

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ  
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 539.194

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ОДНОЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ  
МОНОДЕПРОТОНИРОВАННОГО ГЕМИГЕКСАФИРАЗИНА  
С Y, La И Lu ПО ДАННЫМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

© 2022 г. Ю. А. Жабанов<sup>а</sup>, \*, Н. И. Гиричева<sup>б</sup>, М. К. Исляйкин<sup>а, с</sup>

<sup>а</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет,  
Шереметевский пр-т, 7, Иваново, 153000 Россия

<sup>б</sup>Ивановский государственный университет, ул. Ермака, 39, Иваново, 153025 Россия

<sup>с</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, 153045 Россия

\*e-mail: zhabanov@isuct.ru

Поступила в редакцию 08.09.2021 г.

После доработки 27.09.2021 г.

Принята к публикации 30.09.2021 г.

Молекулярная структура одноядерных нецентросимметричных комплексов Y, La и Lu с шестизвенным порфириноидом АВАВАВ-типа (гемигексафразином,  $H_3Nhr$ ) состава  $MN_2Nhr$  изучена методом DFT. Обнаружено, что макроциклический лиганд в этих комплексах имеет плоское строение. Выполнен анализ распределения электронной плотности в молекулах  $MN_2Nhr$  методами QTAIM и NBO. Показано, что в каждом комплексе образуются три координационные связи между атомом M и атомом азота пиррольного фрагмента и двумя атомами азота соседних тиadiaзольных фрагментов. Лиганд  $H_2Nhr$  является квазитриденатным несмотря на то, что комплексы  $MN_2Nhr$  образованы замещением лишь одного атома водорода. Показано, что электронное строение комплексов  $MN_2Nhr$  не соответствует общепринятым представлениям  $M^{I+}N_2Nhr^{I-}$  о степени окисления металла и лиганда в подобных структурах. На основании данных расчетов методом TDDFT установлено, что электронные спектры поглощения комплексов  $MN_2Nhr$  содержат полосы поглощения в ИК-области, а комплексы могут обладать ярко выраженными донорными свойствами.

**Ключевые слова:** макрогетероциклы, порфириноиды, молекулярная структура, координационная связь, DFT-расчеты

**DOI:** 10.31857/S0044457X22030187

## ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие повышенный интерес вызывают порфириноиды [1] с увеличенной координационной полостью [2].

Шестизвенные макрогетероциклические соединения АВАВАВ-типа, состоящие из последовательно чередующихся тиadiaзольных (А) и пирролсодержащих (В) фрагментов, связанных мезо-атомами азота, — гемигексафразины — обладают увеличенной координационной полостью и проявляют необычные по сравнению с порфиринами и фталоцианинами координационные свойства [3–7].

Впервые результаты прямого исследования структуры этого класса порфириноидов были получены для *трет*-бутилзамещенного макроцикла ( $C_{42}H_{39}N_{15}S_3$ ) с помощью синхронного электронографического и масс-спектрометрического эксперимента и квантово-химических расчетов методом теории функционала электронной плотности (DFT) в 2008 г. [8]. Установлено, что молекула обла-

дает симметрией  $C_{3h}$ , а макроциклический остов имеет плоское строение. Тиadiaзольные кольца ориентированы таким образом, что атомы серы направлены наружу макроциклической полости [8, 9]. Позднее плоское строение макроциклического остова было подтверждено результатами исследования незамещенного  $H_3Nhr$  методом газовой электронографии [10]. В 2010 году основные структурные параметры этих соединений (плоский макроцикл и ориентация атомов серы наружу) были подтверждены методом рентгеноструктурного анализа кристалла гексапентаокси-замещенного макроцикла [3]. Сформированная таким образом внутренняя макроциклическая полость имеет увеличенные по сравнению с порфиринами и фталоцианинами размеры и может быть разделена на три самостоятельных хелатоподобных координационных “кармана”. Таким образом, гемигексафразины ( $Nhrps$ ) способны координировать три атома переходных металлов или один атом большого радиуса. В последнем

случае координация может проходить с образованием как центросимметричного, так и нецентросимметричного комплекса.

Таким образом, показано, что присутствие заместителей практически не оказывает влияния на строение макроциклического остова  $\text{Hnhp}$ , поэтому теоретические исследования таутомерных превращений с участием внутрициклических атомов водорода можно проводить с использованием незамещенного макроцикла в качестве модельного соединения [10, 11].

Гемигексафразирины можно считать структурными аналогами гексафрина [12] с увеличенной внутренней полостью, которая может вмещать атомы переходных металлов (например,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  [12–14] или  $\text{La}^{3+}$  [15]). Их свойства представляют большой интерес в связи с необычной структурой образующихся координационных соединений.

Впервые формирование нецентросимметричного комплекса  $\text{H}_2\text{Hnhp}^-$  с  $\text{Du}$  на поверхности  $\text{Au}(111)$  обнаружено методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) в работе [4]. Структура замещенных металлокомплексов  $\text{M}_3\text{Hnhp}$  ( $\text{M} = \text{Cu}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ) была изучена методом СТМ в работе [6], а восстановленных форм  $\text{Ni}_3\text{OHnhp}$  и  $\text{Cu}_3\text{OHnhp}$  – методом рентгеноструктурного анализа в работе [7]. Особенности строения комплексов гемигексафрина с  $\text{MHnhp}$  ( $\text{M} = \text{Y}$ ,  $\text{La}$ ,  $\text{Lu}$ ) были изучены с помощью квантово-химических расчетов [16].

В настоящей работе объектами исследования являлись нецентросимметричные комплексы  $\text{MH}_2\text{Hnhp}$  ( $\text{M} = \text{Y}$ ,  $\text{La}$ ,  $\text{Lu}$ ), в которых лишь один атом водорода во внутренней полости  $\text{Hnhp}$  замещен атомом металла. Подобный комплекс  $\text{DuH}_2\text{Hnhp}$ , обнаруженный методом СТМ в работе [4], является наиболее энергетически устойчивым, по данным DFT-расчетов, среди структур, рассмотренных в реакции металлизации (рис. 5 в работе [4]).

#### ДЕТАЛИ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Исследование структуры молекул нецентрированных металлокомплексов  $\text{MH}_2\text{Hnhp}$  ( $\text{M} = \text{Y}$ ,  $\text{La}$ ,  $\text{Lu}$ ) (рис. 1) выполнено методом теории функционала плотности (DFT, гибридный функционал B3LYP) с использованием базисных наборов  $\text{cc-pVTZ}$  [17, 18] для описания электронных оболочек атомов C, N, S, H. Электронные оболочки атомов металлов описывали с помощью квазирелятивистских псевдопотенциалов в комбинации с соответствующими базисными наборами. Для атома Y использовали псевдопотенциал и базис  $\text{cc-pVTZ-PP}$  [19], для La – комбинацию псевдопотенциала и базис Def2-TZVPP [20], для атома Lu – валентно-трехэкспонентный базис [21, 22] и псевдопотенциал [23], разработанные штутгарт-

ской группой. Во всех трех случаях базисные наборы использовали для описания 11 валентных электронных оболочек. Все расчеты проводили с помощью программного пакета Firefly 8.1 [24], частично основанного на исходном коде программы GAMESS (US) [25]. Распределение электронной плотности анализировали с помощью метода QTAIM [26] (квантовая теория атомов в молекулах) с использованием пакета программ AIMAll [27] и NBO-анализа [28].

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Формально степень окисления металла в комплексах  $\text{MH}_2\text{Hnhp}$  ( $\text{M} = \text{Y}$ ,  $\text{La}$ ,  $\text{Lu}$ ) равна +1, а в комплексах  $\text{MHnhp}$  – +3. В этой связи сравнение геометрического и электронного строения двух типов комплексов позволит проследить, насколько реализуются общепринятые представления о степени окисления металла и лиганда в подобных структурах.

Комплексы  $\text{MHnhp}$  (рис. 2) имеют неплоское строение [16], причиной которого является соотношение размеров большой координационной полости лиганда  $\text{Hnhp}^{3-}$  и относительно малого размера иона  $\text{M}^{3+}$ . Подстройка лиганда  $\text{Hnhp}^{3-}$  к  $\text{M}^{3+}$  происходит путем стягивания трех донорных единиц  $\text{N}_i-\text{N}_j$  к центральному иону, сопровождающегося поворотом плоскостей гетероциклических фрагментов лиганда.

В комплексах  $\text{MH}_2\text{Hnhp}$  координирующая полость, определяемая пространством между атомом азота депротонированного изоиндольного и двумя атомами азота соседних тиадиазольных фрагментов, существенно меньше, чем координационная полость в комплексах  $\text{MHnhp}$ .

Для инкорпорирования в ограниченное координационное пространство ион металла должен иметь возможно малый размер, который, как известно, уменьшается при увеличении на нем положительного заряда (увеличении степени окисления металла).

При рассмотрении особенностей строения комплексов  $\text{MH}_2\text{Hnhp}$  можно выделить два фактора: стерический, направленный на искажение геометрического строения лиганда при внедрении  $\text{M}^+$ , и электронный, при котором происходит уменьшение размера иона металла за счет передачи электронной плотности с его валентных орбиталей на лиганд. Рассмотрим оба фактора.

#### *Геометрическое строение комплексов $\text{MH}_2\text{Hnhp}$*

По данным квантово-химических расчетов, комплексы  $\text{YH}_2\text{Hnhp}$  и  $\text{LaH}_2\text{Hnhp}$  имеют плоское строение (симметрия  $C_{2v}$  и  $C_s$  соответственно), а комплекс  $\text{LuH}_2\text{Hnhp}$  – геометрическое строение

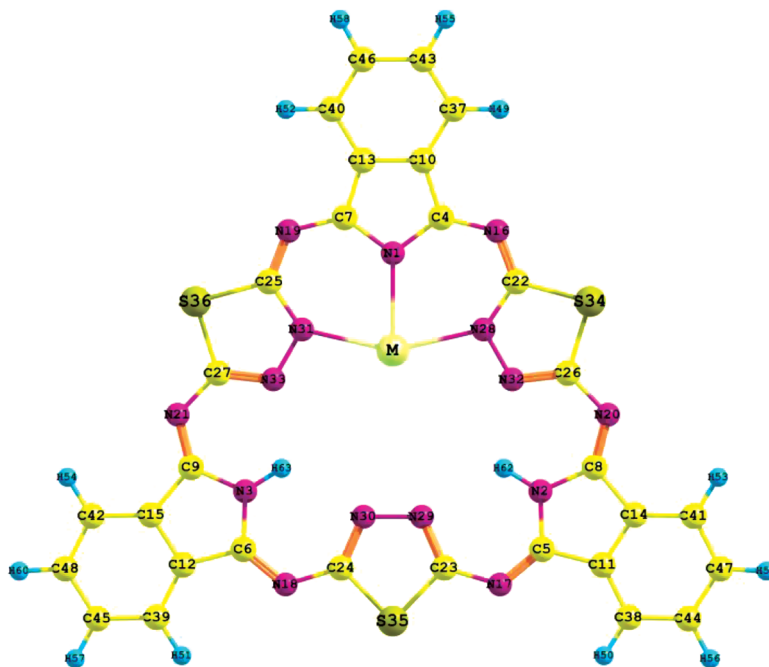


Рис. 1. Структура металлокомплексов  $MH_2Hhp$  ( $M = Y, La, Lu$ ) с нумерацией атомов.

(симметрия  $C_2$ ) с незначительным (до  $3^\circ$ ) искажением макроцикла типа рафлинг.

В комплексе  $LaH_2Hhp$  атом  $La$  смещен от оси  $C_2$  на  $0.006 \text{ \AA}$ . Однако величина барьера между структурами симметрии  $C_s$  и  $C_{2v}$  составляет всего  $0.54 \text{ кДж/моль}$ , при этом энергия нулевого колебания, связанного со смещением атома  $La$  в плоскости макроцикла, приводящего к понижению симметрии, составляет  $0.37 \text{ кДж/моль}$ . Энергия нулевого колебания сопоставима с величиной барьера  $V(C_s \rightarrow C_{2v})$  ( $0.54 \text{ кДж/моль}$ ). Таким образом, комплекс лантана следует считать структурно нежестким.

Положение металла внутри малой координирующей полости относительно изоиндольного и тиadiaзольного фрагментов изменяется в зависимости от природы атома металла. Величина расстояния между металлом и точкой в центре связи  $N_T-N_T$  противоположного тиadiaзольного фрагмента (рис. 3) является наибольшей в случае металлокомплекса с  $Lu$  ( $4.027 \text{ \AA}$ ) и наименьшей в случае металлокомплекса с  $La$  ( $3.404 \text{ \AA}$ ). При этом расстояние от атома азота изоиндольного фраг-

мента до центра связи  $N_T-N_T$  противоположного тиadiaзольного цикла изменяется от  $6.25$  до  $6.01 \text{ \AA}$ .

Следует отметить интересный факт: периметр внутреннего контура макроцикла (рис. 4) остается постоянным и равным  $36.2(2) \text{ \AA}$  (табл. 1) независимо от природы металла и симметрии металлокомплексов и таким же, как в комплексах  $MHhp$  ( $M = Y, La, Lu$ ), в ионе лиганда  $Hhp^{3-}$  и в безметальном соединении  $H_3Hhp$  [16].

Плоское (или близкое к таковому –  $Lu$ ) строение комплексов  $MH_2Hhp$  позволяет заключить, что ион  $M^{n+}$  имеет объем, соответствующий размеру координационной полости.

#### *Природа координационных связей в комплексах $MH_2Hhp$ . Заряд на атоме $M$*

Во всех рассмотренных комплексах атом металла смещен в сторону депротонированного изоиндольного фрагмента (рис. 1 и 3). В этом положении атом  $M$  образует три координационные связи ( $M-N1$ ,  $M-N28$  и  $M-N31$ ) с атомами азота, о чем свидетельствует наличие критических точек между данными атомами по результатам анализа электронной плотности методом QTAIM (рис. 5).

Таблица 1. Величины периметров внутреннего контура макроцикла,  $\text{\AA}$

$H_3Hhp$ , $D_{3h}$	$Hhp^{3-}$ , $D_{3h}$	$YHhp$ , $C_s$	$LaHhp$ , $C_s$	$LuHhp$ , $C_s$	$YH_2Hhp$ , $C_{2v}$	$LaH_2Hhp$ , $C_s$	$LuH_2Hhp$ , $C_2$
36.14	36.05	36.13 [16]	36.12 [16]	36.13 [16]	36.29	36.26	36.30

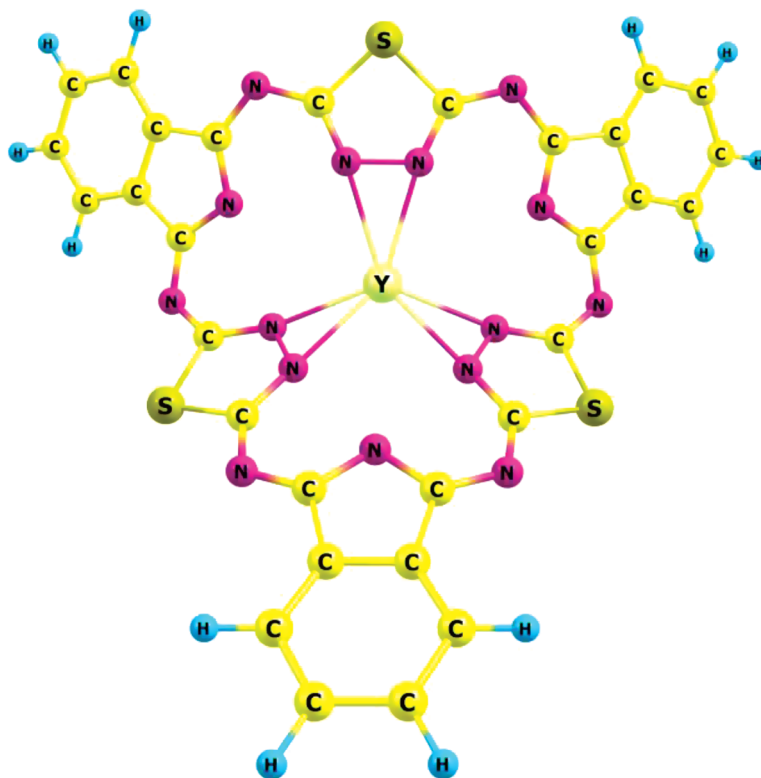


Рис. 2. Структура комплекса  $YHr$  по данным квантово-химических расчетов [16].

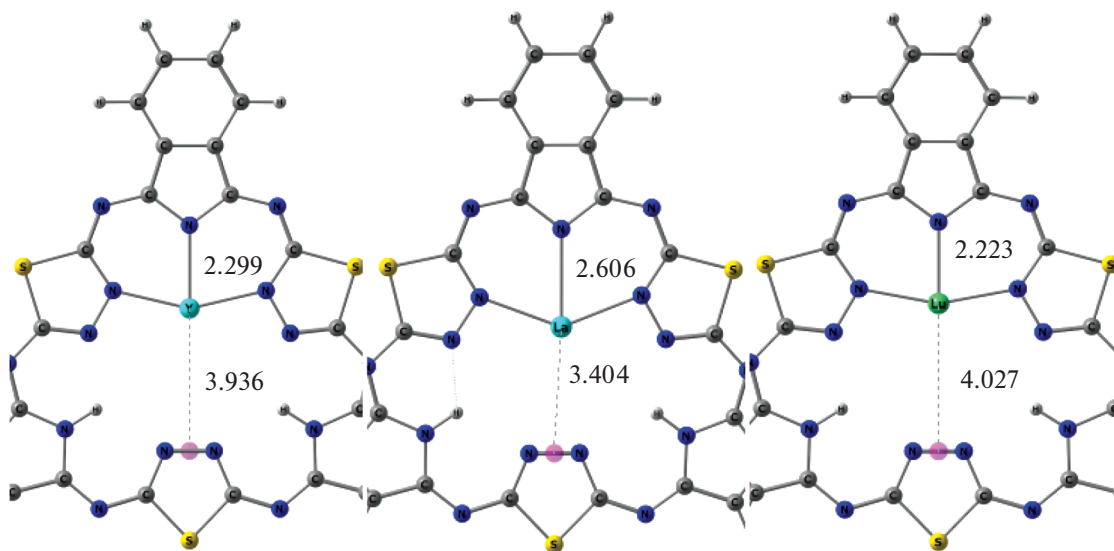


Рис. 3. Положение атома металла (Y, La, Lu) внутри координационной полости комплексов  $M(H_2)Hr$  (расстояния даны в Å).

По величинам порядков связей  $M-N1$ ,  $M-N28$  и  $M-N31$ , оцененных по схеме Вайберга в рамках NBO-анализа, и индексов делокализации электронов, полученных методом QTAIM (табл. 2), можно судить, что эти связи наряду с ионной со-

ставляющей имеют заметную ковалентную составляющую. В то же время между металлом и атомами азота  $N32$  и  $N33$  координационные связи не образуются, о чем свидетельствует отсут-

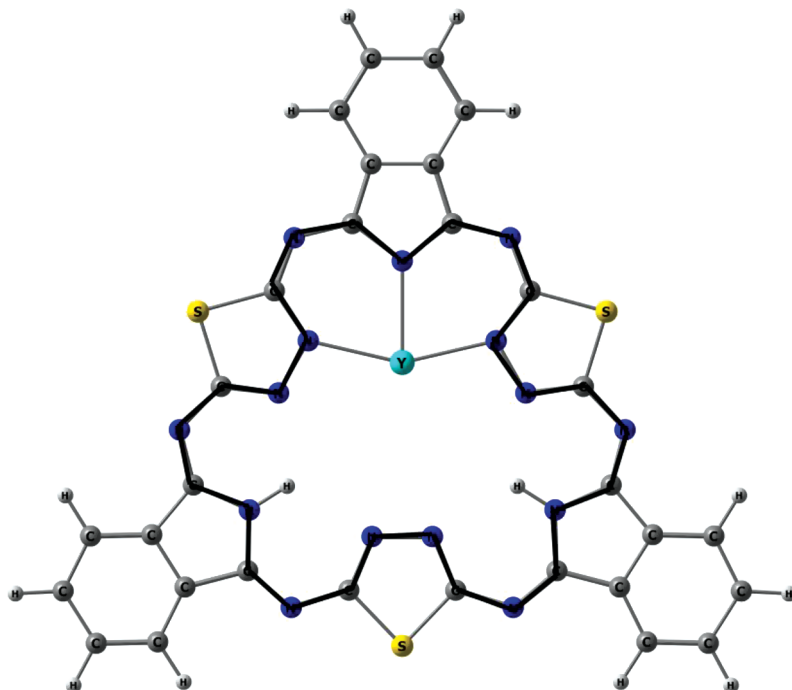


Рис. 4. Периметр внутреннего контура макроцикла.

ствии критических точек (рис. 5), а также данные NBO-анализа (табл. 2).

В комплексах  $MH_2Hhp$  и  $MHhp$  (рис. 1 и 2 соответственно) атомы металлов являются трехкоординированными, однако в комплексах  $MHhp$  донорными единицами являются неподеленные пары атомов азота связи  $N_i-N_j$  трех тиadiaзольных фрагментов [16], а в комплексах  $MH_2Hhp$  – неподеленные пары атомов азота N1, N28, N31. В комплексах  $MHhp$  донорные единицы практически сим-

метрично окружают центральный атом. В комплексах  $MH_2Hhp$  донорные атомы расположены близко друг к другу и три координационные связи “образуют” Т-образную структуру.

Электронная конфигурация атома металла в ряду  $YH_2Hhp$ ,  $LaH_2Hhp$ ,  $LuH_2Hhp$  отличается в основном заселенностью  $d$ -орбиталей (табл. 3). Электронная конфигурация донорных атомов азота почти одинаковая в комплексах  $MH_2Hhp$ . Судя по суммарной энергии донорно-акцепторно-

**Таблица 2.** Межъядерные расстояния ( $R$ , Å), порядки связей ( $B$ ), оцененные по схеме Вайберга, сумма энергий  $\Sigma E^{(2)}$  (ккал/моль) взаимодействия между неподеленными электронными парами атомов азота и акцепторными орбиталями центрального атома  $M$  по данным NBO-анализа, индексы делокализации электронов  $\delta(A,B)$  по данным метода QTAIM

Связь	$R$	$B$	$\delta(A,B)$	$\Sigma E^{(2)}$
$YH_2Hhp$				
Y–N1	2.299	0.37	0.48	66.18
Y–N28	2.183	0.34	0.50	77.24
Y–N32	2.881	0.10	0.07	10.22
$LaH_2Hhp$				
La–N1	2.606	0.15	0.38	20.51
La–N28	2.325	0.18	0.51	35.2
La–N31	2.338	0.21	0.54	38.2
La–N32	2.851	0.06	0.12	5.4
La–N33	2.977	0.04	0.08	3.44
$LuH_2Hhp$				
Lu–N1	2.223	0.38	0.53	61.17
Lu–N28	2.167	0.32	0.49	70.11
Lu–N32	2.912	0.06	0.06	4.37

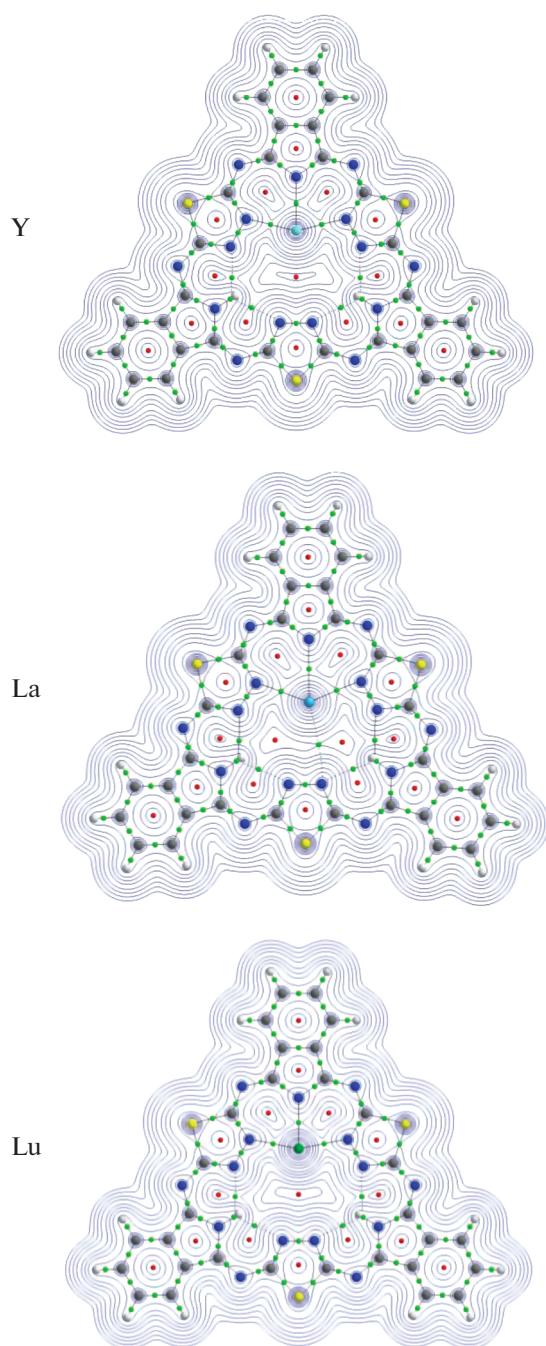


Рис. 5. Распределение электронной плотности в молекулах  $MN_2Hnp$  ( $M = Y, La, Lu$ ) в плоскости макроцикла по данным метода QTAIM. Критические точки связи — зеленые, критические точки кольца — красные.

го взаимодействия  $\Sigma E^{(2)}$  между неподеленными парами атомов азота и  $d$ -орбиталями атомов металлов (табл. 2), комплекс лантана намного менее прочный, чем комплексы Y и Lu. Это связано с положением атома La в координационной полости макроцикла. Из табл. 2 видно, что расстояние La–N1 длиннее, чем аналогичные расстояния в комплек-

сах Y и Lu, на  $\sim 0.3 \text{ \AA}$ . Причиной таких больших различий является размер атома металла. Отметим, что ионные радиусы Y и Lu близки, что отражается в близости длин связей Y–N1 и Lu–N1.

В отличие от комплексов  $MNhp$ , среди которых комплекс  $LaNhp$  является наиболее прочным и жестким [16], в ряду комплексов  $MN_2Hnp$  комплекс  $LaN_2Hnp$  является менее прочным и обладает наименьшей жесткостью.

В комплексах  $MNhp$  размер атома La в большей степени, чем размеры Y и Lu, соответствует размеру увеличенной координационной полости, и это приводит к меньшему структурному искажению от оптимальной структуры безметалльного лиганда. Напротив, в комплексах  $MN_2Hnp$  размер атома La оказывается слишком большим для полости между двумя триадиазольными и изоиндольным фрагментами.

В комплексах  $MNhp$  на атомах Y, La и Lu NPA-заряды составляют 2.24, 2.26 и 2.25 (работа [16], табл. 3). В комплексах  $MN_2Hnp$  эти заряды равны 2.03, 2.45 и 2.13 (табл. 3), что также намного больше, чем +1, и это не соответствует ожидаемой степени окисления атома металла в монодепротонированном лиганде. Данные заряды в комплексах  $MN_2Hnp$  близки к зарядам на атомах M в комплексах с трижды депротонированным лигандом ( $MNhp$ ).

При этом в лиганде  $N_2Hnp$  происходит увеличение электронной плотности на атомах N1, N28, C7, C4, S36, S34 за счет ее переноса с атома металла. Это увеличение в сумме соответствует  $\sim 1.2$  электрона. Именно такое перераспределение электронной плотности приводит к большому положительному заряду на атоме M и возникновению большого дипольного момента в комплексах  $MN_2Hnp$  (в случае Y, La, Lu  $\mu = 11.4, 9.2, 11.0 \text{ D}$  соответственно), в отличие от дипольного момента в комплексах  $MNhp$ , близкого к нулю.

Таким образом, электронное строение комплексов  $MN_2Hnp$  не соответствует общепринятым представлениям о степени окисления металла и лиганда  $M^{I+}N_2Hnp^{I-}$  в подобных структурах.

#### Внутримолекулярные водородные связи в комплексах $MN_2Hnp$

Во всех трех комплексах  $MN_2Hnp$  ( $M = Y, La, Lu$ ) существуют бифуркатные внутримолекулярные водородные связи (ВМВС) N32...H62 и N29...H62 (N33...H63 и N30...H63), причем первая связь прочнее второй (табл. 4), о чем свидетельствуют данные NBO-анализа и результаты QTAIM (рис. 5). На рис. 6 показано взаимодействие неподеленной пары атома азота с  $\sigma^*$ -орбиталью связи N2–H62. ВМВС в комплексе La более прочные, чем в комплексах Y и Lu, из-за меньшего расстояния от атома N1 до центра связи  $N_i-N_j$  (рис. 3, табл. 4).

**Таблица 3.** NPA-заряды на атомах ( $Q$ ) и электронные конфигурации атомов по данным NBO-анализа, заряды на атомах ( $q$ ), полученные методом QTAIM в комплексах  $MH_2Nhr$  ( $M = Y, La, Lu$ )

Атом	$Q$ (NBO)	$q$ (AIM)	Электронная конфигурация
$YN_2Hhr$			
Y	2.03	2.08	[core]5s <sup>0.09</sup> 4d <sup>0.77</sup> 5p <sup>0.10</sup>
N1	-0.77	-1.19	[core]2s <sup>1.41</sup> 2p <sup>4.35</sup>
N28	-0.61	-0.87	[core]2s <sup>1.38</sup> 2p <sup>4.21</sup>
N32	-0.37	-0.79	[core]2s <sup>1.37</sup> 2p <sup>3.97</sup>
$LaH_2Hhr$			
La	2.45	2.11	[core]6s <sup>0.06</sup> 4f <sup>0.07</sup> 5d <sup>0.43</sup>
N1	-0.82	-1.15	[core]2s <sup>1.43</sup> 2p <sup>4.36</sup>
N28	-0.65	-0.86	[core]2s <sup>1.38</sup> 2p <sup>4.22</sup>
N32	-0.45	-0.79	[core]2s <sup>1.38</sup> 2p <sup>4.03</sup>
N31	-0.71	-0.85	[core]2s <sup>1.41</sup> 2p <sup>4.26</sup>
N33	-0.42	-0.80	[core]2s <sup>1.37</sup> 2p <sup>4.01</sup>
$LuH_2Hhr$			
Lu	2.13	2.08	[core]6s <sup>0.14</sup> 5d <sup>0.66</sup> 6p <sup>0.07</sup>
N1	-0.80	-1.20	[core]2s <sup>1.41</sup> 2p <sup>4.38</sup>
N28	-0.64	-0.86	[core]2s <sup>1.39</sup> 2p <sup>4.23</sup>
N32	-0.38	-0.79	[core]2s <sup>1.38</sup> 2p <sup>3.97</sup>

**Таблица 4.** Характеристики внутримолекулярных ВС. Межъядерные расстояния ( $R$ , Å), порядки связей ( $B$ ), оцененные по схеме Вайберга, сумма энергий  $\Sigma E^{(2)}$  (ккал/моль) взаимодействия между неподеленными электронными парами атомов азота и акцепторными орбиталями  $\sigma^*(N-H)$  по данным NBO-анализа (рис. 6), индексы делокализации электронов  $\delta$  (A,B) по данным метода QTAIM

Связь	$R$	$B$	$\delta(A,B)$	$\Sigma E^{(2)}$
$YN_2Hhr$				
N32–H62	2.114	0.02	0.06	3.69
N29–H62	2.236	0.01	0.05	2.88
$LaH_2Hhr$				
N32–H62	2.006	0.03	0.07	6.82
N29–H62	2.355	0.01	0.04	2.08
N33–H62	1.964	0.03	0.07	8.47
N30–H62	2.256	0.01	0.04	3.19
$LuH_2Hhr$				
N32–H62	2.107	0.02	0.06	4.37
N29–H62	2.243	0.01	0.04	2.98

#### Граничные орбитали комплексов $MNhr$ и $MN_2Hhr$

На рис. 7 представлена энергетическая диаграмма молекулярных орбиталей для комплексов  $MNhr$  и  $MN_2Hhr$ . Из диаграммы видно, что при переходе от комплексов  $MNhr$  к  $MN_2Hhr$  происходит снижение энергии низшей свободной молекулярной орбитали (НСМО) и существенное повышение энергии высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО), что увеличивает как донорные, так и акцепторные свойства комплексов  $MN_2Hhr$ . Вид ВЗМО и НСМО комплексов  $MNhr$  и  $MN_2Hhr$  показан на рис. 8.

ВЗМО комплексов  $MNhr$  является линейной комбинацией атомных орбиталей лиганда. В комплексах  $MN_2Hhr$  ВЗМО, кроме того, включает  $p$ -АО металла и носит связывающий характер в области  $M-N28$ . В комплексах  $MNhr$  основной вклад в НСМО вносят  $d_{22}$ -атомные орбитали металла, в то время как в комплексах  $MN_2Hhr$  НСМО представляет линейную комбинацию атомных орбиталей тех гетероциклических фрагментов, которые не вовлечены в образование координационных связей.

В комплексах  $MNhr$  при переходе ВЗМО  $\rightarrow$  НСМО происходит перенос заряда от лиганда на центральный атом. В комплексах  $MN_2Hhr$  также происходит перенос заряда: от части лиган-

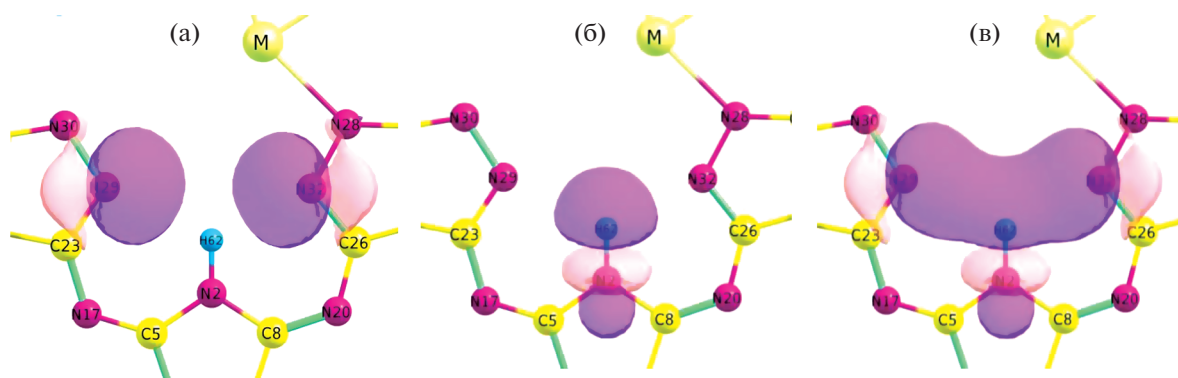


Рис. 6. Неподеленные электронные пары атомов азота N29 и N32 (а),  $\sigma^*$ -орбиталь связи N2–H62 (б) и результат их донорно-акцепторного взаимодействия (в).

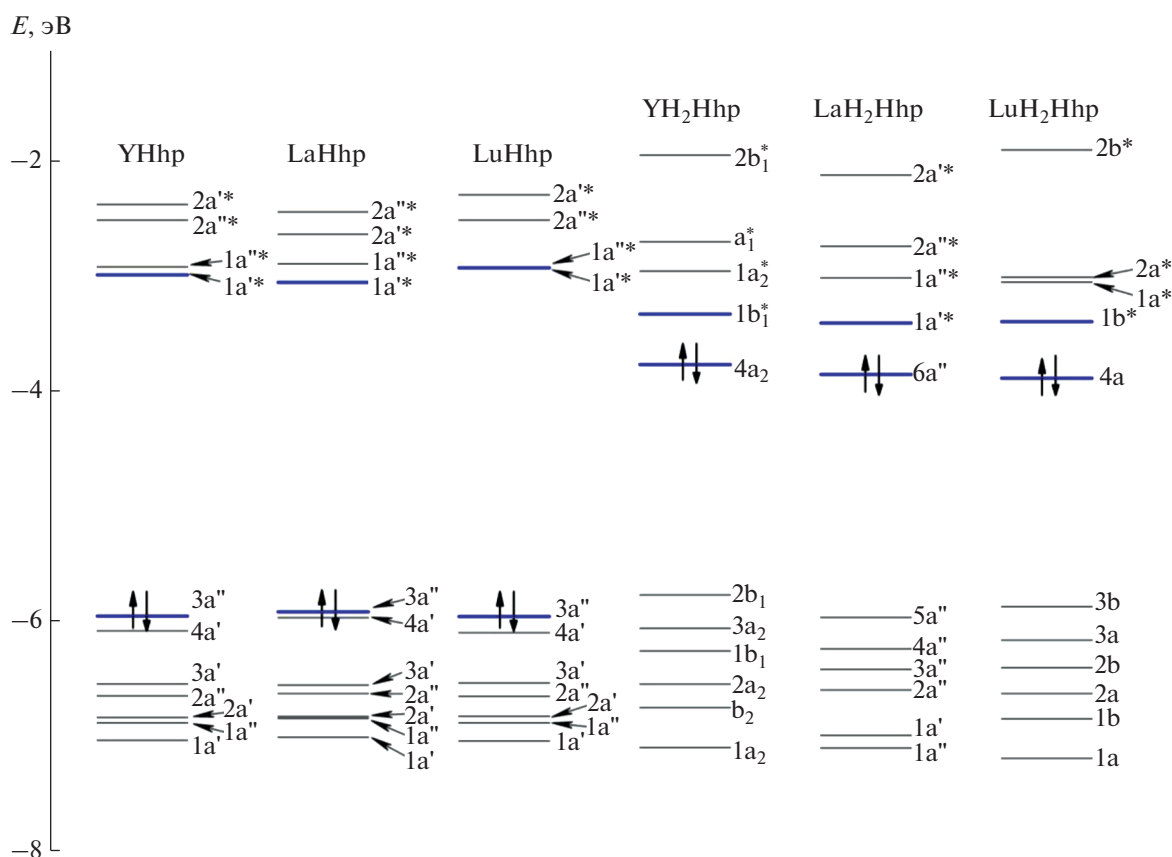


Рис. 7. Энергетическая диаграмма молекулярных орбиталей для MHhp и MH<sub>2</sub>Hhp (M = Y, La, Lu).

да с координационными связями и повышенной электронной плотностью (сумма NPA-зарядов на атомах  $\Sigma q = -1.47e$ ) на ту часть лиганда, в которой такие связи отсутствуют ( $\Sigma q = -0.56e$ ). Малая ширина энергетической щели ВЗМО–НСМО комплексов MH<sub>2</sub>Hhp проявляется в наличии полос поглощения в длинноволновой области электронного спектра и указывает на возможность проявления полупроводниковых свойств этих соединений.

#### Электронные спектры поглощения по данным TDDFT-расчетов

Электронные спектры поглощения комплексов MHhp (M = Y, La, Lu) можно охарактеризовать как типичные, содержащие полосы поглощения в видимой и ультрафиолетовой областях. Для примера на рис. 9 представлен рассчитанный электронный спектр металлокомплекса LaHhp.

Было проведено моделирование электронных спектров комплексов MH<sub>2</sub>Hhp (M = Y, La,



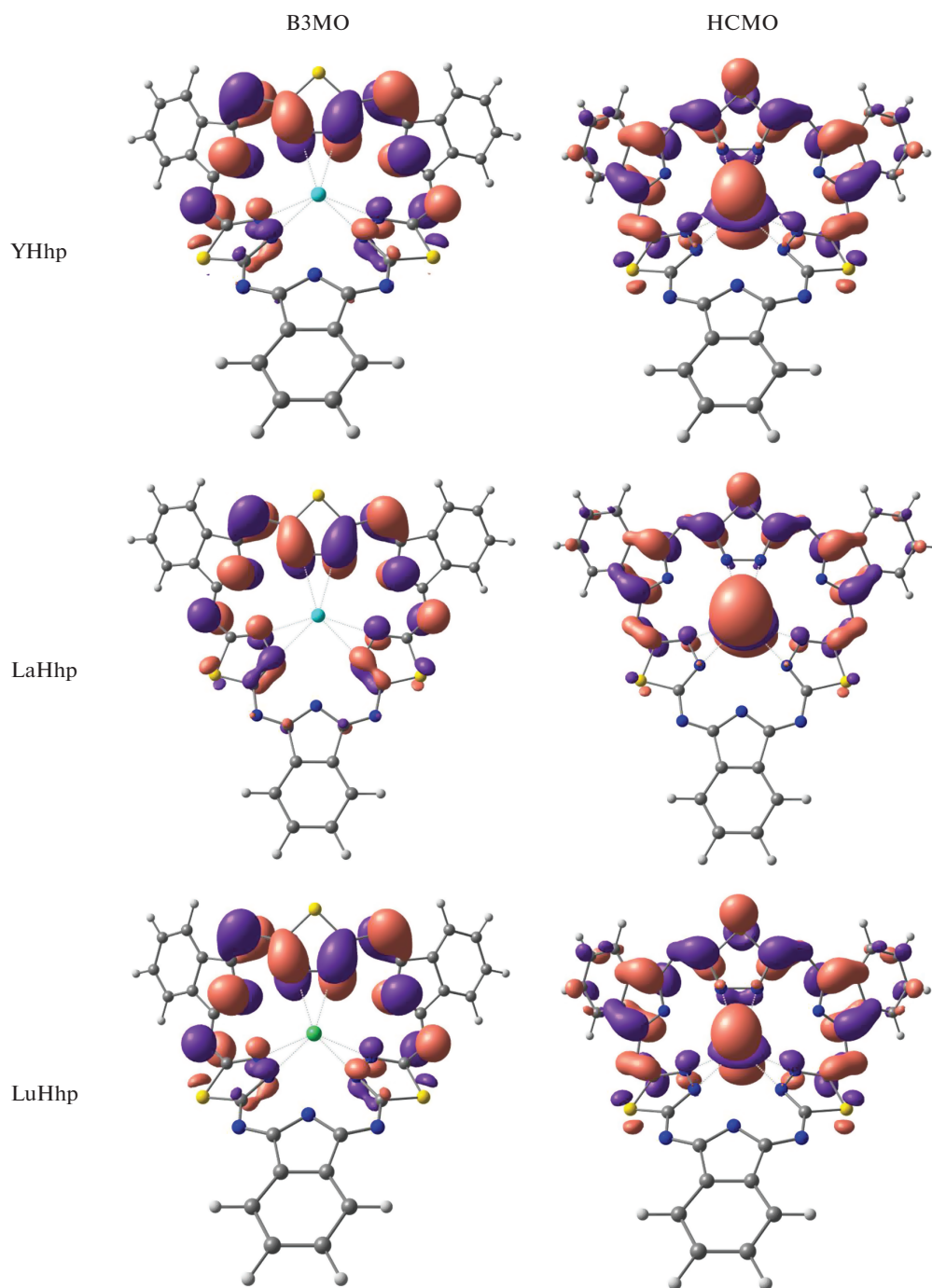


Рис. 8. Формы высших занятых и нижних свободных молекулярных орбиталей для  $MHhp$  и  $MH_2Hhp$  ( $M = Y, La, Lu$ ).

Lu) на основе результатов TDDFT-расчетов. Расчеты методом TDDFT были проведены для 20 возбужденных состояний в приближении B3LYP/cc-pVTZ. Смоделированные на основании TDDFT-расчетов электронные спектры поглощения для молекул  $MH_2Hhp$  ( $M = Y, La, Lu$ ) представлены на рис. 10. Вследствие того, что энергетическая щель НСМО–ВЗМО для данных молекул составляет всего  $\sim 0.5$  эВ (рис. 7), элек-

тронный спектр этих молекул имеет полосы поглощения в диапазоне 1800–2400 нм, что соответствует  $5555\text{--}4166\text{ см}^{-1}$  (рис. 10).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами квантовой химии изучено строение асимметричных металлокомплексов однократно депротонированного гемигексафизаина с Y, La

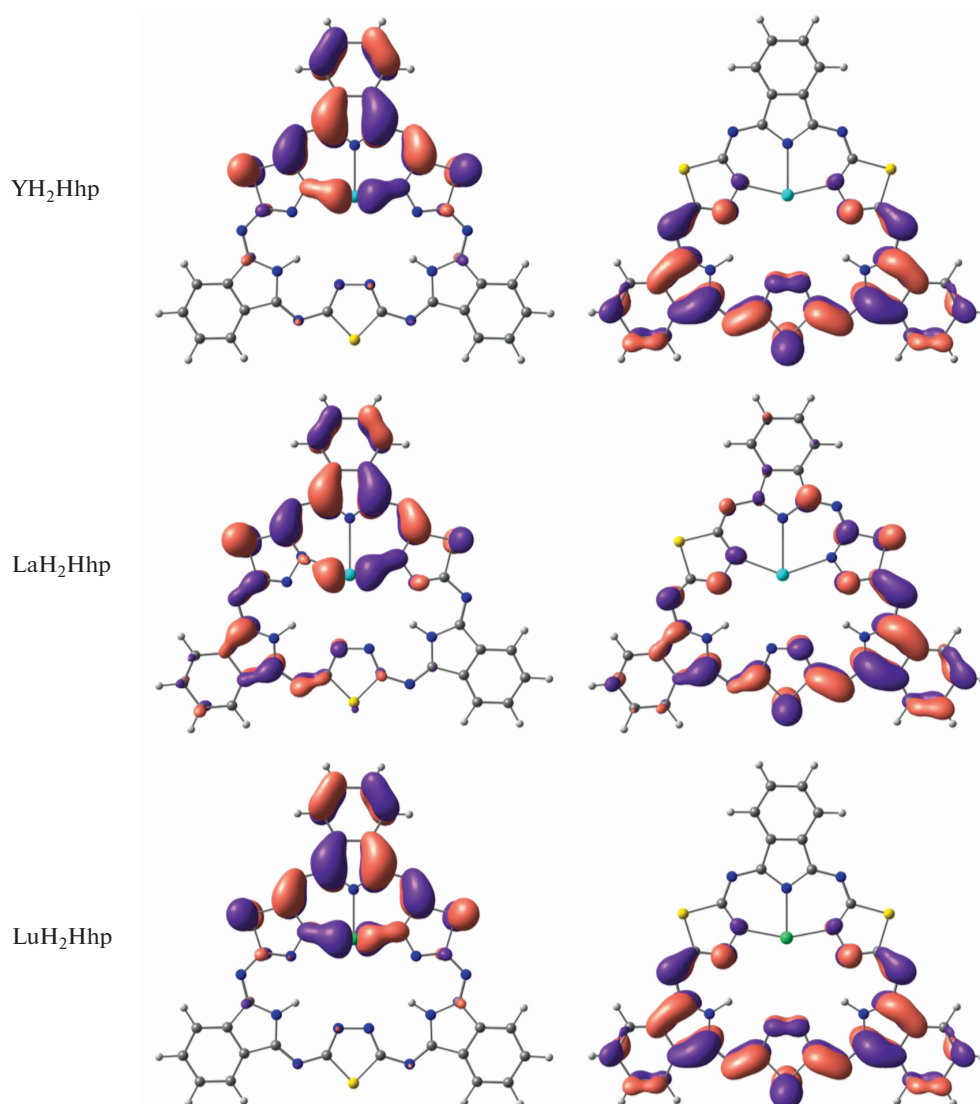


Рис. 8. Окончание.

и Lu. Установлено, что металлокомплекс с Y обладает равновесной структурой симметрии  $C_{2v}$ , а комплексы с лантаном и лутецием имеют геометрическое строение симметрии  $C_3$  и  $C_2$  соответственно с плоским или близким к плоскому лигандом. На основании анализа распределения электронной плотности методами NBO и QTAIM было установлено, что в рассмотренных комплексах металл образует с лигандом три координационные связи несмотря на то, что комплексы сформированы в результате замещения лишь одного атома водорода.

Показано, что электронное строение комплексов  $MH_2Hhp$  не соответствует общепринятым представлениям о степени окисления металла и лиганда  $M^{1+}H_2Hhp^{1-}$  в подобных структурах. Отмечено, что при переходе от комплексов  $MHhp$  к

$MH_2Hhp$  происходит снижение энергии НСМО и существенное повышение энергии ВЗМО, что увеличивает как донорные, так и акцепторные свойства комплексов  $MH_2Hhp$ . По данным TDDFT-расчетов, в электронных спектрах этих металлокомплексов следует ожидать появления полос поглощения в ближнем ИК-диапазоне.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации (проект МК-586.2020.3). Предварительные квантово-химические расчеты выполнены при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 17-73-10198), анализ электронной плотности методами QTAIM и NBO выполнен при поддержке гранта Правительства Российской Федерации № 075-15-2021-579.

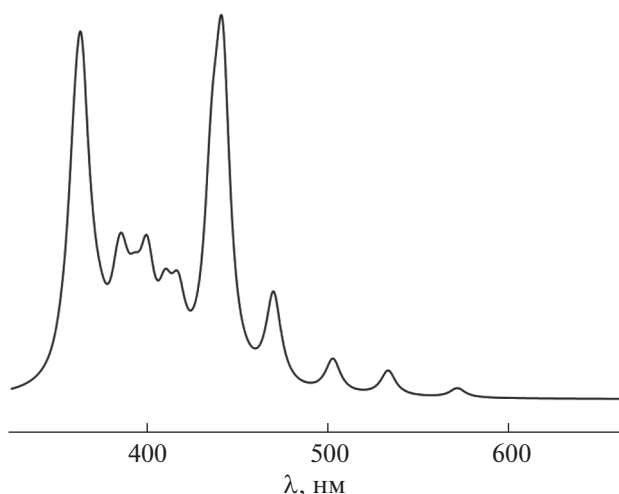


Рис. 9. Рассчитанный методом TDDFT электронный спектр поглощения комплекса LaHhp.

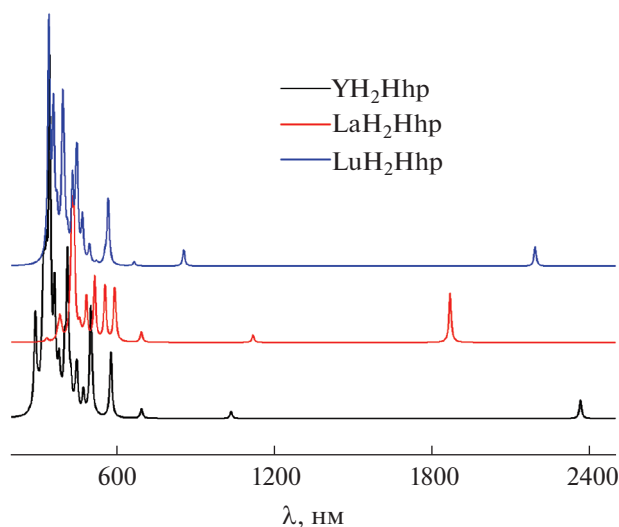


Рис. 10. Рассчитанные методом TDDFT электронные спектры поглощения комплексов  $MH_2Hhp$  ( $M = Y, La, Lu$ ).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bottari G., de la Torre G., Guldi D.M. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2021. V. 428. P. 213605. <https://doi.org/10.1016/J.CCR.2020.213605>
2. Saito S., Osuka A. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011. V. 50. № 19. P. 4342. <https://doi.org/10.1002/anie.201003909>
3. Trukhina O.N., Rodríguez-Morgade M.S., Wolfrum S. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. V. 132. № 37. P. 12991.
4. Cirera B., Trukhina O., Björk J. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. V. 139. № 40. P. 14129. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b06406>
5. Konarev D.V., Khasanov S.S., Islyaikin M.K. et al. // *Chem. - An Asian J.* 2020. V. 15. № 1. P. 61. <https://doi.org/10.1002/asia.201901518>
6. Bacilla A.C.C., Okada Y., Yoshimoto S. et al. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2020. V. 94. P. 34. <https://doi.org/10.1246/bcsj.20200188>
7. Nazarov D.I., Islyaikin M.K., Ivanov E.N. et al. // *Inorg. Chem.* 2021. V. 7. P. 35. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1C01132>
8. Zakharov A.V., Shlykov S.A., Bumbina N.V. et al. // *Chem. Commun.* 2008. P. 3573.
9. Zakharov A.V., Shlykov S.A., Danilova E.A. et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009. V. 11. P. 8570. <https://doi.org/10.1021/doi:10.1142/S1088424613500144>
10. Zhabanov Y.A., Zakharov A.V., Shlykov S.A. et al. // *J. Porphyr. Phthalocyanines.* 2013. V. 17. № 3. P. 220. <https://doi.org/doi:10.1142/S1088424613500144>
11. Otyotov A.A., Veretennikov V.V., Merlyan A.P. et al. // *Macrocyclics.* 2019. V. 12. № 2. P. 209. <https://doi.org/10.6060/mhc1904430>
12. Islyaikin M.K., Danilova E.A., Yagodarova L.D. et al. // *Org. Lett.* 2001. V. 3. № 14. P. 2153.
13. Sessler J.L., Seidel D. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003. V. 42. № 42. P. 5134.
14. Danilova E., Islyaikin M. // *Macrocyclics.* 2012. V. 5. № 2. P. 157. <https://doi.org/10.6060/mhc2012.120577i>
15. Бумбина Н.В., Данилова Е.А., Исляйкин М.К. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2008. V. 51. № 6. P. 15.
16. Zhabanov Y.A., Giricheva N.I., Zakharov A.V. et al. // *J. Mol. Struct.* 2017. V. 1132. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.07.033>
17. Dunning J. // *J. Chem. Phys.* 1989. V. 90. № 2. P. 1007.
18. Woon D.E., Dunning T.H.J. // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. № 2. P. 1358.
19. Figgen D., Peterson K.A., Dolg M. et al. // *J. Chem. Phys.* 2009. V. 130. № 16. P. 124101. <https://doi.org/10.1063/1.3119665>
20. Weigend F., Ahlrichs R. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* Des. Assess. accuracy. 2005. V. 7. № 18. P. 3297.
21. Yang J., Dolg M. // *Theor. Chem. Acc.* 2005. V. 113. № 4. P. 212.
22. Weigand A., Cao X., Yang J. et al. // *Theor. Chem. Acc.* 2009. V. 126. № 3. P. 117. <https://doi.org/10.1007/s00214-009-0584-2>
23. Dolg M., Stoll H., Savin A. et al. // *Theor. Chim. Acta.* 1989. V. 75. № 3. P. 173.
24. Granovsky A.A. // *Firefly*, version 8. <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>, (accessed May 12, 2021)
25. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al. // *J. Comput. Chem.* 1993. V. 14. № 11. P. 1347.
26. Bader R.F.W. // *Atoms in Molecules: A Quantum Theory.* Oxford University Press, Clarendon Press, 1990. <https://global.oup.com/academic/product/atoms-in-molecules-9780198558651?cc=in&lang=en&> (accessed March 12, 2020)
27. Keith T.A. // *AIMAll*, TK Gristmill Software <http://aim.tkgristmill.com/references.html> (accessed March 13, 2020)
28. Weinhold F., Landis C.R. // *Chem. Educ. Res. Pract.* 2001. V. 2. № 2. P. 91. <https://doi.org/10.1039/B1RP90011K>