

Д. В. Чачков, О. В. Михайлов

**МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
M(V) (M= V, Cr, Mn, Fe) МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ СОДЕРЖАЩИХ
[БЕНЗО]АННЕЛИРОВАННЫЕ ПОРФИРАЗИНЫ И НИТРИДО-ЛИГАНДЫ:
АНАЛИЗ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ**

Ключевые слова: ванадий, хром, марганец, железо, макроциклический хелат, порфиразин, транс-ди[бензо]порфиразин, нитридный лиганд, DFT.

Используя данные квантово-химического расчета, полученные с помощью теории функционала плотности (DFT) с уровнями OPBE/TZVP и B3PW91/TZVP, показана принципиальная возможность существования гетеролигандных комплексов общей формулы [ML(N)], где L – транс-ди[бензо]порфиразин (DBP) или тетра[бензо]порфиразин (TBP), M= V, Cr, Mn, Fe. Определены ключевые параметры молекулярных структур (длины связей, валентные и невалентные углы) для каждого из этих соединений. Отмечено, что хелатные узлы MN4 имеют квадратно-пирамидальное строение с плоскостной ориентацией входящих в их состав атомов азота; 5-членные и 6-членные нехелатные циклы имеют строго плоскостное строение, тогда как 6-членные хелатные – некопланарное с отклонением суммы внутренних валентных углов от суммы внутренних углов в плоском шестиугольнике не более чем на 5°. Осуществлен NBO анализ этих соединений и на основании его данных констатирована высокая степень делокализации электронной плотности в них. Рассчитаны также стандартные термодинамические параметры образования (стандартная энтальпия $\Delta H_{f, 298}^0$, энтропия $S_{f, 298}^0$ и энергия Гиббса $\Delta G_{f, 298}^0$) для рассматриваемых макроциклических соединений. На основании этих данных сделан вывод о том, что наиболее устойчивыми из них являются комплексы V, причем при переходе от M= V к M= Cr устойчивость их снижается, от M= Cr к M= Mn – повышается, от M= Mn к M= Fe – вновь снижается. Отмечено также хорошее согласие между структурными параметрами, полученными с использованием двух вышеуказанных альтернативных вариантов теории функционала плотности.

D. V. Chachkov, O. V. Mikhailov

**MOLECULAR STRUCTURES AND THERMODYNAMICAL CHARACTERISTICS
OF M(V) (M= V, Cr, Mn, Fe) MACROCYCLIC COMPLEXES CONSISTING [BENZO]ANNELATED
PORPHYRAZINES AND NITRIDO LIGANDS: ANALYSIS USING DENSITY FUNCTIONAL THEORY**

Keywords: vanadium, chromium, manganese, iron, macrocyclic chelate, porphyrine, trans-di[benzo]porphyrine, nitrido ligand, DFT.

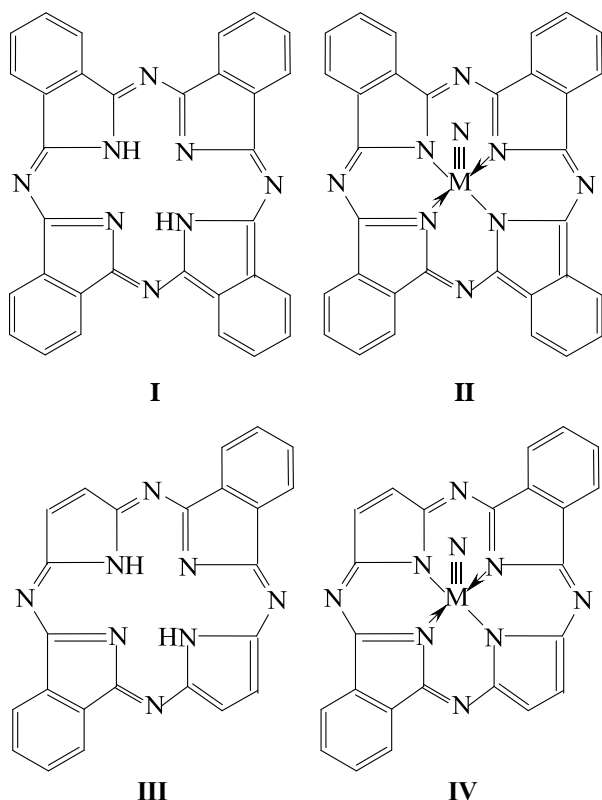
Using the data of quantum chemical calculations obtained using the density functional theory (DFT) with the OPBE/TZVP and B3PW91/TZVP levels, the fundamental possibility of the existence of heteroligand complexes of the general formula [ML(N)], where L is trans-di[benzo]porphyrine (DBP) or tetra[benzo]porphyrine (TBP), M = V, Cr, Mn, Fe, is shown. The key parameters of the molecular structures (bond lengths, valence and non-valence angles) were determined for each of these compounds. It was noted that the chelate nodes MN4 have a square-pyramidal structure with a planar orientation of the nitrogen atoms in their composition; 5-membered and 6-membered non-chelate rings have a strictly planar structure, whereas 6-membered chelate rings are non-coplanar, with the sum of the internal valence angles deviating from the sum of the internal angles in a planar hexagon by no more than 5°. NBO analysis of these compounds was performed, and based on its data, a high degree of delocalization of the electron density in them was found. Standard thermodynamic parameters of formation (standard enthalpy $\Delta H_{f, 298}^0$, entropy $S_{f, 298}^0$, and Gibbs energy $\Delta G_{f, 298}^0$) were also calculated for the macrocyclic compounds under consideration. Based on these data, it was concluded that complexes V are the most stable of them, with their stability decreasing upon passing from M= V to M= Cr, increasing from M= Cr to M= Mn, and decreasing again from M= Mn to M= Fe. Good agreement was also noted between the structural parameters obtained using the two above-mentioned alternative versions of density functional theory.

Введение

Тетра[бензо]порфиразин I (далее H₂TBP), более известный среди химиков под тривиальным названием «фталоцианин», стал, по-видимому, первым представителем среди порфириноидов, обнаруженных в эксперименте; это событие произошло почти 100 лет назад, когда совершенно случайно был синтезирован его комплекс с Cu(II) в виде побочного продукта реакции при синтезе бензолдинитрила-1,2 из 1,2-дибромбензола и цианида меди(I) в пиридине [1]. Данное макрогетероциклическое соединение и его различные производные относятся к (NNNN) донорно-

атомным макроциклическим лигандам, способным образовывать чрезвычайно стабильные комплексы с различными ионами металлов в различных степенях окисления [2-4]. Комплексы, образуемые данным соединением, могут быть как гомолигандными, так и гетеролигандными; в последнем случае названный макроциклический лиганд занимает т.н. «экваториальные» позиции, а «аксиальные» позиции — один или два идентичных монодентатных лиганда (например, Cl– или Br–). Благодаря аксиальной координации лигандов к атому-комплексообразователю для большинства 3d-элементов может быть реализованы и стабилизированы (по крайней мере, в принципе)

высокие состояния окисления, а именно IV и выше [5]. Наиболее удобными аксиальными лигандами для такой стабилизации представляются те, донорные атомы которых образованы элементами с наивысшими электроотрицательностями, а именно фтором, кислородом или азотом. Простейшим из азотсодержащих аксиальных лигандов является нитрид-анион $N3^-$, способный в принципе формировать в сочетании с двукратно депротонированной формой тетра[бензо]порфирина (TBP^{2-}) гетеролигандные металлокомплексы общей формулы II (M – d-элемент); аналогичные комплексы могут быть образованы и другим производным порфирина – трансди[бензо]порфирином (H_2DBP) III, а именно общей формулы IV



Состояние окисления V, которое согласно общему определению данного термина, упомянутому в [21], может быть в принципе приписано атомам M в этих самых соединениях. Какой-либо информации об этих соединениях ни в [2-5], ни в каких-либо иных работах нами не найдено. С учетом этого, наше дальнейшее повествование будет посвящено выяснению возможности существования соединений типов II и IV, и в случае положительного решения данного вопроса – определению характеристик их молекулярной и электронной структуры, а также термодинамических параметров посредством квантово-химического расчета с использованием его наиболее популярного ныне приема, а именно теории функционала плотности (DFT).

Метод расчета

Как и в статьях [6,7], квантово-химические расчеты проводились с использованием метода DFT на уровне OPBE/TZVP, сочетающего общий расширенный тройной дзета валентно-расщепленный базисный набор TZVP [8,9] и функционал OPBE [10,11].

Как показано в [12–15], для 3d-элементов этот вариант метода DFT более адекватно предсказывает относительную энергетическую стабильность высокоспиновых и низкоспиновых состояний, а также надежно описывает наиболее важные геометрические параметры соответствующих молекулярных структур. При расчете учитывался также вклад дисперсионных взаимодействий посредством D3-версии дисперсии Grimme [16]. Использовался также альтернативный вариант метода DFT B3PW91/TZVP, сочетающий базисный набор TZVP и функционал B3PW91 [17,18], который согласно данным [19], дает минимальное значение т.н. «нормальной ошибки» по сравнению с другими вариантами DFT. Такой результат подтверждается сравнением результатов расчета структурных параметров макроциклических комплексов 3d-элементов с фталоцианином, полученных с использованием различных версий метода DFT, с экспериментальными значениями этих параметров. Расчеты выполнены с помощью программного пакета Gaussian09 [20]. Соответствие найденных стационарных точек минимумам энергии было доказано во всех случаях путем расчета вторых производных энергии по координатам атомов; все равновесные структуры, соответствующие минимумам поверхностей потенциальной энергии, имели только действительные положительные значения частоты. Соответственно ожидаемым основным состояниям для V, Cr, Mn и Fe в комплексах [MDBP(N)] и [MTBP(N)] ($4s^23d^0$, $3d^1$, $3d^2$ и $3d^3$), для V и Mn при расчетах учитывались спиновые мультиплетности 1 и 3, для Cr и Fe – спиновые мультиплетности 2 и 4. Среди структур, оптимизированных при этих мультиплетностях, была выбрана структура с наименьшей энергией. Параметры молекулярных структур с заданными мультиплетностями рассчитывались с использованием неограниченного метода (UOPBE, UB3PW91). Энергетически наиболее выгодная структура всегда проверялась с помощью процедуры STABLE = OPT; во всех случаях соответствующая ей волновая функция была стабильной. Natural Bond Orbital (NBO) анализ проводился с использованием NBO [21] версии 3.1, интегрированной в программу Gaussian09 [20]. В методе NBO делокализованные многоэлектронные волновые функции преобразуются в натуральные орбитали, которые описывают электронную структуру молекулярной системы в терминах локализованных связывающих и несвязывающих орбиталей. Стандартные термодинамические параметры образования $\Delta H_{f,298}^0$, $S_{f,298}^0$, и $\Delta G_{f,298}^0$ для изучаемых нами металломакроциклических соединений рассчитывались с использованием метода, описанного в [22].

Обсуждение результатов

На начальном этапе исследования предстояло решить вопрос о том, какие именно 3d-элементы способны образовывать комплексы типа [MP(N)] и [MDBP(N)]. Из этого перечня сразу же были исключены Sc и Ti, поскольку у них имеется соответственно три и четыре валентных электрона на 3d- и 4s-орбиталях, тогда как для образования комплексов II и IV атом 3d-элемента должен иметь как минимум пять таких электронов. Результаты расчетов молекулярных

структур как комплексов [MDBP(N)], так и комплексов [MTBP(N)] показали, что такие структуры реализуются лишь для M= V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, в случаях M= Cu и M=Zn они не имеют места. Рассчитанные значения длин связей и энергий связей между атомами M и атомом азота нитридного лиганда представлены в Табл. 1. Как можно видеть из нее, 3d-элементы M по указанным показателям можно разделить на две группы, в первую из которых входят V,

Cr, Mn и Fe, во вторую – Co и Ni. В первой из них длины связей металл – азот, образованные макроциклическими лигандами DBP и TBP, намного больше, чем длины связей металл – азот с нитридным лигандом, что позволяет с достаточно большой степенью вероятности говорить о наличии в рассматриваемых нами соединениях тройных связей между M и аксиальным лигандом.

Таблица 1 - Длины и энергии связей между атомами M и аксиальным атомом азота в комплексах [MDBP(N)] и [MTBP(N)]

Table 1 - The length and energy of bonds between M atoms and the axial nitrogen atom in the complexes [MDBP(N)] and [MTBP(N)]

Complex	Длины связей M – аксиальный атом N, pm Calculated by DFT model chemistry		Энергии связей M – аксиальный атом N, kJ/mol Calculated by DFT model chemistry	
	OPBE/TZVP	B3PW91/TZVP	OPBE/TZVP	B3PW91/TZVP
[VDBP(N)]	155.2	154.3	413.2	378.7
[VTBP(N)]	155.1	154.2	423.6	375.5
[CrDBP(N)]	152.3	152.3	212.4	181.8
[CrTBP(N)]	152.4	152.1	206.8	279.3
[MnDBP(N)]	149.9	148,8	290.5	234.8
[MnTBP(N)]	149.8	148.7	310.2	250.0
[FeDBP(N)]	155.4	157.8	210.2	134.6
[FeTBP(N)]	156.5	157.4	280.9	137.7
[CoDBP(N)]	171.5	176.3	7.0	79.8
[CoTBP(N)]	172.0	176.4	127.8	78.5
[NiDBP(N)]	217.1	249.3	-5.5	-3.1
[NiTBP(N)]	181.4	242.4	-125.7	-3.0

Для второй группы ситуация иная: различие между этими длинами либо значительно меньше (M= Co), либо вообще отсутствует (M= Ni), а стало быть, в случае этих двух элементов комплексы типа II и IV также не образуются. Принимая во внимание вышесказанное, мы в дальнейшем будем рассматривать лишь комплексы [MDBP(N)] и [MTBP(N)], M= V, Cr,

Mn и Fe. Стандартные термодинамические параметры образования (энтальпия $\Delta H_{f, 298}^0$, энтропия $S_{f, 298}^0$ и энергия Гиббса $\Delta G_{f, 298}^0$) для [MDBP(N)] и [MTBP(N)] представлены в Табл. 2. Как можно видеть из этих данных, все эти параметры положительны; соответственно, эти комплексы не могут быть получены из простых веществ тех элементов, что входят в их состав.

Таблица 2 - Стандартные термодинамические параметры ($\Delta H_{f, 298}^0$, $S_{f, 298}^0$ и $\Delta G_{f, 298}^0$) для комплексов состава [MDBP(N)] и [MTBP(N)] рассчитанные методами DFT OPBE/TZVP и DFT B3PW91/TZVP

Table 2 - Standard thermodynamic parameters ($\Delta H_{f, 298}^0$, $S_{f, 298}^0$ и $\Delta G_{f, 298}^0$) for complexes of composition [MDBP(N)] and [MTBP(N)] calculated using DFT OPBE/TZVP and DFT B3PW91/TZVP

Комплекс	$\Delta H_{f, 298}^0$, кДж/моль Рассчитано методом DFT		$S_{f, 298}^0$, Дж/моль · К Рассчитано методом DFT		$\Delta G_{f, 298}^0$, кДж/моль Рассчитано методом DFT	
	OPBE/TZVP	B3PW91/TZVP	OPBE/TZVP	B3PW91/TZVP	OPBE/TZVP	B3PW91/TZVP
[VDBP(N)]	257.2	909.3	911.2	893.3	480.9	1138.4
[VTBP(N)]	212.9	967.7	1102.1	1079.9	457.4	1218.8
[CrDBP(N)]	690.0	1074.2	902.8	898.7	917.1	1302.6
[CrTBP(N)]	651.0	1032.3	1093.2	1071.0	899.1	1287.0
[MnDBP(N)]	358.9	804.9	890.2	875.7	591.3	1041.6
[MnTBP(N)]	319.2	866.9	1081.9	1063.9	572.2	1125.2
[FeDBP(N)]	594.7	1066.5	906.0	893.7	821.0	1296.5
[FeTBP(N)]	563.6	1131.0	1098.8	1082.7	810.1	1382.4

Ключевые параметры молекулярных структур этих комплексов, рассчитанные методом DFT B3PW91/TZVP, даны в Табл. 3-4; изображения этих молекулярных структур показаны на Рис. 1-2. В связи с этим следует отметить, что молекулярные структуры, рассчитанные посредством DFT OPBE/TZVP, сходны с таковыми, рассчитанными методом DFT B3PW91/TZVP. Данные, представленные в Табл. 3-4 свидетельствуют о том, что как DFT OPBE/TZVP, так и DFT B3PW91/TZVP предсказывают устойчивую молекулярную структуру для каждого из [MDBP(N)] and [MTBP(N)], где M= V, Cr, Mn и Fe; более того, количественные характеристики комплексов, относящиеся к их молекулярным структурам, весьма близки между собой. Среди длин связей между атомами M и N, с которыми данный атом M связан в этих комплексах, связи металл– аксиальный атом азота являются наиболее короткими; остальные связи

M–N намного длинее. Такое различие представляется вполне ожидаемым, поскольку связи M с аксиальными атомами азота являются тройными, тогда как связи металл– азот в макроциклах – одинарными. При этом последние согласно как DFT B3PW91/TZVP, так и DFT OPBE/TZVP, равны лишь попарно (Табл. 1). Длины M–N связей в ряду [VDBP(N)] – [CrDBP(N)] – [MnDBP(N)] – [FeDBP(N)], равно как и длины этих связей в ряду [VTBP(N)] – [CrTBP(N)] – [MnTBP(N)] – [FeTBP(N)] в целом уменьшаются, что может быть связано с уменьшением радиусов M при переходе от V к Fe. В рассматриваемых макроциклических гетеролигандных комплексах хелатные узлы MN₄ и все четыре 6-членных металлохелатных цикла некомпланарны – отклонение от компланарности MN₄ в зависимости от природы M и метода DFT находится в диапазоне 5-15°, 6-членных циклов – в диапазоне 2-8° (Табл. 3-4).

Таблица 3 - Длины связей и валентные углы в комплексах [MDBP(N)] (M= V, Cr, Mn, Fe) рассчитанные с использованием DFT OPBE/TZVP и DFT B3PW91/TZVP

Table 3 - Bond lengths and valence angles in [MDBP(N)] (M= V, Cr, Mn, Fe) complexes calculated using DFT OPBE/TZVP и DFT B3PW91/TZVP

Комплекс	[VDBP(N)]		[CrDBP(N)]		[MnDBP(N)]		[FeDBP(N)]	
1	2		3		4		5	
Структурный параметр	Рассчитано методом DFT		Рассчитано методом DFT		Рассчитано методом DFT		Рассчитано методом DFT	
	OPBE/ TZVP	B3PW91/ TZVP	OPBE/ TZVP	B3PW91/ TZVP	OPBE/ TZVP	B3PW91/ TZVP	OPBE/ TZVP	B3PW91/ TZVP
Длины связей M–N в хелатном узле MN ₄ , пм								
M1N1	203.4	203.6	200.3	200.4	197.6	198.2	194.9	196.0
M1N2	201.7	202.0	199.1	200.0	195.8	196.5	192.8	192.7
M1N3	203.4	203.6	200.3	200.4	197.6	198.2	194.9	196.0
M1N4	201.7	202.0	199.1	200.0	195.8	196.5	192.8	192.7
Длины связей M–N между M и аксиальным нитридным атомом азота, пм								
M1N9	155.2	154.3	152.3	152.3	149.9	148.8	155.4	157.8
Длины связей C–N в 6-членных хелатных циклах, пм								
N1C3	137.4	137.0	138.1	137.7	137.3	136.9	137.6	136.7
N1C4	137.4	137.0	138.1	137.7	137.3	136.9	137.6	136.7
N2C1	137.1	136.7	137.8	136.7	137.2	136.8	137.7	137.1
N2C2	137.1	136.7	137.8	136.7	137.2	136.8	137.7	137.1
N3C7	137.4	137.0	138.1	137.7	137.3	136.9	137.6	136.7
N3C8	137.4	137.0	138.1	137.7	137.3	136.9	137.6	136.7
N4C5	137.1	136.7	137.8	136.7	137.2	136.8	137.7	137.1
N4C6	137.1	136.7	137.8	136.7	137.2	136.8	137.7	137.1
N5C2	132.8	132.3	133.8	134.3	132.5	131.9	132.5	131.8
N5C3	132.2	131.7	130.6	130.1	132.0	131.4	131.4	131.3
N6C6	132.8	132.3	133.8	134.3	132.5	131.9	132.5	131.8
N6C7	132.2	131.7	130.6	130.1	132.0	131.4	131.4	131.3
N7C4	132.2	131.7	130.6	130.1	132.0	131.4	131.4	131.3
N7C5	132.8	132.3	133.8	134.3	132.5	131.9	132.5	131.8
N8C1	132.8	132.3	133.8	134.3	132.5	131.9	132.5	131.8
N8C8	132.2	131.7	130.6	130.1	132.0	131.4	131.4	131.3
Длины связей C–C в 5-членных нехелатных циклах, пм								
C4C9	145.8	145.5	146.4	146.8	145.5	145.3	145.6	145.4
C9C10	140.6	140.0	140.0	139.3	140.3	139.7	140.0	139.7
C10C3	145.8	145.5	146.4	146.8	145.5	145.3	145.6	145.4
C1C11	144.9	144.6	143.3	143.8	144.6	144.4	143.7	144.1
C11C12	136.1	135.4	137.1	136.0	135.9	135.3	136.3	135.3
C12C2	144.9	144.6	143.3	143.8	144.6	144.4	143.7	144.1

Окончание табл. 3

End tabl. 3

1	2		3		4		5	
Валентные углы в хелатном узле MN ₄ , град								
(N1M1N2)	86.4	86.2	87.0	86.4	87.3	87.0	88.3	88.5
(N2M1N3)	86.4	86.2	87.0	86.4	87.3	87.0	88.3	88.5
(N3M1N4)	86.4	86.2	87.0	86.4	87.3	87.0	88.3	88.5
(N4M1N1)	86.4	86.2	87.0	86.4	87.3	87.0	88.3	88.5
Bond angles sum (BAS), deg	345.6	344.8	348.0	345.6	349.2	348.0	353.2	354.0
Невалентные углы между атомами азота в группировке N ₄ , град								
(N1N2N3)	90.7	90.7	91.1	90.1	90.7	90.7	91.1	91.5
(N2N3N4)	89.3	89.3	88.7	89.9	89.3	89.3	88.8	88.3
(N3N4N1)	90.7	90.7	91.1	90.1	90.7	90.7	91.1	91.5
(N4N1N2)	89.3	89.3	88.7	89.9	89.3	89.3	88.8	88.3
Non-bond angles sum (NBAS), deg	360.0	360.0	359.6	360.0	360.0	360.0	359.8	359.6
Валентные углы в 6-членном хелатном цикле (M1N1C4N7C5N4), град								
(M1N1C4)	125.1	125.0	125.8	124.9	125.5	125.4	126.1	125.8
(N1C4N7)	127.6	127.6	127.4	128.5	127.9	127.7	127.9	127.4
(C4N7C5)	123.5	123.8	122.5	122.2	121.5	122.1	121.1	122.1
(N7C5N4)	127.3	127.2	126.0	127.1	127.7	127.4	127.8	127.7
(C5N4M1)	125.7	125.6	123.0	126.1	126.2	126.1	126.2	126.1
(N4M1N1)	86.4	86.2	87.0	86.4	87.3	87.0	88.3	88.5
Bond angles sum (BAS ⁶¹), deg	715.6	715.4	711.7	715.2	716.1	715.7	717.4	717.6
Валентные углы в 6-членном хелатном цикле (M1N4C6N6C7N3), град								
(M1N4C6)	125.7	125.6	123.0	126.1	126.2	126.1	126.2	126.1
(N4C6N6)	127.3	127.2	126.0	127.1	127.7	127.4	127.8	127.7
(C6N6C7)	123.5	123.8	122.5	122.2	121.5	122.1	121.1	122.1
(N6C7N3)	127.6	127.6	127.4	128.5	127.9	127.7	127.9	127.4
(C7N3M1)	125.1	125.0	125.8	124.9	125.5	125.4	126.1	125.8
(N3M1N4)	86.4	86.2	87.0	86.4	87.3	87.0	88.3	88.5
Bond angles sum (BAS ⁶²), deg	715.6	715.4	711.7	715.2	716.1	715.7	717.4	717.6
Валентные углы в 5-членном цикле (C3N1C4C9C10), град								
(C3N1C4)	109.0	109.2	108.2	108.8	108.0	108.0	107.4	108.0
(N1C4C9)	108.9	108.8	109.3	108.9	109.7	109.6	109.9	109.7
(C4C9C10)	106.6	106.6	106.6	106.7	106.3	106.4	106.4	106.3
(C9C10C3)	106.6	106.6	106.6	106.7	106.3	106.4	106.4	106.3
(C10C3N1)	108.9	108.8	109.3	108.9	109.7	109.6	109.9	109.7
Bond angles sum (BAS ⁵¹), deg	540.0	540.0	540.0	540.0	540.0	540.0	540.0	540.0
Валентные углы в 5-членном цикле (C1N2C2C12C11), град								
(C1N2C2)	107.4	107.4	106.0	106.8	106.2	106.4	106.0	106.4
(N2C2C12)	109.3	109.2	110.2	109.7	110.2	110.0	110.1	109.8
(C2C12C11)	107.0	107.1	106.8	106.9	106.7	106.8	106.9	107.0
(C12C11C1)	107.0	107.1	106.8	106.9	106.7	106.8	106.9	107.0
(C11C1N2)	109.3	109.2	110.2	109.7	110.2	110.0	110.1	109.8
Bond angles sum (BAS ⁵¹), deg	540.0	540.0	540.0	540.0	540.0	540.0	540.0	540.0
Валентные углы между атомами азота группировки N ₄ , атомом M и аксиальным атомом азота, град								
N9M1N1	104.0	104.6	101.7	104.4	102.1	102.9	98.5	97.6
N9M1N2	104.9	105.4	105.2	104.5	103.1	103.7	101.6	101.3
N9M1N3	104.0	104.6	101.7	104.4	102.1	102.9	98.5	97.6
N9M1N4	104.9	105.4	105.2	104.5	103.1	103.7	101.6	101.3

Что характерно, для одного и того же M степень такого отклонения в комплексах [MDBP(N)] несколько более значительна, нежели в комплексах [MTBP(N)]; на наш взгляд, это вполне ожидаемо, если принять во внимание более высокую симметрию молекулярных структур комплексов [MTBP(N)] по сравнению с таковыми для [MDBP(N)]. В отличие от MN₄ и 6-членных циклов, все четыре 5-членные нехелатные

циклы, содержащие один атом N и четыре атома C и примыкающие к 6-членным металлохелатным циклам, строго плоские или, по крайней мере, практически плоские, поскольку суммы углов связи в каждом из равны 540.0°, совпадающей с суммой внутренних углов плоского пятиугольника, либо близки к этому значению.

Таблица 4 - Длины связей и валентные углы в комплексах [MTBP(N)] (M= V, Cr, Mn, Fe) рассчитанные с использованием DFT OPBE/TZVP и DFT B3PW91/TZVP

Table 4 - Bond lengths and valence angles in [MTBP(N)] (M= V, Cr, Mn, Fe) complexes calculated using DFT OPBE/TZVP и DFT B3PW91/TZVP

Комплекс	[VTBP(N)]		[CrTBP(N)]		[MnTBP(N)]		[FeTBP(N)]	
1	2		3		4		5	
Структурный параметр	Рассчитано методом DFT		Рассчитано методом DFT		Рассчитано методом DFT		Рассчитано методом DFT	
	OPBE/ TZVP	B3PW91/ TZVP	OPBE/ TZVP	B3PW91/ TZVP	OPBE/ TZVP	B3PW91/ TZVP	OPBE/ TZVP	B3PW91/ TZVP
Длины связей M–N в хелатном узле MN ₄ , пм								
M1N1	203.4	203.6	201.3	201.0	197.8	198.3	194.5	196.5
M1N2	203.4	203.6	200.5	201.0	197.8	198.3	195.5	194.5
M1N3	203.4	203.6	201.3	201.0	197.8	198.3	194.5	196.5
M1N4	203.4	203.6	200.5	201.0	197.8	198.3	195.5	194.5
Длины связей M–N между M и аксиальным нитридным атомом азота, пм								
M1N9	155.1	154.2	152.4	152.1	149.8	148.7	156.5	157.4
Длины связей C–N в 6-членных хелатных циклах, пм								
N1C3	137.4	137.0	137.4	136.9	137.4	137.0	137.8	136.7
N1C4	137.4	137.0	137.4	136.9	137.4	137.0	137.8	136.7
N2C1	137.4	137.0	138.2	136.9	137.4	137.0	137.3	137.4
N2C2	137.4	137.0	138.2	136.9	137.4	137.0	137.3	137.4
N3C7	137.4	137.0	137.4	136.9	137.4	137.0	137.8	136.7
N3C8	137.4	137.0	137.4	136.9	137.4	137.0	137.8	136.7
N4C5	137.4	137.0	138.2	136.9	137.4	137.0	137.3	137.4
N4C6	137.4	137.0	138.2	136.9	137.4	137.0	137.3	137.4
N5C2	132.3	131.8	130.8	131.6	132.0	131.5	131.7	131.3
N5C3	132.3	131.8	133.7	131.6	132.0	131.5	131.8	131.4
N6C6	132.3	131.8	130.8	131.6	132.0	131.5	131.7	131.3
N6C7	132.3	131.8	133.7	131.6	132.0	131.5	131.8	131.4
N7C4	132.3	131.8	133.7	131.6	132.0	131.5	131.8	131.4
N7C5	132.3	131.8	130.8	131.6	132.0	131.5	131.7	131.3
N8C1	132.3	131.8	130.8	131.6	132.0	131.5	131.7	131.3
N8C8	132.3	131.8	133.7	131.6	132.0	131.5	131.8	131.4
Длины связей C–C в 5-членных нехелатных циклах, пм								
C4C9	145.6	145.2	144.2	145.1	145.3	145.0	144.9	145.1
C9C10	140.6	140.1	141.2	140.0	140.3	139.8	140.3	139.8
C10C3	145.6	145.2	144.2	145.1	145.3	145.0	144.9	145.1
C1C11	145.6	145.2	146.3	145.1	145.3	145.0	145.3	144.8
C11C12	140.6	140.1	140.0	140.0	140.3	139.8	140.2	139.7
C12C2	145.6	145.2	146.3	145.1	145.3	145.0	145.3	144.8
Валентные углы в хелатном узле MN ₄ , град								
(N1M1N2)	86.7	86.5	87.0	86.9	87.5	87.2	88.6	88.6
(N2M1N3)	86.7	86.5	87.0	86.9	87.5	87.2	88.6	88.6
(N3M1N4)	86.7	86.5	87.0	86.9	87.5	87.2	88.6	88.6
(N4M1N1)	86.7	86.5	87.0	86.9	87.5	87.2	88.6	88.6
Bond angles sum (BAS), deg	346.8	346.0	348.0	347.6	350.0	348.8	354.4	354.4
Невалентные углы между атомами азота в группировке N ₄ , град								
(N1N2N3)	90.0	90.0	90.7	90.0	90.0	90.0	89.2	90.9
(N2N3N4)	90.0	90.0	89.3	90.0	90.0	90.0	90.6	88.9
(N3N4N1)	90.0	90.0	90.7	90.0	90.0	90.0	89.2	90.9
(N4N1N2)	90.0	90.0	89.3	90.0	90.0	90.0	90.6	88.9
Non-bond angles sum (NBAS), deg	360.0	360.0	360.0	360.0	360.0	360.0	359.6	359.6
Валентные углы в 6-членном хелатном цикле (M1N1C4N7C5N4), град								
(M1N1C4)	125.1	124.9	125.9	125.1	125.5	125.4	125.6	125.8
(N1C4N7)	127.5	127.5	127.0	127.6	127.9	127.7	128.2	127.3
(C4N7C5)	124.1	124.3	122.4	123.5	122.0	122.6	121.7	122.6
(N7C5N4)	127.5	127.5	127.7	127.6	127.9	127.7	127.7	128.1
(C5N4M1)	125.1	124.9	123.2	125.1	125.5	125.4	126.0	125.5
(N4M1N1)	86.7	86.5	87.0	86.9	87.5	87.2	88.6	88.6
Bond angles sum (BAS ⁶¹), deg	716.0	715.6	713.2	715.8	716.3	716.0	717.8	717.9

Окончание табл. 4

End tabl. 4

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Валентные углы в 6-членном хелатном цикле (M1N4C6N6C7N3), град								
(M1N4C6)	125.1	124.9	123.2	125.1	125.5	125.4	126.0	125.5
(N4C6N6)	127.5	127.5	127.7	127.6	127.9	127.7	127.7	128.1
(C6N6C7)	124.1	124.3	122.4	123.5	122.0	122.6	121.7	122.6
(N6C7N3)	127.5	127.5	127.0	127.6	127.9	127.7	128.2	127.3
(C7N3M1)	125.1	124.9	125.9	125.1	125.5	125.4	125.6	125.8
(N3M1N4)	86.7	86.5	87.0	86.9	87.5	87.2	88.6	88.6
Bond angles sum (BAS ⁶²), deg	716.0	715.6	713.2	715.8	716.3	716.0	717.8	717.9
Валентные углы в 5-членном цикле (C3N1C4C9C10), град								
(C3N1C4)	109.0	109.2	108.2	108.6	107.8	108.0	107.6	108.0
(N1C4C9)	108.9	108.8	109.5	109.2	109.8	109.6	109.7	109.7
(C4C9C10)	106.6	106.6	106.6	106.5	106.3	106.4	106.5	106.3
(C9C10C3)	106.6	106.6	106.6	106.5	106.3	106.4	106.5	106.3
(C10C3N1)	108.9	108.8	109.5	109.2	109.8	109.6	109.7	109.7
Bond angles sum (BAS ⁵¹), deg	540.0	540.0	540.0	540.0	540.0	540.0	540.0	540.0
Валентные углы в 5-членном цикле (C1N2C2C12C11), град								
(C1N2C2)	109.0	109.2	108.0	108.6	107.8	108.0	107.6	107.8
(N2C2C12)	108.9	108.8	109.4	109.2	109.8	109.6	110.0	109.5
(C2C12C11)	106.6	106.6	106.6	106.5	106.3	106.4	106.2	106.5
(C12C11C1)	106.6	106.6	106.6	106.5	106.3	106.4	106.2	106.5
(C11C1N2)	108.9	108.8	109.4	109.2	109.8	109.6	110.0	109.5
Bond angles sum (BAS ⁵¹), deg	540.0	540.0	540.0	540.0	540.0	540.0	540.0	540.0
Валентные углы между атомами азота группировки N ₄ , атомом М и аксиальным атомом азота, град								
N9M1N1	103.8	104.4	102.3	103.5	102.1	102.8	100.5	97.6
N9M1N2	103.8	104.4	104.4	103.5	102.1	102.8	97.8	100.5
N9M1N3	103.8	104.4	102.3	103.5	102.1	102.8	100.5	97.6
N9M1N4	103.8	104.4	104.4	103.5	102.1	102.8	97.8	100.5

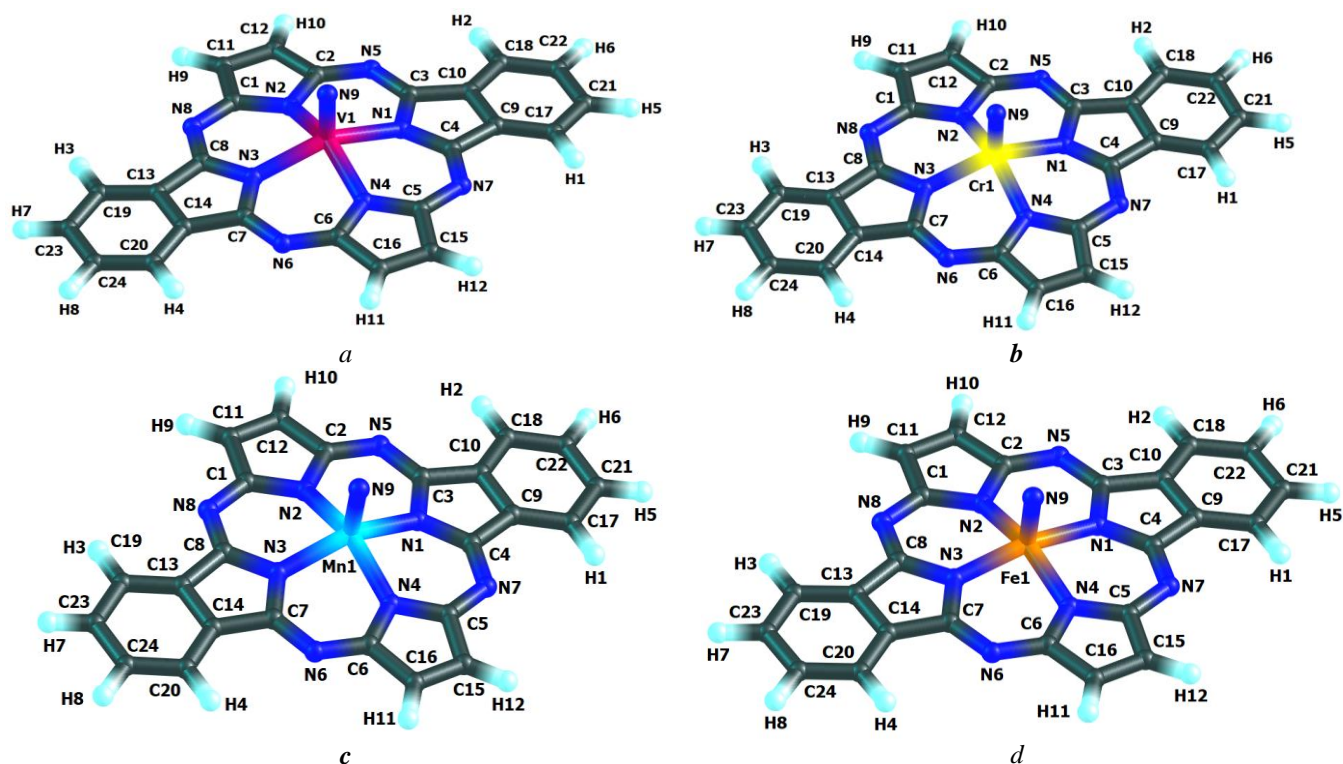


Рис. 1 – Молекулярные структуры комплексов, содержащих DBP и нитридный лиганд полученные с использованием метода DFT B3PW91/TZVP: *a*: [VDBP(N)], *b*: [CrDBP(N)], *c*: [MnDBP(N)], *d*: [FeDBP(N)]

Fig. 1 – Molecular structures of complexes containing DBP and a nitride ligand obtained using DFT B3PW91/TZVP: *a*: [VDBP(N)], *b*: [CrDBP(N)], *c*: [MnDBP(N)], *d*: [FeDBP(N)]

При этом 6-членные металлохелатные циклы в каждом из этих комплексов идентичны друг другу как по сумме валентных углов, так и по наборам атомов, входящих в их состав; такая же ситуация имеет место и в случае 5-членных и 6-членных нехелатных циклов (Табл. 3-4). Как можно видеть из приведенных в Табл. 3-4, оба использованных нами варианта DFT в общем дают близкие результаты по структурным параметрам рассматриваемых нами комплексов. Близки между собой и результаты расчета электрических моментов диполя (m) для этих комплексов, полученные с их использованием; в случае $[\text{VDBP}(\text{N})]$ они равны 2.89 и 2.89, $[\text{CrDBP}(\text{N})]$ – 2.27 и 2.46, $[\text{MnDBP}(\text{N})]$ – 1.49 и 1.49, $[\text{FeDBP}(\text{N})]$ – 1.67 и 1.43, $[\text{VTBP}(\text{N})]$ – 2.81 и 2.81, $[\text{CrTBP}(\text{N})]$ – 2.10 и 1.82, $[\text{MnTBP}(\text{N})]$ – 1.46 и 1.46, $[\text{FeTBP}(\text{N})]$ – 1.68 и 1.64 Дебая, соответственно. Примечательно, что в случае комплексов $[\text{VDBP}(\text{N})]$, $[\text{MnDBP}(\text{N})]$, $[\text{VTBP}(\text{N})]$ и $[\text{MnTBP}(\text{N})]$ они вообще совпадают с точностью до 0.01; такое совпадение для комплексов с производными порфирина отмечено нами впервые. Отличные от 0 значения m для этих комплексов являются вполне естественными, поскольку в каждом из них, как можно видеть из Figs. 1-2, отсутствует центр симметрии. Данные NBO анализа рассматриваемых нами металлокомплексов, полученные с использованием как DFT B3PW91/TZVP, так и DFT OPBE/TZVP, показывают, что в этих соединениях имеет место сильно выраженная делокализация электронной плотности в пределах всей молекулы, на что прямо указывает

весьма сильное отклонение величин эффективных зарядов на атомах М от значения + 5.000 е, которое должно было быть в случае, если все связи металл – азот были бы чисто ионными. Изображения высших занятых (HOMO) и низших вакантных МО (LUMO) для этих соединений, полученные с использованием DFT OPBE/TZVP, представлены на Рис. 3-4; они внешне сходны с HOMO и LUMO, полученными с использованием DFT B3PW91/TZVP. Согласно данным NBO analysis с использованием как DFT B3PW91/TZVP, так и DFT OPBE/TZVP, основным состоянием комплексов $[\text{VDBP}(\text{N})]$, $[\text{VTBP}(\text{N})]$, $[\text{MnDBP}(\text{N})]$ и $[\text{MnTBP}(\text{N})]$ является спиновый синглет, тогда как для $[\text{CrDBP}(\text{N})]$, $[\text{CrBP}(\text{N})]$, $[\text{FeDBP}(\text{N})]$ и $[\text{FeTBP}(\text{N})]$ – спиновый дублет; таким образом, все рассматриваемые комплексы относятся к числу низкоспиновых соединений. При этом каждый из этих вариантов DFT свидетельствует о том, что ближайшее возбужденное состояние с иной, отличной от основного состояния спиновой мультиплетности, имеет намного большую энергию (> 80 кДж/моль), так что спин-кроссовер для этих комплексов не должен иметь места (see *Supplementary Materials*). С учетом электронных конфигураций М в этих комплексах, а именно $4s^2 3d^0$ (V), $3d^1$ (Cr) $3d^5$ (Mn) и $3d^6$ (Fe), а также прямоугоньно-пирамидальной (в случае $[\text{MDBP}(\text{N})]$) и квадратно-пирамидальной (в случае $[\text{MTBP}(\text{N})]$) координации донорных атомов N относительно атома М, указанные спиновые мультиплетности основного состояния для каждого из этих М представляются вполне ожидаемыми.

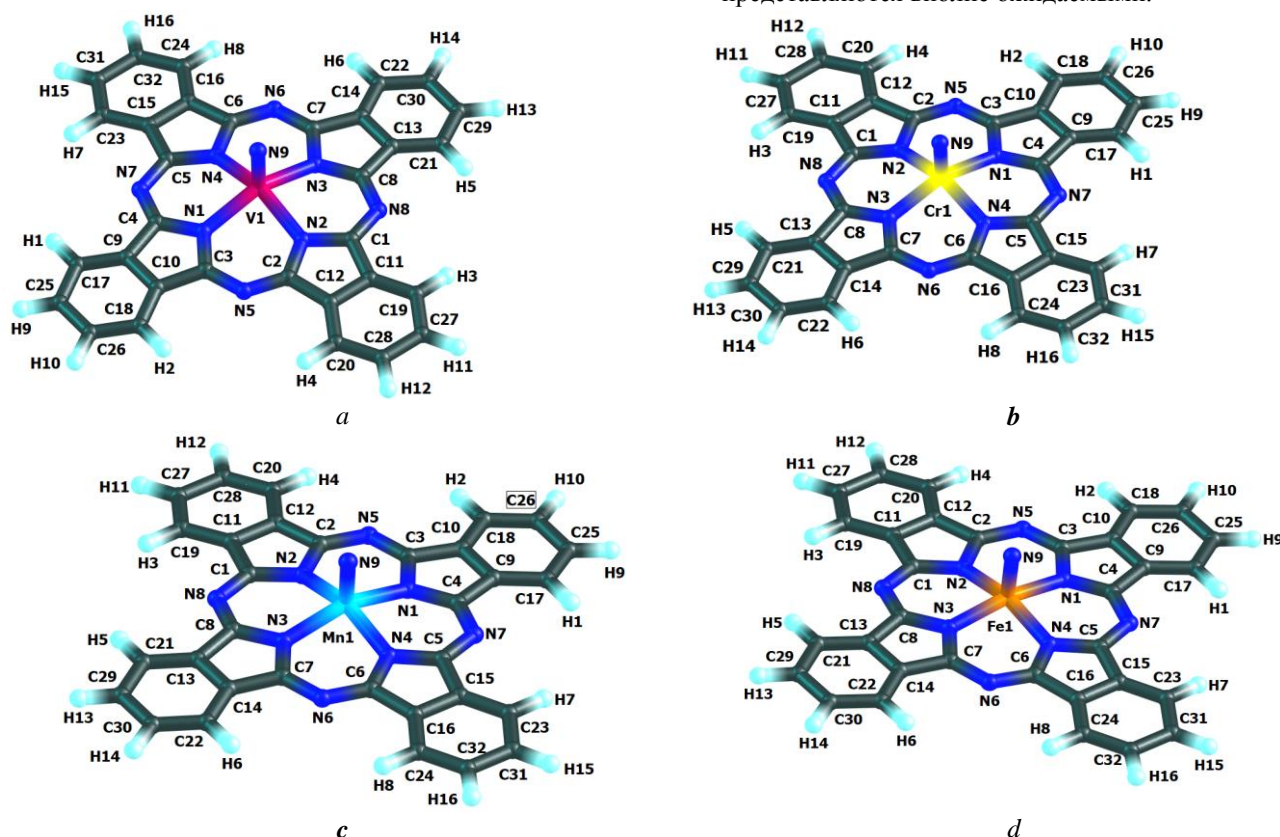


Рис. 2 – Молекулярные структуры комплексов, содержащих TBP и нитридный лиганд полученные с использованием метода DFT B3PW91/TZVP: *a*: $[\text{VTBP}(\text{N})]$, *b*: $[\text{CrTBP}(\text{N})]$, *c*: $[\text{MnTBP}(\text{N})]$, *d*: $[\text{FeTBP}(\text{N})]$

Fig. 2 – Molecular structures of complexes containing TBP and a nitride ligand obtained using DFT B3PW91/TZVP: *a*: $[\text{VTBP}(\text{N})]$, *b*: $[\text{CrTBP}(\text{N})]$, *c*: $[\text{MnTBP}(\text{N})]$, *d*: $[\text{FeTBP}(\text{N})]$

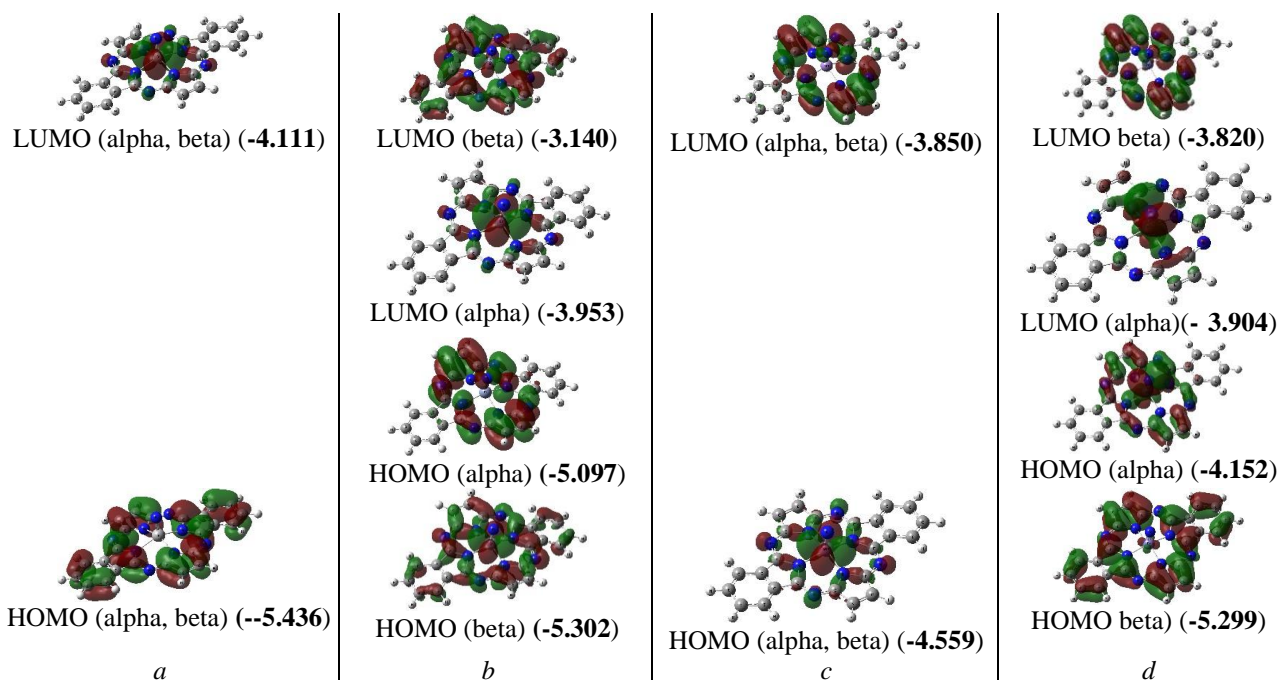


Рис. 3 – Изображения HOMO и LUMO комплексов [VDBP(N)] со спиновой мультиплетностью $M_S=1$ (a), [CrDBP(N)] с $M_S=2$ (b), [MnDBP(N)] с $M_S=1$ (c) и [FeDBP(N)] с $M_S=2$ (d), полученные с использованием DFT OPBE/TZVP. Значения энергий данных молекулярных орбиталей (в скобках) выражены в эВ. Символ “alpha” относится к электронам со спином (+1/2), символ “beta” – к электронам со спином (-1/2)

Fig. 3 – Images of HOMO and LUMO complexes [VDBP(N)] with spin multiplicity $M_S=1$ (a), [CrDBP(N)] with $M_S=2$ (b), [MnDBP(N)] with $M_S=1$ (c) and [FeDBP(N)] with $M_S=2$ (d), obtained using DFT OPBE/TZVP. The energy values of these molecular orbitals (in parentheses) are expressed in eV. The symbol “alpha” refers to electrons with spin (+1/2), the symbol “beta” refers to electrons with spin (-1/2)

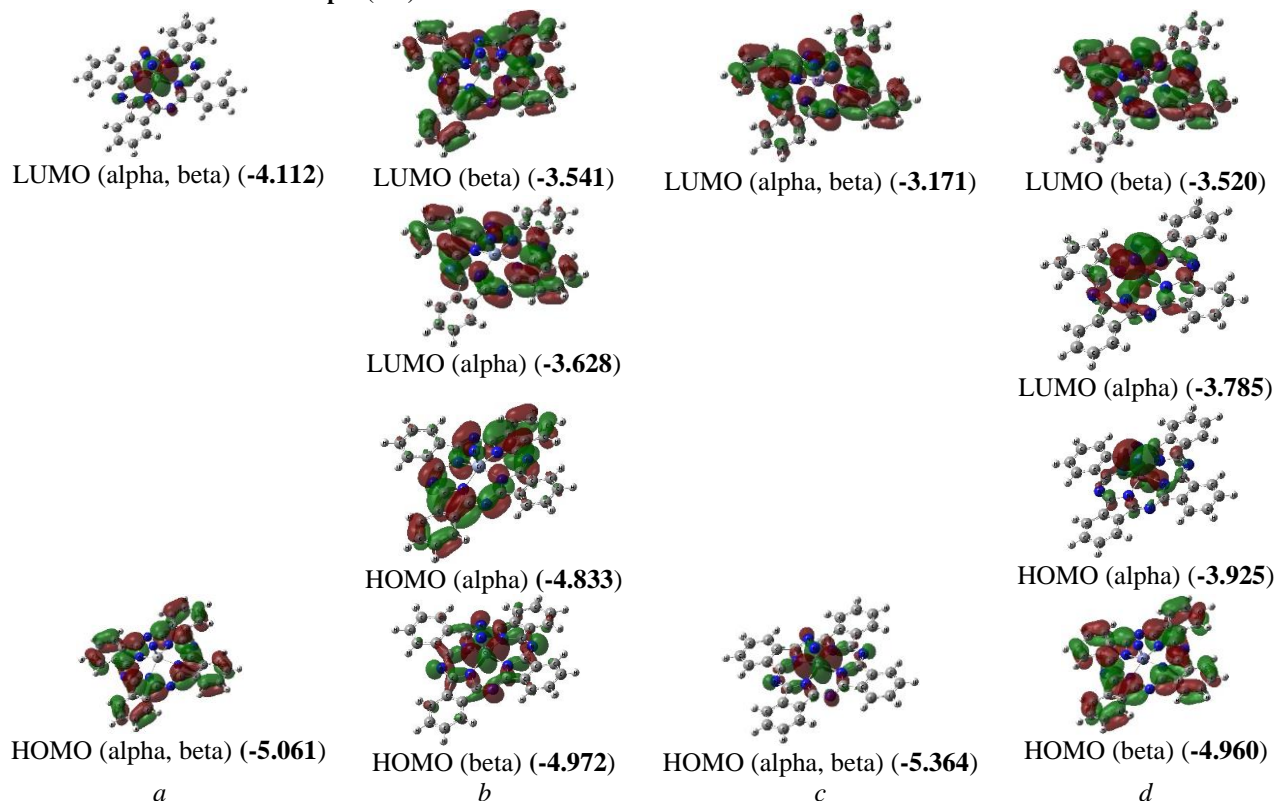


Рис. 4 – Изображения HOMO и LUMO комплексов [VTBP(N)] со спиновой мультиплетностью $M_S=1$ (a), [CrTBP(N)] с $M_S=2$ (b), [MnTBP(N)] с $M_S=1$ (c) и [FeTBP(N)] с $M_S=2$ (d), полученные с использованием DFT OPBE/TZVP. Значения энергий данных молекулярных орбиталей (в скобках) выражены в эВ. Символ “alpha” относится к электронам со спином (+1/2), символ “beta” – к электронам со спином (-1/2)

Fig. 4 – Images of HOMO and LUMO complexes [VTBP(N)] with spin multiplicity $M_S=1$ (a), [CrTBP(N)] with $M_S=2$ (b), [MnTBP(N)] with $M_S=1$ (c) and [FeTBP(N)] with $M_S=2$ (d), obtained using DFT OPBE/TZVP. The energy values of these molecular orbitals (in parentheses) are expressed in eV. The symbol “alpha” refers to electrons with spin (+1/2), the symbol “beta” refers to electrons with spin (-1/2)

Заключение

Таким образом, данные, полученные нами с использованием химических моделей DFT V3PW91/TZVP и DFT OPBE/TZVP и представленные выше, достаточно надежно подтверждают принципиальную возможность существования комплексов с составом [MDBP(N)] и [MTBP(N)], где M — V, Cr, Mn, Fe, по крайней мере, в газовой фазе. Несмотря на это, все эти комплексы, имеют значение стандартной энергии Гиббса $\Delta G_{f, 298}^0 > 0$, и, следовательно, не могут быть получены из простых веществ тех химических элементов, которые входят в их состав. При этом наиболее устойчивым из соединений [ML(N)], как и следовало ожидать, является комплекс V, причем при переходе от при переходе от M=V к M=Cr значения стандартных $\Delta H_{f, 298}^0$ и $\Delta G_{f, 298}^0$ возрастают, от M=Cr к M=Mn — убывают, от M=Mn к M=Fe — вновь возрастают (и, соответственно, устойчивость их сначала снижается, потом повышается и, наконец, вновь снижается). Каждое из этих соединений содержит группировку атомов MN₄ (chelate node), 16-членный макроцикл, содержащий 8 атомов углерода и 8 атомов азота, и аксиально координированный к атому M атом азота, вследствие чего их можно отнести к категории прямоугольно-пирамидальных или квадратно-пирамидальных комплексов. Однако, большинство циклических группировок атомов в каждом из этих металлокомплексов не являются плоскими, хотя степень их отклонения от компланарности, как правило, невелика; исключениями являются лишь группировка из четырех атомов азота, образующих хелатный узел, и 5-членные нехелатные циклы. В каждом из этих соединений имеется пять химических связей, образованных по обменному механизму атомами M с атомами, обладающими большей электроотрицательностью, чем M, а именно две связи с атомами N макроциклического лиганда и три связи с аксиальным атомом азота. Применяя известное определение термина «степень окисления», представленное в [21], можно из формальных соображений заключить, что степень окисления атомов M в этих макроциклических соединениях равна +5, и, следовательно, состояние окисления M в них есть V. Тем не менее, как нам представляется, на основании результатов, представленных выше, такой вывод был бы несколько поспешным, и для его подтверждения необходимы дополнительные исследования.

Как нам представляется, в настоящее время весьма важно экспериментально подтвердить возможность существования рассматриваемых в данной статье соединений, поскольку их синтез может иметь значение для дальнейшего развития физикохимии высших степеней окисления тех 3d-элементов, которые рассматривались в данной статье (т.е., V, Cr, Mn and Fe). С другой стороны, вполне возможно и даже весьма вероятно, что эти соединения могут оказаться полезными в различных отраслях антропогенной деятельности, например в качестве катализаторов различных практически важных реакций органического синтеза (в частности,

карбонилирования, дегидрирования, окисления), компонентов сенсорных и окислительно-восстановительных систем, специфических агентов в биохимических процессах, лекарственных средств при лечении различных заболеваний и др. Предсказание возможности существования экзотических координационных соединений и моделирование их молекулярных структур с помощью современных квантово-химических расчетов (и, в частности, с использованием DFT различного уровня) является весьма полезным инструментом при решении задач, связанных с таким синтезом. В связи с этим стоит отметить, что в рамках данной работы имеет место хорошее согласие между данными, полученными с использованием вышеуказанных альтернативных DFT model chemistries.

Благодарность

Все квантово-химические расчеты были выполнены с использованием с использованием Межведомственного суперкомпьютерного центра НИЦ «Курчатовский институт». Вклад автора Д.В. Чачкова был поддержан в рамках государственного задания НИЦ «Курчатовский Институт».

Литература

1. H. De Diesbach, E. von der Weid. *Helv. Chim. Acta*, 10, 1, 886–888 (1927). <https://doi.org/10.1002/hlca.192701001110>.
2. K. Kasuda, M. Tsutsui. *Coord. Chem. Revs.* 32, 1, 67–95 (1980). [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)80370-7](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)80370-7).
3. A.L. Thomas. *Phthalocyanines. Research & Applications*, CRC Press, 1990.
4. O.G. Khelevina, A.S. Malyasova. *J. Porphyrins and Phthalocyanines* 23, 4, 1251–1264 (2019). <https://doi.org/10.1142/S1088424619300246>.
5. T. Lomova. *Appl. Organomet. Chem.*, 35, 8, e6254 (2021). <https://doi.org/10.1002/aoc.6254>.
6. O.V. Mikhailov, D.V. Chachkov. *J. Porphyrins Phthalocyanines* 26, 4, 316–324 (2022). <https://doi.org/10.1142/S1088424622500171>.
7. O.V. Mikhailov, D.V. Chachkov. *J. Porphyrins Phthalocyanines* 26, 3, 222–231 (2022). <https://doi.org/10.1142/S1088424622500067>.
8. A. Schaefer, H. Horn, R. Ahlrichs. *J. Chem. Phys.* 97, 4, 2571–2577 (1992). <https://doi.org/10.1063/1.463096>.
9. A. Schaefer, C. Huber, R. Ahlrichs. *J. Chem. Phys.* 100, 8, 5829–5835 (1994). <https://doi.org/10.1063/1.467146>.
10. W.M. Hoe, A. Cohen, N.C. Handy. *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).
11. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.*, 78, 7, 1396–1396 (1997). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.1396>.
12. H. Paulsen, L. Duellund, H. Winkler, H. Toftlund, A.X. Trautwein. *Inorg. Chem.*, 40, 9, 2201–2203 (2001). <https://doi.org/10.1021/ic000954q>.
13. M. Swart, A.R. Groenhof, A.W. Ehlers, K. Lammertsma. *J. Phys. Chem. A*, 108, 25, 5479–5483 (2004). <https://doi.org/10.1021/jp049043i>.
14. M. Swart, A.W. Ehlers, K. Lammertsma. *Mol. Phys.* 102, 23, 2467–2474 (2004). <https://doi.org/10.1080/0026897042000275017>.
15. M. Swart. *Inorg. Chim. Acta*, 360, 1, 179–189 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.ica.2006.07.073>.
16. S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg. *J. Chem. Phys.*, 132, 15, 154104 (2010). <https://doi.org/10.1063/1.3382344>.

17. A.D. Becke. *Phys. Revs. A*, 38, 6, 3098-3100 (1988). <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>.
18. J.P. Perdew, K. Burke, Y. Wang *Phys. Revs. B*, 54, 23, 16533-16539 (1996). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.16533>.
19. M.G. Medvedev, I.S. Bushmarinov, J. Sun, J.P. Perdew, K.A. Lyssenko. *Science*, 355 (6320), 49-52 (2017). <https://doi.org/10.1126/science.aah5975>.
20. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, *Gaussian 09, Revision A.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
21. F. Weinhold, C.R. Landis, E.D. Glendening, What is NBO analysis and how is it useful? *Int. Rev. Phys. Chem.* 35, 3, 399–440 (2016). <https://doi.org/10.1080/0144235X.2016.1192262>.
22. J.W. Ochterski, Thermochemistry in Gaussian. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2000.
- 9.A. Schaefer, C. Huber, R. Ahlrichs. *J. Chem. Phys.* 100, 8, 5829-5835 (1994). <https://doi.org/10.1063/1.467146>
10. W.M. Hoe, A. Cohen, N.C. Handy. *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)
11. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.*, 78, 7, 1396-1396 (1997). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.1396>
12. H. Paulsen, L. Duellund, H. Winkler, H. Toftlund, A.X. Trautwein. *Inorg. Chem.*, 40, 9, 2201-2203 (2001). <https://doi.org/10.1021/ic000954q>
13. M. Swart, A.R. Groenhof, A.W. Ehlers, K. Lammertsma. *J. Phys. Chem. A*, 108, 25, 5479-5483 (2004). <https://doi.org/10.1021/jp049043i>
14. M. Swart, A.W. Ehlers, K. Lammertsma. *Mol. Phys.* 102, 23, 2467-2474 (2004). <https://doi.org/10.1080/0026897042000275017>
15. M. Swart. *Inorg. Chim. Acta*, 360, 1, 179-189 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.ica.2006.07.073>
16. S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg. *J. Chem. Phys.*, 132, 15, 154104 (2010). <https://doi.org/10.1063/1.3382344>
17. A.D. Becke. *Phys. Revs. A*, 38, 6, 3098-3100 (1988). <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>
18. J.P. Perdew, K. Burke, Y. Wang *Phys. Revs. B*, 54, 23, 16533-16539 (1996). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.16533>
19. M.G. Medvedev, I.S. Bushmarinov, J. Sun, J.P. Perdew, K.A. Lyssenko. *Science*, 355 (6320), 49-52 (2017). <https://doi.org/10.1126/science.aah5975>
20. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, *Gaussian 09, Revision A.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009..
21. F. Weinhold, C.R. Landis, E.D. Glendening, What is NBO analysis and how is it useful? *Int. Rev. Phys. Chem.* 35, 3, 399–440 (2016). <https://doi.org/10.1080/0144235X.2016.1192262>
22. J.W. Ochterski, Thermochemistry in Gaussian. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2000.

References

1. H. De Diesbach, E. von der Weid. *Helv. Chim. Acta*, 10, 1, 886-888 (1927). <https://doi.org/10.1002/hlca.192701001110>
2. K. Kasuda, M. Tsutsui. *Coord. Chem. Revs.* 32, 1, 67–95 (1980). [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)80370-7](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)80370-7)
3. A.L. Thomas. *Phthalocyanines. Research & Applications*, CRC Press, 1990.
4. O.G. Khelevina, A.S. Malyasova. *J. Porphyrins and Phthalocyanines* 23, 4, 1251–1264 (2019). <https://doi.org/10.1142/S1088424619300246>
5. T. Lomova. *Appl. Organomet. Chem.*, 35, 8, e6254 (2021). <https://doi.org/10.1002/aoc.6254>
6. O.V. Mikhailov, D.V. Chachkov. *J. Porphyrins Phthalocyanines* 26, 4, 316–324 (2022). <https://doi.org/10.1142/S1088424622500171>
7. O.V. Mikhailov, D.V. Chachkov. *J. Porphyrins Phthalocyanines* 26, 3, 222–231 (2022). <https://doi.org/10.1142/S1088424622500067>
8. A. Schaefer, H. Horn, R. Ahlrichs. *J. Chem Phys.* 97, 4, 2571-2577 (1992). <https://doi.org/10.1063/1.463096>
21. F. Weinhold, C.R. Landis, E.D. Glendening, What is NBO analysis and how is it useful? *Int. Rev. Phys. Chem.* 35, 3, 399–440 (2016). <https://doi.org/10.1080/0144235X.2016.1192262>
22. J.W. Ochterski, Thermochemistry in Gaussian. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2000.

© **О. В. Михайлов** – д.х.н., профессор кафедры Аналитической химии, сертификации и менеджмента качества, Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия, ovm@kstu.ru; **Д. В. Чачков** – к.х.н., в.н.с. лаборатории Суперкомпьютерного моделирования НИЦ «Курчатовский Институт», Москва, Россия, de2005c@gmail.com.

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

Дата поступления рукописи в редакцию – 20.02.26.

Дата принятия рукописи в печать – 16.03.26.