

О. В. Михайлов, Д. В. Чачков

ИЗОМЕРНЫЕ ПЕРФТОРОКОРРОЛЫ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ЛИГАНДЫ: ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ, ЭЛЕКТРОННЫЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР В РАМКАХ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

Ключевые слова: коррол, молекулярная структура, термодинамический параметр, DFT.

Посредством теории функционала плотности (DFT) с функционалом M06 и базисным набором def2TZVP, в сочетании с учетом дисперсионных взаимодействий посредством D3-версии дисперсии Гримме, рассчитаны молекулярные структуры перфторокоррола(1.1.1.0) и девяти его структурных изомеров, а именно перфторокоррола(1.1.1.0) (A), перфторокоррола (1.1.1.0) (B), перфторокоррола(1.0.0.2) (A), перфторокоррола (1.0.0.2) (B), перфторокоррола(1.0.0.2) (C), перфторокоррола(1.0.0.2) (D), перфторокоррола(2.0.1.0) (A), перфторокоррола(2.0.1.0) (B), перфторокоррола(3.0.0.0) (A) и перфторокоррола (3.0.0.0) (B). Установлено, что наиболее энергетически выгодным среди них является перфторокоррол (1.1.1.0) (A), хотя различие между ним и ближайшим к нему по структуре соединением перфторокоррола (1.1.1.0) (B) по данному показателю составляет менее 2 кДж/моль. Наименее выгодным является перфторокоррол(3.0.0.0) (A), полная энергия которого почти на 200 кДж/моль выше. Рассчитаны стандартные энтальпии $\Delta_f H^0$, стандартные энтропии S_f^0 и стандартные энергии Гиббса $\Delta_f G^0$ образования этих соединений, приведены значения наиболее важных длин связей, валентных и невалентных углов в них. Отмечено, что почти во всех этих изомерах как группировки из четырех атомов азота, равно так и 15-членные макроциклы, в которые входят эти атомы, являются некомпланарными, причем в ряде случаев – с весьма значительным отклонением от компланарности; при этом все четыре межатомных расстояния между соседними атомами азота в любом из этих соединениях различны, равно как и невалентные углы между этими атомами. Осуществлен также NBO-анализ всех вышеуказанных изомеров, на основе данных которого была установлена высокая степень делокализации электронной плотности в этих соединениях.

O. V. Mikhailov, D. V. Chachkov

ISOMERIC PERFLUOROCORROLES AS PEERSPECTIVE MACROCYCLIC LIGANDS: GEOMETRIC, ELECTRONIC AND THERMODYNAMICAL CHARACTERISTICS OF MOLECULAR STRUCTURES IN THE FRAMEWORK OF DENSITY FUNCTIONAL THEORY

Keywords: corrole, molecular structure, thermodynamical parameter, DFT.

Using the density functional theory (DFT) with the M06 functional and the def2TZVP basis set, in combination with the inclusion of dispersion interactions via the D3 version of the Grimme dispersion, the molecular structures of perfluorocorrole(1.1.1.0) and nine of its structural isomers, namely perfluorocorrole(1.1.1.0) (A), perfluorocorrole(1.1.1.0) (B), perfluorocorrole(1.0.0.2) (A), perfluorocorrole(1.0.0.2) (B), perfluorocorrole(1.0.0.2) (C), perfluorocorrole(1.0.0.2) (D), perfluorocorrole(2.0.1.0) (A), perfluorocorrole(2.0.1.0) (B), perfluorocorrole(3.0.0.0) (A) and perfluorocorrole (3.0.0.0) (B) were calculated. It was found that perfluorocorrole (1.1.1.0) (A) is the most energetically favorable among them, although the difference between it and the closest structural compound perfluorocorrole (1.1.1.0) (B) according to this parameter is less than 2 kJ/mol. The least favorable is perfluorocorrole (3.0.0.0) (A), the total energy of which is almost 200 kJ/mol higher. The standard enthalpies $\Delta_f H^0$, standard entropies S_f^0 and standard Gibbs energies $\Delta_f G^0$ of formation of these compounds were calculated, the values of the most important bond lengths, valence and non-valence angles in them are presented. It was noted that in almost all of these isomers, both the groups of four nitrogen atoms and the 15-membered macrocycles containing these atoms are non-coplanar, with some cases deviating significantly from coplanarity. Furthermore, all four interatomic distances between adjacent nitrogen atoms in any of these compounds are different, as are the non-bonded angles between these atoms. NBO analysis of all of the above-mentioned isomers was also performed, revealing a high degree of delocalization of electron density in these compounds.

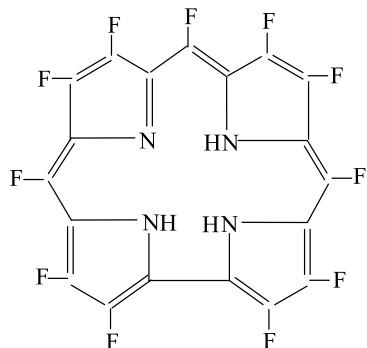
Введение

Ранее в [1,2] нами было обнаружено, что замещение всех «периферийных» атомов водорода в порфираине на атомы наиболее электроотрицательного из всех химических элементов – фтора сопровождается резким повышением термодинамической устойчивости по сравнению с таковой для исходного порфираина. Аналогичный эффект был отмечен и для близкого к порфираину по своей молекулярной структуре соединения – (22H,24H)-5,10,15,20-тетраазапорфина [3]. Характерно, что такое повышение

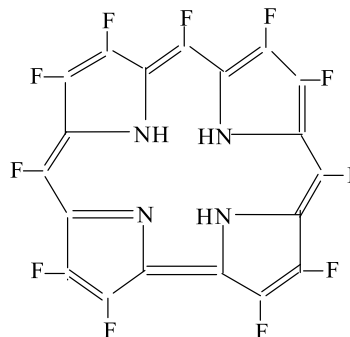
распространяется и на координационные соединения 3d-элементов, содержащие перфторированные производные поименованных лигандов, причем как на гомолигандные, так и на гетеролигандные, содержащие аксиальные фторо-лиганды [1,2]. Благодаря этому важному обстоятельству появляется возможность образования весьма устойчивых макроциклических металлокомплексов, содержащих атомы 3d-элементов в высоких состояниях окисления, что является одной из актуальных проблем современной теоретической, неорганической и координационной химии. А priori можно полагать, что аналогичное явление будет

иметь место и для такого макроциклического соединения, как коррол, структурная формула весьма близок к таковой для порфиразина и также содержит тетрапиррольный фрагмент. В [4,5] была рассмотрена структурная изомерия порфиринов и порфиразинов; аналогичная изомерия в принципе возможна как для коррола, так и для его

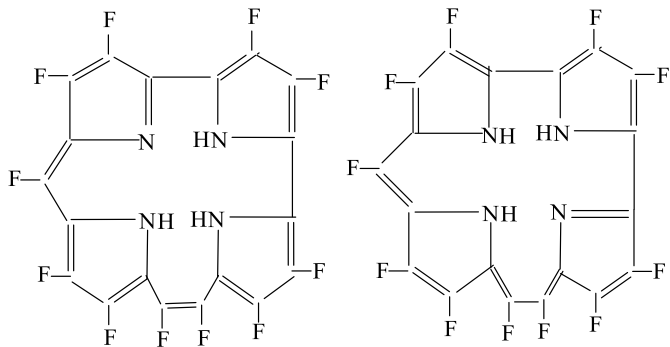
перфторопроизводного. Все изомеры перфторокоррола, на котором в дальнейшем будет сосредоточено основное наше внимание, представлены на *Схеме 1*. Различие между этими изомерами, как и в случае структурных изомеров порфирина, состоит прежде всего в разном числе атомов углерода, связывающими четыре пиррольные



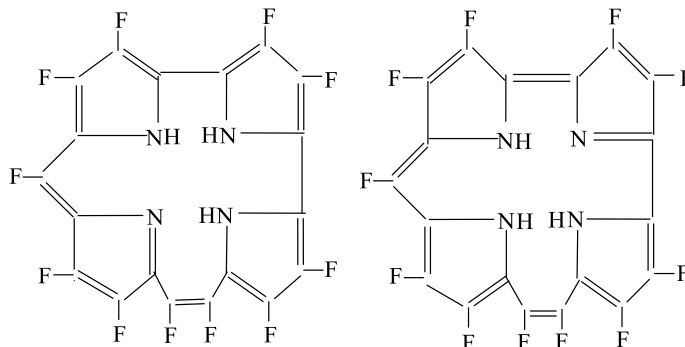
Перфторокоррол(1.1.1.0) (A)



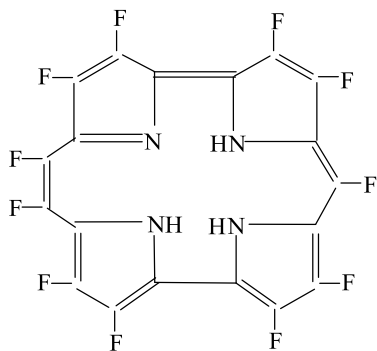
Перфторокоррол(1.1.1.0) (B)



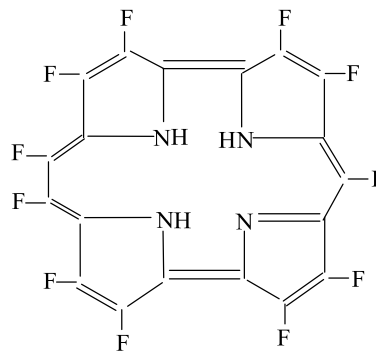
Перфторокоррол(1.0.0.2) (A) Перфторокоррол(1.0.0.2) (B)



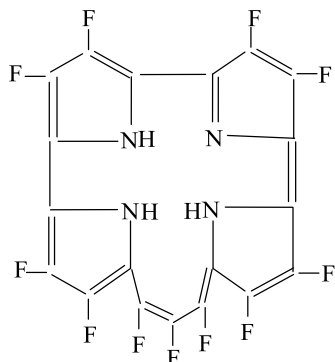
Перфторокоррол(1.0.0.2) (C) Перфторокоррол(1.0.0.2) (D)



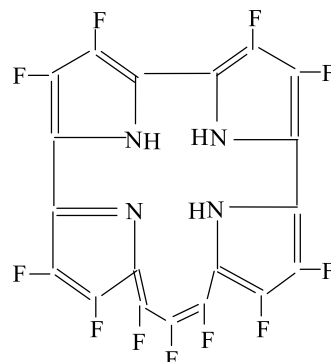
Перфторокоррол(2.0.1.0) (A)



Перфторокоррол(2.0.1.0) (B)



Перфторокоррол(3.0.0.0) (A)



Перфторокоррол(3.0.0.0) (B)

Схема 1 - Перфторокоррол и его структурные изомеры
Scheme 1 - Perfluorocorrole and its structural isomers

группировки атомов в единый структурный фрагмент, а именно (1.1.1.0), (2.0.1.0), (1.0.0.2) и (3.0.0.0); кроме того, в каждом из этих четырех вариантов есть как минимум два изомера, различающиеся положением «нитрильного» атома азота в 15-членном макроцикле; суммарное их количество, как можно видеть на Схеме 1, равно 10. Корролам и их комплексам с различными ионами металлов посвящено множество разнообразных работ, которые в данной статье в силу их количества невозможно даже просто процитировать; им, в частности, посвящены детальные обзорные статьи [6-10]. Однако, насколько нам известно, до сих пор структурная изомерия даже корролов, не говоря уже о перфторокорролах, не рассматривалась с теоретической точки зрения; нам удалось на этот счет найти лишь статью [11], посвященную изомерам т.н. «спутанного» (N-confused) коррола. В связи с этим стоит, однако, отметить, что по нормативам современной химической номенклатуры IUPAC любой из изомеров, упомянутых в [11], не может в полном смысле слова рассматриваться как аналог коррола, поскольку в его макроцикле каждого из них содержится три атома азота, а не четыре, как это имеет место в «классическом» корроле(1.1.1.0) и его изомерах, показанных на Схеме 1. С учетом данного обстоятельства, настоящая статья посвящена теоретическому рассмотрению вышеуказанных структурных изомеров коррола с использованием теории функционала плотности (DFT).

Метод расчета

Квантово-химические расчеты в данной работе проводились с использованием DFT M06/def2TZVP, в которой применялась комбинация функционала M06, описанного в [12] (который, по мнению авторов цитируемой работы, наиболее подходит для расчета соединений d-элементов), и базисного набора def2TZVP; при расчете учитывался также вклад дисперсионных взаимодействий посредством D3-версии дисперсии Гримме [13]; в тексте данной статьи представлены данные, рассчитанные именно с использованием этой версии метода DFT. Эта модель DFT ранее использовалась нами при рассмотрении структурной изомерии порфирина и порфиразина [1-5,14,15]. Расчеты проводились с использованием программного пакета Gaussian09 [16]. Соответствие найденных стационарных точек точно минимумам энергии во всех случаях было доказано путем вычисления вторых производных энергии по координатам атомов, причем все равновесные структуры, соответствующие точкам минимума на поверхностях потенциальной энергии, имели только действительные (и всегда положительные) значения частот. Анализ естественных связывающих орбиталей (NBO) проводился с использованием версии NBO 3.1 в соответствии с методикой, представленной в [17]. Стандартные термодинамические параметры образования рассматриваемых нами макроциклических соединений были рассчитаны с использованием хорошо известной методики, описанной в работе [18].

Обсуждение результатов

A priori можно полагать, что к самостоятельному существованию способны все десять показанных на Схеме 1 изомерных соединений; проведенные нами расчеты с использованием указанных выше вариантов DFT подтвердили данное ожидание. Стандартные термодинамические параметры образования (энтальпии $\Delta_f H^0$, энтропии S_f^0 и энергии Гиббса $\Delta_f G^0$), а также относительные полные энергии ΔE для вышеуказанных изомеров, рассчитанные посредством DFT M06/def2TZVP, представлены в Таблице 1. Как можно видеть из нее, в энергетическом отношении наиболее устойчивым из рассматриваемых нами изомеров является перфторокоррол(1.1.1.0) (А); несколько менее выгодным по данному показателю является перфторокоррол(1.1.1.0) (В), полная энергия которого по сравнению с таковой для наиболее устойчивого изомера лишь на 2.3 кДж/моль больше. Следующим по устойчивости являются перфторокорролы(2.0.1.0) (А) и (В), полные энергии которых превосходят полную энергию перфторокоррола(1.1.1.0) (А) на 16.1 и 9.1 кДж/моль соответственно. Полные энергии остальных шести изомеров намного больше, а наименее стабильным из них является перфторокоррол(3.0.0.0) (А) с величиной полной энергии, которая более чем на 200 кДж/моль превышает полную энергию перфторокоррола(1.1.1.0) (А). Аналогичные последовательности наблюдаются и в величинах энтальпии $\Delta_f H^0$ и энергии Гиббса $\Delta_f G^0$, в то время как значения энтропии S_f^0 по сравнению с ними изменяются сравнительно мало (различие между максимальным и минимальным значениями этого параметра составляет лишь несколько более 15 Дж/моль·К). Несмотря на вышеуказанное различие в значениях полной энергии, можно полагать, что все эти соединения в силу их вероятной высокой кинетической инертности могут быть тем или иным путем получены в эксперименте. Надежды на это добавляет и то очень важное обстоятельство, что в отличие от аналогичных по структуре незамещенных изомеров коррола, значения $\Delta_f H^0$ и $\Delta_f G^0$ у которых положительны, у рассматриваемых нами соединений оба этих параметра **отрицательны**, что резко повышает вероятность их химического синтеза. Ключевые структурные данные, а именно относящиеся к группировкам из атомов азота (через которые в принципе могут осуществляться связи рассматриваемых потенциальных макроциклических лигандов с ионами различных p-, d- and f-elements) и группировкам атомов, составляющих 15-членные макроциклы, представлены в Таблице 2. Как можно видеть из этих данных, в большинстве этих соединений группировка из четырех атомов азота (N1N2N3N4) не является строго плоской, поскольку сумма внутренних невалентных углов между соседними атомами азота не равна 360°, что должно иметь место в случае плоского четырехугольника. Исключением на этом фоне выглядят лишь перфторокоррол(1.1.1.0) (А).

Таблица 1 - Стандартные термодинамические параметры (энтальпии ΔH^0 , энтропии S^0_f и энергии Гиббса ΔG^0) образования и относительные полные энергии ΔE для перфторокоррола и его различных изомеров, рассчитанные посредством DFT M06/def2TZVP + EmpiricalDispersion=GD3

Table 1 - Standard thermodynamic parameters (formation enthalpies ΔH^0 , entropies S^0_f and Gibbs energies ΔG^0) and relative total energies ΔE for perfluorocorrrole and its various isomers, calculated using DFTM06/ def2TZVP + EmpiricalDispersion=GD3

Изомер	Стандартные термодинамические параметры образования			ΔE в группе подобных, кДж/моль	ΔE , кДж/моль
	ΔH^0 , кДж/моль	S^0_f , Дж/моль К	ΔG^0 , кДж/моль		
Перфторокорролы(1.1.1.0)					
Перфторокоррол(1.1.1.0) (A)	-1388.1	986.4	-1178.2	0.0	0.0
Перфторокоррол(1.1.1.0) (B)	-1385.8	995.4	-1178.6	2.3	2.3
Перфторокорролы(1.0.0.2)					
Перфторокоррол(1.0.0.2) (A)	-1307.4	1001.7	-1102.0	13.0	80.7
Перфторокоррол(1.0.0.2) (B)	-1296.8	989.9	-1088.0	23.5	91.2
Перфторокоррол(1.0.0.2) (C)	-1320.4	999.5	-1114.4	0.0	67.7
Перфторокоррол(1.0.0.2) (D)	-1299.1	988.8	-1090.0	21.2	88.9
Перфторокорролы(2.0.1.0)					
Перфторокоррол(2.0.1.0) (A)	-1372.0	987.9	-1162.6	7.0	16.1
Перфторокоррол(2.0.1.0) (B)	-1379.0	992.9	-1171.0	0.0	9.1
Перфторокорролы(3.0.0.0)					
Перфторокоррол(3.0.0.0) (A)	-1181.6	989.5	-972.7	30.6	206.4
Перфторокоррол(3.0.0.0) (B)	-1212.3	999.9	-1006.4	0.0	175.8

Таблица 2 - Ключевые структурные параметры для макроциклов в изомерных перфторокорролах, рассчитанные DFT (M06/def2TZVP + EmpiricalDispersion=GD3)

Table 2 - Key structural parameters for macrocycles in isomeric perfluorocorrroles, calculated using DFT (M06/def2TZVP + EmpiricalDispersion=GD3)

Соединение	Перфторокорролы (1.1.1.0)		Перфторокорролы (1.0.0.2)				Перфторокорролы (2.0.1.0)		Перфторокорролы (3.0.0.0)	
	A	B	A	B	C	D	A	B	A	B
Межатомные расстояния между соседними атомами азота, <i>пм</i>										
N1N2	291.0	297.7	320.7	297.3	304.8	315.3	271.1	264.3	274.6	272.5
N2N4	271.9	271.9	260.5	259.2	263.1	254.3	259.7	249.9	328.5	307.6
N4N3	258.8	255.4	250.7	248.8	250.8	246.2	266.3	268.6	256.0	269.7
N3N1	264.8	264.6	278.4	294.2	281.0	296.3	274.8	291.6	242.8	251.9
Невалентные углы между соседними атомами азота в 15-членном макроцикле, <i>град</i>										
N1N2N4	85.0	87.6	87.3	91.5	85.0	80.1	93.3	96.9	85.4	77.5
N2N4N3	93.6	90.4	94.4	93.7	98.2	110.2	89.2	92.0	75.1	86.8
N4N3N1	93.3	98.7	99.3	94.4	92.6	85.3	91.0	86.8	110.9	88.5
N3N1N2	88.1	83.2	77.2	77.6	83.0	84.2	85.1	84.2	88.2	98.5
Сумма невалентных углов, <i>град</i>	360.0	359.9	358.2	357.2	358.8	359.8	358.6	359.9	359.6	351.3
Отклонение от плоскости, <i>град</i>	0.0	0.1	1.8	2.8	1.2	0.2	1.4	0.1	0.4	8.7
Сумма валентных углов в макроцикле, <i>град</i>	2341.2	2341.4	2354.0	2351.1	2350.1	2349.6	2344.9	2341.9	2348.9	2367.1
Отклонение от плоскости, <i>град</i>	1.2	1.4	14.0	11.1	10.1	9.6	4.9	1.9	8.9	27.1

Подтверждением сказанного служат также значения четырех диэдрических углов, образуемых атомами азота, каждый из которых в этом изомере равен 0.0° , тогда как в остальных девяти изомерах эти углы в той или иной степени отличны от нуля, причем подчас довольно сильно. Что также характерно, все четыре межатомных расстояния между соседними атомами азота во всех этих соединениях различны; то же самое касается и невалентных углов между этими атомами (Таблица 2). Некомпланарными в этих соединениях являются и 15-членные макроциклы [например (N1C3C18C2N2C1C17C8N4C7C6N3C5C19C4) в перфторокорроле(1.1.1.0) (A)], ибо сумма внутренних валентных углов в любом из них не равна сумме внутренних углов плоского пятнадцатиугольника (2340.0°) и сильно зависит от структуры изомера, отличаясь от нее в сторону увеличения для каждого из этих изомеров. Интересно, что минимальным это отклонение является в случае наиболее устойчивого изомера [18]corrole(1.1.1.0) (A), а максимальным – в случае

[18]corrole(3.0.0.0) (B), который по своей устойчивости занимает предпоследнее место (Табл. 2). В связи с этим следует отметить, что по специфике молекулярных структур изомерные перфторо-корролы резко отличаются от аналогичных им изомерных порфиринов и порфиразинов, для большинства которых типичны как плоскостная группировка из четырех атомов азота, так и 16-членный макроцикл, в составе которого они находятся [1-5]. Правда, все 5-членные циклы в корролах являются плоскими, ибо сумма внутренних валентных углов в каждом из них составляет 540.0° и совпадает с суммой внутренних углов плоского пятиугольника. Судя по значениям межатомных расстояний азот – азот, можно полагать, что образуемая ими пространство достаточно велико для того, чтобы в него могли войти самые разнообразные ионы металлов, и представленные в обзорах [6-10] данные на этот счет полностью подтверждают указанный вывод. Изображения молекулярных структур этих соединений представлены на Рис. 1.

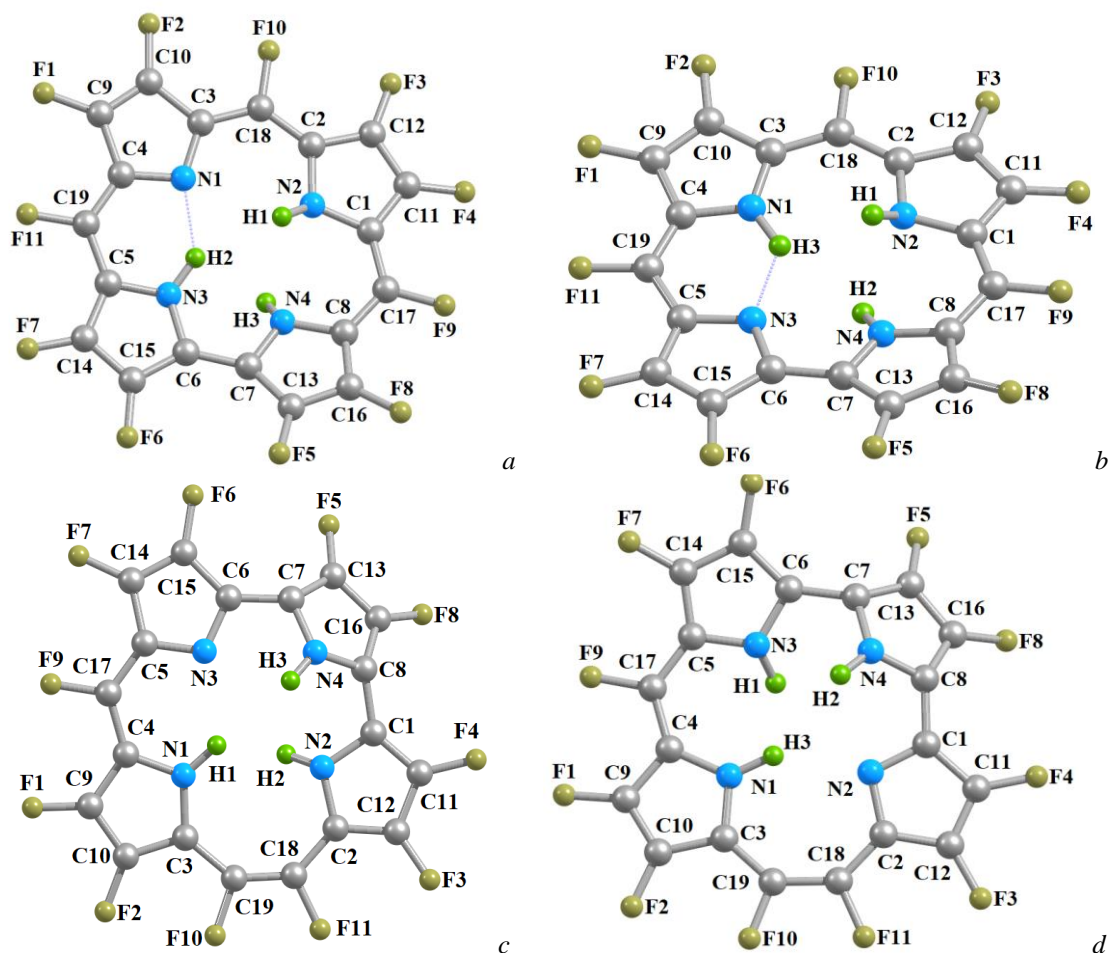
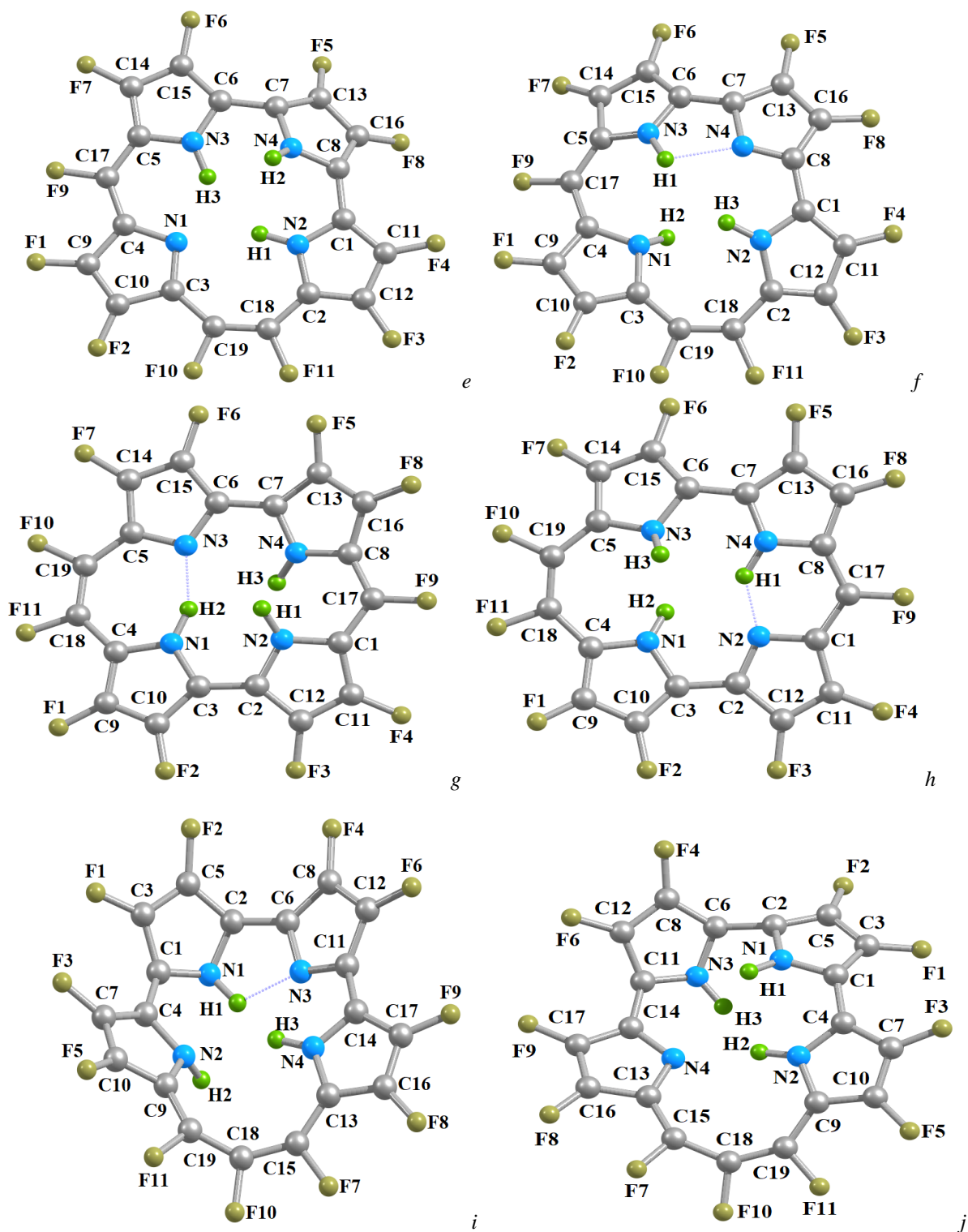


Рис. 1 - Изображения молекулярных структур изомерных корролов полученные с использованием DFT (M06/def2TZVP + EmpiricalDispersion=GD3): a) перфторокоррол(1.1.1.0) (A), b) перфторокоррол(1.1.1.0) (B), c) перфторокоррол(1.0.0.2) (A), d) перфторокоррол(1.0.0.2) (B), e) перфторокоррол(1.0.0.2) (C), f) перфторокоррол(1.0.0.2) (D), g) перфторокоррол(2.0.1.0) (A), h) перфторокоррол(2.0.1.0) (B), i) перфторокоррол (3.0.0.0) (A), j) [перфторокоррол (3.0.0.0) (B)]

Fig. 1 - Images of the molecular structures of isomeric coronals obtained using DFT (M06/def2TZVP + EmpiricalDispersion=GD3): a) perfluorocorrole(1.1.1.0) (A), b) perfluorocorrole(1.1.1.0) (B), c) perfluorocorrole(1.0.0.2) (A), d) perfluorocorrole(1.0.0.2) (B), e) perfluorocorrole(1.0.0.2) (C), f) perfluorocorrole(1.0.0.2) (D), g) perfluorocorrole(2.0.1.0) (A), h) perfluorocorrole(2.0.1.0) (B), i) perfluorocorrole (3.0.0.0) (A), j) [perfluorocorrole (3.0.0.0) (B)]



Окончание рис. 1
End fig. 1

В связи с этим следует отметить, что в некоторых из рассматриваемых изомерных соединений, а именно в перфторокорролах(1.1.1.0) (А)-(В), перфторокорроле (1.0.0.2) (D), перфторокорролах(2.0.1.0) (А)-(В) и перфторокорроле(3.0.0.0) (А) согласно данным нашего расчета между «нитрильным» атомом азота и ближайшим к нему атомом водорода реализуются внутримолекулярные водородные связи. Молекулярные структуры всех этих изомеров полностью асимметричны и не содержат ни одного элемента симметрии; сказанное относится даже к

обоим перфторокорролам(1.1.1.0), для которых согласно приведенной на Схеме 1 структурной формуле можно было бы ожидать наличие осей симметрии второго порядка. Исходя из этого, можно ожидать, что электрические моменты диполя (дипольные моменты) (μ) всех этих изомеров будут довольно значительно отличаться от нуля. Это ожидание в целом находится в хорошем согласии с результатами расчета, согласно которым значения (μ) для поименованных выше изомеров составляют

2.06, 1.50, 0.69, 2.95, 2.76, 1.97, 3.46, 1.27, 3.11 и 0.75 ед. Дебая соответственно.

Ключевые данные NBO анализа для изучаемых нами изомеров перфторокоррола, полученные с

использованием (M06/def2TZVP + Empirical Dispersion=GD3), представлены в Таблице 3. Как можно видеть из этих данных, эффективные заряды

Таблица 3 - Ключевые данные NBO анализа для различных изомеров перфторокоррола, рассчитанные с использованием DFT (M06/def2TZVP + EmpiricalDispersion=GD3)

Table 3 - Key NBO analysis data for various perfluorocorrole isomers, calculated using DFT (M06/def2TZVP + EmpiricalDispersion=GD3)

Изомер коррола	Эффективный заряд на атоме в единицах заряда электрона (\bar{e})			
	N1	N2	N3	N4
Перфторокорролы(1.1.1.0)				
Перфторокоррол(1.1.1.0) (A)	-0.564	-0.528	-0.508	-0.527
Перфторокоррол(1.1.1.0) (B)	-0.507	-0.558	-0.551	-0.491
Перфторокорролы(1.0.0.2)				
Перфторокоррол(1.0.0.2) (A)	-0.492	-0.520	-0.552	-0.456
Перфторокоррол(1.0.0.2) (B)	-0.524	-0.560	-0.516	-0.467
Перфторокоррол(1.0.0.2) (C)	-0.567	-0.497	-0.495	-0.498
Перфторокоррол(1.0.0.2) (D)	-0.530	-0.489	-0.498	-0.543
Перфторокорролы(2.0.1.0)				
Перфторокоррол(2.0.1.0) (A)	-0.512	-0.517	-0.557	-0.505
Перфторокоррол(2.0.1.0) (B)	-0.492	-0.542	-0.523	-0.498
Перфторокорролы(3.0.0.0)				
Перфторокоррол(3.0.0.0) (A)	-0.496	-0.554	-0.542	-0.482
Перфторокоррол(3.0.0.0) (B)	-0.481	-0.501	-0.454	-0.558

на всех атомах азота в них, как и следовало ожидать с учетом значений электроотрицательностей атомов C, H и N, отрицательны. С учетом того, что атомы азота в этих соединениях неэквивалентны друг другу (среди них нет даже хотя бы одной пары идентичных в этом отношении), можно ожидать, что и заряды на них будут различны по своим численным значениям, и расчет показывает, что это действительно так. Помимо этого, есть основания полагать, что в любом из этих изомеров отрицательные заряды на тех атомах азота, которые связаны с атомами водорода, будут меньше, чем на «нитрильных» атомах азота, которые не связаны с атомами водорода. в каждой из трех связей N–H атом водорода оттягивает на себя часть электронной плотности с атома азота, а для «нитрильных» атомов азота такой эффект отсутствует. Сопоставляя между собой изображения молекулярных структур, представленных на Рис. 1, и данные Табл. 3, можно видеть, что данное предсказание также находит свое подтверждение. Значение оператора квадрата собственного углового момента суммарного спина системы $\langle S^2 \rangle$ для каждого из вышеуказанных изомеров равно 0.0000, что также является вполне ожидаемым, поскольку *a priori* ни в одном из них не должно быть неспаренных электронов.

Изображения высших заполненных (HOMO) и низших вакантных (LUMO) молекулярных орбиталей (MO) для рассматриваемых нами изомерных соединений, полученные в рамках DFT (M06/def2TZVP + EmpiricalDispersion=GD3), показаны на Рис. 2. Как можно видеть из него, формы MO для различных изомеров заметно отличаются между собой. Энергии HOMO и LUMO в этих изомерах довольно значительно различаются между

собой (различие между максимальным и минимальным значениями для HOMO составляет 0.467 eV, LUMO – 0.433 eV). Разности между энергиями LUMO и HOMO ($\Delta E_{LUMO/HOMO}$) находятся в диапазоне от 2.681 eV до 3.241 eV, при этом минимальное значение разности $\Delta E_{LUMO/HOMO}$ имеет место в случае перфторокоррола(3.0.0.0) (A), который является наименее устойчивым среди всех этих соединений, максимальное – в случае перфторокоррола(1.0.0.2) (A). Наиболее устойчивый из этих изомеров – перфторокоррол(1.1.1.0) (A) выделяется на общем фоне тем, что ему присущи наибольшие значения энергии как для HOMO, так и LUMO (Рис. 2). Тем не менее, в целом какой-либо четкой закономерности как между $\Delta E_{LUMO/HOMO}$, так и собственными энергиями HOMO и LUMO и относительной полной энергии ΔE , указанной в Табл. 1, не отмечается. Во всяком случае, наиболее устойчивые из рассматриваемых изомеров, а именно перфторокорролы(1.1.1.0) (A-B), занимают по данному показателю промежуточное положение (2.972 и 3.008 eV соответственно). Следует отметить и то, что форма HOMO для двух наиболее низкоэнергетических (и соответственно, наиболее устойчивых с термодинамической точки зрения) изомеров – перфторокоррола(1.1.1.0) (A) и перфторокоррола(1.1.1.0) (B) заметно отличается от форм HOMO остальных изомеров тем, что периферийные атомы фтора практически не вносят вклад в высшую занятую молекулярную орбиталь. При этом именно здесь атомы азота и связанные с ними три атома углерода вносят более существенный вклад в HOMO, чем в случае остальных изомеров (Рис. 2).

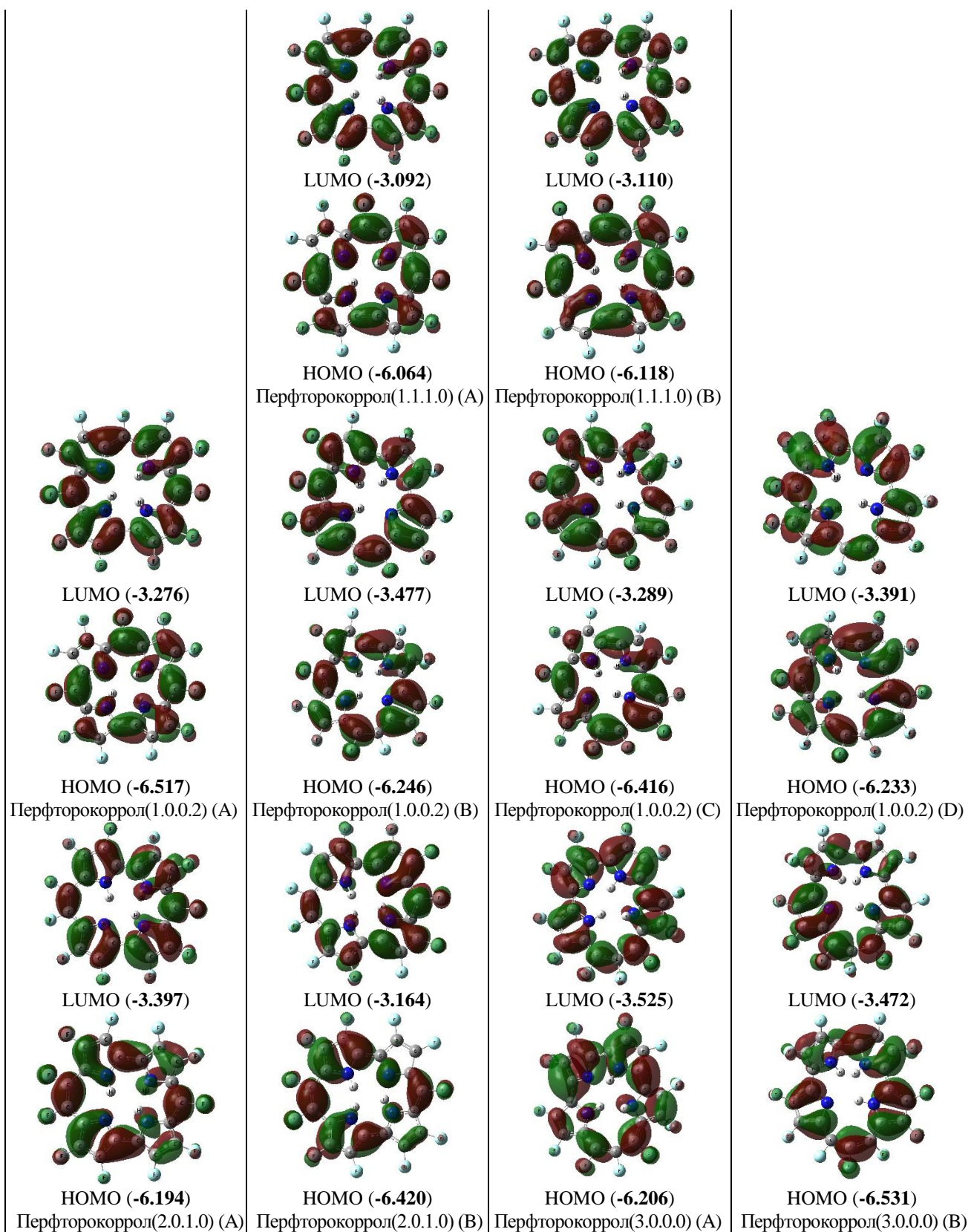


Рис. 2 - Изображения высших занятых (HOMO) и низших вакантных (LUMO) молекулярных орбиталей изомеров коррола, полученные в рамках расчета с использованием DFT (M06/def2TZVP + EmpiricalDispersion=GD3). Значения энергий данных MO (в скобках) выражены в эВ

Fig. 2 - Images of the highest occupied (HOMO) and lowest unoccupied (LUMO) molecular orbitals of the corrole isomers, obtained from a DFT calculation (M06/def2TZVP + EmpiricalDispersion=GD3). The energy values of these MO (in parentheses) are expressed in eV

Заключение

Как можно видеть из всего вышеизложенного, результаты квантово-химического расчета изомерных перфторокорролов полученных с использованием (M06/def2TZVP + EmpiricalDispersion=GD3), свидетельствуют о том, что наиболее устойчивым с термодинамической точки зрения среди этих изомеров является перфторокоррол (1.1.1.0) (А), который, кстати, является фторопроизводным коррола(1.1.1.0), наиболее изученного среди всех изомерных корролов. Почти идентичным ему по этому показателю является близкий ему по структуре перфторокоррол(1.1.1.0) (В), полная энергия которого всего лишь на 2.3 кДж/моль выше. Поскольку в данном случае все изомеры асимметричны и относятся к простейшей из групп симметрии молекул, а именно C_1 , то о взаимосвязи между типом симметрии и термодинамической устойчивостью здесь, в отличие от изомерных порфиринов и порфиразинов [4,5,14,15], говорить не представляется возможным. Тем не менее можно говорить об общей тенденции, связанной с взаимной устойчивостью изомерных порфиринов, порфиразинов и корролов, а именно: наиболее устойчивыми среди них оказываются те изомеры, в которых фторпиррольные циклы соединены в единую молекулярную структуру через один «мостиковый» атом углерода (в наиболее устойчивых из порфиринов и порфиразинов таких атомов 4, в наиболее устойчивом из корролов – 3). При этом с увеличением числа «мостиковых» атомов углерода, соединяющих соседние фторпиррольные циклы (и, соответственно, уменьшением числа таких атомов, соединяющих другие соседние фторпиррольные циклы) устойчивость изомеров снижается. Для каждого из рассмотренных в данной статье соединений значения стандартной энтальпии образования и стандартной энергии Гиббса образования **отрицательны**, что является необычным как для коррола, так и порфирина и порфиразина [хотя справедливости ради стоит заметить, что согласно данным [1,2] аналогичная особенность имеет место и для перфторопорфиразина(1.1.1.1)]. Почти во всех этих изомерах группировка из входящих в них четырех атомов азота не является строго компланарной; такое имеет место лишь в перфторокорроле(1.1.1.0) (А), хотя справедливости ради следует отметить, что отклонение от компланарности здесь невелико и составляет менее 3° (единственным исключением являются перфторокоррол(3.0.0.0) (В), где это отклонение есть 8.7°). Тем не менее ни в одном из этих изомерных соединений как невалентные углы между атомами азота, так и расстояния между соседними атомами не равны между собой, так что группировка атомов N_4 с геометрической точки зрения представляет собой в той или иной степени искаженный четырехугольник. 15-членный макроцикл, в состав которого входят эти атомы азота, также не является строго плоским ни в одном из изомерных корролов; это обстоятельство резко отличает их от изомерных порфиринов и

порфиразинов, для которых типично строго плоскостное строение как группировок N_4 , так и 16-членных макроциклов, содержащих атомы азота [4,5,14,15].

Благодарность

Все представленные в данной статье результаты получены с использованием оборудования Центра коллективного пользования вычислительными ресурсами МСЦ НИЦ «Курчатовский институт». Вклад автора Д.В. Чачкова был поддержан в рамках государственного задания НИЦ «Курчатовский Институт».

Литература

1. O.V. Mikhailov, D.V. Chachkov, *J. Porphyrins Phthalocyanines* 28, 435–443 (2024). <https://doi.org/10.1142/S1088424624500342>
2. D.V. Chachkov, O.V. Mikhailov. *Doklady Phys. Chem.*, 520, 6, 203–213 (2025). <https://doi.org/10.1134/S0012501625600895>
3. D.V. Chachkov, O.V. Mikhailov. *J. Porphyrins Phthalocyanines* 29, 12, 1277–1284 (2025). <https://doi.org/10.1142/S1088424625500907>
4. D.V. Chachkov, O.V. Mikhailov. *J. Porphyrins Phthalocyanines* 29, 1-2, 29-37 (2025). <https://doi.org/10.1142/S1088424624500603>
5. O.V. Mikhailov, D.V. Chachkov, *J. Porphyrins Phthalocyanines* 29, 7, 824-832 (2025). <https://dx.doi.org/10.1142/S1088424625500439>
6. I. Aviv-Harel, Z. Gross. *Coord. Chem. Revs.* 255, 7–8, 717–736 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.09.013>
7. K.E. Thomas, A.B. Alemayehu, J. Conradie, C.M. Beavers, A. Ghosh. *Acc. Chem. Res.* 45, 8, 1203–1214 (2012). <https://doi.org/10.1021/ar200292d>
8. R. Orłowski, D. Gryko, D.T. Gryko. *Chem. Revs.* 117, 4, 3102–3137 (2017). <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00434>
9. A. Ghosh. *Chem. Revs.* 117, 4, 3798–3881 (2017). <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00590>
10. A. Mahammed, H.B. Gray, Z. Gross. *Chem. Revs.* 125, 5, 2809-2845 (2025). <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.4c00764>
11. K. Fujino, Y. Hirata, Y. Kawabe, T. Morimoto, A. Srinivasan, M. Toganoh, Y. Miseki, A. Kudo, H. Furuta. *Angew. Chem.*, 123, 30, 6987–6991 (2011). <https://doi.org/10.1002/ange.201100429>
12. Y. Zhao, D.G. Truhlar. *Theor. Chem. Acc.*, 120, 1, 215-241 (2008). <https://doi.org/10.1007/s00214-007-0310-x>
13. S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* 132, 15, 154104 (2010). <https://doi.org/10.1063/1.3382344>
14. O.V. Mikhailov, D.V. Chachkov, *J. Porphyrins Phthalocyanines* 29, 1-2, 101-109 (2025). <https://dx.doi.org/10.1142/S1088424625500026>
15. O.V. Mikhailov, D.V. Chachkov, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 29, 10-11, 1045-1052 (2025). <https://dx.doi.org/10.1142/S1088424625500774>
16. 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.
17. F. Weinhold, C.R. Landis, E.D. Glendening. *Int. Rev. Phys. Chem.* 2016, 35, 3, 399–440. <https://doi.org/10.1080/0144235X.2016.1192262>
18. J.W. Ochterski. Thermochemistry in Gaussian. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2000.

References

1. O.V. Mikhailov, D.V. Chachkov, *J. Porphyrins Phthalocyanines* 28, 435–443 (2024). <https://doi.org/10.1142/S1088424624500342>
2. D.V. Chachkov, O.V. Mikhailov. *Doklady Phys. Chem.*, 520, 6, 203–213 (2025). <https://doi.org/10.1134/S0012501625600895>
3. D.V. Chachkov, O.V. Mikhailov. *J. Porphyrins Phthalocyanines* 29, 12, 1277–1284 (2025). <https://doi.org/10.1142/S1088424625500907>
4. D.V. Chachkov, O.V. Mikhailov. *J. Porphyrins Phthalocyanines* 29, 1-2, 29-37 (2025). <https://doi.org/10.1142/S1088424624500603>
5. O.V. Mikhailov, D.V. Chachkov, *J. Porphyrins Phthalocyanines* 29, 7, 824–832 (2025). <https://dx.doi.org/10.1142/S1088424625500439>
6. I. Aviv-Harel, Z. Gross. *Coord. Chem. Revs.* 255, 7–8, 717–736 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.09.013>
7. K.E. Thomas, A.B. Alemanyeh, J. Conradie, C.M. Beavers, A. Ghosh. *Acc. Chem. Res.* 45, 8, 1203–1214 (2012). <https://doi.org/10.1021/ar200292d>
8. R. Orłowski, D. Gryko, D.T. Gryko. *Chem. Revs.* 117, 4, 3102–3137 (2017). <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00434>
9. A. Ghosh. *Chem. Revs.* 117, 4, 3798–3881 (2017). <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00590>
10. A. Mahammed, H.B. Gray, Z. Gross. *Chem. Revs.* 125, 5, 2809–2845 (2025). <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.4c00764>
11. K. Fujino, Y. Hirata, Y. Kawabe, T. Morimoto, A. Srinivasan, M. Toganoh, Y. Miseki, A. Kudo, H. Furuta. *Angew. Chem.*, 123, 30, 6987–6991 (2011). <https://doi.org/10.1002/ange.201100429>
12. Y. Zhao, D.G. Truhlar. *Theor. Chem. Acc.*, 120, 1, 215–241 (2008). <https://doi.org/10.1007/s00214-007-0310-x>
13. S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* 132, 15, 154104 (2010). <https://doi.org/10.1063/1.3382344>
14. O.V. Mikhailov, D.V. Chachkov, *J. Porphyrins Phthalocyanines* 29, 1-2, 101–109 (2025). <https://dx.doi.org/10.1142/S1088424625500026>
15. O.V. Mikhailov, D.V. Chachkov, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 29, 10–11, 1045–1052 (2025). <https://dx.doi.org/10.1142/S1088424625500774>
16. 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.
17. F. Weinhold, C.R. Landis, E.D. Glendening. *Int. Rev. Phys. Chem.* 2016, 35, 3, 399–440. <https://doi.org/10.1080/0144235X.2016.1192262>
18. 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, chachkov@jssc.ru.

© **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, chachkov@jssc.ru.

Дата поступления рукописи в редакцию – 10.03.26.

Дата принятия рукописи в печать – 15.04.26.