УДК 541.49 *DOI 10.55421/3034-4689_2025_28_4_11*

Д. В. Чачков, Ф. В. Девятов, О. В. Михайлов

(6666)МАКРОТЕТРАЦИКЛИЧЕСКИЕ МЕТАЛЛОХЕЛАТЫ 3*d*-ЭЛЕМЕНТОВ С ТЕТРА[*БЕНЗО*]ПОРФИРАЗИНОМ И ДВУМЯ АЦИДОЛИГАНДАМИ: КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ С ПРИМЕНЕНИЕМ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

Ключевые слова: макроциклический хелат, тетра[бензо]порфиразин, фторо-лиганд, 3d-элемент, молекулярная структура, DFT.

Посредством теории функционала плотности (DFT) в варианте B3PW91/TZVP выполнен расчет параметров молекулярных (длины связей, валентные и невалентные углы) и электронных (спиновая мультиплетность основного состояния, распределение зарядов по отдельным атомам) (6666)макротетрациклических хелатов 3d-элементов (M), где M – Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, содержащих тетрадентатный (NNNN)-донорноатомный лиганд – тетра[бензо]порфиразин]тетра[бензо](18)тетраазапорфирин(1.1.1.1)] и два аксиально ориентированных фторид-аниона. Указаны значения данных характеристик для каждого из этих металлохелатов. Констатировано, что все эти хелатные комплексы обладают псевдооктаэдрической или близкой к ней структурой, где M располагается в плоскости из четырех донорных атомами азота. Длины связей M – N, равно как и длины связей M – F в большинстве этих исследованных металлокомплексов равны между собой. Все 5- и 6-членные циклы в каждом из этих соединений идентичны друг другу как по сумме величин валентных углов, так и по их набору. Определены также значения стандартных термодинамических характеристик (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) образования этих металлохелатов.

D. V. Chachkov, F. V. Devyatov, O. V. Mikhailov

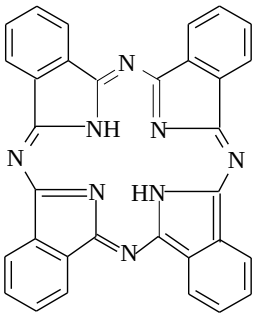
(6666)MACROTETRACYCLIC 3*d*-ELEMENT METALCHELATES WITH TETRA[*BENZO*]PORPHYRAZINE AND TWO ACIDO-LIGANDS: QUANTUM-CHEMICAL CALCULATION BY USING DENSITY FUNCTIONAL THEORY

Key words: macrocyclic chelate, tetra[benzo]porphyrazine, fluoro-ligand, 3d-element, molecular structure, DFT.

The parameters of molecular (bond lengths, bond and non-bond angles) and electronic (spin multiplicity of the ground state, charge distribution over individual atoms) (6666)macrotetracyclic chelates of 3d-elements (M), where M is Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, containing a tetradentate (NNNN)-donor atom ligand – tetra[benzo]porphyrazine]tetra[benzo](18)tetraazaporphyrin(1.1.1.1)] and two axially oriented fluoride anions, are calculated using the density functional theory (DFT) in the B3PW91/TZVP version. It is found that all these chelate complexes have a pseudo-octahedral or close to it structure, where M is located in the plane of four donor nitrogen atoms. The lengths of M–N bonds, as well as the lengths of M–F bonds in most of these studied metal complexes, are equal to each other. All 5- and 6-membered cycles in each of these compounds are identical to each other both in the sum of the values of valence angles and in their set. The values of standard thermodynamic characteristics (enthalpy, entropy, and Gibbs energy) of the formation of these metal chelates are also determined.

Введение

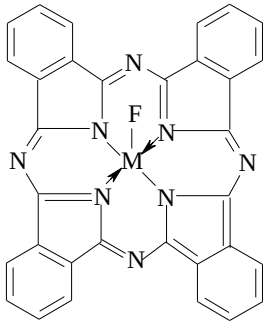
Тетра[бензо]-(18)тетраазапорфирин(1.1.1.1) **I** или тетра[бензо]порфиразин (далее для краткости **TBP**) с точки зрения химической систематики и номенклатуры является своеобразным аналогом (NNNN)-донорноатомного химического соединения – порфирина; он и его аналоги находят весьма широкое практическое приложение. Будучи полидентатным лигандом, **TBP** образует очень устойчивые хелатные координационные соединения с различными ионами металлов, причем как в низких, так и в высоких состояниях окисления высоких состояниях окисления (см., в частности, [1-8]). Суммарное количество публикаций, посвященных металлокомплексам, образуемых **TBP** и его аналогами, весьма велико и оценивается не менее чем четырехзначной, а может быть, даже и пятизначной цифрой; немалая часть их касалась гетеролигандных комплексов с КЧ= 6 с псевдооктаэдрической структурой, содержащих двукратно депротонированную форму $\mathbf{TBP}^{2-}$ или какого-либо



I

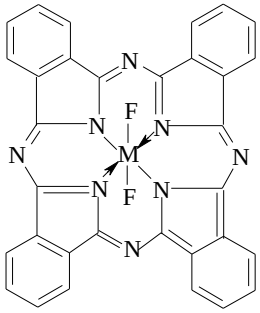
из его производных, и два «аксиальных» монодентатных лиганда (H_2O, OH^-, Cl^-, Br^- и др.). В таких комплексах донорные атомы азота N вышеуказанного макроциклического лиганда или его производных занимают «экваториальные» позиции октаэдра, а два монодентатных лиганда, которые входят в их состав, располагаются в вершинах октаэдра (точнее, тетрагональной бипирамиды) [5]. Тем не менее, в исключительно богатой литературе, посвященной **TBP** и его аналогам (где он более известен под тривиальным названием «фталоцианин»), весьма мало сведений о таких

металлохелатах, в состав которых наряду с этими лигандами входят также фторид-анионы; им посвящены лишь работы [9-13], в которых упоминались комплексы Cr(III) [9], Fe(IV) [10] и Nb(V) [11-13]. В [14] методом DFT (функционал OPBE, базисный набор TZVP) были теоретически рассчитаны молекулярные структуры гетеролигандных металлохелатов 3d-элементов (M) с дважды депротонированной формой **ТВР**$^{2-}$ и одним аксиальным ацидолигандом F^- формулы **II**



II

Логическим продолжением изысканий, проведенных в [14], представляется аналогичный расчет молекулярных структур гетеролигандных металлохелатов 3*d*-элементов **III**, также содержащих **ТВР**$^{2-}$, но уже не с одним, а с двумя аксиально координированными фторо-лигандами



III

Ни одно из соединений типа **III** до сих пор в эксперименте не получено, так что их рассмотрение (хотя бы чисто теоретическое) способствовало бы расширению наших представлений о специфике координации «аксиальных» лигандов к комплексообразователю в гетеролигандных комплексах, содержащих макроциклические лиганды вообще и **ТВР**$^{2-}$ в частности [15]. С другой стороны, в комплексах типа **III** центральный атом M должен иметь состояние окисления IV, которое для 3d-элементов не является характерным (исключение составляют лишь Ti, V и Mn). С учетом всего сказанного выше, теоретическое рассмотрение данных соединений и выяснение возможности стабилизации состояния окисления IV для каждого из 3d-элементов с использованием **ТВР** и подобных ему макроциклических лигандов, представляется нам достаточно серьезным основанием для того, чтобы посвятить координационным соединениям типа **III** специальную статью.

Метод расчета

Расчеты проводились с использованием теории функционала плотности (DFT) (функционал B3PW91, базисный набор TZVP) с использованием процедур, описанных в работах [12-18]; все эти расчеты были проведены в рамках пакета Gaussian09 [19] с визуализацией полученных данных по программе *ChemCraft* (Version 1.8). При этом из перечня объектов исследования нами были исключены M =Sc, Zn, поскольку состояние окисления IV в случае Sc невозможно в принципе, а в случае Zn таковое представляется маловероятным. Это самое состояние окисления нехарактерно и для Cu, однако в литературе на этот счет все же имеются как экспериментальные данные, приведенные [20,21], так и данные теоретического расчета методом DFT близкого по составу к комплексам **III** координационного соединения меди, содержащего в качестве макроциклического лиганда порфиразин [22]. В ходе расчета для хелата [Ti(**ТВР**)F_2] (электронная конфигурация комплексообразователя $3d^0$) рассматривалась спиновая мультиплетность 1, [V(**ТВР**)F_2] ($3d^1$) – 2, [Cr(**ТВР**)F_2] ($3d^2$) – 1, 3 и 5, [Mn(**ТВР**)F_2] ($3d^3$) и [Cu(**ТВР**)F_2] ($3d^7$) – 2 и 4, [Fe(**ТВР**)F_2] ($3d^4$) и [Ni(**ТВР**)F_2] ($3d^6$) – 1, 3 и 5, [Co(**ТВР**)F_2] ($3d^5$) – 2, 4 и 6. NBO анализ был выполнен по процедуре, описанной в работе [23]. Стандартные термодинамические параметры образования изучаемых нами хелатов рассчитывались с использованием методики [24].

Результаты и обсуждение

Полученные в результате осуществленного нами расчета параметры молекулярных структур металлохелатов типа **III** [M(**ТВР**)F_2] где M= Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, представлены в **Табл. 1**; на *Рис. 1* представлены примеры таких структур. Сразу же отметим, что все длины связей (*d*) между атомами M и атомами азота (*d*(M–N)) в металлохелатном узле MN_4 почти во всех этих координационных соединениях равны между собой; из этой общей закономерности выпадают лишь [V(**ТВР**)F_2], [Co(**ТВР**)F_2] и [Ni(**ТВР**)F_2], в которых *d*(M–N) равны лишь попарно. При этом в первых двух комплексах различие между ними относительно мало (1.8 и 1.3 пм соответственно), тогда как в последнем оно гораздо больше и составляет 8.5 пм (Табл. 1). При этом при переходе от [Ti(**ТВР**)F_2] к [Co(**ТВР**)F_2] значения этого показателя уменьшаются, от [Co(**ТВР**)F_2] к [Cu(**ТВР**)F_2] – увеличиваются; это вполне согласуется с данными об изменении размеров ионов в ряду 3*d*-элементов. Для параметров *d*(C–N) и *d*(C–C) в хелатах [M(**ТВР**)F_2] природа M сказывается тем заметнее, чем ближе они к соответствующей группировке MN_4. Таким образом, менее всего зависимыми от M оказываются именно *d*(C–C) в 6-членных фениленовых фрагментах.

Таблица 1 - Важнейшие длины связей, валентные и невалентные углы в комплексах [M(TBP)F_2] с тетра[*бензо*]порфиразином и двумя фторид-анионами типа III, рассчитанные методом DFT B3PW91/TZVP

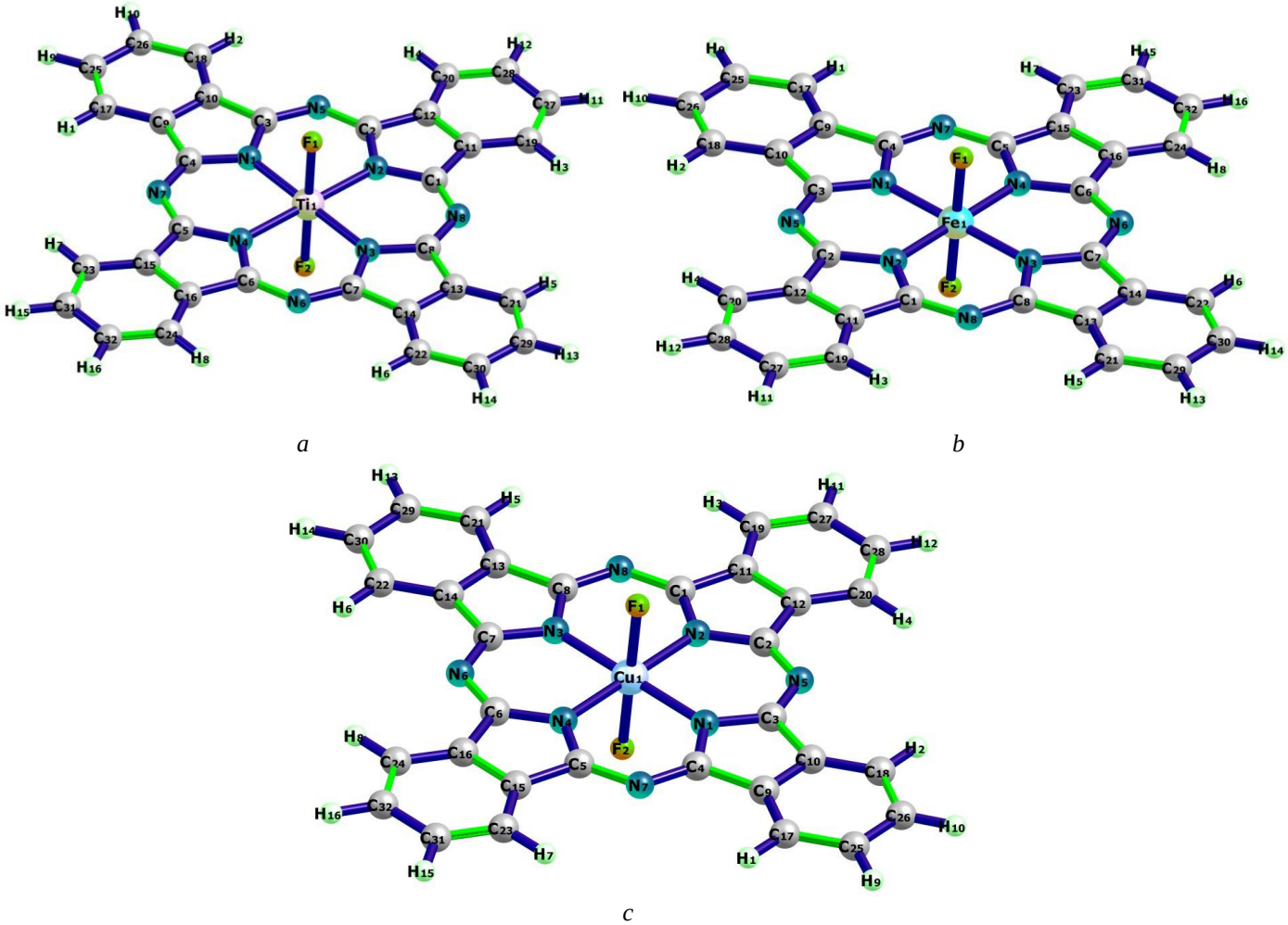
Table 1 - Essential bond lengths, valence and non-valence angles in the complexes [M(TBP)F_2] with tetra[benzo]porphyrazine and two type III fluoride anions calculated by the DFT B3PW91/TZVP method

M	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
1	2	3	4	5	6	7	8	9
d(M–N) в хелатном узле MN_4, *пм*								
(M1N1)	202.6	199.6	199.0	196.8	195.1	193.2	201.8	197.8
(M1N2)	202.6	201.4	199.0	196.8	195.1	194.5	193.3	197.8
(M1N3)	202.6	199.6	199.0	196.8	195.1	193.2	201.8	197.8
(M1N4)	202.6	201.4	199.0	196.8	195.1	194.5	193.3	197.8
d(C–N) в 6-членных хелатных циклах, *пм*								
(N8C1)	132.4	133.2	132.3	131.5	131.4	131.2	132.1	132.1
(C1N2)	136.7	135.7	135.6	136.7	136.6	136.4	136.0	135.3
(N2C2)	136.7	135.7	135.6	136.7	136.6	136.4	136.0	135.3
(C2N5)	132.4	133.2	132.3	131.5	131.4	131.2	132.1	132.1
(N5C3)	132.4	131.8	132.3	131.5	131.4	131.0	132.3	132.1
(C3N1)	136.7	136.4	135.6	136.7	136.6	136.9	134.6	135.3
(N1C4)	136.7	136.4	135.6	136.7	136.6	136.9	134.6	135.3
(C4N7)	132.4	131.8	132.3	131.5	131.4	131.0	132.3	132.1
(N7C5)	132.4	133.2	132.3	131.5	131.4	131.2	132.1	132.1
(C5N4)	136.7	135.7	135.6	136.7	136.6	136.4	136.0	135.3
(N4C6)	136.7	135.7	135.6	136.7	136.6	136.4	136.0	135.3
(C6N6)	132.4	133.2	132.3	131.5	131.4	131.2	132.1	132.1
(N6C7)	132.4	131.8	132.3	131.5	131.4	131.0	132.3	132.1
(C7N3)	136.7	136.4	135.6	136.7	136.6	136.9	134.6	135.3
(N3C8)	136.7	136.4	135.6	136.7	136.6	136.9	134.6	135.3
(C8N8)	132.4	131.8	132.3	131.5	131.4	131.0	132.3	132.1
d(C–C) в 5-членных нехелатных циклах, *пм*								
(C4C9)	145.6	147.0	146.7	145.1	145.0	144.8	146.9	146.7
(C9C10)	140.8	140.0	140.0	140.0	139.9	139.7	140.0	139.8
(C10C3)	145.6	147.0	146.7	145.1	145.0	144.8	146.9	146.7
d(M–F), *пм*								
(M1F1)	182.8	183.7	186.7	178.8	175.2	176.8	181.0	190.7
(M1F2)	182.8	183.7	186.7	178.8	175.2	176.8	181.0	190.7
Валентные углы в хелатном узле MN_4, *град*								
(N1M1N2)	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0
(N2M1N3)	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0
(N3M1N4)	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0
(N4M1N1)	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0
BAS	360.0	360.0	360.0	360.0	360.0	360.0	360.0	360.0
Невалентные углы в хелатном узле MN_4, *град*								
(N1N2N3)	90.0	89.5	90.0	90.0	90.0	89.4	92.5	90.0
(N2N3N4)	90.0	90.5	90.0	90.0	90.0	90.6	87.5	90.0
(N3N4N1)	90.0	89.5	90.0	90.0	90.0	89.4	92.5	90.0
(N4N1N2)	90.0	90.5	90.0	90.0	90.0	90.6	87.5	90.0
(NBAS)	360.0	360.0	360.0	360.0	360.0	360.0	360.0	360.0
Валентные углы в 6-членном хелатном цикле, *град*								
(M1N1C4)	124.3	124.8	124.9	125.2	125.5	125.6	125.1	125.0
(N1C4N7)	127.6	128.1	128.0	128.0	128.1	128.4	127.1	128.3
(C4N7C5)	126.2	124.8	124.2	123.6	122.8	122.2	123.4	123.4
(N7C5N4)	127.6	127.8	128.0	128.0	128.1	128.1	129.3	128.3
(C5N4M1)	124.3	124.5	124.9	125.2	125.5	125.7	125.1	125.0
(N4M1N1)	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0
BAS[61]	720.0	720.0	720.0	720.0	720.0	720.0	720.0	720.0

Окончание таблицы 1

End of Table 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Валентные углы в 5-членном нехелатном цикле, *град*								
(C3N1C4)	111.3	110.4	110.2	109.6	109.0	108.8	109.8	110.0
(N1C4C9)	107.4	108.2	108.6	108.5	108.9	108.9	109.2	108.8
(C4C9C10)	106.9	106.6	106.3	106.7	106.6	106.7	105.9	106.2
(C9C10C3)	107.0	106.6	106.3	106.7	106.6	106.7	105.9	106.2
(C10C3N1)	107.4	108.2	108.6	108.5	108.9	108.9	109.2	108.8
BAS[51]	540.0	540.0	540.0	540.0	540.0	540.0	540.0	540.0
Валентные углы (NMF), *град*								
(N1M1F1)	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0
(N2M1F1)	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0
(N3M1F1)	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0
(N4M1F1)	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0
Валентные углы (FMF), *град*								
(F1M1F2)	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0



a *b*

c

Рис. 1 – Примеры молекулярной структуры (6666)макротетрациклических гетеролигандных комплексов типа III: комплекс [Ti(TBP)F$_2$] (*a*), [Fe(TBP)F$_2$] (*b*) и [Cu(TBP)F$_2$] (*c*)

Fig. 1 - Examples of the molecular structure of (6666)macrotetracyclic heteroligand type III complexes : [Ti(TBP)F$_2$] complex (*a*), [Fe(TBP)F$_2$] (*b*) and [Cu(TBP)F$_2$] (*c*)

Длины связей (M1F1) и (M1F2) в каждом из [M(**TBP**)F$_2$] также равны между собой, но динамика их изменения при переходе от [Ti(**TBP**)F$_2$] к [Cu(**TBP**)F$_2$] иная, нежели чем динамика изменения параметра *d*(M–N), и характеризуется по крайней мере двумя моментами. Первый: минимальное значение *d*(M–F) имеет место в комплексе [Fe(**TBP**)F$_2$], максимальное – в комплексе

[Cu(**TBP**)F_2], тогда как для *d*(M–N) – в комплексах [Co(**TBP**)F_2] и [Ti(**TBP**)F_2] соответственно. Второй: при переходе от [Ti(**TBP**)F_2] к [Cr(**TBP**)F_2] длина связи M–F увеличивается, от [Cr(**TBP**)F_2] к [Fe(**TBP**)F_2] –уменьшается, от [Fe(**TBP**)F_2] к [Cu(**TBP**)F_2] – опять увеличивается, т.е. имеет «пилообразный» характер (Табл. 1). В отношении т.н. валентных углов (углов, образуемых соседними химическими связями) можно констатировать, что в металлохелатном узле все углы (MNM), образованные атомом M и двумя соседними с ним атомами N, идентичны меж собой и составляют 90.0°. Группировка же из четырех атомов N, являющаяся составной частью металлохелатного узла MN_4, обычно строго компланарна, все т.н. невалентные углы (NNN), образуемые атомами азота, равны точно 90.0°. Такая ситуация имеет место в пяти комплексах из восьми, рассматриваемых в данной статье; исключениями здесь оказываются [V(**TBP**)F_2], [Co(**TBP**)F_2] и [Ni(**TBP**)F_2], где углы (NNN) равны лишь попарно. Хелатные узлы MN_4 в каждом их этих соединений – строго плоские, т.к. сумма углов (NMN) (***BAS***), равно как и углов (NNN) (NBAS) в каждом из них равна 360.0°. Компланарными в каждом из рассматриваемых нами металлохелатов оказываются все пяти- и шестичленные циклы, сумма внутренних углов в которых (BAS^5 и BAS^6) составляет 540.0° и 720.0°. В хелатах [M(**TBP**)F_2], где M= Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, все шестичленные металлоциклы, равно как и все шестичленные «периферийные» циклы совершенно идентичны друг другу (хотя наборы валентных углов в металлоциклах, естественно, отличаются от наборов валентных углов в «периферийных циклах). Только что сказанное в полной мере относится и к пятичленным циклам. Тем не менее, хелаты [V(**TBP**)F_2], [Co(**TBP**)F_2] и [Ni(**TBP**)F_2] оказываются исключениями и на этом фоне – шестичленные металлоциклы (M1N1C4N7C5N4) и (M1N2C1N8C8N3) по ассортименту внутренних углов пусть и не слишком заметно, но отличаются от металлоциклов (M1N1C3N5C2N2) и (M1N3C7N6C6N4). Что касается валентных углов, образуемых с участием атомов фтора, а именно (NMF) и (F1M1F2), то в каждом из соединений **III** все эти углы одинаковы – по 90.0° и 180.0° соответственно. Макроциклические хелаты [Ti(**TBP**)F_2], [Cr(**TBP**)F_2], [Mn(**TBP**)F_2], [Fe(**TBP**)F_2] и [Cu(**TBP**)F_2] в полном соответствии с теоретическими ожиданиями обладают центром симметрии и относятся к Шёнфлисовской группе симметрии D_{4h}. По данным нашего расчета, они имеют электрические моменты диполя (дипольные моменты) $\mu = 0$. В комплексах [V(**TBP**)F_2], [Co(**TBP**)F_2] и [Ni(**TBP**)F_2], которые принадлежат к группам симметрии C_{2v}, центр симметрии отсутствует, вследствие чего значение μ в каждом из них должно быть большим, нежели во всех остальных, однако и для них, что примечательно, дипольный момент также не отличается от практически нулевого значения.

Основное состояние металлохелата [Fe(**TBP**)F_2] есть спиновый триплет (M_S=3); здесь энергетическая «щель» между основным и ближайшим возбужденным состоянием с другой спиновой мультиплетностью (а именно спиновым квинтетом) составляет 34.0 кДж/моль, т.е. оказывается довольно-таки значительной. В хелатах [Co(**TBP**)F_2] и [Cu(**TBP**)F_2] со значениями M_S основного состояния равным 2, различие в энергиях структур ближайших квартетных возбужденных состояний в первом случае весьма велико (104.7 кДж/моль), тогда как во втором, напротив, оно составляет всего лишь 2.1 кДж/моль; оба эти соединения относятся к категории низкоспиновых комплексов. Поскольку, энергетическая «щель» между основным и ближайшим возбужденным состояниями в Co(**TBP**)F_2] весьма значительна, феномен т.н. спин-кроссовера у них крайне маловероятен, зато в Cu(**TBP**)F_2] он представляется вполне реальным. Заметим в связи с этим, что аналогичный вывод для данного комплекса был сделан в нашей предшествующей работе [15], где этот же комплекс был рассчитан методом DFT OPBE/TZVP (согласно данным расчета этим методом, энергетическая «щель» между основным и ближайшим возбужденным состояниями составляет 1.4 кДж/моль). Хелат [Cr(**TBP**)F_2], напротив, является высокоспиновым; в связи с этим интересно, что основным его состоянием является спиновый квинтет (что очень необычно для конфигурации его комплексообразователя $3d^2$), подтверждением чему служит значение оператора квадрата собственного углового момента суммарного спина системы <S*2>, полученное в рамках NBO анализа данного комплекса и соответствующее четырем неспаренным электронам (**Табл. 2**). Ближайшие к основному состоянию возбужденные состояния с иными M_S, а именно – 3 и 1 имеют полные энергии, намного большие по сравнению с энергиями основного состояния (на 145.3 и 202.3 кДж/моль). Комплекс [Mn(**TBP**)F_2] в основном состоянии имеет M_S = 4; он, как и комплекс [Cr(**TBP**)F_2], является высокоспиновым, а его ближайшее возбужденное состояние с M_S =6 также лежит намного выше (на 78.4 кДж/моль). Что же касается хелатов [Ti(**TBP**)F_2] и [V(**TBP**)F_2], то здесь основными состояниями оказываются спиновый синглет и квартет соответственно. Для [Ti(**TBP**)F_2] предсказанная спиновая мультиплетность основного состояния представляется вполне ожидаемой, тогда как для [V(**TBP**)F_2] – весьма необычной, поскольку электронная конфигурация комплексообразователя есть $3d^1$. Как бы то ни было, ближайшее возбужденное состояние – спиновый квартет имеет энергию на 21.5 кДж/моль выше по сравнению с энергией основного состояния. Почему это так, пока осталось непонятным.

Данные NBO анализа свидетельствуют о весьма низких эффективных зарядах на атомах M во всех комплексах [M(**TBP**)F_2]; как правило, они значительно меньше +1.00 ē (Табл. 2). Весьма низки и эффективные заряды на атомах F, также весьма заметно отличающиеся от значения (–1.00 ē). С учетом только что сказанного, а также значений эффективных зарядов на атомах C и N, входящих в состав соединений [M(**TBP**)F_2], можно с

уверенностью утверждать, что в их молекулярных структурах имеет место сильно выраженная делокализация электронной плотности. Принимая, однако, во внимание определение понятие «степень окисления» [25], а также значения <S*2> анализируемых [M(**TBP**)F_2], можно также полагать, что в большинстве из них для M реализуется состояние окисления IV. На этом фоне выделяется комплекс [Cu(**TBP**)F_2], для которого <S*2>, равное 1.7948, находится в промежутке между значениями этого параметра, соответствующее одному (0.7500) и двум (2.0000) неспаренным электронам, причем ближе к последнему из этих значений, что скорее соответствует электронной конфигурации $3d^8$ и состоянию окисления III. С другой стороны, как уже указывалось выше, в этом комплексе имеет место необычно малая энергетическая «щель» между основным состоянием (спиновым дублетом) и ближайшим возбужденным состоянием с отличной от основного спиновой мультиплетностью (спиновым квартетом), так что необычное значение <S*2> для него вполне может быть обусловлено именно этим обстоятельством.

Таблица 2 - Данные NBO анализа для различных макроциклических хелатов [M(TBP)F_2] в основном состоянии

Table 2 - NBO analysis data for various macrocyclic chelates of [M(TBP)F_2] in the ground state

M	Эффективный заряд на атоме, ед. заряда электрона ē				<S*2>
	M	N1 (N3)	N2 (N4)	F1 (F2)	
[Ti(**TBP**)F_2]	1.044	-0.463 (-0.463)	-0.463 (-0.463)	-0.398 (-0.397)	0.0000
[V(**TBP**)F_2]	0.564	-0.404 (-0.404)	-0.403 (-0.403)	-0.421 (-0.421)	3.7512
[Cr(**TBP**)F_2]	0.654	-0.393 (-0.393)	-0.393 (-0.393)	-0.460 (-0.460)	6.0137
[Mn(**TBP**)F_2]	0.717	-0.374 (-0.374)	-0.374 (-0.374)	-0.389 (-0.389)	3.7509
[Fe(**TBP**)F_2]	0.557	-0.348 (-0.348)	-0.348 (-0.348)	-0.337 (-0.337)	2.0005
[Co(**TBP**)F_2]	0.582	-0.333 (-0.333)	-0.341 (-0.341)	-0.369 (-0.369)	0.7501
[Ni(**TBP**)F_2]	0.718	-0.300 (-0.300)	-0.321 (-0.321)	-0.426 (-0.426)	2.0003
[Cu(**TBP**)F_2]	0.948	-0.431 (-0.431)	-0.431 (-0.431)	-0.589 (-0.589)	1.7948

В связи с изложенным выше представляется интересным оценить термодинамическую устойчивость рассматриваемых нами макроциклических металлокомплексов типа **III**. С этой целью нами был осуществлен расчет стандартных термодинамических параметров (энтальпии $\Delta H^0_{f,298}$, энтропии $S^0_{f,298}$ и энергии Гиббса $\Delta G^0_{f,298}$) образования для каждого из рассматриваемых в статье металлохелатов [M(**TBP**)F_2]. Соответствующие данные на этот счет приведены в Табл. 3.

Как можно видеть из этих сведений, для всех этих металлохелатов $\Delta G^0_{f,298} > 0$, Что характерно, в ряду [Ti(**TBP**)F_2] – [Cu(**TBP**)F_2] с ростом порядкового номера 3*d*-элемента в целом имеет место довольно резкое увеличение как $\Delta G^0_{f,298}$, так и $\Delta H^0_{f,298}$ (хотя при переходе от Cr(**TBP**)F_2] к [Mn(**TBP**)F_2] они понижаются), в то время как стандартная энтропия образования $S^0_{f,298}$ меняется мало и к тому же весьма нерегулярно (при переходе от [Ti(**TBP**)F_2] к [V(**TBP**)F_2], от [Cr(**TBP**)F_2] к [Fe(**TBP**)F_2], от

Таблица 3 - Стандартные энтальпии $\Delta H^0_{f,298}$, энтропии $S^0_{f,298}$ и энергии Гиббса $\Delta G^0_{f,298}$ образования для хелатов типа [M(TBP)F_2] в основном электронном состоянии (в газовой фазе)

Table 3 - Standard enthalpies $\Delta H^0_{f,298}$, entropies $S^0_{f,298}$ and Gibbs energies $\Delta G^0_{f,298}$ of formation for chelates of the type [M(TBP)F_2] in the ground electronic state (in the gas phase)

M	$\Delta H^0_{f,298}$, кДж/моль	$S^0_{f,298}$, Дж/моль·К	$\Delta G^0_{f,298}$, кДж/моль
[Ti(**TBP**)F_2]	26.2	1146.5	291.7
[V(**TBP**)F_2]	274.0	1155.6	534.7
[Cr(**TBP**)F_2]	362.0	1142.6	627.4
[Mn(**TBP**)F_2]	176.1	1130.0	446.9
[Fe(**TBP**)F_2]	405.8	1130.6	675.0
[Co(**TBP**)F_2]	576.0	1134.4	844.9
[Ni(**TBP**)F_2]	633.1	1169.3	891.5
[Cu(**TBP**)F_2]	793.0	1157.0	1056.2

[Co(**TBP**)F_2] к [Ni(**TBP**)F_2] этот параметр увеличивается, тогда как при переходе от [V(**TBP**)F_2] к [Cr(**TBP**)F_2], от [Fe(**TBP**)F_2] к [Co(**TBP**)F_2] и от [Ni(**TBP**)F_2] к [Cu(**TBP**)F_2] – напротив, уменьшается). И как бы то ни было, каждый из поименованных выше металлохелатов типа **III**, согласно данным проведенного нами расчета, *способен к самостоятельному существованию* (по крайней мере, в газовой фазе). При этом, согласно данным проведенного расчета, в случае M= Zn молекулярная структура, присущая комплексам [Ti(**TBP**)F_2], [V(**TBP**)F_2], [Cr(**TBP**)F_2], [Mn(**TBP**)F_2], [Fe(**TBP**)F_2], [Co(**TBP**)F_2], [Ni(**TBP**)F_2] и [Cu(**TBP**)F_2], не реализуется, так что аналогичное им по стехиометрии соединение типа **III** в случае M= Zn к самостоятельному существованию уже не способно.

Заметим в связи с этим, что в целом данные, полученные методом DFT B3PW91/TZVP, использованным в данной статье, находятся в достаточно хорошем согласии с данными относительно аналогичных соединений, рассматривавшихся в статье [15], полученными методом DFT OPBE/TZVP.

Заключение

Из всего сказанного выше следует вполне очевидный вывод – все гетеролигандные макротетрациклические металлохелаты типа [M(**TBP**)F_2] (M – 3*d*-металл), в принципе способны к самостоятельному существованию. В каждом из них имеется плоский металлохелатный узел MN_4, плоскостные 6-членные металлохелатные циклы, а также плоские 5- и 6-членные нехелатные циклические группировки, и в этом отношении они очень похожи на гомолигандные координационные соединения вышеуказанных 3*d*-элементов, содержащие в своем составе лишь двукратно депротонированную форму **TBP**$^{2-}$. Ключевые характеристики молекулярных структур комплексов [M(**TBP**)F_2] (длины связей и валентные углы) сравнительно мало зависят от природы комплексообразователя M; это является отчетливым указанием на решающую роль именно (NNNN)-донорноатомного макроциклического лиганда в их формировании и в устойчивости их молекулярных структур. Во всех этих металлохелатах имеет место весьма сильно выраженная делокализация электронной плотности в пределах всего макроцикла, прямым следствием чего являются весьма низкие по модулю значения эффективных зарядов и на атомах-комплексообразователях M, и на других атомах, образующих макроцикл, и даже на атомах фтора, образующих аксиальные лиганды.

Расчеты были выполнены в Межведомственном суперкомпьютерном центре НИЦ "Курчатовский институт".

Литература

1.K. Kasuda, M. Tsutsui M. *Coord. Chem. Revs*, 32, 1, 67-95 (1980). http://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)80370-7.
2.A.L. Thomas. *Phthalocyanines. Research & Applications*, CRC Press, 1990.
3.W. Sliva, B. Mianovska. *Transit. Met. Chem*. 25, 5, 491-504 (2000). https://doi.org/10.1023/A:1007054025169.
4.G.M. Mamardashvili, N.Z. Mamardashvili, O.I. Koifman. *Russ. Chem. Revs*., 77, 1, 59-75 (2008). https://doi.org/10.1070/RC2008v077n01ABEH003743.
5.Т.Н. Ломова. *Аксиально координированные металлопорфирины в науке и практике*. М.: URSS-КРАСАНД, 2018. 700 с.
6.V. Novakova, P. Zimcik, M.P. Donzello. *Coord. Chem. Revs*., 361, 1, 1-73 (2018).
https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.01.015 .
7.I.A. Lebedeva (Yablokova), S.S. Ivanova, Y.A. Zhabanov, P.A. Stuzhin, V. Novakova. *J. Fluor. Chem*., 214, 1, 86-93 (2018).
https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2018.08.006.
8.O.G. Khelevina, A.S. Malyasova. *J. Porphyrins & Phthalocyanines*, 23, 11, 1251-1264 (2019).
https://doi.org/10.1142/S1088424619300246.
9.K. Okada, A. Sumida, R. Inagaki, M. Inamo. *Inorg. Chim. Acta*, 392, 1, 473–477 (2012).
https://doi.org/10.1016/j.ica.2012.04.001.
10. C. Colomban, E.V., Kudric, P. Afanasiev, A.B. Sorokin. *J. Am. Chem. Soc*., 136, 32, 11321-11330 (2014). https://doi.org/10.1021/ja505437h.
11. J.W. Buchler, K. Rohbock. *Inorg. Nucl. Chem. Lett*., 8, 12, 1073-1076 (1972).
https://doi.org/10.1016/0020-1650(72)80196-X.
12. R. Guilard, P. Richard, M. El Borai, E.J. Laviron. *J. Chem. Soc., Chem. Commun*., Iss. 11, 516-518 (1980). https://doi.org/10.1039/C39800000516 .
13. C. Lecomte, J. Protas, P. Richard, J.-M. Barbe, R.Guilard. *J. Chem. Soc., Dalton Trans*., Iss. 2, 247-250 (1982). https://doi.org/10.1039/DT9820000247 .
14. D.V. Chachkov, O.V. Mikhailov. *Russ. J. Phys. Chem. A*., 95, 2, 310-316 (2021).
https://doi.org/10.1134/S0036024421020072.
15. O.V. Mikhailov, D.V. Chachkov. *Russ. Chem. Bull*., 70, 8, 1438-1445 (2021).
https://doi.org/10.1007/s11172-021-3237-9.
16. D.V. Chachkov, O.V. Mikhailov. *Russ. J. Inorg. Chem*. 59, 3, 218-223 (2014).
17. https://doi.org/10.1134/S0036023614030024.
18. O.V. Mikhailov, D.V. Chachkov. *Macroheterocycles*, 10, 3, 380-385 (2017). https://doi.org/10.6060/mhc170300m.
19. 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.
20. W. Harnischmacher, R. Hoppe. *Angew. Chem*. 85, 13, 590-591 (1973).
https://doi.org/10.1002/ange.19730851312 .
21. W. Harnischmacher, R. Hoppe. *Angew. Chem. Int. Edition*, 12, 7, 582-583 (1973).
https://doi.org/10.1002/anie.197305822 .
22. O.V. Mikhailov, D.V. Chachkov. *Inorg. Chem. Commun.* 106, 1, 224-227 (2019).
https://doi.org/10.1016/j.inoche.2019.05.025 .
23. F. Weinhold, C.R. Landis, E.D. Glendening. *Int. Rev. Phys. Chem*. 35, 3, 399–440 (2016).
https://doi.org/10.1080/0144235X.2016.1192262.
24. J.W. Ochterski. *Thermochemistry in Gaussian*. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2000.
25. O.V. Mikhailov, D.V. Chachkov. *Int. J. Mol. Sci*., 21, 4. Article 1494 (2020).
https://doi.org/10.3390/ijms21041494.

References

1.K. Kasuda, M. Tsutsui M. *Coord. Chem. Revs*, 32, 1, 67-95 (1980). http://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)80370-7.
2.A.L. Thomas. *Phthalocyanines. Research & Applications*, CRC Press, 1990.
3.W. Sliva, B. Mianovska. *Transit. Met. Chem*. 25, 5, 491-504 (2000). https://doi.org/10.1023/A:1007054025169.

4.G.M. Mamardashvili, N.Z. Mamardashvili, O.I. Koifman. *Russ. Chem. Revs*., 77, 1, 59-75 (2008). https://doi.org/10.1070/RC2008v077n01ABEH003743.
5.T.N. Lomova. *Axially coordinated metalloporphyrins in science and practice*. M.: URSS-KRASAND, 2018. 700 p.
6.V. Novakova, P. Zimcik, M.P. Donzello. *Coord. Chem. Revs*., 361, 1, 1-73 (2018).
https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.01.015.
7.I.A. Lebedeva (Yablokova), S.S. Ivanova, Y.A. Zhabanov, P.A. Stuzhin, V. Novakova. *J. Fluor. Chem*., 214, 1, 86-93 (2018).
https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2018.08.006.
8.O.G. Khelevina, A.S. Malyasova. *J. Porphyrins & Phthalocyanines*, 23, 11, 1251-1264 (2019).
https://doi.org/10.1142/S1088424619300246.
9.K. Okada, A. Sumida, R. Inagaki, M. Inamo. *Inorg. Chim. Acta*, 392, 1, 473–477 (2012).
https://doi.org/10.1016/j.ica.2012.04.001 .
10. C. Colomban, E.V., Kudric, P. Afanasiev, A.B. Sorokin. *J. Am. Chem. Soc*., 136, 32, 11321-11330 (2014). https://doi.org/10.1021/ja505437h .
11. J.W. Buchler, K. Rohbock. *Inorg. Nucl. Chem. Lett*., 8, 12, 1073-1076 (1972).
https://doi.org/10.1016/0020-1650(72)80196-X.
12. R. Guilard, P. Richard, M. El Borai, E.J. Laviron. *J. Chem. Soc., Chem. Commun*., Iss. 11, 516-518 (1980). https://doi.org/10.1039/C39800000516.
13. C. Lecomte, J. Protas, P. Richard, J.-M. Barbe, R.Guilard. *J. Chem. Soc., Dalton Trans*., Iss. 2, 247-250 (1982). https://doi.org/10.1039/DT982000024 .
14. D.V. Chachkov, O.V. Mikhailov. *Russ. J. Phys. Chem. A*., 95, 2, 310-316 (2021).
https://doi.org/10.1134/S0036024421020072.
15. O.V. Mikhailov, D.V. Chachkov. *Russ. Chem. Bull*., 70, 8, 1438-1445 (2021).
https://doi.org/10.1007/s11172-021-3237-9.
16. D.V. Chachkov, O.V. Mikhailov. *Russ. J. Inorg. Chem*. 59, 3, 218-223 (2014).
17. https://doi.org/10.1134/S0036023614030024.
18. O.V. Mikhailov, D.V. Chachkov. *Macroheterocycles*, 10, 3, 380-385 (2017). https://doi.org/10.6060/mhc170300m.
19. 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.
20. W. Harnischmacher, R. Hoppe. *Angew. Chem*. 85, 13, 590-591 (1973).
https://doi.org/10.1002/ange.19730851312.
21. W. Harnischmacher, R. Hoppe. *Angew. Chem. Int. Edition*, 12, 7, 582-583 (1973).
https://doi.org/10.1002/anie.197305822.
22. O.V. Mikhailov, D.V. Chachkov. *Inorg. Chem. Commun.* 106, 1, 224-227 (2019).
https://doi.org/10.1016/j.inoche.2019.05.025 .
23. F. Weinhold, C.R. Landis, E.D. Glendening. *Int. Rev. Phys. Chem*. 35, 3, 399–440 (2016).
https://doi.org/10.1080/0144235X.2016.1192262.
24. J.W. Ochterski. *Thermochemistry in Gaussian*. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2000.
25. O.V. Mikhailov, D.V. Chachkov. *Int. J. Mol. Sci*., 21, 4. Article 1494 (2020).
https://doi.org/10.3390/ijms21041494.

© **Д. В. Чачков** – к.х.н., с.н.с., Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, chachkov@yandex.ru; **Ф. В. Девятов** – д.х.н., профессор кафедры Неорганической химии, Химического институт им. А. М. Бутлерова, Казанский (Приволжский) федеральный университет, feddev54@gmail.com, fdevyatov@mail.ru; **О. В. Михайлов** – д.х.н., профессор кафедры Аналитической химии, сертификации и менеджмента качества, КНИТУ, ovm@kstu.ru

© **D. V. Chachkov** – PhD (Chemical Sci.), Senior Researcher, Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, chachkov@yandex.ru; **F. V. Devyatov** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor of the Department of Inorganic Chemistry, Chemical Institute named after A.M. Butlerov, Kazan (Volga Region) Federal University, feddev54@gmail.com, fdevyatov@mail.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 – 01.04.25.
Дата принятия рукописи в печать – 15.04.25.