

Д. В. Чачков, О. В. Михайлов

**НОВЫЕ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ,  
СОДЕРЖАЩИЕ ОКТАФТОРЗАМЕЩЕННЫЙ ПОРФИРАЗИН И ДВА АКСИАЛЬНЫХ  
АЦИДОЛИГАНДА: ДИЗАЙН С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ DFT**

*Ключевые слова:* октафторпорфиразин, фторо-лиганд, 3d-металлохелат, молекулярная структура, DFT.

С использованием трех независимых вариантов метода функционала плотности (DFT) с функционалами B3PW91, M06 и OPBE и базисным набором TZVP осуществлен расчет молекулярных структур гетеролигандных (6666)макротетрациклических хелатов 3d-элементов типа  $[M(\text{ofp})(F)_2]$  ( $M = \text{Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu}$ ) с дважды депротонированной формой тетрадентатного макроциклического лиганда – октафторпорфиразина ( $\text{ofp}^{2-}$ ) и двумя аксиально ориентированными фторо-лигандами. Приведены значения важнейших длин связей, валентных и невалентных углов в образующихся металлокомплексах. Отмечено, что согласно данным всех вышеуказанных методов DFT, семь из восьми этих комплексов имеют плоский хелатный узел MN4 и плоскостную структуру макроцикла. При этом все 5-членные и 6-членные циклы в каждом из этих семи металлохелатов идентичны друг другу (причем как по сумме входящих в них валентных углов, так и по их ассортименту). Осуществлен NBO анализ рассматриваемых координационных соединений, представлены изображения их высших заполненных (HOMO) и низших вакантных (LUMO) молекулярных орбиталей, а также значения эффективных зарядов на отдельных атомах. Рассчитаны значения стандартной энталпии, энтропии и энергии Гиббса образования этих соединений; констатировано, что значения стандартной энталпии и стандартной энергии Гиббса как для самого лиганда  $\text{H}_2\text{ofp}$ , так и образуемых им металлокомплексов отрицательны, что свидетельствует об их высокой термодинамической устойчивости. Отмечено также хорошее соответствие между аналогичными параметрами, рассчитанными различными методами DFT, причем как в качественном, так и в количественном отношении.

D. V. Chachkov, O. V. Mikhailov

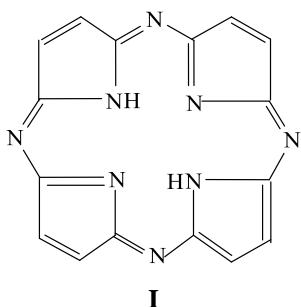
**NOVEL MACROCYCLIC METAL COMPLEXES CONTAINING OCTAFLUORO-SUBSTITUTED  
PORPHYRAZINE AND TWO AXIAL ACIDOLIGANDS: DESIGN USING DFT**

*Keywords:* octafluoroporphyrazine, fluoro ligand, 3d metal chelate, molecular structure, DFT.

Using three independent variants of the density functional theory (DFT) with the B3PW91, M06, and OPBE functionals and the TZVP basis set, the molecular structures of heteroligand (6666) macrotetracyclic chelates of 3d-elements of the  $[M(\text{ofp})(F)_2]$  type ( $M = \text{Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu}$ ) with a doubly deprotonated form of the tetradentate macrocyclic ligand, octafluoroporphyrazine ( $\text{ofp}^{2-}$ ), and two axially oriented fluoro ligands were calculated. The values of the most important bond lengths, bond and non-bonded angles in the resulting metal complexes are presented. It was noted that, according to data from all the above-mentioned DFT methods, seven of these eight complexes have a planar MN4 chelate core and a planar macrocycle structure. Moreover, all 5-membered and 6-membered rings in each of these seven metal chelates are identical to each other (both in the sum of their bond angles and in their range). An NBO analysis of the coordination compounds under consideration, was performed, images of their highest occupied (HOMO) and lowest unoccupied (LUMO) molecular orbitals, as well as the values of the effective charges on individual atoms, are presented. The standard enthalpy, entropy, and Gibbs free energy of formation of these compounds were calculated. It was found that the values of the standard enthalpy and standard Gibbs energy for both the  $\text{H}_2\text{ofp}$  ligand itself and the metal complexes it forms are negative, which indicates their high thermodynamic stability. Good agreement was also noted between analogous parameters calculated by various DFT methods, both qualitatively and quantitatively.

### Введение

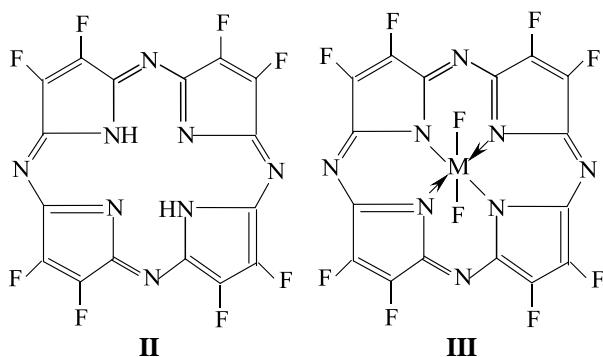
Как известно, порфиразин **I** и его алкил- и арил-



замещенные аналоги являются одними из лучших (NNNN)-донорноатомных макроциклических по-

лидентатных лигандов, поскольку способны образовывать очень прочные координационные соединения с различными ионами металлов в самых разнообразных степенях окисления соответствующих химических элементов. Обширная информация на этот счет представлена как в многочисленных оригинальных статьях, так и в обзорах и монографиях [1-6], в частности недавно вышедших публикациях [5,6]. В [7,8] было показано, что замещение атомов водорода, находящихся на «ободе» макроцикла, на атомы фтора, которые обладают высокой электроотрицательностью, приводит к весьма заметному изменению физико-химических свойств по сравнению с самим порфиразином, в частности повышению растворимости, что способствует расширению сферы их применения. Так, была показана перспективность

фторированных порфиринов и фталоцианинов в биомедицине [9], электронике с использованием органических соединений [10], катализе [11] и нелинейной оптике [12]. Перечень работ, посвященных фторопроизводным порфиразина и образуемым ими металлокомплексам, довольно значителен; им, в частности, посвящен обзор [13]. В этих работах, однако, рассматривались лишь гомолигандные металлокомплексы *d*-элементов; какой-либо информации о гетеролигандных комплексах, содержащих во внутренней координационной сфере фторзамещенный порфиразин и аксиальные фторо-лиганды, в известной нам литературе нет. Как известно, наличие фторо-лигандов во внутренней координационной сфере способствует стабилизации необычно высоких состояний окисления 3*d*-элементов, свидетельством чему является существование комплекса состава  $\text{Cs}_2[\text{CuF}_6]$ , который на данный момент является единственным соединением Cu(IV), полученным экспериментально [14]. Эта их способность подтверждается и результатами квантово-химических расчетов с использованием различных вариантов метода DFT гетеролигандных комплексов 3*d*-элементов с порфиразином и одним или двумя аксиально ориентированными фторо-лигандами, представленными в работах [15-17]. Как бы то ни было, такие соединения могут представить не меньший интерес для физикохимии порфиновых соединений – как в чисто академическом, так и сугубо практическом отношении. В связи с этим представляется интересным и целесообразным осуществить квантово-химический расчет молекулярных структур одного из фторпроизводных порфиразина, а именно октафторопорфиразина ( $\text{H}_2\text{ofp}$ ) формулы **II**, содержащего восемь периферийных атомов фтора, и, соответственно, восемь связей C–F, и образуемых им металлохелатов состава  $[\text{M}(\text{ofp})(\text{F})_2]$  с дважды депротонированной формой данного лиганда  $\text{ofp}^{2-}$  формулы **III**



( $\text{M} = 3\text{d}$ -элемент), что, насколько нам известно, до сих пор никем не было осуществлено. Поэтому данная статья будет посвящена обсуждению проблем, связанных со спецификой молекулярных и электронных структур соединений типа **III**.

### Метод расчета

Квантово-химический расчет в данной работе был выполнен методом функционала плотности DFT B3PW91/TZVP, в рамках которого использовалось

сочетание гибридного функционала B3PW91, детально описанный в работах [18-20], и стандартного расширенного валентно-расщепленный базисного набора TZVP [21,22]; данное сочетание было использовано нами в ряде предыдущих работ, например в цитировавшихся выше [15-17]. Функционал B3PW91/TZVP был использован потому, что по данным работ [18-20] он позволяет получить, как правило, наиболее точные (т.е. близкие к экспериментальным) значения геометрических параметров молекулярных структур комплексов *p*- и *d*-элементов по сравнению с другими функционалами, используемые в методе DFT, равно как и более точные значения термодинамических и других физико-химических параметров этих соединений. Наряду с ним был использован другой вариант DFT, сочетающий указанный выше базисный набор TZVP и негибридный функционал OPBE [23,24], который согласно данным работ [24-28] в случае комплексов 3*d*-элементов дает достаточно точное соотношение энергетической стабильности высокоспинового состояния по отношению к низкоспиновому состоянию и в то же время надежно характеризует ключевые геометрические параметры молекулярных структур рассматриваемых нами металлокомплексов. Этот вариант метода DFT был апробирован нами, например, в [29-33]. Наконец, нами был апробирован также более поздний вариант метода DFT по сравнению с двумя указанными выше, а именно с функционалом M06, описанным в [34] (который, согласно мнению авторов цитируемой работы, наиболее адаптирован для расчета соединений *d*-элементов) и тем же базисным набором TZVP. Расчеты проводились с использованием программного пакета Gaussian09 [35]. Соответствие найденных стационарных точек именно минимумам энергии во всех случаях доказывалось расчетом вторых производных энергии по координатам атомов; при этом все равновесные структуры, отвечающие точкам минимума на поверхностях потенциальной энергии, имели лишь вещественные (и всегда положительные) значения частот. При проведении квантово-химического расчета для комплексов  $[\text{M}(\text{ofp})_2]$  с  $\text{M} = \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Ni}, \text{Zn}$  (электронные конфигурации  $4s^23d^0, 3d^2, 3d^6, 3d^8$  соответственно) рассматривались спиновые мультиплетности 1 и 3, для комплексов с  $\text{M} = \text{V}$  и  $\text{Cu}$  (электронные конфигурации  $3d^1, 3d^7$  соответственно) – 2 и 4, для комплекса с  $\text{M} = \text{Mn}$  ( $3d^5$ ) – 2, 4 и 6, для комплекса с  $\text{M} = \text{Fe}$  ( $3d^4$ ) – 1, 3 и 5. Из оптимизированных при указанных мультиплетностях структур для дальнейшего рассмотрения выбиралась та, которая обладала наименьшей полной энергией. Расчет параметров молекулярных структур изучаемых комплексов при мультиплетностях, отличных от 1, всегда проводился т.н. неограниченным методом (UB3PW91, UOPBE, UM06 соответственно); при мультиплетности 1 – т.н. ограниченным методом (RB3PW91, ROPBE, RM06 соответственно). При мультиплетности 1 применялся также вариант расчета неограниченным методом, в сочетании с опцией GUESS=Mix. Natural Bond Orbital (NBO) анализ был выполнен с использованием NBO 3.1 по методологии, описанной в работе [36]. Стандартные термодинамические параметры образования

этих комплексов рассчитывали с использованием известной методики [37].

## Обсуждение результатов

Рассчитанные с помощью метода DFT M06/TZVP важнейшие длины связей и валентные углы для комплексов  $[M(\text{ofp})(\text{F})_2]$  с перфторопорфиразином приведены в Табл. 1, изображение молекулярной структуры двух из них, а именно  $[\text{Fe}(\text{ofp})(\text{F})_2]$  and  $[\text{Cu}(\text{ofp})(\text{F})_2]$ , а также и образующего их лиганда  $\text{H}_2(\text{ofp})$  – на Рис. 1. Заметим в связи с этим, что для первого по заряду нуклида 3d-элемента – Sc реализация структуры типа III невозможна в принципе (поскольку во всех своих известных устойчивых соединениях данный элемент образует с другими атомами три – не больше и не меньше – связи по обменному механизму, тогда как в рамках структурной формулы III таких связей должно быть четыре), и по этой причине скандий рассматриваться в этой статье не будет. С другой стороны, проведенные нами расчеты с использованием как метода

Таблица 1 - Важнейшие длины связей, валентные и невалентные углы в молекулярных структурах перфторопорфиразина II и его комплексов типа III, полученные с использованием метода DFT M06/TZVP \*

Table 1 - The most important bond lengths, valence and non-valence angles in the molecular structures of perfluoroporphyrazine II and its type III complexes, obtained using the DFT M06/TZVP\* method

Parameter	(H2)	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Длины связей M–N, нм									
(M1N1)	-	200.5	198.0	196.9	194.6	192.7	192.2	190.7	196.4
(M1N2)	-	200.5	198.0	196.9	194.6	192.7	190.4	190.7	196.4
(M1N3)	-	200.5	198.0	196.9	194.6	192.7	192.2	190.7	196.4
(M1N4)	-	200.5	198.0	196.9	194.6	192.7	190.4	190.7	196.4
Длины связей M–F, нм									
(M1F9)	-	183.1	178.3	186.5	179.2	175.7	177.2	178.9	190.7
(M1F10)	-	183.1	178.3	186.5	179.2	175.7	177.2	178.9	190.7
Длины связей C–F, нм									
(C9F2)	130.3	130.3	130.3	130.1	130.2	130.2	130.2	130.2	130.0
Длины связей C–N в 6-членных хелатных циклах, нм									
(N8C1)	132.2	131.9	131.7	131.8	131.2	131.0	130.7	130.6	131.4
(C1N2)	135.3	136.1	136.0	134.8	136.0	136.0	136.3	135.8	134.7
(N2C2)	135.3	136.1	136.0	134.8	136.0	136.0	136.3	135.8	134.7
(C2N5)	132.2	131.9	131.7	131.8	131.2	131.0	130.7	130.6	131.5
(N5C3)	130.5	131.9	131.7	131.8	131.2	131.0	130.7	130.6	131.4
(C3N1)	136.6	136.1	136.0	134.8	136.0	136.0	136.3	135.8	134.7
(N1C4)	136.6	136.1	136.0	134.8	136.0	136.0	136.3	135.8	134.7
(C4N7)	130.5	131.9	131.7	131.8	131.2	131.0	130.7	130.6	131.4
(N7C5)	132.2	131.9	131.7	131.8	131.2	131.0	130.7	130.6	131.4
(C5N4)	135.3	136.1	136.0	134.8	136.0	136.0	136.3	135.8	134.7
(N4C6)	135.3	136.1	136.0	134.8	136.0	136.0	136.3	135.8	134.7
(C6N6)	132.2	131.9	131.7	131.8	131.2	131.0	130.7	130.6	131.5
(N6C7)	130.5	131.9	131.7	131.8	131.2	131.0	130.7	130.6	131.4
(C7N3)	136.6	136.1	136.0	134.8	136.0	136.0	136.3	135.8	134.7
(N3C8)	136.6	136.1	136.0	134.8	136.0	136.0	136.3	135.8	134.7
(C8N8)	130.5	131.9	131.7	131.8	131.2	131.0	130.7	130.6	131.4
Длины связей C–C в 5-членном нехелатном цикле (C4N9N10C3N1), нм									
(C4C9)	144.0	144.9	144.7	147.1	144.7	144.6	144.9	144.7	146.9
(C9C10)	135.7	135.8	135.6	134.2	135.1	135.0	134.6	134.6	134.1
(C10C3)	144.0	144.9	144.7	147.1	144.7	144.6	144.9	144.7	147.0
Валентные углы в хелатном узле $MN_4$ , град									
(N1M1N2)	-	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	89.6
(N2M1N3)	-	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.4

DFT M06/TZVP, так и DFT B3PW91/TZVP и DFT OPBE/TZVP однозначно показали невозможность реализации молекулярной структуры III в случае  $M = Zn$  (хотя *a priori* такую возможность и нельзя было исключать). Важно также отметить, что параметры молекулярных структур комплексов  $[M(\text{ofp})(\text{F})_2]$ , полученные с использованием двух других указанных выше вариантов метода DFT, равно как и изображения их молекулярных структур, весьма близки к аналогичным параметрам соответствующих комплексов, полученным методом DFT M06/TZVP, указанными выше (причем как в качественном, так и количественном отношении). С учетом данного обстоятельства структуры всех комплексов  $[M(\text{ofp})(\text{F})_2]$  имеет смысл обсудить совместно, опираясь на данные всех этих трех методов; при этом в тексте статьи будут представлены лишь данные, полученные методом DFT M06/TZVP.

## Продолжение табл. 1

Parameter	(H2)	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Валентные углы в хелатном узле $MN_4$ , град									
(N3M1N4)	-	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	89.6
(N4M1N1)	-	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.4
Сумма валентных углов (BAS), град	-	360.0	360.0	360.0	360.0	360.0	369.0	360.0	360.0
Невалентные углы в хелатном узле $MN_4$ , град									
(N1N2N3)	92.4	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0
(N2N3N4)	87.6	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0
(N3N4N1)	92.4	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0
(N4N1N2)	87.6	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0
Сумма невалентных углов (NBAS), град	360.0	360.0	360.0	360.0	369.0	360.0	360.0	369.0	360.0
Валентные углы в 6-членном хелатном цикле ( $M1N1C4N7C5N4$ ), град									
(M1N1C4)	-	124.5	124.9	125.1	125.4	125.7	125.9	125.9	123.8
(N1C4N7)	-	127.9	128.1	128.3	128.3	128.5	128.4	128.9	128.4
(C4N7C5)	-	125.2	124.0	123.2	122.6	121.6	120.9	120.4	122.3
(N7C5N4)	-	127.9	128.1	128.3	128.3	128.5	128.4	128.9	128.4
(C5N4M1)	-	124.5	124.9	125.1	125.4	125.7	125.9	125.9	123.8
(N4M1N1)	-	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.4
Сумма валентных углов (BAS <sup>6</sup> ), град	-	720.0	720.0	720.0	720.0	720.0	720.0	720.0	717.4
Валентные углы в 5-членном нехелатном цикле ( $C3N1C4C9C10$ ), град									
(C3N1C4)	111.6	110.8	110.0	109.8	109.2	108.6	108.0	108.2	108.7
(N1C4C9)	106.0	106.8	107.4	108.0	108.0	108.4	108.9	108.7	108.8
(C4C9C10)	108.2	107.8	107.6	107.1	107.4	107.3	107.1	107.2	106.8
(C9C10C3)	108.2	107.8	107.6	107.1	107.4	107.3	107.1	107.2	106.8
(C10C3N1)	106.0	106.8	107.4	108.0	108.0	108.4	108.9	108.7	108.7
Сумма невалентных углов (BAS <sup>5</sup> ), град	540.0	540.0	540.0	540.0	540.0	540.0	540.0	540.0	539.8
Валентные углы между атомами F, M и N, град									
(F9M1N1)	-	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	87.2
(F9M1N2)	-	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	87.3
(F9M1N3)	-	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	92.8
(F9M1N4)	-	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	92.7
(F10M1N1)	-	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	92.8
(F10M1N2)	-	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	92.7
(F10M1N3)	-	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	87.2
(F10M1N4)	-	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	87.3
Валентные углы ( $F9M1F10$ ), град									
(F9M1F10)	-	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0

\* В столбце с символом (H2) представлены соответствующие параметры для свободного лиганда  $H_2\text{ofp}$ .

Как можно видеть из данных, приведенных в Табл. 1, в количественном отношении каждый из рассматриваемых нами комплексов  $[M(\text{ofp})(\text{F})_2]$ , как и следовало ожидать, по-своему уникален, однако в качественном отношении и по внешнему виду их молекулярных структур они близки друг другу. Во всех этих комплексах сумма валентных углов (NMN) в хелатном узле  $MN_4$  составляет  $360^\circ$ , что совпадает со значением суммы внутренних углов в плоском четырехугольнике, а следовательно, каждый из этих хелатных узлов является плоским. При этом практически во всех случаях, что характерно, все четыре валентных угла в этих хелатных узлах одинаковы и равны  $90.0^\circ$ ; аналогичное положение имеет место и в

группировке N4, входящей в хелатный узел. Сходство между молекулярными структурами комплексов  $[M(\text{ofp})(\text{F})_2]$  просматривается еще в том, что все 6-членные металлохелатные и 5-членные нехелатные циклы, входящие в их состав, также являются плоскими, поскольку суммы валентных углов в них составляют  $720^\circ$  и  $540^\circ$  соответственно, что совпадает с суммами внутренних углов в плоском шестиугольнике и пятиугольнике соответственно. При этом 6-членные и 5-членные циклы попарно идентичны по наборам валентных углов. Практически в каждом из этих комплексов валентные углы, образованные атомами фтора, M и азота, равны  $90^\circ$ , а валентные углы (FMF) –  $180^\circ$  (Табл. 1). Единственным исключением

является комплекс  $[\text{Cu}(\text{ofp})(\text{F})_2]$ , в хелатном узле которого имеет место лишь попарное равенство углов ( $\text{NCuN}$ ), а именно  $89.6^\circ$  и  $90.4^\circ$ ; кроме того, в этом комплексе имеет место пусты и небольшое, но все-таки отклонение от компланарности как для 6-членных хелатных циклов, так и 5-членных нехелатных, ибо сумма валентных углов в 6-членных циклах меньше  $720^\circ$ , в 5-членных – меньше  $540^\circ$  (Табл. 1). Еще более интересно то, что в этом комплексе имеет место различие между валентными углами ( $\text{FCuN}$ ), причем весьма заметное (хотя валентный угол ( $\text{FCuF}$ ) равен  $180^\circ$ , как и в других рассматриваемых нами

комплексах  $[\text{M}(\text{ofp})(\text{F})_2]$ ). В связи с этим угол, образованный линией связи ( $\text{FCuF}$ ) с плоскостью хелатного узла, оказывается отличным от  $90^\circ$ , что заметно даже при взгляде на профиль комплекса  $[\text{Cu}(\text{ofp})(\text{F})_2]$ , представленном на Рис. 1. Причины этого интересного феномена пока остаются непонятными, тем более что согласно данным нашего расчета, для комплексов  $\text{Cu}(\text{II})$  с двукратно депротонированной формой порфиразина  $\text{H}_2(\text{p})$ , а именно  $[\text{Cu}(\text{p})]$  и  $[\text{Cu}(\text{p})(\text{F})_2]$  таких структурных особенностей, как в  $[\text{Cu}(\text{ofp})(\text{F})_2]$ , не отмечается.

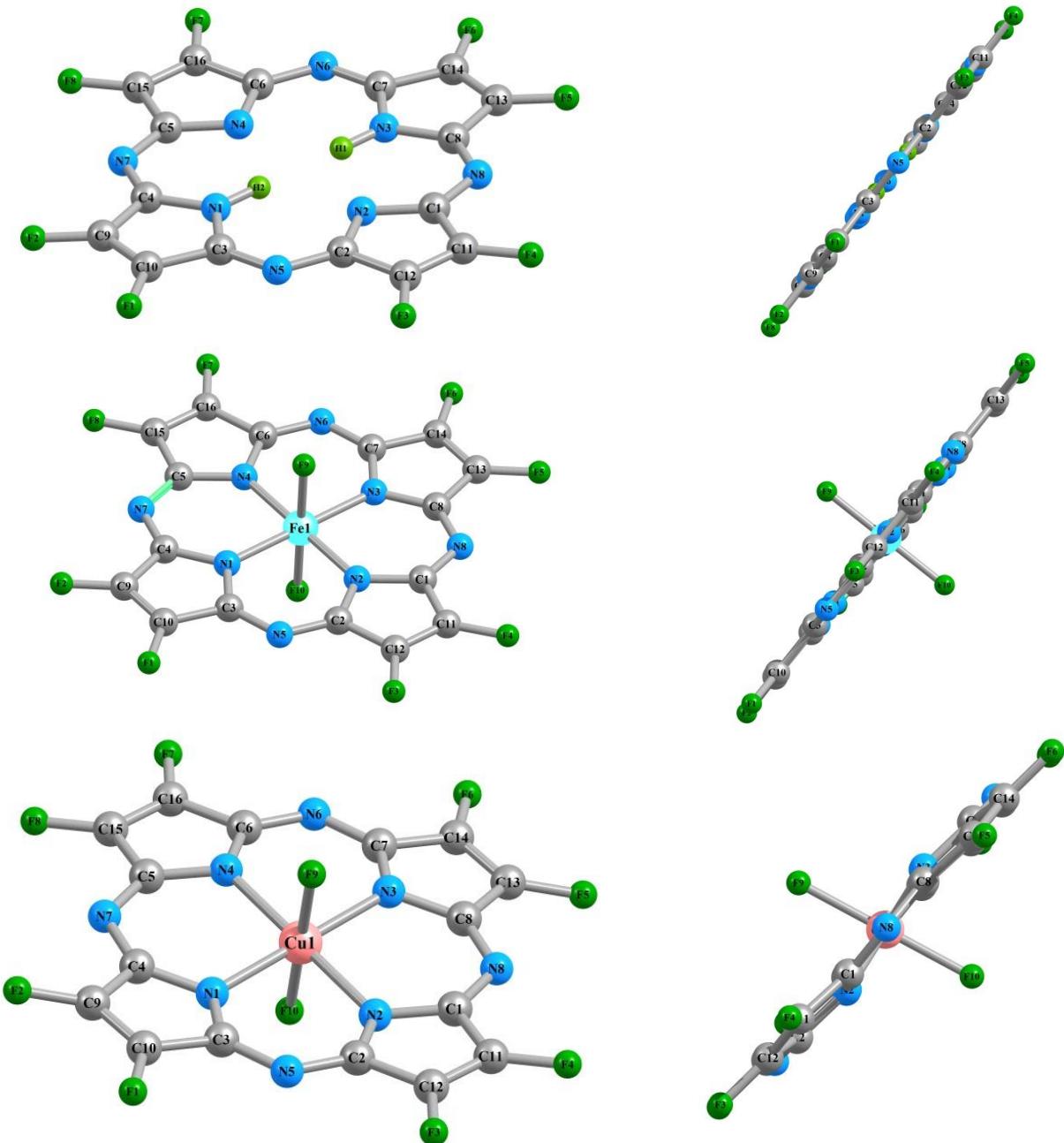


Рис. 1 – Изображения молекулярных структур октафторзамещенного порфиразина (перфторопорфиразина)  $\text{H}_2(\text{ofp})$  (сверху) и его комплексов  $[\text{Fe}(\text{ofp})(\text{F})_2]$  (в центре) и  $[\text{Cu}(\text{ofp})(\text{F})_2]$  (внизу), полученные в результате расчета методом DFT M06/TZVP. Слева – вид в фас, справа – вид в профиль

Fig. 1 – Images of the molecular structures of octafluoroporphyrazine (perfluoroporphyrazine)  $\text{H}_2(\text{ofp})$  (top) and its complexes  $[\text{Fe}(\text{ofp})(\text{F})_2]$  (center) and  $[\text{Cu}(\text{ofp})(\text{F})_2]$  (bottom), obtained by DFT M06/TZVP calculations. Left – front view, right – side view

В связи с этим возникает подозрение, что эти причины связаны именно с наличием связей C–F, хотя пока и неясно, как именно.

Из приведенных в Табл. 1 данных вполне отчетливо следует, что длины связей 3d-элемент – азот  $d(M-N)$  в хелатном узле  $MN_4$  комплексов типа III, как и следовало ожидать, довольно-таки существенно зависят от природы 3d-элемента. При переходе от Ti к Cu величины  $d(M-N)$  уменьшаются, при переходе же от Cu к Zn – возрастают; динамика их изменения в ряду Ti–Zn в определенной степени коррелирует с динамикой изменения радиуса ионов M(IV). При этом почти в каждом из рассматриваемых комплексов значения  $d(M-N)$  одинаковы; исключением является лишь комплекс  $[Co(ofp)(F)_2]$ , где эти значения равны лишь попарно (Табл. 1). [В связи с этим стоит отметить, что ситуация с длинами связей 3d-элемент – азот выглядит не вполне однозначной, ибо согласно данным метода DFT B3PW91/TZVP указанные параметры в  $[Co(ofp)(F)_2]$  одинаковы, тогда как попарное равенство значений  $d(M-N)$  отмечается в комплексах  $[V(ofp)(F)_2]$  и  $[Cr(ofp)(F)_2]$ . В отношении же остальных длин связей в рассматриваемых нами комплексах типа  $[M(ofp)(F)_2]$  можно констатировать, что в целом влияние природы центрального атома M на них оказывается тем сильнее, чем ближе они расположены к соответствующему металлохелатному узлу  $MN_4$ . Соответственно этому наименее зависимыми от природы центрального атома металла оказываются связи C–N, C=C, C=N и C–F, находящиеся на периферии (внешнем ободе) молекулярной структуры.

Рассматриваемые нами металлокомплексы III обладают центром симметрии (группа симметрии Cs в случае  $[Cu(ofp)(F)_2]$  и  $D_{4h}$  в случае всех остальных комплексов  $[M(ofp)(F)_2]$ ), и для них можно ожидать наличия электрического момента диполя (дипольного момента) ( $\mu$ ), равного 0 или близкого к нему значения, и проведенный нами расчет тремя различными методами DFT подтверждает это ожидание. Сказанное относится и к макроциклическому лиганду  $H_2(ofp)$ . Говоря о его молекулярной структуре, следует отметить, что он, как и большинство образуемых им металлокомплексов  $[M(ofp)(F)_2]$ , содержит плоскостные группировки донорных атомов N4, четыре плоских 5-членных цикла и плоский 16-членный макроцикл, так что в целом его молекулярная структура оказывается строго компланарной, как это хорошо видно на Fig. 1. Наборы валентных углов в его 5-членных циклах близки к таковым для образуемых им металлокомплексов, однако в отличие от них, где группировка атомов N4 представляет собой прямогольник (в случае комплекса  $[Co(ofp)(F)_2]$ ) или квадрат (для всех остальных комплексов типа III), аналогичная группировка N4 имеет ромбическую структуру, поскольку расстояния между соседними атомами азота здесь одинаковы (по 274.4 pm), а невалентные углы попарно равны между собой, но не равны 90° (Табл. 1).

Основным состоянием рассматриваемых нами комплексов типа III согласно данным DFT M06/TZVP в случае  $[Ti(ofp)(F)_2]$  является спиновый синглет, в случае  $[V(ofp)(F)_2]$  – спиновый дублет, в случае  $[Cr(ofp)(F)_2]$  – квинтет,  $[Mn(ofp)(F)_2]$  – квартет,

$[Fe(ofp)(F)_2]$  – триплет,  $[Co(ofp)(F)_2]$  – дублет,  $[Ni(ofp)(F)_2]$  – синглет, и  $[Cu(ofp)(F)_2]$  – квартет. С учетом электронных конфигураций M(IV), входящих в состав этих комплексов, а именно  $3p^63d^0$  (Ti),  $3d^1$  (V),  $3d^2$  (Cr),  $3d^3$  (Mn),  $3d^4$  (Fe),  $3d^5$  (Co),  $3d^6$  (Ni),  $3d^7$  (Cu), а также их квази-октаэдрической ( $D_{4h}$ ) симметрии (или близкой к ней), найденные в ходе расчета спиновые мультиплетности основных состояний представляются вполне адекватными. Подтверждением тому могут служить числовые значения оператора квадрата собственного углового момента суммарного спина системы  $\langle S^{**2} \rangle$ , представленные в Табл. 2. Необычным является, однако, квинтетное основное состояние комплекса хрома, хотя энергия ближайшего к нему триплета всего лишь на 2.0 кДж/моль выше; весьма вероятно, что этот результат является артефактом, и основным состоянием следует считать спиновый триплет (тем более что согласно данным двух других вариантов метода DFT имеет место именно это). В связи с этим следует отметить, что два других метода DFT, использованные нами в данной работе, в целом дают аналогичные результаты относительно спиновых мультиплетностей основных состояний рассматриваемых соединений, хотя справедливости ради нужно признать, что энергетические «дистанции» между основным и ближайшими возбужденными состояниями с иной спиновой мультиплетностью в рамках разных вариантов DFT в ряде случаев (например, в случае  $[Co(ofp)(F)_2]$ ) весьма существенно различны между собой.

Ключевые данные NBO анализа для рассматриваемых нами металлокомплексов, полученные методом DFT M06/TZVP, представлены в Табл. 2; Как можно видеть из приведенных в ней данных, значения  $\langle S^{**2} \rangle$  для рассматриваемых нами комплексов M(II) 3d-элементов идеально или практически идеально соответствуют теоретическим значениям, отвечающим отсутствию неспаренных электронов (0.0000) (в комплексах  $[Ti(ofp)(F)_2]$  и  $[Ni(ofp)(F)_2]$ ), наличию одного неспаренного электрона (0.7500) (в комплексах  $[V(ofp)(F)_2]$ ,  $[Co(ofp)(F)_2]$ ), двух неспаренных электронов (2.0000) (в комплексе  $[Fe(ofp)(F)_2]$ ), трех неспаренных электронов (3.7500) (в комплексах  $[Mn(ofp)(F)_2]$ ,  $[Cu(ofp)(F)_2]$ ) и четырех неспаренных электронов (6.0000) (в комплексе  $[Cr(ofp)(F)_2]$ ). (Заметим в связи с этим, что во всех наших расчетах значения  $\langle S^{**2} \rangle$ , полученные нами с использованием т.н. процедуры «аннигиляции» (очистки) (before "annihilation") менее чем на 10% отличаются от приводимых нами в Табл. 2 данных параметра  $\langle S^{**2} \rangle$ ). В совокупности это свидетельствует о практически полном отсутствии т.н. "спинового загрязнения" ("spin contamination"). Обращают на себя внимание довольно заметное отличие эффективных зарядов на атомах M от значения +4.000 ȑ, соответствующего степени окисления каждого из них, равной +4 (Табл. 2), что, несомненно, является свидетельством очень высокой степени делокализации электронной плотности в 16-членных макроциклах всех рассматриваемых нами металлохелатов, что представляется вполне естественным для таких макроциклических лигандов, как порфиразин и его замещенные по периферии.

**Таблица 2 - Ключевые данные NBO анализа для хелатов типа  $[M(ofp)(F)_2]$  различных  $M$  в основном электронном состоянии в рамках DFT M06/TZVP**

**Table 2 - Key NBO analysis data for  $[M(ofp)(F)_2]$  chelates of various  $M$  in the ground electronic state within the DFT M06/TZVP framework**

M	Эффективный заряд на атоме, ед. заряда электрона $\bar{e}$							$\langle S^{**2} \rangle^*$
	M1	N1 (N3)	N2 (N4)	N5 (N6)	N7 (N8)	F1 (F2)	F9 (F10)	
Ti	+1.0577	-0.5002 (-0.5002)	-0.5002 (-0.5002)	-0.3891 (-0.3891)	-0.3891 (-0.3891)	-0.2548 (-0.2548)	-0.4123 (-0.4123)	0.0000
V	+0.6411	-0.4305 (-0.4305)	-0.4305 (-0.4305)	-0.3929 (-0.3929)	-0.3929 (-0.3929)	-0.2547 (-0.2547)	-0.3252 (-0.3252)	0.7503
Cr	+0.5158	-0.4222 (-0.4222)	-0.4222 (-0.4222)	-0.4211 (-0.4211)	-0.4211 (-0.4211)	-0.2515 (-0.2515)	-0.5130 (-0.5130)	6.0033
Mn	+0.7335	-0.4080 (-0.4080)	-0.4080 (-0.4080)	-0.3868 (-0.3868)	-0.3867 (-0.3867)	-0.2535 (-0.2535)	-0.4033 (-0.4033)	3.7534
Fe	+0.5422	-0.3746 (-0.3746)	-0.3746 (-0.3746)	-0.3899 (-0.3899)	-0.3899 (-0.3899)	-0.2537 (-0.2537)	-0.3526 (-0.3526)	2.0015
Co	+0.4306	-0.3737 (-0.3727)	-0.3737 (-0.3727)	-0.4131 (-0.4131)	-0.4131 (-0.4131)	-0.2512 (-0.2512)	-0.5219 (-0.5219)	0.7515
Ni	+0.6483	-0.3614 (-0.3614)	-0.3614 (-0.3614)	-0.3847 (-0.3847)	-0.3847 (-0.3847)	-0.2522 (-0.2522)	-0.4241 (-0.4241)	0.0000
Cu	+0.9227	-0.4736 (-0.4736)	-0.4736 (-0.4736)	-0.4253 (-0.4253)	-0.4183 (-0.4183)	-0.2498 (-0.2504)	-0.5893 (-0.5893)	3.7506
$H_2(ofp)^{**}$	+0.4699 (+0.4699)	-0.5554 (-0.5554)	-0.5991 (-0.5991)	-0.3972 (-0.3972)	-0.3972 (-0.3972)	-0.2556 (-0.2556)	-	0.0000

\* Числовые значения оператора квадрата собственного углового момента суммарного спина системы.

\*\* Для лиганда  $H_2(ofp)$  в столбце M1 указаны заряды на атомах водорода.

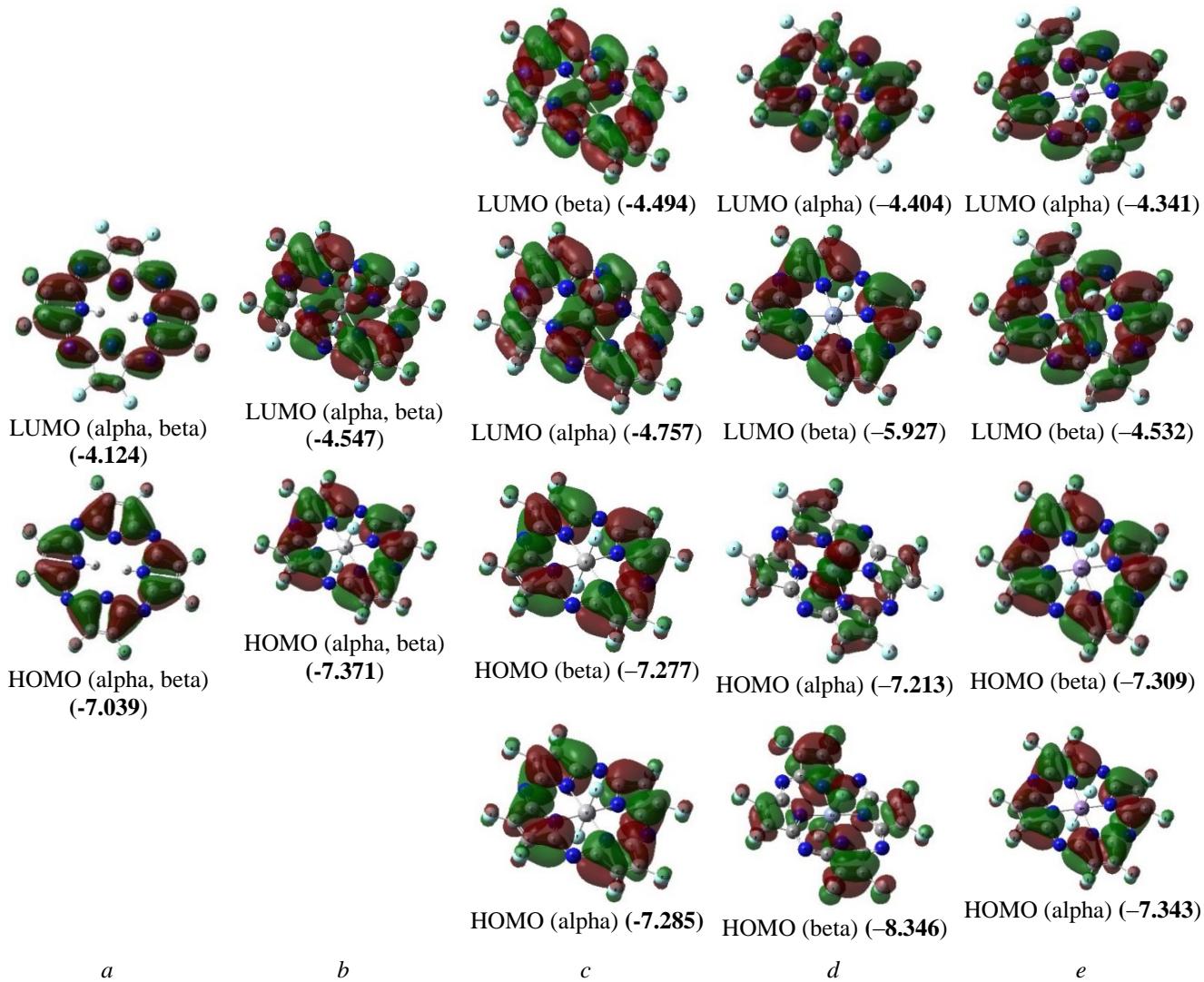
Заметим в связи с этим, что аналогичные данные были получены также двумя другими вариантами DFT, указанными выше. Изображения высших заполненных (HOMO) и низших вакантных (LUMO) молекулярных орбиталей для комплексов  $[M(ofp)(F)_2]$ , полученные в рамках метода DFT M06/TZVP, показаны на Рис. 2. Как можно видеть из них, в формах вышеуказанных MO для разных комплексов прослеживается определенное сходство, которое особенно заметно в случае HOMO комплексов  $[Ti(ofp)(F)_2]$ ,  $[V(ofp)(F)_2]$ ,  $[Mn(ofp)(F)_2]$ ,  $[Fe(ofp)(F)_2]$  and  $[Ni(ofp)(F)_2]$ . Для LUMO такое сходство выражено в меньшей степени; как бы то ни было, какой-либо четкой взаимосвязи между этими формами и значениями  $M_S$  или данными NBO анализа не просматривается.

Согласно данным нашего расчета, значения ключевых термодинамических параметров изучаемых металлохелатов, а именно – стандартных энталпии и энергии Гиббса их образования  $\Delta H_{f, 298}^0$  и  $\Delta G_{f, 298}^0$  для каждого из этих соединений ОТРИЦАТЕЛЬНЫ (Табл. 3). Это весьма необычный результат, поскольку проведенные нами расчеты как методом DFT M06/TZVP, так и методами DFT B3PW91/TZVP и DFT OPBE/TZVP показали, что для близких рассматриваемым комплексам  $[M(ofp)(F)_2]$ , а именно с дважды депротонированной формой порфиразина ( $p^2$ ) состава  $[M(p)]$  и  $[M(p)(F)_2]$  величины  $\Delta H_{f, 298}^0$  и  $\Delta G_{f, 298}^0$  положительны. Необычность этого полученного нами результата становится еще более удивительной, если принять во внимание, что в соответствии с при-

нятным определением степени окисления, представленной в том числе в нашей работе [38], во всех комплексах  $[M(ofp)(F)_2]$  3d-элемент M должен иметь степень окисления, равную +4, которая всех рассматриваемых M, исключая лишь Ti и V, является нехарактерной. На основании этого можно сделать два важных вывода. Первый: формирование комплексов  $[M(ofp)(F)_2]$  из тех простых веществ, которые образованы входящими в них химическими элементами, с термодинамической точки зрения вполне возможно (по крайней мере, в рамках изобарного процесса). Второй: замещение атомов водорода в молекуле порфиразина на атомы фтора (т.е. замена связей C–H на связи C–F) приводит к тому, что комплексы типа  $[M(ofp)(F)_2]$ , содержащие октафторопорфиразин, термодинамически оказываются существенно более устойчивыми по сравнению с комплексами типа  $[M(p)(F)_2]$ , содержащими порфиразин. При этом изменение  $\Delta H_{f, 298}^0$  и  $\Delta G_{f, 298}^0$  (а, следовательно, и соответствующее изменение устойчивости) с увеличением заряда ядра (Z) атома 3d-элемента M [и, соответственно, числа d-электронов комплексообразователя M(IV)] происходит зигзагообразно; при переходе от Ti к Cr оба этих параметра уменьшаются, от Cr к Mn – увеличиваются, от Mn к Cu – вновь уменьшаются. Что касается изменений значений  $S_{f, 298}^0$  с ростом Z, то оно носит иной характер, нежели изменение  $\Delta H_{f, 298}^0$  и  $\Delta G_{f, 298}^0$ : при переходе от Ti к V оно убывает, от V к Cr – возрастает, от Cr к Mn – вновь убывает, от Mn к Cu – вновь возрастает. Заметим в связи

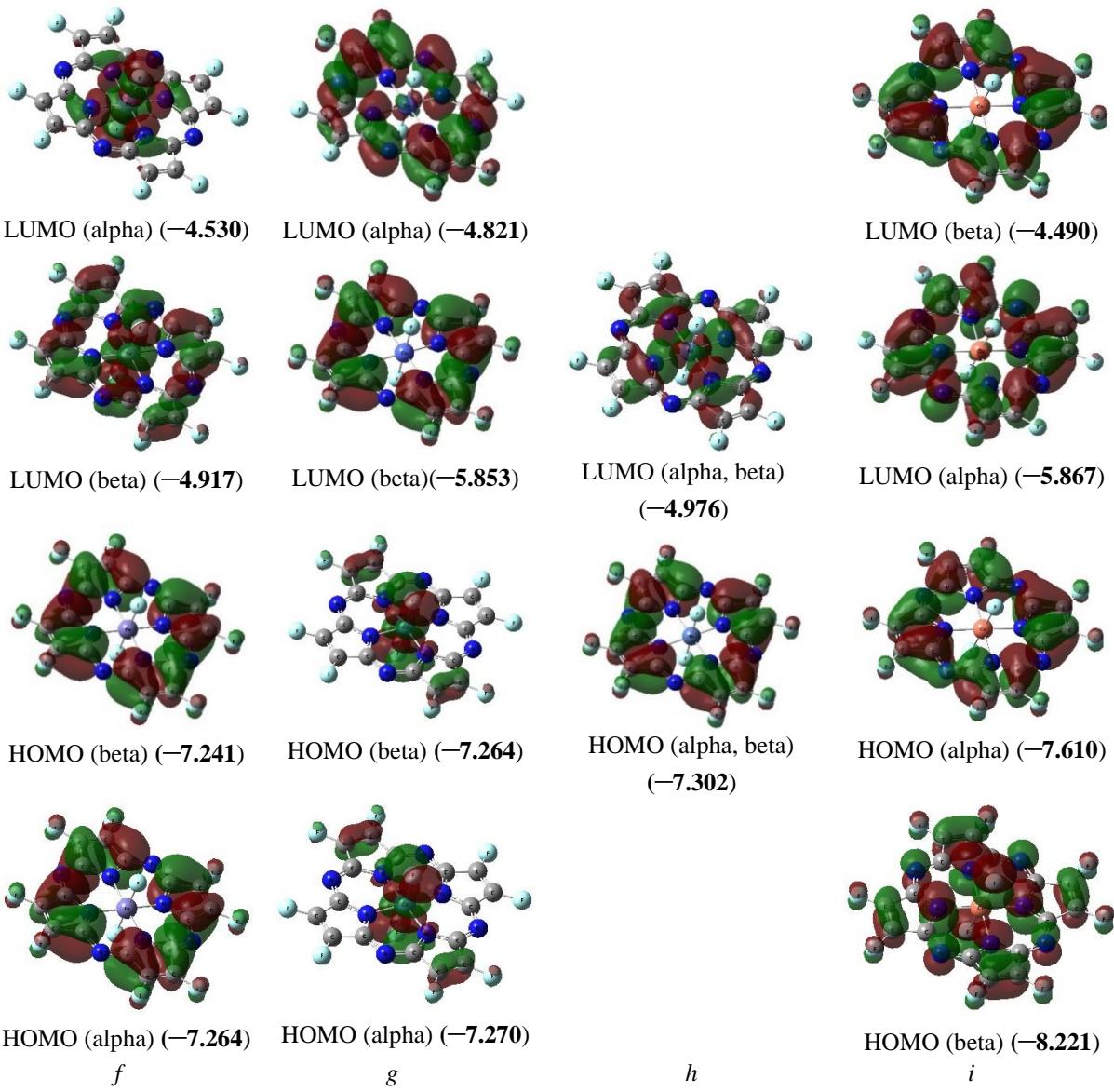
с этим, что значения  $\Delta H_{f, 298}^0$  и  $\Delta G_{f, 298}^0$  для лиганда  $\text{H}_2(\text{ofp})$  по модулю, как правило, намного меньше соответствующих значений для комплексов  $[\text{M}(\text{ofp})(\text{F})_2]$ ; это обстоятельство является прямым указанием на более высокую устойчивость указанных комплексов по сравнению с таковой для того

макроциклического лиганда, который входит в их состав. И как бы то ни было, все эти комплексы типа **III**, несомненно, способны к самостоятельному существованию, и дело теперь лишь за тем, чтобы получить их в эксперименте с использованием соответствующих химических реакций.



**Рис. 2 – Изображения высших занятых (HOMO) и низших вакантных (LUMO) молекулярных орбиталей лиганда  $\text{H}_2(\text{ofp})$  (а) и комплексов  $[\text{Ti}(\text{ofp})(\text{F})_2]$  с  $\text{M}_\text{S} = 1$  (б),  $[\text{V}(\text{ofp})(\text{F})_2]$  с  $\text{M}_\text{S} = 2$  (в),  $[\text{Cr}(\text{ofp})(\text{F})_2]$  с  $\text{M}_\text{S} = 5$  (г),  $[\text{Mn}(\text{ofp})(\text{F})_2]$  с  $\text{M}_\text{S} = 4$  (д),  $[\text{Fe}(\text{ofp})(\text{F})_2]$  с  $\text{M}_\text{S} = 3$  (е),  $[\text{Co}(\text{ofp})(\text{F})_2]$  с  $\text{M}_\text{S} = 2$  (ж),  $[\text{Ni}(\text{ofp})(\text{F})_2]$  с  $\text{M}_\text{S} = 1$  (з), and  $[\text{Cu}(\text{ofp})(\text{F})_2]$  с  $\text{M}_\text{S} = 4$  (и), полученных в рамках метода DFT M06/TZVP. Значения энергий данных MO (в скобках) выражены в эВ. Символ «alpha» соответствует электронам со спином  $+1/2$ , символ «beta» — электронам со спином  $-1/2$**

**Fig. 2 – Images of the highest occupied (HOMO) and lowest unoccupied (LUMO) molecular orbitals of the  $\text{H}_2(\text{ofp})$  ligand (a) and  $[\text{Ti}(\text{ofp})(\text{F})_2]$  complexes with  $\text{M}_\text{S} = 1$  (b),  $[\text{V}(\text{ofp})(\text{F})_2]$  with  $\text{M}_\text{S} = 2$  (c),  $[\text{Cr}(\text{ofp})(\text{F})_2]$  with  $\text{M}_\text{S} = 5$  (d),  $[\text{Mn}(\text{ofp})(\text{F})_2]$  with  $\text{M}_\text{S} = 4$  (e),  $[\text{Fe}(\text{ofp})(\text{F})_2]$  with  $\text{M}_\text{S} = 3$  (f),  $[\text{Co}(\text{ofp})(\text{F})_2]$  with  $\text{M}_\text{S} = 2$  (g),  $[\text{Ni}(\text{ofp})(\text{F})_2]$  with  $\text{M}_\text{S} = 1$  (h), and  $[\text{Cu}(\text{ofp})(\text{F})_2]$  with  $\text{M}_\text{S} = 4$  (i), obtained using the DFT M06/TZVP method. The energies of these MO (in parentheses) are expressed in eV. The symbol “alpha” corresponds to electrons with spin  $+1/2$ , and the symbol “beta” corresponds to electrons with spin  $-1/2$**



Продолжение рис. 2

Таблица 3 - Стандартные энталпии  $\Delta H_{f, 298}^0$ , энтропии  $S_{f, 298}^0$  и энергии Гиббса  $\Delta G_{f, 298}^0$  образования для октафторопорфиразина  $\text{H}_2(\text{ofp})$  и его комплексов  $[\text{M}(\text{ofp})(\text{F})_2]$  различных 3d-элементов (в газовой фазе) рассчитанные с использованием DFT M06/TZVP

Table 3 - Standard enthalpies  $\Delta H_{f, 298}^0$ , entropies  $S_{f, 298}^0$  and Gibbs energies  $\Delta G_{f, 298}^0$  of formation for octafluoroporphyrazine  $\text{H}_2(\text{ofp})$  and its complexes  $[\text{M}(\text{ofp})(\text{F})_2]$  of various 3d elements (in the gas phase) calculated using DFT M06/TZVP

Комплекс	$\Delta H_{f, 298}^0$ , кДж/моль	$S_{f, 298}^0$ , Дж/моль·К	$\Delta G_{f, 298}^0$ , кДж/моль
$\text{H}_2(\text{ofp})$	-370.8	904.4	-133.2
$[\text{Ti}(\text{ofp})(\text{F})_2]$	-1313.4	1011.0	-1076.9
$[\text{V}(\text{ofp})(\text{F})_2]$	-1140.8	986.6	-899.1
$[\text{Cr}(\text{ofp})(\text{F})_2]$	-938.4	1024.9	-707.2
$[\text{Mn}(\text{ofp})(\text{F})_2]$	-1187.2	974.6	-939.5
$[\text{Fe}(\text{ofp})(\text{F})_2]$	-918.1	974.8	-671.8
$[\text{Co}(\text{ofp})(\text{F})_2]$	-735.2	975.9	-488.4
$[\text{Ni}(\text{ofp})(\text{F})_2]$	-618.4	984.4	-374.2
$[\text{Cu}(\text{ofp})(\text{F})_2]$	-417.9	1008.5	-179.9

### Заключение

Таким образом, все три варианта теории функционала плотности, использованные нами в данной работе, а

именно DFT M06/TZVP, DFT B3PW91/TZVP and DFT OPBE/TZVP, однозначно указывают на возможность

существования комплексов типа  $[M(\text{ofp})(F)_2]$  с двукратно депротонированной формой октафторопорфиразина  $\text{ofp}^{2-}$  и двумя фторо-лигандами во внутренней координационной сфере. За единственным исключением, а именно  $[\text{Cu}(\text{ofp})(F)_2]$ , эти комплексы характеризуются наличием компланарных хелатных узлов  $MN4$ , 5- и 6-членных циклов и 16-членных макроциклов. Что следует особо отметить, рассматриваемые нами металл-макроциклические соединения характеризуются значениями  $\Delta H_{f, 298}^0 < 0$  и  $\Delta G_{f, 298}^0 < 0$ , т.е. они в принципе могут быть получены из простых веществ, образованных атомами азота, углерода, фтора и соответствующего  $M$ , причем процесс образования в рамках такой реакции должен быть экзотермическим. С учетом вышеизложенного, есть все основания надеяться, что такие комплексы в перспективе будут получены и в реальном химическом эксперименте.

## 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/RC2008v07n01ABEH003743>.
4. A.L. Thomas. *Phthalocyanines. Research & Applications*, CRC Press, 1990. 304 pp.
5. 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>.
6. O.I. Koifman, T.A. Ageeva, I.P. Beletskaya, A.D. Averin, A.A. Yakushev, L.G. Tomilova et al. *Macrocycles*, 13, 4, 311–467 (2020). <http://doi.org/10.6060/mhc200814k>.
7. S.G. DiMagno, J.C. Biffinger, H. Sun. In: *Fluorine in Heterocyclic Chemistry*, Ed. V. G. Nenajdenko, Vol. 1, 5-Membered Heterocycles and Macrocycles, Springer, Heidelberg, 2014, p. 589–620.
8. P.A. Stuzhin. In: *Fluorine in Heterocyclic Chemistry*, Ed. V. G. Nenajdenko, Vol. 1, 5-Membered Heterocycles and Macrocycles, Springer, Heidelberg, 2014, p. 621–681.
9. T. Goslinski, J. Piskorz. Fluorinated porphyrinoids and their biomedical applications. *J. Photochem. Photobiol.*, 12, 4, 304–321 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2011.09.005>.
10. H. Brinkmann, C. Kelting, S. Makarov, O. Tsaryova, G. Schnurpfeil, D. Wöhrle, D. Schlettwein. Fluorinated phthalocyanines as molecular semiconductor thin films. *Phys. Status Solidi A, Appl. Res.*, 205, 3, 409–420 (2008). <https://doi.org/10.1002/pssa.200723391>.
11. K.J. Balkus, Jr., M. Eissa, R. Levado. Oxidation of alkanes catalyzed by zeolite-encapsulated perfluorinated ruthenium phthalocyanines. *J. Am. Chem. Soc.* 117, 43, 10753–10754 (1995). <https://doi.org/10.1021/ja00148a022>.
12. D. Dini, G.Y. Yang, M. Hanack. Perfluorinated phthalocyanines for optical limiting: Evidence for the direct correlation between substituent electron withdrawing character and the nonlinear optical effect. *J. Chem. Phys.*, 119, 9, 4857–4864 (2003). <https://doi.org/10.1063/1.1595633>.
13. J.I.T. Costa, A.C. Tome, M.G. Neves, J.A.S. Cavaleiro. 5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin: a versatile platform to novel porphyrinic materials. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 15, 11/12, 1116–1133 (2011). <https://doi.org/10.1142/S1088424611004294>.
14. W. Harnischmacher, R. Hoppe. Vierwertiges Kupfer:  $\text{Cs}_2[\text{CuF}_6]$ . *Angew. Chem.* 85, 13, 590–590 (1973). <https://doi.org/10.1002/ange.19730851312>.
15. O.V. Mikhailov, D.V. Chachkov. Novel oxidation state — zinc(III) in chelate with 3,7,11,15-tetraazaporphine and one fluorine ligand: Quantum-chemical modeling. *J. Porphyrins Phthalocyanines* 23, 6, 685–689 (2019). <http://dx.doi.org/10.1142/S1088424619500470>.
16. O.V. Mikhailov, D.V. Chachkov. About possibility of stabilization of unusual copper(IV) oxidation state in complexes with porphyrazine and two fluorine ligands: Quantum-chemical design. *Inorg. Chem. Commun.*, 106, 1, 224–227 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2019.05.025>.
17. O.V. Mikhailov, D.V. Chachkov. Novel porphyrazine derivative — 2,3,5,7,8,10,12,13,15,17,18,20-dodecaazaporphin and its complexes with  $M(\text{II})$  ions of 3d-elements: DFT quantum-chemical modeling. *J. Porphyrins Phthalocyanines* 26, 9, 672–682 (2022). <https://doi.org/10.1142/S1088424622500547>.
18. 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>.
19. 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>.
20. 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>.
21. A. Schaefer, H. Horn, R. Ahlrichs. Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr. *J. Chem. Phys.* 97, 4, 2571–2577 (1992). <https://doi.org/10.1063/1.463096>.
22. 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>.
23. 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).
24. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* 77, 18, 3865–3868 (1996). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
25. 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>.
26. 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>.
27. 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>.
28. 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>.
29. D.V. Chachkov, O.V. Mikhailov. Structure of (5656)macrotetracyclic chelates in the ternary systems  $M(\text{II})$ -ethanedi-thioamide-acetone ( $M = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn}$ ) according to DFT calculations. *Russ. J. Inorg. Chem.* 58, 9, 1073–1078 (2013). <https://doi.org/10.1134/S0036023613090052>.

30. D.V. Chachkov, O.V. Mikhailov. Molecular structures of (5656)macrotetracyclic 3d metal chelates formed in the M(II) ion–ethanedithioamide–formaldehyde systems according to the density functional theory method. *Russ. J. Inorg. Chem.* 60, 9, 1117–1122 (2015). <https://doi.org/10.1134/S0036023615090065>.
31. D.V. Chachkov, O.V. Mikhailov. Quantum-chemical calculation of molecular structures of (5656)macrotetracyclic 3d-metal complexes “self-assembled” in quaternary systems M(II) ion–ethanedithioamide–formaldehyde–ammonia by the density functional theory method. *Russ. J. Inorg. Chem.* 59, 3, 218–223 (2014). <https://doi.org/10.1134/S0036023614030024>.
32. O.V. Mikhailov, D.V. Chachkov. New heteroligand complex of cobalt with phthalocyanine, oxo and fluoro ligands: DFT consideration. *J. Porphyrins Phthalocyanines* 26, 4, 316–324 (2022). <https://doi.org/10.1142/S1088424622500171>.
33. D.V. Chachkov, O.V. Mikhailov. Stabilization of unusual metal oxidation state +4 in the iron, cobalt, nickel, and copper complexes with trans-di[benzo]porphyrazine and two fluoride anions: a DFT quantum chemical analysis. *Russ. Chem. Bull.*, 71, 4, 893–898 (2022). <http://doi.org/10.1007/s11172-020-2846-z>.
34. 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>.
35. 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, and D.J. Fox, Gaussian 09, Revision A.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
36. 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>.
37. J.W. Ochterski. Thermochemistry in Gaussian. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2000.
38. O.V. Mikhailov, D.V. Chachkov. Copper macrocyclic complex with trans-di[benzo]porphyrazine and two oxo ligands: DFT quantum-chemical design. *J. Porphyrins Phthalocyanines* 26, 2, 180–185 (2022). <https://doi.org/10.1142/S1088424621501297>.
3. G.M. Mamardashvili, N.Z. Mamardashvili, O.I. Koifman. Selbstorganisierende Systeme auf Porphyrinbasis. *Russ. Chem. Revs.* 77, 1, 59–75 (2008). <https://doi.org/10.1070/RC2008v077n01ABEH003743>
4. A.L. Thomas. Phthalocyanine. Forschung und Anwendungen, CRC Press, 1990. 304 Seiten.
5. T. Lomova. Jüngste Fortschritte bei organometallischen molekularen Materialien auf Porphyrinbasis für optische Sensorik, Lichtumwandlung und magnetische Kühlung. *Appl. Organomet. Chem.*, 35, 8, e6254 (2021). <https://doi.org/10.1002/aoc.6254>
6. O.I. Koifman, T.A. Ageeva, I.P. Beletskaya, A.D. Averin, A.A. Yakushev, L.G. Tomilova et al. Macroheterocycles, 13, 4, 311–467 (2020). <http://doi.org/10.6060/mhc200814k>
7. S.G. DiMagno, J.C. Biffinger, H. Sun. In: Fluor in der heterocyclischen Chemie, Hrsg. V. G. Nenajdenko, Band 1, 5-gliedrige Heterocyclen und Makrozyklen, Springer, Heidelberg, 2014, S. 589–620.
8. P.A. Stuzhin. In: Fluor in der heterocyclischen Chemie, Hrsg. V. G. Nenajdenko, Band 1, 5-gliedrige Heterocyclen und Makrozyklen, Springer, Heidelberg, 2014, S. 621–681.
9. T. Goslinski, J. Piskorz. Fluorinated porphyrinoids and their biomedical applications. *J. Photochem. Photobiol.*, 12, 4, 304–321 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2011.09.005>.
10. H. Brinkmann, C. Kelting, S. Makarov, O. Tsaryova, G. Schnurpfeil, D. Wöhrle, D. Schlettwein. Fluorinated phthalocyanines as molecular semiconductor thin films. *Phys. Status Solidi A, Appl. Res.*, 205, 3, 409–420 (2008). <https://doi.org/10.1002/pssa.200723391>.
11. K.J. Balkus, Jr., M. Eissa, R. Levado. Oxidation of alkanes catalyzed by zeolite-encapsulated perfluorinated ruthenium phthalocyanines. *J. Am. Chem. Soc.* 117, 43, 10753–10754 (1995). <https://doi.org/10.1021/ja00148a022>.
12. D. Dini, G.Y. Yang, M. Hanack. Perfluorinated phthalocyanines for optical limiting: Evidence for the direct correlation between substituent electron withdrawing character and the nonlinear optical effect. *J. Chem. Phys.*, 119, 9, 4857–4864 (2003). <https://doi.org/10.1063/1.1595633>.
13. J.I.T. Costa, A.C. Tome, M.G. Neves, J.A.S. Cavaleiro. 5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin: a versatile platform to novel porphyrinic materials. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 15, 11/12, 1116–1133 (2011). <https://doi.org/10.1142/S1088424611004294>.
14. W. Harnischmacher, R. Hoppe. Vierwertiges Kupfer:  $Cs_2[CuF_6]$ . *Angew. Chem.* 85, 13, 590–590 (1973). <https://doi.org/10.1002/ange.19730851312>.
15. O.V. Mikhailov, D.V. Chachkov. Novel oxidation state — zinc(III) in chelate with 3,7,11,15-tetraazaporphine and one fluorine ligand: Quantum-chemical modeling. *J. Porphyrins Phthalocyanines* 23, 6, 685–689 (2019). <http://dx.doi.org/10.1142/S1088424619500470>.
16. O.V. Mikhailov, D.V. Chachkov. About possibility of stabilization of unusual copper(IV) oxidation state in complexes with porphyrazine and two fluorine ligands: Quantum-chemical design. *Inorg. Chem. Commun.*, 106, 1, 224–227 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2019.05.025>.
17. O.V. Mikhailov, D.V. Chachkov. Novel porphyrazine derivative — 2,3,5,7,8,10,12,13,15,17,18,20-dodecaazaporphin and its complexes with M(II) ions of 3d-elements: DFT quantum-chemical modeling. *J. Porphyrins Phthalocyanines* 26, 9, 672–682 (2022). <https://doi.org/10.1142/S1088424622500547>.
18. 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>.
19. J.P. Perdew, K. Burke, Y. Wang. Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-

## References

1. K. Kasuda, M. Tsutsui. Einige neue Entwicklungen in der Chemie der Metallophthalocyanine. *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>

- electron system. *Phys. Revs. B*, 54, 23, 16533-16539 (1996). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.16533>.
20. 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>.
21. A. Schaefer, H. Horn, R. Ahlrichs. Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr. *J. Chem. Phys.* 97, 4, 2571-2577 (1992). <https://doi.org/10.1063/1.463096>.
22. 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>.
23. 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).
24. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* 77, 18, 3865-3868 (1996). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
25. 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>.
26. 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>.
27. 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>.
28. 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>.
29. D.V. Chachkov, O.V. Mikhailov. Structure of (5656)macrotetracyclic chelates in the ternary systems M(II)-ethanedithioamide-acetone (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) according to DFT calculations. *Russ. J. Inorg. Chem.* 58, 9, 1073-1078 (2013). <https://doi.org/10.1134/S0036023613090052>.
30. D.V. Chachkov, O.V. Mikhailov. Molecular structures of (5656)macrotetracyclic 3d metal chelates formed in the M(II) ion-ethanedithioamide-formaldehyde systems according to the density functional theory method. *Russ. J. Inorg. Chem.* 60, 9, 1117-1122 (2015). <https://doi.org/10.1134/S0036023615090065>.
31. D.V. Chachkov, O.V. Mikhailov. Quantum-chemical calculation of molecular structures of (5656)macrotetracyclic 3d-metal complexes “self-assembled” in quaternary systems M(II) ion-ethanedithioamide-formaldehyde-ammonia by the density functional theory method. *Russ. J. Inorg. Chem.* 59, 3, 218-223 (2014). <https://doi.org/10.1134/S0036023614030024>.
32. O.V. Mikhailov, D.V. Chachkov. New heteroligand complex of cobalt with phthalocyanine, oxo and fluoro ligands: DFT consideration. *J. Porphyrins Phthalocyanines* 26, 4, 316-324 (2022). <https://doi.org/10.1142/S1088424622500171>.
33. D.V. Chachkov, O.V. Mikhailov. Stabilization of unusual metal oxidation state +4 in the iron, cobalt, nickel, and copper complexes with trans-di[benzo]porphyrazine and two fluoride anions: a DFT quantum chemical analysis. *Russ. Chem. Bull.*, 71, 4, 893-898 (2022). <http://doi.org/10.1007/s11172-020-2846-z>.
34. 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>.
35. 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, and D.J. Fox, Gaussian 09, Revision A.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
36. 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>.
37. J.W. Ochterski. Thermochemistry in Gaussian. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2000.
38. O.V. Mikhailov, D.V. Chachkov. Copper macrocyclic complex with trans-di[benzo]porphyrazine and two oxo ligands: DFT quantum-chemical design. *J. Porphyrins Phthalocyanines* 26, 2, 180-185 (2022). <https://doi.org/10.1142/S1088424621501297>.

© О. В. Михайлов – д.х.н., профессор кафедры Аналитической химии, сертификации и менеджмента качества (АХСМК), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), ovm@kstu.ru; Д. В. Чачков – к.х.н., с.н.с., КНИТУ, de2005c@gmail.com.

© О. В. Mikhailov – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor, Department of Analytical Chemistry, Certification and Quality Management, Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, ovm@kstu.ru; Д. В. Chachkov – PhD (Chemical Sci.), Senior Researcher, KNRTU, de2005c@gmail.com.

Дата поступления рукописи в редакцию – 04.10.25.

Дата принятия рукописи в печать – 20.10.25.