

Квантово-химическое исследование молекулярной структуры тетра(4-*tert*-бутил-5-нитро)фталоцианина, а также комплексов тетра(4-*tert*-бутил-5-нитро)- и тетра(4-*tert*-бутил-5-амино)фталоцианинов с никелем

Н. А. Магдалинова,^{a@} К. А. Шарова,^a М. Е. Ключева,^b М. В. Ключев^a

^aИвановский государственный университет, 153025 Иваново, Россия

^bИвановская государственная медицинская академия, 153012 Иваново, Россия

@E-mail: mn2408@mail.ru

С применением гибридного метода функционала плотности DFT/B3LYP и базиса 6-31G* осуществлен квантово-химический расчет геометрических параметров, энергетических и электронных характеристик молекулярной структуры тетра(4-*tert*-бутил-5-нитро)фталоцианина, а также комплексов тетра(4-*tert*-бутил-5-нитро)фталоцианина и тетра(4-*tert*-бутил-5-амино)фталоцианина с никелем. Показано, что комплексообразование фталоцианина с никелем, а также введение заместителей разной природы оказывают влияние на молекулярную структуру исходного тетра(4-*tert*-бутил-5-нитро)фталоцианина. Наличие металла в молекуле фталоцианина приводит к изменениям в основном длин связей и валентных углов при атомах, участвующих в комплексообразовании. Возникающее в результате этого донорно-акцепторное взаимодействие преимущественно оказывает влияние на распределение электронной плотности на атомах азота в хелатном узле NiN₄ и на атоме никеля. Основной вклад в изменения энергетических характеристик вносит природа заместителя: замена нитрогрупп на электронодонорные аминогруппы приводит к изменению энергий ВЗМО и НВМО. Распределение электронной плотности в молекуле тетра(4-*tert*-бутил-5-амино)фталоцианина никеля отражается на электронных характеристиках. С помощью НВО-анализа в комплексах определена полная энергия донорно-акцепторных орбитальных взаимодействий, приходящихся на одну связь N–Ni.

Keywords: Молекулярная структура, нитрофталоцианин, комплекс никеля, квантово-химические расчеты.

Quantum-Chemical Study of the Molecular Structure of Tetra(4-*tert*-butyl-5-nitro)phthalocyanine, as well as Complexes of Tetra(4-*tert*-butyl-5-nitro)- and Tetra(4-*tert*-butyl-5-amino)-phthalocyanines with Nickel

Natalya A. Magdalinova,^{a@} Ksenia A. Sharova,^a Mariya E. Klyueva,^b and Mikhail V. Klyuev^a

^aIvanovo State University, 153025 Ivanovo, Russian Federation

^bIvanovo State Medical Academy, 153012 Ivanovo, Russian Federation

@Corresponding author E-mail: mn2408@mail.ru

Using the DFT/B3LYP/6-31G* hybrid density functional theory method, a quantum-chemical calculation of the geometric parameters, energy and electronic characteristics of the molecular structure of tetra(4-*tert*-butyl-5-nitro)phthalocyanine, as well as complexes of tetra(4-*tert*-butyl-5-nitro)phthalocyanine and tetra(4-*tert*-butyl-5-amino)phthalocyanine with nickel. It has been shown that the complex formation of phthalocyanine with nickel, as

well as the introduction of substituents of different nature, affect the molecular structure of the starting tetra(4-tert-butyl-5-nitro)phthalocyanine. The presence of a metal in a phthalocyanine molecule leads to changes mainly in the bond lengths and bond angles at the atoms involved in the complex formation. The resulting donor–acceptor interaction predominantly affects the electron density distribution on the nitrogen atoms in the NiN₄ chelate site and on the nickel atom. The main contribution to changes in the energy characteristics is made by the nature of the substituent: the replacement of nitro groups by electron-donating amino groups leads to a change in the HOMO and LUMO energies. The electron density distribution in the nickel tetra(4-tert-butyl-5-amino)phthalocyanine molecule affects the electronic characteristics. Using the NBO-analysis in the complexes, the total energy of donor-acceptor orbital interactions per one N–Ni bond was determined.

Ключевые слова: Molecular structure, nitrophthalocyanine, nickel complex, quantum chemical calculations.

Введение

Тетра(4-*tert*-бутил-5-нитро)фталочанин (Pc-NO₂) **I** является производным высшего гетероциклического соединения – фталочанина (Pc), нашедшего широкое применение в различных областях науки и техники. В то же время интерес исследователей к фталочанинам продолжает расти как с теоретической точки зрения благодаря уникальному электронному строению, так и с позиций потенциальных применений в качестве новых материалов, моделирования фотосинтеза и др.

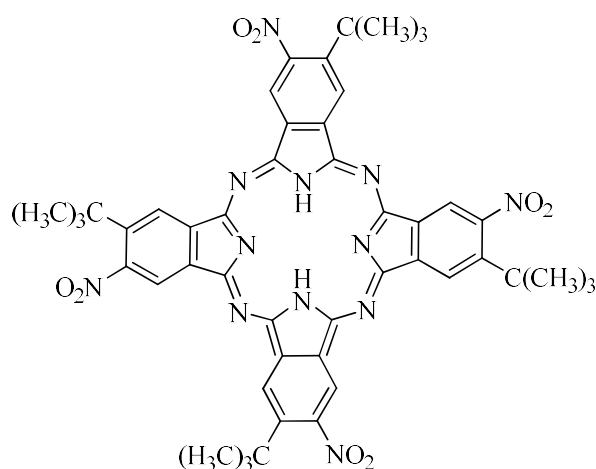
Многочисленные производные H₂Pc и MPc (M – металл) могут содержать от одного до шестнадцати заместителей в бензольных кольцах, причем возможны различные комбинации положений заместителей, приводящие к огромному числу различных соединений, обладающих широкой гаммой полезных свойств.^[1]

Не так давно были синтезированы металлокомплексы кобальта и меди(I) с тетра(4-*tert*-бутил-5-нитро)фталочанином, проявляющие свойства красителя для полимерных материалов.^[2] В работе^[3] нитрогруппы в комплексе никеля с тетра(4-*tert*-бутил-5-нитро)фталочанином (NiPc-NO₂) **II** были полностью восстановлены в результате жидкофазного гидрирования молекулярным водородом в присутствии палладийсодержащего активированного угля (Pd/C) в мягких условиях (растворитель – этанол, T = 318 K, P_{H₂} = 0.1 МПа) до тетра(4-*tert*-бутил-5-амино)фталочанина никеля (NiPc-NH₂). Строение продукта восстановления подтверждено данными УФ- и масс-спектроскопии. В данной работе представлено изучение молекулярной структуры тетра(4-*tert*-бутил-5-нитро)фталочанина, и комплексов никеля с тетра(4-*tert*-бутил-5-нитро)фталочанином и тетра(4-*tert*-бутил-5-амино)фталочанином с применением квантово-химических расчетов. Выбранные для расчета гибридный функционал B3LYP и базис 6-31G* в целом хорошо описывают параметры структуры макроциклических металлохелатов (во всяком случае, из числа 3d-элементов) с азотсодержащими лигандами.^[4-7]

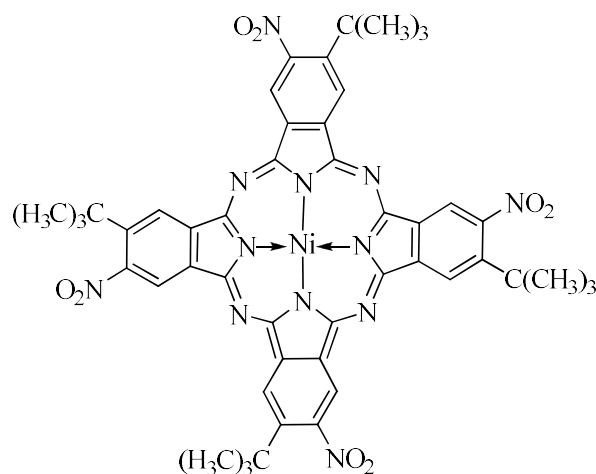
Метод расчета

Квантово-химические расчеты исследуемых тетра(4-*tert*-бутил-5-нитро)фталочанина, а также комплексов тетра(4-*tert*-бутил-5-нитро)фталочанина и тетра(4-*tert*-бутил-5-амино)фталочанина с никелем выполнены с применением гибридного метода функционала плотности DFT/B3LYP и базиса 6-31G* (пакет Firefly QC,^[8] который частично основан на исходном коде GAMESS (US)^[9]). Распределение электронной

плотности получено в рамках теории NBO, позволяющее оценить заселенности естественных орбиталей (расчетный пакет NWChem).^[10] Для визуализации квантово-химических расчетов использовалась программа Chemcraft.^[11]



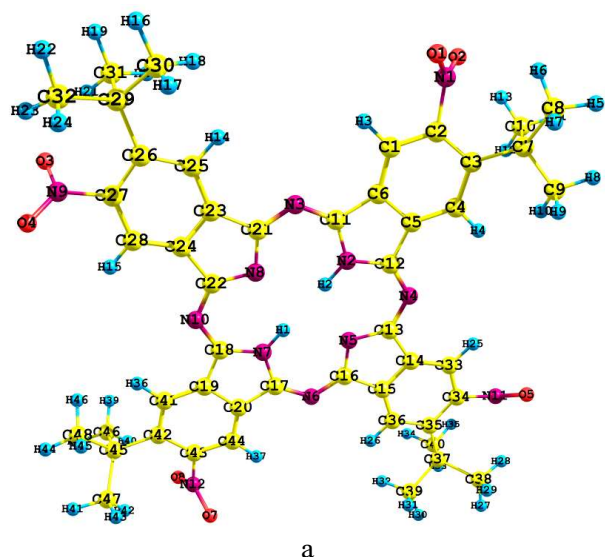
I



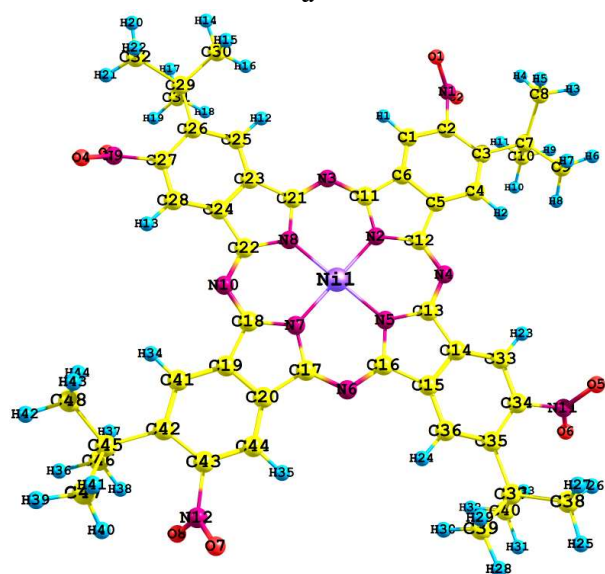
II

Результаты и их обсуждение

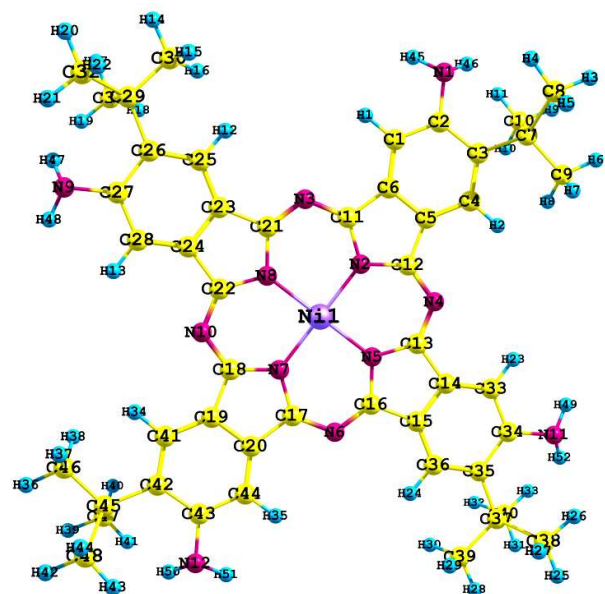
Молекулярные структуры тетра(4-*tert*-бутил-5-нитро)фталочанина, его комплекса с никелем и комплекса никеля с тетра(4-*tert*-бутил-5-амино)фталочанином, рассчитанные в газовой фазе, представлены на Рисунке 1.



а



б



в

Рисунок 1. Молекулярные структуры Pc-NO₂ (а), NiPc-NO₂ (б) и NiPc-NH₂ (в).

Сопоставляя геометрические параметры исследуемых молекул (Таблица 1) можно видеть, что все четыре фрагмента фталоцианина лежат в одной плоскости, значение торсионного угла N2N8N5N7 составило 180°. В комплексах длины координационных связей Ni–N одинаковые, а валентный угол N2NiN5 равен 90°. Наличие металла приводит к изменению длин связей (N3–C21, N6–C16, N4–C13, N10–C22, N5–C13, N5–C16, N8–C21, N8–C22, C13–C14, C15–C16) и валентных углов (C11N2C12, C11N3C21, N2C11C6, N3C11C6) внутренней части макрогетероцикла, непосредственно участвующей в комплексообразовании.

Группы NO₂ повернуты относительно бензольных фрагментов, торсионный угол O1N1C2C1 равен 54.5°. Близкое расположение атомов кислорода нитрогруппы и атомов водорода *трет*-бутильной группы в одном фрагменте 2.30 Å (H13...O2 в Pc-NO₂ и H11...O2 в NiPc-NO₂) и 2.37 Å (H6...O2 в Pc-NO₂ и H4...O2 в NiPc-NO₂) указывает на возникновение слабой внутримолекулярной водородной связи.

Таблица 1. Геометрические параметры молекул Pc, NiPc и NiPc-NH₂*

Параметр	Pc-NO ₂	NiPc-NO ₂	NiPc-NH ₂	NiPc ⁽⁷⁾
1	2	3	4	5
Длина связи, Å				
N2–H2, N7–H1	1.014	–	–	–
N3–C21, N6–C16, N4–C13, N10–C22	1.335	1.317	1.319	–
N3–C11, N6–C17, N4–C12, N10–C18	1.317	1.317	1.318	1.318
N5–C13, N5–C16, N8–C21, N8–C22	1.365	1.381	1.381(4)	–
N2–C11, N2–C12, N7–C17, N7–C18	1.378	1.381	1.381(4)	1.381
C11–C6, C17–C20	1.451	1.451	1.453	1.452
C5–C12, C19–C18	1.453	1.453	1.447	–
C13–C14, C24–C22	1.465	1.451	1.453	–
C15–C16, C23–C21	1.468	1.453	1.447	–
C1–C6, C20–C44	1.389	1.388	1.387	1.396
C14–C33, C24–C28	1.385	1.388	1.387	–
C6–C5, C19–C20	1.408	1.394	1.394	1.400
C14–C15, C24–C23	1.399	1.394	1.394	–
C1–C2, C44–C43	1.392	1.394	1.404	1.393
C2–C3, C42–C43	1.428	1.427	1.442	1.410
C3–C4, C42–C41	1.402	1.404	1.398	–
C4–C5, C41–C19	1.394	1.393	1.395	–
C33–C34, C28–C27	1.385	1.393	1.404	–
C34–C35, C27–C26	1.422	1.427	1.402	–
C35–C36, C26–C25	1.408	1.404	1.398	–
C36–C15, C25–C23	1.389	1.393	1.395	–
C1–H _{Ar}	1.083	1.083	1.087	1.086
C8–H _b	1.095	1.095	1.095(6)	–
C2–N1	1.479	1.479	1.402	–
N1–O	1.229	1.228	–	–
N1–H	–	–	1.009 (13)	–
N2–Ni	–	1.905	1.905	1.905
Ni...N3	–	3.361	3.363	–
H13(11)...O2	2.31	2.30	–	–
H6(4)...O2	2.37	2.37	–	–
C10...O2	3.14	3.14	–	–
C8...O2	3.15	3.15	–	–
H3(1)...O1	2.58	2.58	–	–

Продолжение Таблицы 1.

1	Валентный угол			
	2	3	4	5
N2C11N3	128.4°	127.8°	127.9°	127.7°
C11N2C12	112.7°	106.7°	106.5°	106.5°
C13N5C16	107.1°	106.7°	106.5°	
C11N3C21	123.8°	121.1°	121.2°	121.3°
N2C11C6	105.8°	110.1°	110.2°	110.5°
N5C13C14	110.6°	110.1°	110.2°	
N3C11C6	125.8°	122.0°	121.9°	121.8°
C11C6C1	132.3°	133.3°	133.0°	132.4°
N4C13C14	121.6°	122.0°	121.9°	
C11C6C5	108.0°	106.7°	106.4°	106.3°
C6C1C2	117.8°	117.4°	119.3°	117.4°
C6C5C4	121.3°	121.7°	120.7°	121.4°
C1C2C3	124.5°	124.6°	120.9°	121.2°
C2C3C7	125.4°	125.4°	122.4°	
C3C7C8	112.0°	112.0°	110.9°	
C2C7C10	109.7°	109.8°	110.7°	
C6C1H	121.8°	122.1°	120.6°	120.8°
C1C2N1	112.3°	112.3°	116.6°	
C2N1O1	117.0°	116.9°	–	
O1N1O2	124.9°	124.8°	–	
C2N1H45	–	–	113.4°	
H45N1H46	–	–	111.1°	
NiN2C11	–	126.6°	126.6°	126.7°
N2NiN5	–	90°	90°	
<i>C10H13(11)...O2</i>	<i>132.2°</i>	<i>132.3°</i>	–	
<i>C8H6(4)...O2</i>	<i>126.7°</i>	<i>127.0°</i>	–	
<i>C1H3(1)...O1</i>	<i>89.8</i>	<i>89.8</i>	–	
Торсионный угол				
O1N1C2C1	54.6°	54.4°	–	
H45N1C2C1	–	–	–18.9°	
C2C3C7C8	39.5°	39.8°	57.9°	
N2N8N5N7	0.0°	0.0°	0.0°	

* Курсивом выделены параметры водородной связи. В скобках указаны номера соответствующих атомов в молекуле NiPc-NO₂.

Таблица 2. Энергетические характеристики молекул Pс-NO₂, NiPc-NO₂ и NiPc-NH₂.

Характеристики	Pс-NO ₂	NiPc-NO ₂	NiPc-NH ₂
$E_{\text{ВЗМО}}$, эВ	-5.74	-5.72	-4.29
$E_{\text{НВМО}}$, эВ	-3.65	-3.53	-2.16
$E_{\text{ВЗМО}} - E_{\text{НВМО}}$, эВ	-2.09	-2.19	-2.13

Таблица 3. NBO-заряды на атомах молекул Pс-NO₂, NiPc-NO₂ и NiPc-NH₂

Атом	Pс-NO ₂	NiPc-NO ₂	NiPc-NH ₂
C1, C44 / C28, C33	-0.175 / -0.177	-0.175	-0.242(3)
C2, C43 / C27, C34	-0.093 / -0.088	0.091	0.188
C3, C42 / C26, C35	0.000 / -0.002	-0.002	-0.064
C4, C41 / C25, C36	-0.179 / -0.182	-0.181	-0.180
C5, C19 / C15, C23	-0.062 / -0.065	-0.060	-0.100
C6, C20 / C14, C24	-0.081 / -0.085	-0.079	-0.064
C7, C45 / C29, C37	-0.072 / -0.071	-0.071	-0.070
C8, C47 / C32, C38	-0.679 / -0.678	-0.678	-0.671
C9, C48 / C30, C39	-0.677 / -0.676	-0.676	-0.676
C10, C46 / C31, C40	-0.669 / -0.668	-0.669	-0.660
C11, C17 / C13, C22	0.444 / 0.432	0.435	0.426
C12, C18 / C16, C21	0.443 / 0.431	0.433	0.431
N2, N7 / N5, N8	-0.560 / -0.603	-0.585	-0.594
	([core]2s(1.26)2p(4.30)) / ([core]2s(1.41)2p(4.18))	([core]2s(1.34)2p(4.23))	([core]2s(1.34)2p(4.23)3p(0.01))
N3, N4, N6, N10	-0.482	-0.470	-0.485
H1, H2	0.469	–	–
N1, N9, N11, N12	0.513	0.513	-0.832
O1, O7 / O3, O6	-0.371 / -0.375	-0.362	–
O2, O8 / O4, O5	-0.360 / -0.364	-0.373	–
Ni	–	0.903 ([core]4s(0.43)3d(8.32))	0.886 ([core]4s(0.43)3d(8.32)4p(0.35)5s(0.01))

Наличие амино-группы приводит к изменению геометрических параметров у соседних атомов углерода в бензольном кольце: увеличиваются длины связей C1–C2 и C2–C3 и уменьшаются валентные углы C1C2C3 и C2C3C7, торсионный угол C2C3C7C8 возрастает на 18°.

Полученные геометрические параметры сопоставлены с литературными данными по квантово-химическому моделированию структуры незамещенного фталоцианина никеля, выполненного тем же методом, результаты которого достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными рентгеновского анализа и газовой электронографии.^[7] Можно отметить, что наличие заместителей приводит к увеличению связи C2–C3, с атомами которой связаны заместители.

Из Таблицы 2 видно, что при образовании комплекса NiPc-NO₂ происходит незначительное повышение значений энергий граничных орбиталей по сравнению со фталоцианином, что наглядно подтверждает вид граничных орбиталей этих структур (Рисунок 2а,б). Электронная плотность на ВЗМО молекул Pс-NO₂ и NiPc-NO₂ распределена преимущественно на центральных атомах углерода и не захватывает атомы азота, которые участвуют во взаимодействии с никелем при образовании NiPc-NO₂. В комплексе NiPc-NH₂ отмечается повышение энергий ВЗМО и НВМО, поскольку аминогруппа является электронодонором, т.е. увеличивает электронную плотность на циклах и соответственно на всем комплексе по сравнению с электроноакцепторной нитрогруппой. Это отражает вид граничных орбиталей на Рисунке 2в: распределение электронной плотности на ВЗМО комплекса NiPc-NH₂ включает атомы азота аминогруппы. Для нитро- и amino-комплексов значения разности энергий ВЗМО и НВМО по абсолютной величине немного увеличиваются по сравнению с Pс-NO₂.

В Таблице 3 приведены NBO-заряды на атомах исследуемых молекул. Можно видеть, что комплексообразование оказывает влияние на распределение электронной плотности на атомах азота в хелатном узле NiN₄ и на атомах азота и углерода в хелатных циклах, не затрагивая замещенные бензольные кольца.

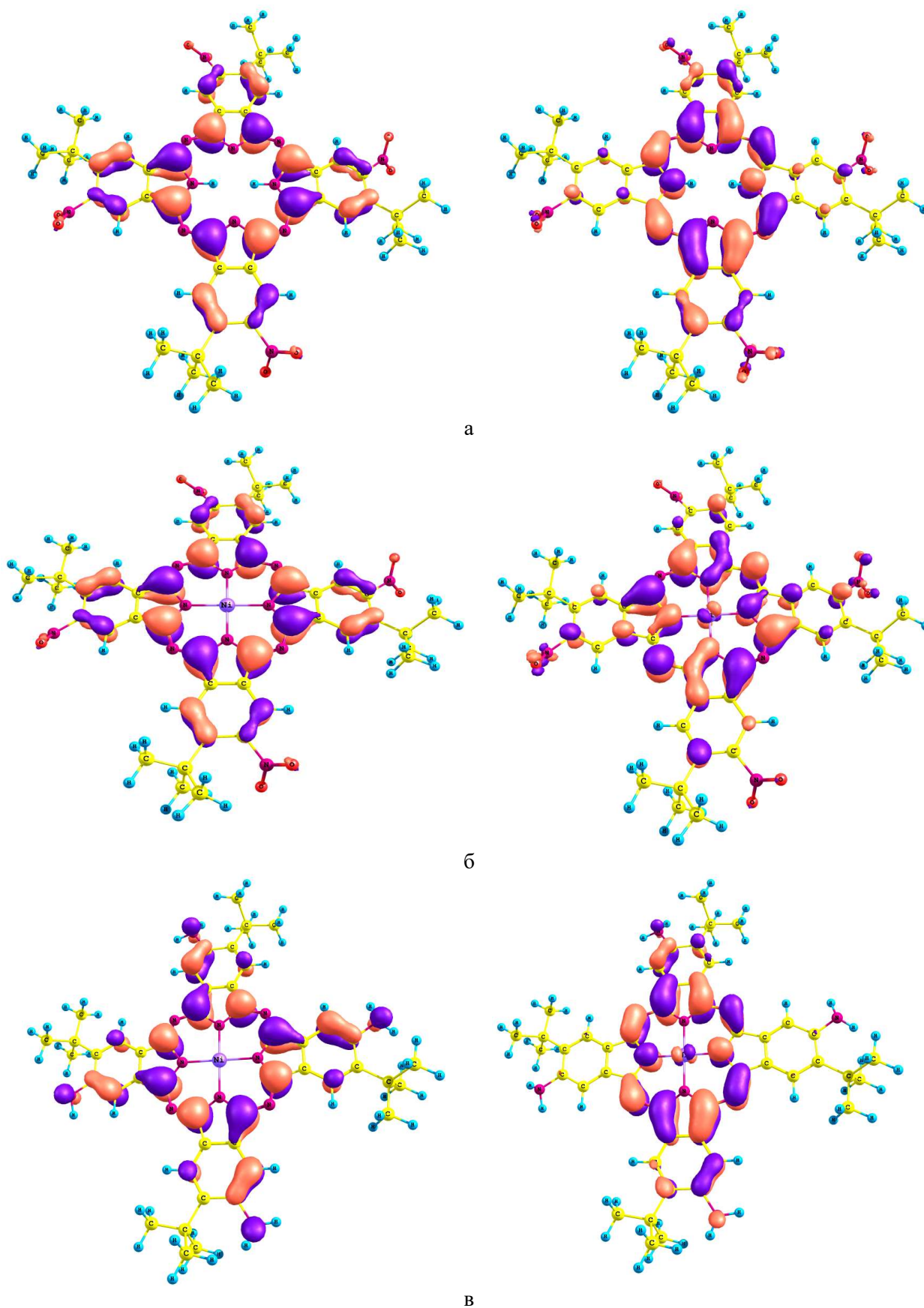


Рисунок 2. Вид ВЗМО (слева) и НВМО (справа) молекул Pс-NO₂ (а), NiPс-NO₂ (б) и NiPс-NH₂ (в).

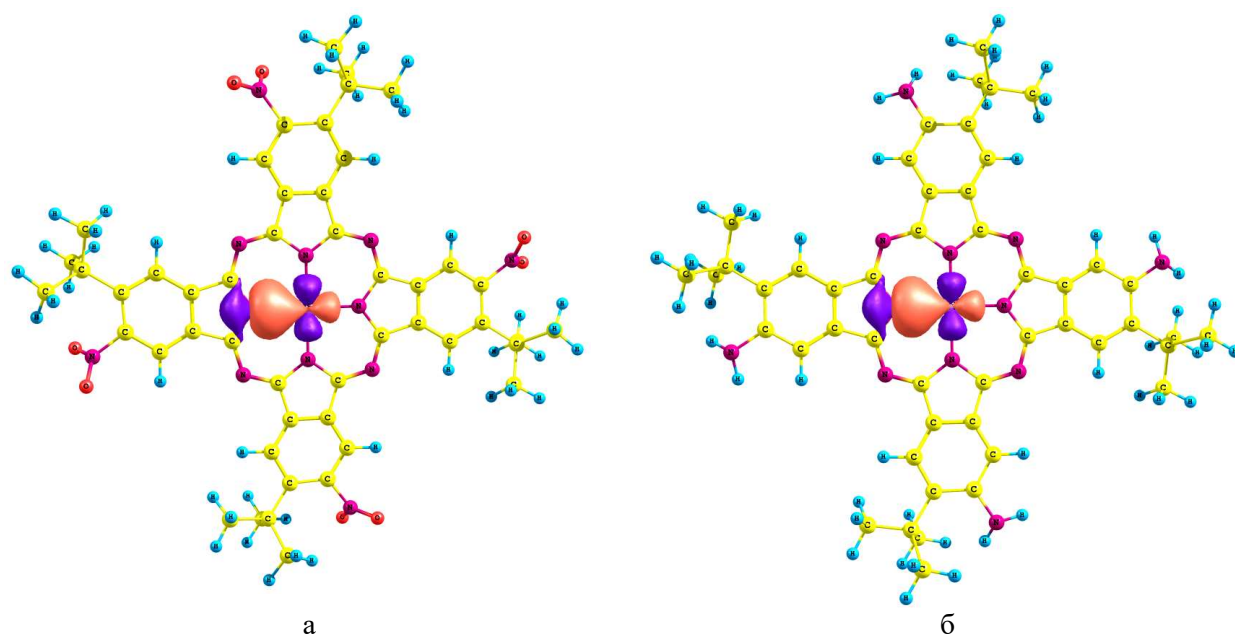


Рисунок 3. Вид донорно-акцепторного взаимодействия гибридной sp^2 -орбитали азота и $3d$ -орбитали никеля в комплексах $NiPc-NO_2$ (а) и $NiPc-NH_2$ (б).

Таблица 4. Энергии возмущения второго порядка орбитального взаимодействия в комплексах никеля с фталоцианинами (NBO-анализ).

Комплекс	Обратное донирование $N \rightarrow Ni$	$E^{(2)}$, ккал/моль	$\Sigma E^{(2)}_{N \rightarrow Ni}$, ккал/моль
$NiPc-NO_2$	$hsp^{2.19}(N) \rightarrow 4s(Ni)$	57.76	90.16
	$hsp^{2.19}(N) \rightarrow 3d_{x^2-y^2}(Ni)$	32.40	
$NiPc-NH_2$	$hsp^{2.17}(N) \rightarrow 4s(Ni)$	58.31	90.70
	$hsp^{2.17}(N) \rightarrow 3d_{x^2-y^2}(Ni)$	32.39	
$NiPc^{[7]}$	$hsp^{1.90}(N) \rightarrow 4s(Ni)$	49.34	88.58
	$hsp^{1.90}(N) \rightarrow 3d_{x^2-y^2}(Ni)$	39.24	

В комплексах никеля происходит частичный перенос электронной плотности с донорных атомов азота на незавершенную $3d$ -подоболочку металла, что приводит к повышению электронной плотности на $3d$ -АО Ni в комплексах по сравнению с $3d$ -АО в ионе $Ni^{2+}(3d^8)$. В результате возникающего эффекта обратного донирования положительный эффективный заряд на атоме Ni снижается до 0.903 в $NiPc-NO_2$ и до 0.886 в $NiPc-NH_2$. Согласно NBO-анализу в комплексах никеля донорно-акцепторное взаимодействие осуществляется между донорной гибридной орбиталью атома азота $hsp^{2.19}(N)$ в $NiPc-NO_2$ и $hsp^{2.17}(N)$ в $NiPc-NH_2$ и акцепторными $3d_{x^2-y^2}$ - и $4s$ -орбиталями никеля (Таблица 4). Лепестки $3d_{x^2-y^2}$ -орбитали Ni направлены к донорным атомам азота, и перекрывание с их гибридными sp^2 -орбиталями приводит к стабилизации плоской структуры координационного центра NiN_4 (Рисунок 3). Полученные значения энергии донорно-акцепторного взаимодействия ($\Sigma E^{(2)}_{N \rightarrow Ni}$) согласуются с литературными данными для незамещенного фталоцианина никеля.^[7] Полученные значения $\Sigma E^{(2)}_{N \rightarrow Ni}$ для исследуемых структур указывают на большую прочность связей $Ni-N$ в $NiPc-NO_2$ и $NiPc-NH_2$.

Заключение

Таким образом, введение никеля в молекулу фталоцианина, а также наличие заместителей разной природы приводит к изменениям в основном длин связей и валентных углов при атомах, участвующих в комплексообразовании, а также при атомах, связанных с заместителями. Наличие металла мало меняет энергетические характеристики, основной вклад в их изменения вносит природа заместителя. Донорно-акцепторное взаимодействие, возникающее в результате комплексообразования, преимущественно оказывает влияние на распределение электронной плотности на атомах азота в хелатном узле NiN_4 и на атоме никеля.

Список литературы

References

- Shaposhnikov G.P., Kulnich V.P., Maizlish V.E. *Modified Phthalocyanines and Their Structural Analogs*. Moscow, **2012**. 480 p. [Шапошников Г.П., Кулич В.П., Майзлиш В.Е. *Модифицированные фталоцианины и их структурные аналоги* (Койфман О.И., ред.), М.: КРАСАНД, **2012**. 480 с.]

2. Maizlish V.E., Rodionov A.V., Shaposhnikov G.P. Patent 2507229 RF **2014**.
3. Klyuev M.V., Magdalinova N.A., Klyueva M.E., Tikhomirova T.V., Maizlish V.E. *Macroheterocycles* **2021**, *14*, 201–203. DOI: 10.6060/mhc211247k
4. Mikhailov O.V., Chachkov D.V. *Herald of Kazan Technological University* **2010**(9), 63–67.
5. Chachkov D.V., Mikhailov O.V., Shamsutdinov T.F. *Herald of Kazan Technological University* **2011**(2), 332–335.
6. Chachkov D.V., Mikhailov O.V., Shamsutdinov T.F. *Herald of Kazan Technological University* **2011**(15), 17–20.
7. Tverdova N.V., Pimenov O.A., Girichev G.V., Shlykov S.A., Mayzlish V.E., Koifman O.I., Giricheva N.I. *J. Mol. Struct.* **2012**, *1023*, 227–233. DOI: 10.1016/j.molstruc.2012.05.066
8. Granovsky A.A. // Firefly version 8, <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
9. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1347–1363. DOI: 10.1002/jcc.540141112
10. NWChem/ http://www.nwchem-sw.org/index.php/Main_Page
11. Zhurko G.A., Zhurko D.A. Freeware version of Chemcraft for Windows. <http://www.chemcraftprog.com/index.html>

Received 27.03.2023

Accepted 01.07.2023