

ХИМИЯ

УДК 541.49

DOI 10.55421/3034-4689_2026_29_1_5

О. В. Михайлов, Д. В. Чачков

ДЕЙТЕРИРОВАННЫЕ ЦИС- И ТРАНС-ДИ[БЕНЗО]ПОРФИРАЗИНЫ: КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ (D,D)-ИЗОМЕРИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ DFT

Ключевые слова: (D,D)-изомерия, цис-ди[бензо](D,D)порфиразин, транс-ди[бензо](D,D)порфиразин, молекулярная структура, термодинамические параметры, DFT.

С использованием двух вариантов теории функционала плотности (DFT), а именно B3PW91/TZVP и DFT M06/TZVP model chemistries осуществлен квантово-химический расчет молекулярных структур потенциальных изомерных [бензо]аннелированных производных порфиразина – цис- и транс-ди[бензо]порфиразинов, содержащих дейтерированные группы (ND) в положениях 21 и 23. В результате этих расчетов установлено, что первое из этих соединений может существовать в виде четырех, тогда как второе – в виде двух изомеров, различающихся между собой взаимной ориентацией атомов дейтерия, связанных с атомами азота. Приведены основные параметры молекулярных структур этих (D,D)-изомерных соединений, а также значения их полных энергий, стандартной энталпии, энтропии и энергии Гиббса образования. Рассчитаны относительные полные энергии всех рассматриваемых соединений, на основании которых констатировано, что наиболее устойчивым среди дейтерированных ди[бензо]порфиразинов является (D,D)-изомер с транс-ориентацией атомов дейтерия, связанных с атомами азота, тогда как (D,D)-изомеры с цис-ориентацией атомов дейтерия обладают значительно большими полными энергиями и, следовательно, намного меньшей устойчивостью. Отмечено также, что для каждого из ди[бензо]порфиразинов более устойчивым является (D,D)-изомер, нежели соответствующий (H,H)-изомер. Определены ключевые параметры, которые относятся к молекулярным и электронным структурам ди[бензо](D,D)порфиразинов, а именно длины связей, валентные и невалентные углы, а также к данным их NBO анализа, и отмечено, что они практически не отличаются от таковых для аналогичных им по структуре ди[бензо](H,H)порфиразинов. Отмечено также хорошее согласие между расчетными данными, полученными с использованием двух вышеуказанных DFT model chemistries.

О. В. Михайлов, Д. В. Чачков

DEUTERATED CIS- AND TRANS-DI[BENZO]PORPHYRAZINES: QUANTUM CHEMICAL CONSIDERATION OF (D,D)-ISOMERISM USING DFT

Keywords: (D,D)-isomerism, cis-di[benzo](D,D)porphyrazine, trans-di[benzo](D,D)porphyrazine, molecular structure, thermodynamical parameters, DFT.

Using two versions of the density functional theory (DFT), namely B3PW91/TZVP and DFT M06/TZVP model chemistries, a quantum-chemical calculation of the molecular structures of potential isomeric [benzo]annulated derivatives of porphyrazine – cis- and trans-di[benzo]porphyrazines containing deuterated groups (ND) at positions 21 and 23 – was performed. As a result of these calculations, it was established that the first of these compounds can exist in the form of four, while the second – in the form of two isomers, differing from each other in the mutual orientation of the deuterium atoms bonded to the nitrogen atoms. The main parameters of the molecular structures of these (D,D)-isomeric compounds, as well as the values of their total energies, standard enthalpy, entropy and Gibbs energy of formation are presented. The relative total energies of all the compounds under consideration were calculated, which revealed that the most stable of the deuterated di[benzo]porphyrazines is the (D,D)-isomer with trans-orientation of the deuterium atoms bonded to the nitrogen atoms, whereas the (D,D)-isomers with cis-orientation of the deuterium atoms have significantly higher total energies and, consequently, much lower stability. It was also noted that for each of the di[benzo]porphyrazines, the (D,D)-isomer is more stable than the corresponding (H,H)-isomer. The key parameters related to the molecular and electronic structures of di[benzo](D,D)porphyrazines, namely, bond lengths, bond and non-bonded angles, and to the data of their NBO analysis, were determined, and it was noted that they are virtually identical to those for di[benzo](H,H)porphyrazines similar in structure. Good agreement was also noted between the calculated data obtained using the two above-mentioned DFT model chemistries.

Введение

В исключительно богатой литературе, посвященной порфиразину и его многочисленным производным, однако, практически отсутствуют сведения как экспериментального, так и теоретического характера о ди[бензо]аннелированных порфиразинах (см, в частности, [1-7]), хотя как они сами, так и образуемые ими металлокомплексы как с сугубо академической, так и практической точки зрения представляют не меньший интерес, нежели комплексы с рассматривавшимися в

цитированной в [1-7] (а также и в иной) литературе производными порфиразина. Для этих соединений теоретически возможна т.н. (H,H)-изомерия, связанная с различной ориентацией друг относительно друга двух атомов водорода, соединенных с донорными атомами азота, каждый из которых в свою очередь способен к замещению на атом соответствующего s-, p-, d- или f-элемента. Эта специфическая изомерия была рассмотрена ранее в статье [8]; согласно данным этой работы, ди[бензо]порфиразин с цис-аннелированными [бензо]группами способен существовать в виде

четырех изомеров, тогда как ди[бензо]порфиразин с транс-аннелированными [бензо]группами – в виде двух изомеров. Совершенно аналогичные по составу и структуре изомеры должен иметь и (N,N)-дейтериированный ди[бензо]порфиразин, в котором атомы азота,

находящиеся в положениях 21 и 23, связаны не с атомами водорода (protium), а с атомами другого стабильного изотопа водорода – deutrium (D). Эти изомеры представлены на Scheme 1. Как известно, замена атомов протия на атомы дейтерия в ряде случаев заметно сказывается на физико-химических характеристиках

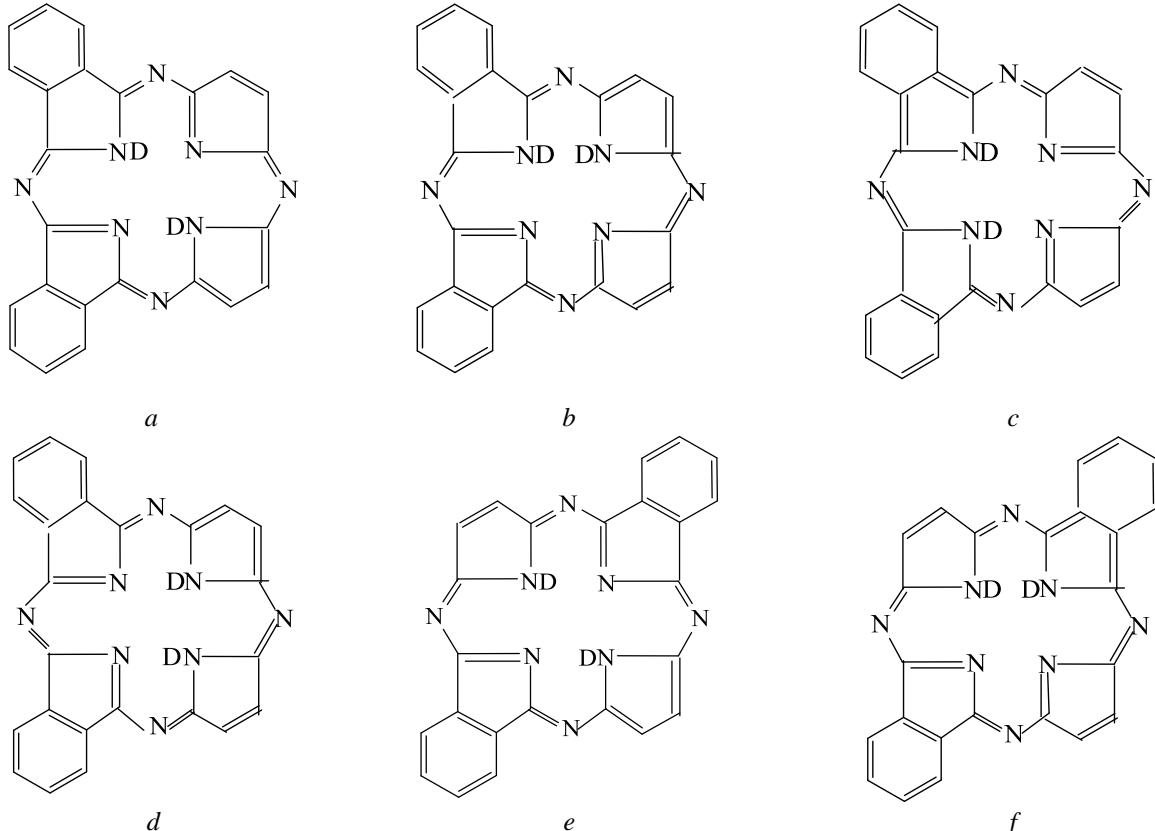


Рис. 1 - (a) *Cis*-di[benzo](21D,23D)porphyrazine, (b) *cis*-di[benzo](21D,22D)porphyrazine, (c) *cis*-di[benzo](21D,24D)porphyrazine, (d) *cis*-di[benzo](22D,23D)porphyrazine, (e) *trans*-di[benzo](21D,23D)porphyrazine and (f) *trans*-di[benzo](21D,22D)porphyrazine

Fig. 1 - (a) *Cis*-di[benzo](21D,23D)porphyrazine, (b) *cis*-di[benzo](21D,22D)porphyrazine, (c) *cis*-di[benzo](21D,24D)porphyrazine, (d) *cis*-di[benzo](22D,23D)porphyrazine, (e) *trans*-di[benzo](21D,23D)porphyrazine and (f) *trans*-di[benzo](21D,22D)porphyrazine

веществ, содержащих атомы водорода; классическим примером может служить т.н. «тяжелая вода» D₂O, которая довольно существенно отличается по ряду показателей от «обычной» воды H₂O, содержащей протий. Как нам представляется, (N,N)-дейтерированные ди[бензо]порфиразины являются весьма удобными объектами для того, чтобы проследить влияние дейтерирования (т.е. замены отдельных атомов протия на дейтерий) на молекулярные, электронные и термодинамические характеристики порфириноидов, поскольку здесь при одном и том же стехиометрическом составе возможны вышеуказанные шесть изомеров, в которых сочетаются два вида изомерии – изомерия, связанная с различным расположением [бензо]аннелированных групп, и изомерия, связанная с различным расположением (ND)-групп. С учетом этого обстоятельства представляется интересным именно на этих соединениях посмотреть, во-первых, в какой степени замена протия (H) на дейтерий (D) скажется на параметрах молекулярных и электронных структур вышеуказанных изомеров (a – f), во-вторых, на относительную устойчивость (D,D)-

изомеров по сравнению с аналогичными (H,H)-изомерами. Ни то, ни другое, насколько нам известно, до сих не обсуждалось исследователями, работающими в области физикохимии порфириноидов; рассмотрению этих двух аспектов и посвящена настоящая статья.

Метод расчета

В данном исследовании использовалась DFT с функционалом B3PW91, подробно описанным в [9-11], и базисным набором TZVP, который мы уже использовали ранее, в частности, в [8, 12-15], а также стандартным расширенным расщепленным валентным базисным набором TZVP [16]. Использование данной версии DFT позволяет, как правило, получать достаточно точные (т.е. близкие к экспериментальным) значения геометрических параметров молекулярных структур, а также более точные значения термодинамических и других физико-химических параметров по сравнению с другими моделями химии DFT. Для сравнения использовалась также другая версия DFT, включающая функционал M06, подробности которого описаны в [17,18]. В обеих версиях DFT к в в

дополнение к базисному набору TZVP осуществлялся также учет вклада дисперсии Гrimme D3 с исходной функцией D3, описанной в [19]. Расчеты проводились с использованием программного пакета Gaussian09 [20]. Как и в наших предыдущих статьях, в которых использовались DFT model chemistries [8,12-15], соответствие найденных стационарных точек минимумам энергии во всех случаях доказывалось путем вычисления 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 оптимизированных структур для дальнейшего рассмотрения выбиралась та, которая имела наименьшую полную энергию. Анализ данных NBO проводился с использованием методики [21]. Стандартные термодинамические параметры образования (ΔH^0 , S_f^0 и ΔG^0) для исследуемых соединений рассчитывались по методике [22].

Обсуждение результатов

Согласно результатам нашего расчета с использованием DFT B3PW91/TZVP model chemistry, наиболее устойчивым в энергетическом отношении оказывается *trans*-ди[бензо](21D,23D)порфиразин (*e*), для которого полная энергия (E) составляла (-1360.557635) Hartree. Немного менее устойчивым является *cis*-ди[бензо](21D,23D)порфиразин (*a*), для которого различие в величине полной энергии по сравнению с полной энергией наиболее устойчивого изомера (ΔE) составляет лишь 6.8 кДж/моль. Следующим по возрастанию полной энергии (и, соответственно, по снижению термодинамической устойчивости) относительно соединения (*e*) является *cis*-

Таблица 1 - Стандартные энталпии ΔH^0 , энтропии S_f^0 и энергии Гиббса ΔG^0 образования для различных (H,H)- и (D,D)-изомерных ди[бензо]порфиразинов (в газовой фазе), рассчитанные DFT B3PW91/TZVP model chemistry

Table 1 - Standard enthalpies D_fH^0 , entropies S_f^0 and Gibbs energies D_fG^0 of formation for various (H,H)- and (D,D)-isomeric di[benzo]porphyrins (in the gas phase), calculated using DFT B3PW91/TZVP model chemistry

Изомер	ΔH^0 , кДж/моль	S_f^0 , Дж/моль·К	ΔG^0 , кДж/моль	ΔE , кДж/моль
<i>Цис</i> -ди[бензо]порфиразины				
<i>cis</i> -ди[бензо](21H,23H)порфиразин	858.4	869.6	1098.0	22.7
<i>cis</i> -ди[бензо](21D,23D)порфиразин				6.8
<i>cis</i> -ди[бензо](21H,22H)порфиразин	892.8	868.4	1132.8	57.1
<i>cis</i> -ди[бензо](21D,22D)порфиразин				40.8
<i>cis</i> -ди[бензо](21H,24H)порфиразин	907.6	867.2	1148.0	71.9
<i>cis</i> -ди[бензо](21D,24D)порфиразин				55.8
<i>cis</i> -ди[бензо](22H,23H)порфиразин	879.3	870.1	1118.8	43.6
<i>cis</i> -ди[бензо](22D,23D)порфиразин				27.0
<i>Транс</i> -ди[бензо]порфиразины				
<i>trans</i> -ди[бензо](21H,23H)порфиразин	852.6	870.4	1092.0	16.9
<i>trans</i> -ди[бензо](21D,23D)порфиразин				0.0
<i>trans</i> -ди[бензо](21H,22H)порфиразин	894.4	868.1	1134.5	58.7
<i>trans</i> -ди[бензо](21D,22D)порфиразин				42.1

ди[бензо](22D,23D) порфиразин (*d*) с $\Delta E = 27.0$ кДж/моль; далее по возрастанию E располагаются *cis*-ди[бензо](21D,22D)порфиразин (*b*) ($\Delta E = 40.8$ кДж/моль), *trans*-ди[бензо](21D,22D)порфиразин (*f*) ($\Delta E = 42.1$ кДж/моль), и, наконец, *cis*-ди[бензо](21D,24D) порфиразин (*c*) ($\Delta E = 55.8$ кДж/моль). Как можно видеть из этих данных, в целом более устойчивыми в энергетическом отношении следует признать (N,N)-дейтерированные *транс*-ди[бензо]порфиразины, поскольку значения E для наиболее низкоэнергетического (*e*) и наиболее высокоэнергетического (*f*) *транс*-изомеров более низки, нежели значения полной энергии для аналогичных (N,N)-дейтерированных *цикло*-ди[бензо] порфиразинов. В связи с этим следует отметить, что согласно данным [8] для «обычных» (т.е. содержащих протий) *цикло*- и *транс*-ди[бензо] порфиразинов (т.е. с двумя NH-группами) имеет место та же самая последовательность в устойчивости аналогичных по структуре изомеров, что и для (N,N)-дейтерированных, но величины ΔE составляют 5.8, 26.7, 40.2, 41.8 и 55.0 кДж/моль соответственно; при этом полная энергия для наиболее устойчивого (H,H)-изомера, а именно *trans*-ди[бензо](21H,23H)порфиразина составляет (-1360.564435) Hartree, что на 16.9 кДж/моль больше полной энергии *trans*-ди[бензо](21D,23D) порфиразина (*e*). Изображения молекулярных структур рассматриваемых соединений показаны на Рис. 1, термодинамические характеристики и их относительные энергии представлены в Таблице 1; с учетом всего вышесказанного, по своей энергетической устойчивости ди[бензо](H,H)- и ди[бензо](D,D)порфиразины следует расположить относительно друг друга в следующей последовательности:

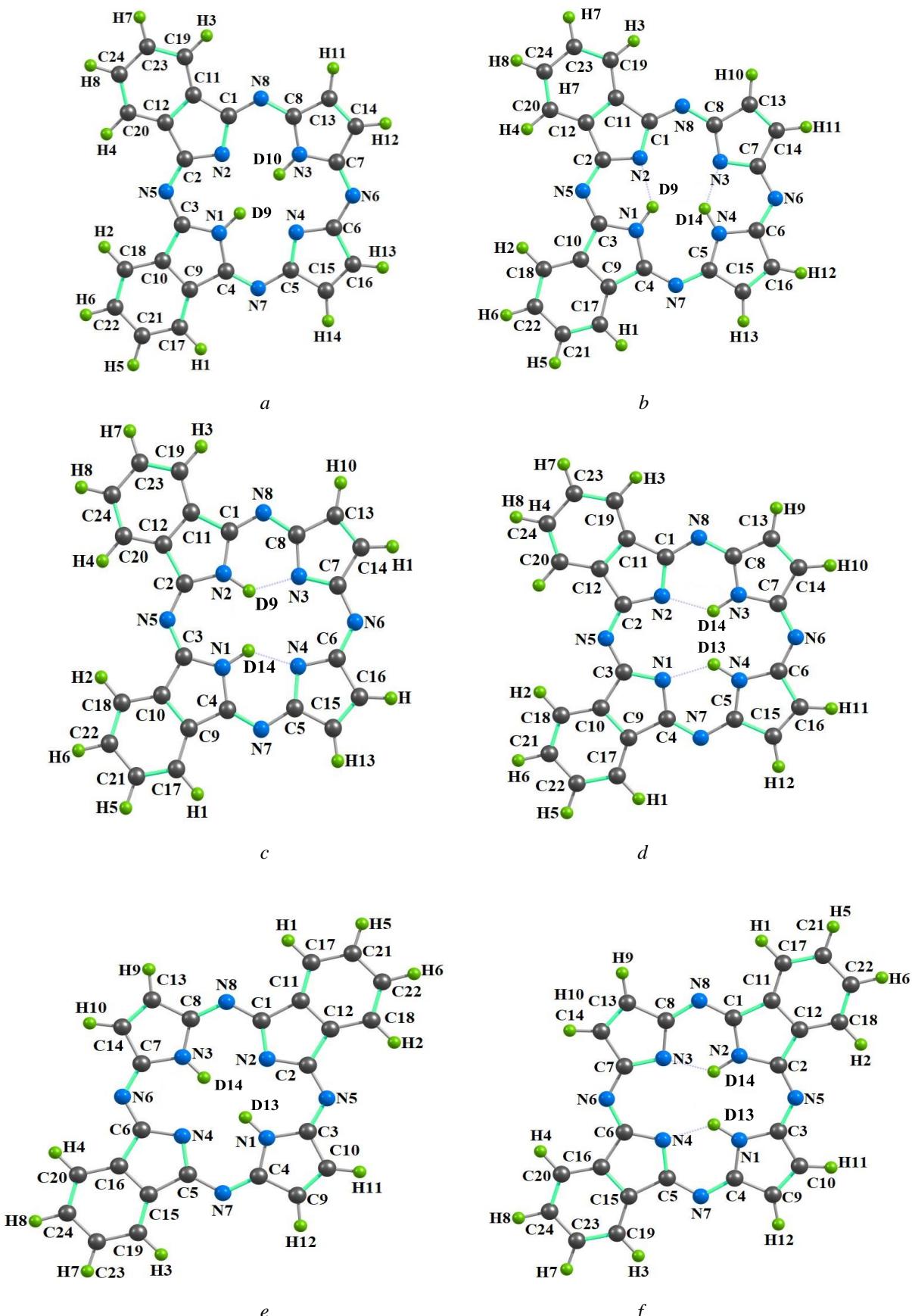


Рис. 2 - Молекулярные структуры цис-ди[бензо]порфиразинов (а-д) и транс-ди[бензо]порфиразинов (е,ф)
Fig. 2 - Molecular structures of *cis*-di[benzo]porphyrazine (a-d) and *trans*-di[benzo]porphyrazine (e,f)

trans-di[benzo](21*D*,23*D*)porphyrazine < *cis*-
di[benzo](21*D*,23*D*)porphyrazine < *trans*-
di[benzo](21*H*,23*H*)porphyrazine < *cis*-

di[benzo](21*H*,23*H*)porphyrazine < *cis*-
di[benzo](22*D*,23*D*)porphyrazine < *cis*-
di[benzo](21*D*,22*D*)porphyrazine < *trans*-

ди[бензо](21D,22D)порфиразине < *cis*-
 ди[бензо](22H,23H)порфиразине < *cis*-
 ди[бензо](21D,24D)порфиразине < *cis*-
 ди[бензо](21H,22H)порфиразине < *trans*-
 ди[бензо](21H,22H)порфиразине < *cis*-
 ди[бензо](21D,24D)порфиразине. При этом, как не-
 трудно заметить, и (N,N)-димерированные *цис*-
 ди[бензо]порфиразины (*a-d*), и (N,N)-димерирован-
 ные *транс*-ди[бензо]порфиразины (*e-f*) подобно
 своим «противным» аналогам весьма сильно различа-
 ются по своей полной энергии, вследствие чего
 весьма сомнительно, что эти соединения являются
 тautомерами. С другой стороны, значения ΔH^0 и ΔG^0
 для представленных в Табл. 1 соединений изменя-
 ются в той же самой последовательности, что и зна-
 чения их относительных (и полных) энергий, тогда
 как между значениями их стандартных энтропий и
 полной энергии четкой корреляции не прослежива-
 ется. Хотя все эти параметры согласно данным
 нашего расчета для каждого из них положительны,
 следует заметить, что в рамках каждой пары соедине-
 ний (ди[бензо](D,D)порфиразин –
 ди[бензо](H,H)порфиразин) значения как стандарт-
 ной энталпии, так и стандартной энергии Гиббса для
 (N,N)-димерированных ди[бензо] порфиразинов не-
 сколько ниже по модулю, нежели для (N,N)-против-
 ных. Согласно канонам химической термодинамики,
 ни те, ни другие не могут быть получены в результате
 взаимодействия между простыми веществами, обра-
 зуемыми входящими в них элементами (т.е. углерода
 (графит), газообразного диазота N₂ и газообразных
 H₂ или D₂). Тем не менее согласно данным нашего
 расчета все эти соединения обладают достаточно
 устойчивой структурой, и возможность их самостоя-
 тельного существования не подлежит сомнению.

Как и следовало ожидать из общетеоретических соображений, те параметры, которые относятся к молекулярным и электронным структурам ди[бензо](D,D)порфиразинов, а именно длины связей, валентные и невалентные углы, а также данные их NBO анализа, практически не отличаются от таких для аналогичных им по структуре ди[бензо](H,H)порфиразинов. Стоит, однако, отметить, что чем больше длина (и, соответственно, меньше прочность) связи N–D, тем значительнее оказывается и величина полной энергии, хотя справедливости ради и следует отметить, что различие по длине между самой длинной (в изомере *c*) и самой короткой (в изомере *e*) связями азот – димерий весьма невелико (около 3 пм). Все эти соединения имеют плоскостное строение, поскольку сумма валентных углов в 16-членном макроцикле каждого из них равна 2520,0°, что совпадает с суммой внутренних углов в плоском 16-угольнике; сумма невалентных углов в группировке N4, образованной атомами азота, находящимися внутри макроцикла, равна 360° и совпадает с суммой внутренних углов плоского четырехугольника; сумма внутренних углов в каждом из 5-членных циклов равна 540° и совпадает с суммой внутренних углов плоского пятиугольника; наконец, сумма внутренних углов в каждом из 6-членных циклов равна 720° и совпадает с суммой внутренних углов плоского шестиугольника. По своим молекулярным

структурам они идентичны соответствующим ди[бензо](H,H)порфиразинам; как и в случае ди[бензо](H,H)порфиразинов, в аналогичных по структуре четырех ди[бензо](D,D)порфиразинов реализуются по две водородные связи N–D…N; что примечательно, те два изомера, в которых такие связи отсутствуют, оказываются наиболее устойчивыми среди всех (N,N)-димерированных ди[бензо]порфиразинов. В связи с этим стоит отметить, что аналогичные данные были получены и в результате расчета с использованием альтернативной DFT model chemistry, and namely DFT M06/TZVP.

Заключение

Как можно видеть из всего сказанного нами выше, как *цис*-, так и *транс*-изомерные (N,N)-димерированные ди[бензо]порфиразины в целом обладают заметно большей термодинамической устойчивостью по сравнению со своими «противными» аналогами, свидетельством чему являются более низкие их полные энергии, а также значения параметров ΔH^0 и ΔG^0 по сравнению с таковыми для ди[бензо](H,H)порфиразинов. Тем не менее, это обстоятельство никак не отражается ни на молекулярных, ни на электронных структурах этих соединений; подтверждением данному выводу служит тот факт, что параметры этих структур для аналогичных ди[бензо](D,D)порфиразинов и ди[бензо](H,H)порфиразинов полностью совпадают друг с другом. В связи с этим есть все основания полагать, что причиной указанного выше различия между термодинамическими параметрами аналогичных ди[бензо](D,D)порфиразинов и ди[бензо](H,H)порфиразинов является несколько более высокая прочность связей N–D по сравнению с прочностью связей N–H.

Литература

- K. Kasuda, M. Tsutsui. *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).
- W. Sliva, B. Mianovska. *Transit. Met. Chem.* 25, 5, 491–504 (2000). <https://doi.org/10.1023/A:1007054025169>.
- G.M. Mamardashvili, N.Z. Mamardashvili, O.I. Koifman. *Russ. Chem. Revs.* 77, 1, 59–75 (2008). <https://doi.org/10.1070/RC2008v077n01ABEH003743>.
- O.G. Khelevina, A.S. Malyssova. *J. Porphyrins and Phthalocyanines* 23, 4, 1251–1264 (2019). <https://doi.org/10.1142/S1088424619300246>.
- A.L. Thomas. *Phthalocyanines. Research & Applications*, CRC Press, 1990. 304 pp.
- T. Lomova. *Appl. Organomet. Chem.*, 35, 8, e6254 (2021). <https://doi.org/10.1002/aoc.6254>.
- V. Novakova, M.P. Donzello, C. Ercolani, P. Zimcik, P.A. Stuzhin. *Coord. Chem. Revs.*, 361, 1, 1-73 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.01.015>.
- O.V. Mikhailov, D.V. Chachkov. *J. Porphyrins Phthalocyanines* 25, 9, 858–865 (2018). <https://doi.org/10.1142/S1088424621500747>.
- A.D. Becke. *Phys. Revs. A*, 38, 6, 3098–3100 (1988). <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>.
- J.P. Perdew, K. Burke, Y. Wang. *Phys. Revs. B*, 54, 23, 16533–16539 (1996). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.16533>.
- M.G. Medvedev, I.S. Bushmarinov, J. Sun, J.P. Perdew, K.A. Lyssenko. *Science*, 355 (6320), 49–52 (2017). <https://doi.org/10.1126/science.aaah5975>.

12. O.V. Mikhailov, D.V. Chachkov. *Int. J. Mol. Sciences*, 21, 23, 9085 (2020). <https://doi.org/10.3390/ijms21239085>.
13. D.V. Chachkov, O.V. Mikhailov. *Int. J. Mol. Sciences*, 24, 7, 6442 (2023). <https://doi.org/10.3390/ijms24076442>.
14. O.V. Mikhailov, D.V. Chachkov. *Quantum Rep.* 5, 1, 282–293 (2023). <https://doi.org/10.3390/quantum5010019>.
15. D.V. Chachkov, O.V. Mikhailov. *Materials* 16, 6, 2394 (2023). <https://doi.org/10.3390/ma16062394>.
16. A. Schaefer, C. Huber, R. Ahlrichs. *J. Chem. Phys.*, 100, 8, 5829-5835 (1994). <https://doi.org/10.1063/1.467146>.
17. Y. Zhao, D.G. Truhla. *J. Phys. Chem.*, 110, 15, 5121-5129 (2006). <https://doi.org/10.1021/jp060231d>.
18. Y. Zhao, D.G. Truhla. *Theor. Chem. Acc.*, 120, 1-3, 215-241 (2008). <https://doi.org/10.1007/s00214-007-0310-x>.
19. 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, 154104 (2010). <https://doi.org/10.1063/1.3382344>.
20. 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.
21. 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>.
22. J.W. Ochterski, Thermochemistry in Gaussian. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2000.

References

- 1.K. Kasuda, M. Tsutsui. *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. *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. *Russ. Chem. Revs.* 77, 1, 59–75 (2008). <https://doi.org/10.1070/RC2008v07n01ABEH003743>
- 4.O.G. Khelevina, A.S. Malyasova. *J. Porphyrins and Phthalocyanines* 23, 4, 1251–1264 (2019). <https://doi.org/10.1142/S1088424619300246>
- 5.A.L. Thomas. Phthalocyanines. Research & Applications, CRC Press, 1990. 304 pp.
- 6.T. Lomova. *Appl. Organomet. Chem.*, 35, 8, e6254 (2021). <https://doi.org/10.1002/aoc.6254>
- 7.V. Novakova, M.P. Donzello, C. Ercolani, P. Zimcik, P.A. Stuzhin. *Coord. Chem. Revs.*, 361, 1, 1-73 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.01.015>
- 8.O.V. Mikhailov, D.V. Chachkov. *J. Porphyrins Phthalocyanines* 25, 9, 858–865 (2018). <https://doi.org/10.1142/S1088424621500747>
- 9.A.D. Becke. *Phys. Revs. A*, 38, 6, 3098-3100 (1988). <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>
- 10.J.P. Perdew, K. Burke, Y. Wang. *Phys. Revs. B*, 54, 23, 16533–16539 (1996). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.16533>
- 11.M.G. Medvedev, I.S. Bushmarinov, J. Sun, J.P. Perdew, K.A. Lyssenko. *Science*, 355 (6320), 49-52 (2017). <https://doi.org/10.1126/science.aaah5975>
- 12.O.V. Mikhailov, D.V. Chachkov. *Int. J. Mol. Sciences*, 21, 23, 9085 (2020). <https://doi.org/10.3390/ijms21239085>
- 13.D.V. Chachkov, O.V. Mikhailov. *Int. J. Mol. Sciences*, 24, 7, 6442 (2023). <https://doi.org/10.3390/ijms24076442>
- 14.O.V. Mikhailov, D.V. Chachkov. *Quantum Rep.* 5, 1, 282–293 (2023). <https://doi.org/10.3390/quantum5010019>
- 15.D.V. Chachkov, O.V. Mikhailov. *Materials* 16, 6, 2394 (2023). <https://doi.org/10.3390/ma16062394>
- 16.A. Schaefer, C. Huber, R. Ahlrichs. *J. Chem. Phys.*, 100, 8, 5829-5835 (1994). <https://doi.org/10.1063/1.467146>
- 17.Y. Zhao, D.G. Truhla. *J. Phys. Chem.*, 110, 15, 5121-5129 (2006). <https://doi.org/10.1021/jp060231d>
- 18.Y. Zhao, D.G. Truhla. *Theor. Chem. Acc.*, 120, 1-3, 215-241 (2008). <https://doi.org/10.1007/s00214-007-0310-x>
- 19.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, 154104 (2010). <https://doi.org/10.1063/1.3382344>
- 20.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.
- 21.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>
- 22.J.W. Ochterski, Thermochemistry in Gaussian. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2000.

© **О.В. Михайлов** – д.х.н., профессор кафедры Аналитической химии, сертификации и менеджмента качества, Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия, ovm@kstu.ru; **Д.В. Чачков** – к.х.н., в.н.с. Национальный Исследовательский Центр “Курчатовский Институт”, Москва, Россия, de2005c@gmail.com.

© **O.V. Mikhailov** – Doctor of sciences (Chemical Sci.), Professor, Department of Analytical Chemistry, Certification and Quality Management, Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia, ovm@kstu.ru; **D.V. Chachkov** – PhD (Chemical Sci.), Leading Researcher, National Research Center Kurchatov Institute, Moscow, Russia, de2005c@gmail.com.

Дата поступления рукописи в редакцию – 23.12.25.

Дата принятия рукописи в печать – 12.01.26.