015). <https://doi.org/10.1039/C5TA00715A>
18. J.S. Castrucci, D.S. Josey, E. Thibau, Z.H. Lu, T.P. Bender. Boron Subphthalocyanines as Triplet Harvesting Materials within Organic Photovoltaics. *J. Phys. Chem. Lett.* 6, 15, 3121-3125 (2015). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b01254>
19. G. Sfyrí, C.V. Kumar, G. Sabapathi, L. Giribabu, K.S. Andrikopoulos, E. Stathatos, P. Lianos. Subphthalocyanine as hole transporting material for perovskite solar cells. *RSC Adv.*, 5, 85, 69813-69818 (2015). <https://doi.org/10.1039/C5RA12004G>
20. G.I. Pakhomov, V.V. Travkin, M. Hamdoush, Y.A. Zhabanov, P.A. Stuzhin. Thiadiazole Fused Subporphyrazines as Acceptors in Organic Photovoltaic Cells. *Macroheterocycles*, 10, 4-5, 548-551 (2017). <https://doi.org/10.6060/mhc171038s>
21. H. Lee, S.W. Ahn, S.H. Ryu, B.K. Ryu, M.H. Lee, S.W. Cho, K.E. Smith, T.S. Jones. Interfacial electronic structure of Cl6SubPc non-fullerene acceptors in organic photovoltaics using soft X-ray spectroscopies. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19, 47, 31628-31633 (2017). <https://doi.org/10.1039/C7CP04876A>
22. P.A. Stuzhin, I.A. Skvortsov, Y.A. Zhabanov, N.V. Somov, O.V. Razgonyayev, I.A. Nikitin, O.I. Koifman. Subphthalocyanine azaanalogues – Boron (III) subporphyrazines with fused pyrazine fragments. *Dyes and Pigments* 162, 1, 888-897 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.11.006>
23. M. Hamdoush, K. Nikitin, I. Skvortsov, N. Somov, Y. Zhabanov, P.A. Stuzhin. Influence of heteroatom substitution in benzene rings on structural features and spectral properties of subphthalocyanine dyes. *Dyes and Pigments*, 170, 1, 107584 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.107584>
24. A. Mizrahi, E. Bukuroshi, J. Vestfrid, T.P. Bender, Z. Gross. Axial/Peripheral Chloride/Fluoride-Substituted Boron Subphthalocyanines as Electron Acceptors. *Inorg. Chem.* 59, 5, 2641-2645 (2020). <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b03529>
25. I.A. Skvortsov, U.P. Kovkova, Y.A. Zhabanov, I.A. Khodov, N.V. Somov, G.L. Pakhomov, P.A. Stuzhin. Subphthalocyanine-type dye with enhanced electron affinity: Effect of combined azasubstitution and peripheral chlorination. *Dyes and Pigments* 185, 1, 108944 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2020.108944>
26. D.V. Chachkov, O.V. Mikhailov, G.V. Girichev. First Examples of s-Metal Complexes with Subporphyrazine and Its Phenylene-Annulated Derivatives: DFT Calculations. *Int. J. Mol. Sci.* 25, 13, 6897 (2024). <https://doi.org/10.3390/ijms25136897>
27. Y. Zhao, D.G. Truhlar. Comparative DFT study of van der Waals complexes: Rare-gas dimers, alkaline-earth dimers, zinc dimer, and zinc-rare-gas dimers. *J. Phys. Chem.*, 110, 5121-5129 (2006). <https://doi.org/10.1021/jp060231d>
28. Y. Zhao, D.G. Truhlar. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. *Theor. Chem. Acc.*, 120, 1, 215-241 (2008). <https://doi.org/10.1007/s00214-007-0310-x>
29. A. Schaefer, C. Huber, R. Ahlrichs. Fully optimized contracted Gaussian-basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr. *J. Chem. Phys.*, 100, 8, 5829-5835 (1994). <https://doi.org/10.1063/1.467146>
30. A.D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*, 38, 6, 3098-3100 (1988). <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>
31. J.P. Perdew, K. Burke, Y. Wang. Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system. *Phys. Rev. B*, 54, 23, 16533-16539 (1996). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.16533>
32. M.G. Medvedev, I.S. Bushmarinov, J. Sun, J.P. Perdew, K.A. Lyssenko. Density functional theory is straying from the path toward the exact functional. *Science*, 355, 6320, 49-52 (2017). <https://doi.org/10.1126/science.aah5975>
33. O.V. Mikhailov, D.V. Chachkov. DFT Quantum-Chemical Modeling Molecular Structures of Cobalt Macrocylic Complexes with Porphyrazine or Its Benzo-Derivatives and Two Oxygen Acido Ligands. *Int. J. Mol. Sciences*, 21, 23, 9085 (2020). <https://doi.org/10.3390/ijms21239085>
34. D.V. Chachkov, O.V. Mikhailov. Heteroligand Iron(V) Complexes Containing Porphyrazine, trans-Di[benzo]porphyrazine or Tetra[benzo]porphyrazine, Oxo and Fluoro Ligands: DFT Quantum-Chemical Study. *Int. J. Mol. Sciences*, 24, 7, 6442 (2023). <https://doi.org/10.3390/ijms24076442>
35. O.V. Mikhailov, D.V. Chachkov. Molecular Structure of M(N₁₃) Compounds with 12-Membered Nitrogen-Containing

Cycle and Axial Nitrogen Atom (M = Mn, Fe): Quantum-Chemical Design by DFT Method. *Quantum Rep.* 5, 1, 282–293 (2023). <https://doi.org/10.3390/quantum5010019>

36. D.V. Chachkov, O.V. Mikhailov. DFT Method Used for Prediction of Molecular and Electronic Structures of Mn(VI) Macrocyclic Complexes with Porphyrine/ Phthalocyanine and Two Oxo Ligands. *Materials* 16, 6, 2394 (2023). <https://doi.org/10.3390/ma16062394>

37. W.M. Hoe, A. Cohen, N.C. Handy. Assessment of a new local exchange functional OPTX. *Chem. Phys. Lett.* 341, 3–4, 319–328 (2001). [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(01\)00581-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(01)00581-4)

38. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* 78, 7, 1396–1396 (1997). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>

39. H. Paulsen, L. Duellund, H. Winkler, H. Toftlund, A.X. Trautwein. Free Energy of Spin-Crossover Complexes Calculated with Density Functional Methods. *Inorg. Chem.* 40, 9, 2201–2203 (2001). <https://doi.org/10.1021/ic000954q>

40. M. Swart, A.R. Groenhof, A.W. Ehlers, K. Lammertsma. Validation of Exchange Correlation Functionals for Spin States of Iron Complexes. *J. Phys. Chem. A* 108, 25, 5479–5483 (2004). <https://doi.org/10.1021/jp049043i>

41. M. Swart, A.W. Ehlers, K. Lammertsma. Performance of the OPBE exchange-correlation functional. *Mol. Phys.* 102, 23, 2467–2474 (2004). <https://doi.org/10.1080/0026897042000275017>

42. M. Swart. Metal–ligand bonding in metallocenes: Differentiation between spin state, electrostatic and covalent bonding. *Inorg. Chim. Acta* 360, 1, 179–189 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.ica.2006.07.073>

43. S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg. A consistent and accurate ab initio parameterization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H–Pu. *J. Chem. Phys.*, 132, 15, 154104 (2010). <https://doi.org/10.1063/1.3382344>

44. O.V. Mikhailov. Molecular structures of metal macrocyclic compounds with nitrogen, oxygen, and sulfur atoms in macrocycles arising in “self-assembly” processes: quantum-chemical modeling. *Struct. Chem.*, 29, 3, 777–802 (2018). <https://doi.org/10.1007/s11224-018-1091-7>

45. K. Liu, Y. Lei, G. Wang. Correlation between oxygen adsorption energy and electronic structure of transition metal macrocyclic complexes. *J. Chem. Phys.* 139, 20, 204306 (2013). <https://doi.org/10.1063/1.4832696>

46. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian 09, Revision A.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

47. F. Weinhold, C.R. Landis, E.D. Glendening. What is NBO analysis and how is it useful? *Int. Rev. Phys. Chem.* 35, 3, 399–440 (2016). <https://doi.org/10.1080/0144235X.2016.1192262>

48. J.W. Ochterski. Thermochemistry in Gaussian. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2000.

References

1. K. Kasuda, M. Tsutsui. Some new developments in the chemistry of metallophthalocyanines. *Coord. Chem. Revs.* 32, 1, 67–95 (1980). [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)80370-7](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)80370-7)
2. W. Sliva, B. Mianovska. Metalloporphyrin arrays. *Transit. Met. Chem.* 25, 5, 491–504 (2000). <https://doi.org/10.1023/A:1007054025169>
3. G.M. Mamardashvili, N.Z. Mamardashvili, O.I. Koifman. Self-assembling systems based on porphyrins. *Russ. Chem. Revs.* 77, 1, 59–75 (2008). <https://doi.org/10.1070/RC2008v077n01ABEH003743>
4. O.G. Khelevina, A.S. Malyasova. 40 years with porphyrines. *J. Porphyrins and Phthalocyanines* 23, 11, 1261–1264 (2019). <https://doi.org/10.1142/S1088424619300246>
5. A.L. Thomas. *Phthalocyanines. Research & Applications*, CRC Press, 1990. 304 pp.
6. T. Lomova. Recent progress in organometallic porphyrin-based molecular materials for optical sensing, light conversion, and magnetic cooling. *Appl. Organomet. Chem.*, 35, 8, e6254 (2021). <https://doi.org/10.1002/aoc.6254>
7. C.G. Claessens, D. González-Rodríguez, T. Torres. Subphthalocyanines: singular nonplanar aromatic compounds—synthesis, reactivity, and physical properties. *Chem. Revs.*, 102, 3, 835–885 (2002). <https://doi.org/10.1021/cr0101454>
8. M. Salomé Rodríguez-Morgade, S. Esperanza, T. Torres, J. Barberá. Synthesis, characterization, and properties of subporphyrines: a new class of nonplanar, aromatic macrocycles with absorption in the green region. *Chemistry – A Eur. J.*, 11, 1, 354–360 (2004). <https://doi.org/10.1002/chem.200400787>
9. H. Gommans, T. Aernouts, B. Verreet, P. Heremans, A. Medina, C.G. Claessens, T. Torres. Perfluorinated Subphthalocyanine as a New Acceptor Material in a Small-Molecule Bilayer Organic Solar Cell. *Adv. Funct. Mater.* 19, 21, 3435–3439 (2009). <https://doi.org/10.1002/adfm.200900524>
10. G.E. Morse, M.G. Helander, J.F. Maka, Z.H. Lu, T.P. Bender. Fluorinated phenoxy boron subphthalocyanines in organic light-emitting diodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2, 7, 1934–1944 (2010). <https://doi.org/10.1021/am1002603>
11. P. Sullivan, A. Duraud, L. Hancox, N. Beaumont, G. Mirri, J.H.R. Tucker, R.A. Hatton, M. Shipman, T.S. Jones. Halogenated boron subphthalocyanines as light harvesting electron acceptors in organic photovoltaics. *Adv. Energy Mater.*, 1, 3, 352–355 (2011). <https://doi.org/10.1002/aenm.201100036>
12. N. Beaumont, S.W. Cho, P. Sullivan, D. Newby, K.E. Smith, T.S. Jones. Boron subphthalocyanine chloride as an electron acceptor for high-voltage fullerene-free organic photovoltaics. *Adv. Funct. Mater.*, 22, 3, 561–566 (2012). <https://doi.org/10.1002/adfm.201101782>
13. G.E. Morse, T.P. Bender. Boron subphthalocyanines as organic electronic materials. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4, 10, 5055–5068 (2012). <https://doi.org/10.1021/am3015197>
14. C.G. Claessens, D. González-Rodríguez, M.S. Rodríguez-Morgade, A. Medina, T. Torres. Subphthalocyanines, Subporphyrines, and Subporphyrins: Singular Nonplanar Aromatic Systems. *Chem. Revs.*, 114, 4, 2192–2277 (2014). <https://doi.org/10.1021/cr400088w>
15. C.A. Dearden, M. Walker, N. Beaumont, I. Hancox, N.K. Unsworth, P. Sullivan, C.F. McConville, T.S. Jones. High voltage hybrid organic photovoltaics using a zinc oxide acceptor and a subphthalocyanine donor. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16, 35, 18926–18932 (2014). <https://doi.org/10.1039/C4CP02733G>
16. N. Beaumont, J.S. Castrucci, P. Sullivan, G.E. Morse, A.S. Paton, Z.H. Lu, T.P. Bender, T.S. Jones. Acceptor properties of boron subphthalocyanines in fullerene free photovoltaics. *J. Phys. Chem. C*, 118, 27, 14813–14823 (2014). <https://doi.org/10.1021/jp503578g>

17. B. Ebenhoch, N.B.A. Prasetya, V.M. Rotello, G. Cooke, I.D.W. Samuel. Solution-processed boron subphthalocyanine derivatives as acceptors for organic bulk-heterojunction solar cells. *J. Mater. Chem. A*, 3, 14, 7345-7352 (2015). <https://doi.org/10.1039/C5TA00715A>
18. J.S. Castrucci, D.S. Josey, E. Thibau, Z.H. Lu, T.P. Bender. Boron Subphthalocyanines as Triplet Harvesting Materials within Organic Photovoltaics. *J. Phys. Chem. Lett.* 6, 15, 3121-3125 (2015). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b01254>
19. G. Sfyri, C.V. Kumar, G. Sabapathi, L. Giribabu, K.S. Andrikopoulos, E. Stathatos, P. Lianos. Subphthalocyanine as hole transporting material for perovskite solar cells. *RSC Adv.*, 5, 85, 69813-69818 (2015). <https://doi.org/10.1039/C5RA12004G>
20. G.I. Pakhomov, V.V. Travkin, M. Hamdoush, Y.A. Zhabanov, P.A. Stuzhin. Thiadiazole Fused Subporphyrazines as Acceptors in Organic Photovoltaic Cells. *Macroheterocycles*, 10, 4-5, 548-551 (2017). <https://doi.org/10.6060/mhc171038s>
21. H. Lee, S.W. Ahn, S.H. Ryu, B.K. Ryu, M.H. Lee, S.W. Cho, K.E. Smith, T.S. Jones. Interfacial electronic structure of Cl6SubPc non-fullerene acceptors in organic photovoltaics using soft X-ray spectroscopies. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19, 47, 31628-31633 (2017). <https://doi.org/10.1039/C7CP04876A>
22. P.A. Stuzhin, I.A. Skvortsov, Y.A. Zhabanov, N.V. Somov, O.V. Razzonyaev, I.A. Nikitin, O.I. Koifman. Subphthalocyanine azaanalogues – Boron (III) subporphyrazines with fused pyrazine fragments. *Dyes and Pigments* 162, 1, 888-897 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.11.006>
23. M. Hamdoush, K. Nikitin, I. Skvortsov, N. Somov, Y. Zhabanov, P.A. Stuzhin. Influence of heteroatom substitution in benzene rings on structural features and spectral properties of subphthalocyanine dyes. *Dyes and Pigments*, 170, 1, 107584 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.107584>
24. A. Mizrahi, E. Bukuroshi, J. Vestfrid, T.P. Bender, Z. Gross. Axial/Peripheral Chloride/Fluoride-Substituted Boron Subphthalocyanines as Electron Acceptors. *Inorg. Chem.* 59, 5, 2641-2645 (2020). <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b03529>
25. I.A. Skvortsov, U.P. Kovkova, Y.A. Zhabanov, I.A. Khodov, N.V. Somov, G.L. Pakhomov, P.A. Stuzhin. Subphthalocyanine-type dye with enhanced electron affinity: Effect of combined azasubstitution and peripheral chlorination. *Dyes and Pigments* 185, 1, 108944 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2020.108944>
26. D.V. Chachkov, O.V. Mikhailov, G.V. Girichev. First Examples of s-Metal Complexes with Subporphyrazine and Its Phenylene-Annulated Derivatives: DFT Calculations. *Int. J. Mol. Sci.* 25, 13, 6897 (2024). <https://doi.org/10.3390/ijms25136897>
27. Y. Zhao, D.G. Truhlar. Comparative DFT study of van der Waals complexes: Rare-gas dimers, alkaline-earth dimers, zinc dimer, and zinc-rare-gas dimers. *J. Phys. Chem.*, 110, 5121-5129 (2006). <https://doi.org/10.1021/jp060231d>
28. Y. Zhao, D.G. Truhlar. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. *Theor. Chem. Acc.*, 120, 1, 215-241 (2008). <https://doi.org/10.1007/s00214-007-0310-x>
29. A. Schaefer, C. Huber, R. Ahlrichs. Fully optimized contracted Gaussian-basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr. *J. Chem. Phys.*, 100, 8, 5829-5835 (1994). <https://doi.org/10.1063/1.467146>
30. A.D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Revs. A*, 38, 6, 3098-3100 (1988). <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>
31. J.P. Perdew, K. Burke, Y. Wang. Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system. *Phys. Revs. B*, 54, 23, 16533-16539 (1996). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.16533>
32. M.G. Medvedev, I.S. Bushmarinov, J. Sun, J.P. Perdew, K.A. Lyssenko. Density functional theory is straying from the path toward the exact functional. *Science*, 355, 6320, 49-52 (2017). <https://doi.org/10.1126/science.aah5975>
33. O.V. Mikhailov, D.V. Chachkov. DFT Quantum-Chemical Modeling Molecular Structures of Cobalt Macrocylic Complexes with Porphyrazine or Its Benzo-Derivatives and Two Oxygen Acido Ligands. *Int. J. Mol. Sciences*, 21, 23, 9085 (2020). <https://doi.org/10.3390/ijms21239085>
34. D.V. Chachkov, O.V. Mikhailov. Heteroligand Iron(V) Complexes Containing Porphyrazine, trans-Di[benzo]porphyrazine or Tetra[benzo]porphyrazine, Oxo and Fluoro Ligands: DFT Quantum-Chemical Study. *Int. J. Mol. Sciences*, 24, 7, 6442 (2023). <https://doi.org/10.3390/ijms24076442>
35. O.V. Mikhailov, D.V. Chachkov. Molecular Structure of M(N₁₃) Compounds with 12-Membered Nitrogen-Containing Cycle and Axial Nitrogen Atom (M = Mn, Fe): Quantum-Chemical Design by DFT Method. *Quantum Rep.* 5, 1, 282–293 (2023). <https://doi.org/10.3390/quantum5010019>
36. D.V. Chachkov, O.V. Mikhailov. DFT Method Used for Prediction of Molecular and Electronic Structures of Mn(VI) Macrocylic Complexes with Porhyrazine/ Phthalocyanine and Two Oxo Ligands. *Materials* 16, 6, 2394 (2023). <https://doi.org/10.3390/ma16062394>
37. W.M. Hoe, A. Cohen, N.C. Handy. Assessment of a new local exchange functional OPTX. *Chem. Phys. Lett.* 341, 3-4, 319–328 (2001). [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(01\)00581-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(01)00581-4)
38. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* 78, 7, 1396-1396 (1997). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
39. H. Paulsen, L. Duelund, H. Winkler, H. Toftlund, A.X. Trautwein. Free Energy of Spin-Crossover Complexes Calculated with Density Functional Methods. *Inorg. Chem.* 40, 9, 2201–2203 (2001). <https://doi.org/10.1021/ic000954q>
40. M. Swart, A.R. Groenhof, A.W. Ehlers, K. Lammertsma. Validation of Exchange Correlation Functionals for Spin States of Iron Complexes. *J. Phys. Chem. A* 108, 25, 5479–5483 (2004). <https://doi.org/10.1021/jp049043i>
41. M. Swart, A.W. Ehlers, K. Lammertsma. Performance of the OPBE exchange-correlation functional. *Mol. Phys.* 102, 23, 2467–2474 (2004). <https://doi.org/10.1080/0026897042000275017>
42. M. Swart. Metal–ligand bonding in metallocenes: Differentiation between spin state, electrostatic and covalent bonding. *Inorg. Chim. Acta* 360, 1, 179–189 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.ica.2006.07.073>
43. S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg. A consistent and accurate ab initio parameterization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J. Chem. Phys.*, 132, 15, 154104 (2010). <https://doi.org/10.1063/1.3382344>
44. O.V. Mikhailov. Molecular structures of metal macrocylic compounds with nitrogen, oxygen, and sulfur atoms in macrocycles arising in “self-assembly” processes: quantum-chemical modeling. *Struct. Chem.*, 29, 3, 777-802 (2018). <https://doi.org/10.1007/s11224-018-1091-7>
45. K. Liu, Y. Lei, G. Wang. Correlation between oxygen adsorption energy and electronic structure of transition metal macrocylic complexes. *J. Chem. Phys.* 139, 20, 204306 (2013). <https://doi.org/10.1063/1.4832696>
46. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H.

Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J.

Fox, Gaussian 09, Revision A.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

47. F. Weinhold, C.R. Landis, E.D. Glendening. What is NBO analysis and how is it useful? *Int. Rev. Phys. Chem.* 35, 3, 399–440 (2016).

<https://doi.org/10.1080/0144235X.2016.1192262>

48. J.W. Ochterski. Thermochemistry in Gaussian. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2000.

© **Д. В. Чачков** – к.х.н., с.н.с. Казанский Национальный Исследовательский Технологический Университет (КНИТУ), Казань, Россия, chachkov@yandex.ru; **О. В. Михайлов** – д.х.н., профессор кафедры Аналитической химии, сертификации и менеджмента качества, КНИТУ, ovm@kstu.ru.

© **D. V. Chachkov** – Ph.D (Chemical Sci.), Senior Researcher, Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, chachkov@yandex.ru; **O. V. Mikhailov** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor of the Department of Analytical Chemistry, Certification and Quality Management, KNRTU, ovm@kstu.ru.

Дата поступления рукописи в редакцию – 26.06.25.

Дата принятия рукописи в печать – 02.07.25.