

СИНТЕЗ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСА ТЕТРА-3-(4-ЦИКЛОГЕКСИЛФЕНОКСИ)ФТАЛОЦИАНИНА АЛЮМИНИЯ ХЛОРИДА

Д.А. Вьялкин, Ю.А. Жабанов, Т.В. Тихомирова, К.Ю. Казарян

Дмитрий Александрович Вьялкин (ORCID 0009-0008-1377-3391), Юрий Александрович Жабанов (ORCID 0000-0001-8249-5534)*

Кафедра физики, Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: vyalkinda@gmail.com, zhabanov@gmail.com *

Татьяна Вячеславовна Тихомирова (ORCID 0000-0002-7920-3921), Кристина Юрьевна Казарян (ORCID 0000-0001-7075-4957)

Кафедра неорганической химии, Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: tararjkina@mail.ru, kristina@kazaryan.su

Данная работа посвящена синтезу и изучению молекулярной структуры комплекса тетра-3-(4-циклогексилфенокси)фталоцианина алюминия хлорида. Синтез комплекса тетра-3-(4-циклогексилфенокси)фталоцианина алюминия хлорида был осуществлен «нитрильным» методом. Комплекс был очищен при помощи метода колоночной хроматографии на силикагеле М60, элюируя хромофором. Для идентификации полученного соединения были использованы ИК – спектроскопия и масс – спектрометрия (MALDI-TOF). Электронный спектр поглощения исследуемого соединения получен в тетрагидрофуране и интерпретирован с помощью квантово-химических расчетов в приближении TDDFT. Конформационный поиск выполнен с помощью программы CREST в приближении GFN2-xTB с последующими DFT-расчетами энергий найденных структур. Для каждой конформации были выполнены «single-point» расчеты энергии в приближении B3LYP-D3/dgdzvp и идентифицирована наиболее энергетически выгодная структура. Установлено, что наиболее оптимальная структура молекулы тетра-3-(4-циклогексилфенокси)фталоцианина алюминия хлорида характеризуется спиралевидным взаимным расположением объемных заместителей по одну сторону от плоскости макроциклического фрагмента. Интерпретация электронного спектра поглощения была произведена на основе TDDFT расчетов в приближениях B3LYP-D3/def2-TZVP и CAM-B3LYP/def2-TZVP с учетом и без учета растворителя (тетрагидрофурана, ТГФ) в рамках континуумной модели сольватации C-PCM. Для обоих приближений учет растворителя приводит к смещению длинноволнового максимума поглощения на 25-33 нм в сторону экспериментального значения (704 нм). Наилучшее согласие с экспериментом достигается при использовании метода [PCM] CAM-B3LYP/def2-TZVP. Смоделированный электронный спектр сопоставлен с полученными ранее спектрами комплексов Al(Cl) с тетрабензопорфирином (ClAlTBP) и тетрапиразинопорфиразином (ClAlTPyzPA).

Ключевые слова: фталоцианин, TDDFT, CREST, конформационный поиск, электронные спектры поглощения

Для цитирования:

Вьялкин Д.А., Жабанов Ю.А., Тихомирова Т.В., Казарян К.Ю. Синтез и молекулярная структура комплекса тетра-3-(4-циклогексилфенокси)фталоцианина алюминия хлорида. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. Вып. 3. С. 27–34. DOI: 10.6060/ivkkt.20246703.6860.

For citation:

Vyalkin D.A., Zhabanov Yu.A., Tikhomirova T.V., Kazaryan K.Yu. Synthesis and molecular structure of tetra-3-(4-cyclohexylphenoxy)phthalocyanine aluminum chloride complex. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 3. P. 27–34. DOI: 10.6060/ivkkt.20246703.6860.

**SYNTHESIS AND MOLECULAR STRUCTURE
OF TETRA-3-(4-CYCLOHEXYLPHENOXY)PHTHALOCYANINE
ALUMINUM CHLORIDE COMPLEX**

D.A. Vyalkin, Yu.A. Zhabanov, T.V. Tikhomirova, K.Yu. Kazaryan

Dmitriy A. Vyalkin (ORCID 0009-0008-1377-3391), Yuriy A. Zhabanov (ORCID 0000-0001-8249-5534)*

Department of Physics, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: vyalkinda@gmail.com, zhabanov@gmail.com*

Tatyana V. Tikhomirova (ORCID 0000-0002-7920-3921), Kristina Yu. Kazaryan (ORCID 0000-0001-7075-4957)

Department of Inorganic Chemistry, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: tararjina@mail.ru, kristina@kazaryan.su

This work is devoted to the synthesis and study of the molecular structure of the tetra-3-(4-cyclohexylphenoxy)phthalocyanine aluminum chloride complex. The synthesis of tetra-3-(4-cyclohexylphenoxy)phthalocyanine aluminum chloride was carried out by the "nitrile" method. The complex was purified by M60 silica gel column chromatography, eluting with the chromophore. IR-spectroscopy and mass-spectrometry (MALDI-TOF) were used for the identification of the obtained compound. The electronic absorption spectrum was obtained in tetrahydrofuran and interpreted by quantum-chemical calculations in TDDFT approximation. The conformational search was performed utilizing the CREST program and GFN2-xTB approximation, followed by DFT calculations of the "single-point" energies of the found conformations. For each configuration, "single-point" energy calculations were carried out in the B3LYP-D3/dgdzvp approximation and the most energetically favorable structure was identified. It has been established that the most energetically favorable structure of the tetra-3-(4-cyclohexylphenoxy)phthalocyanine aluminum chloride molecule is characterized by a helical mutual arrangement of bulky substituents on the same side of the macrocyclic plane. The interpretation of the electronic absorption spectrum was made on the basis of TDDFT calculations in the B3LYP-D3/def2-TZVP and CAM-B3LYP/def2-TZVP approximations with and without solvent (tetrahydrofuran, THF) within the C-PCM continuum solvation model. For both approximations, taking into account the solvent leads to a shift of the long-wavelength absorption maximum by 25–33 nm towards the experimental value (704 nm). The best agreement with experiment is achieved with the [PCM] CAM-B3LYP/def2-TZVP method. The simulated electronic spectrum is compared with the previously obtained spectra for complexes of Al(Cl) with tetrabenzoporphyrin (ClAlTBP) and tetrapyrazinoporphyrazine (ClAlTPyzPA).

Key words: phthalocyanine, TDDFT, CREST, conformational search, electronic absorption spectra

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большое внимание ученых уделяется комплексам фталоцианинов с металлами, что связано с возможностью создания на их основе светочувствительных материалов с высокими скоростями фотоотклика [1–3]. Возможность регулирования спектрально-люминесцентных свойств фталоцианинов путем варьирования структуры периферического и непериферического окружения металлофталоцианинов [4, 5], а также природы центрального катиона металла [6, 7] позволяет получать соединения с заданными свой-

ствами. Например, металлокомплексы фталоцианинов с алюминием являются перспективными высокоэффективными фотосенсибилизаторами для применения в фотодинамической терапии опухолевых заболеваний [8, 9], стоматологии [10, 11] и инактивации патогенных микроорганизмов. Кроме того, введение на периферию макромолекулы объемного заместителя позволяет повысить растворимость в органических средах и снизить склонность комплексов к агрегационным процессам. Таким образом, синтез новых комплексов алюминия, содержащих на периферии объемные, например, феноксильные заместители, является актуальной задачей.

Настоящая работа посвящена синтезу тетра-3-(4-циклогексилфеноксифталоцианина алюминия хлорида и изучению его геометрического и электронного строения, а также спектральных характеристик. В работе [12] авторы протестировали ряд базисных наборов с целью поиска наилучшего варианта для оптимального поиска конформеров по соотношению «качество расчета/вычислительная стоимость».

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез тетра-3-(4-циклогексилфеноксифталоцианина алюминия хлорида.

Тщательно растертую смесь 0,30 г (1 ммоль) 3-(4-циклогексилфеноксифталонитрила, полученного по методике [13], 0,3 ммоль хлорида алюминия и 0,3 г (5 ммоль) мочевины нагревали при 185–190 °С до затвердевания. По окончании нагревания реакционную массу охлаждали. Затем проводили экстракцию примесей этанолом. Окончательную очистку проводили колоночной хроматографией на силикагеле Kieselgel 60 (Merck), элюируя хлороформом. Выход: 0,14 г (44%). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2920; 2850 (CH_2), 1244 (Ar-O-Ar). Масс-спектр, m/z : 1235 $[\text{M-Cl}+4\text{H}]^+$, 1257 $[\text{M-Cl}+\text{OH}+4\text{H}]^+$. ЭСП, λ_{max} , нм; lg ϵ : 711; 4,78 (хлороформ), 698; 4,69 (ацетон), 701; 4,84 (ТГФ), 699; 4,65 (ДМФА), 718; 4,80 (толуол).

Наиболее простым и эффективным методом получения замещенных фталоцианинов является «нитрильный», основанный на конденсации солей металлов и замещенных фталонитрилов (Схема 1).

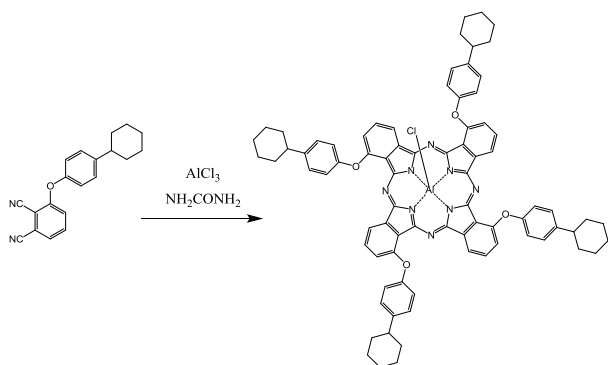


Схема. Синтез фталоцианина алюминия
Scheme. Synthesis of phthalocyanine aluminum

Электронные спектры поглощения (ЭСП) регистрировали в кварцевых кюветах на спектрофотометре Unico 2800 в спектральном диапазоне 300 до 1000 нм. При проведении эксперимента ячейку термостатировали при температуре 25 °С. ИК-спектры фиксировали на приборе «Avatar 360 FT-IR ESP» в области 400–4000 см^{-1} . MALDI-TOF

масс-спектры – Shimadzu Biotech Axima Confidence (в режиме положительных ионов). Для колоночной хроматографии использовали силикагель М60. Все растворители (хлороформ, тетрагидрофуран) очищали и сушили стандартным способом [14].

Детали квантово-химических расчетов

Конформационный анализ для комплекса $\text{ClAlPc}(3'\text{-OPhC}_6\text{H}_{11})$ был выполнен с помощью современного полуэмпирического метода GFN2-xTB [15], реализованного в программном пакете CREST [16].

Для каждой конформации были выполнены «single-point» расчеты энергии в приближении B3LYP-D3/dgdzvp [17–21] и идентифицирована наиболее энергетически выгодная структура. Данная структура была повторно оптимизирована в приближении PBEh-3с [22] (программа ORCA 5.0 [23]) с последующим расчетом гармонических частот колебаний. Электронный спектр поглощения (ЭСП) был смоделирован с помощью метода TDDFT (приближения CAM-B3LYP [24], B3LYP-D3/def2-TZVP [25]), с использованием программы GAUSSIAN 09 [26]. Были рассмотрены переходы из основного в 20 возбужденных электронных состояний.

NBO-анализ распределения электронной плотности в комплексе $\text{ClAlPc}(3'\text{-OPhC}_6\text{H}_{11})$ выполнен в приближении CAM-B3LYP/def2-TZVP с использованием программы NBO 3.1, имплементированной в пакет GAUSSIAN 09.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Геометрическое строение

С целью установления наиболее энергетически выгодного конформера комплекса $\text{ClAlPc}(3'\text{-OPhC}_6\text{H}_{11})$ был выполнен конформационный поиск с использованием программы CREST, комбинирующей метадинамический алгоритм сэмпинга конформационного пространства и оптимизацию геометрии сгенерированных структур в приближении GFNn-xTB. Идентифицированы 72 конформации молекулы с относительными энергиями менее 25 кДж/моль.

Для каждой конформации были выполнены «single-point» расчеты энергии в приближении B3LYP-D3/dgdzvp и определена наиболее энергетически выгодная структура исследуемого комплекса. Данная структура характеризуется спиралевидным взаимным расположением объемных (циклогексил)феноксильных заместителей (рис. 1). Подобный подход к конформационному поиску, комбинирующий оптимизацию в полуэмпирическом приближении GFN2-xTB с последующим

расчетом энергий DFT-методами рекомендован Ш. Гримме с соавторами в работе [27].

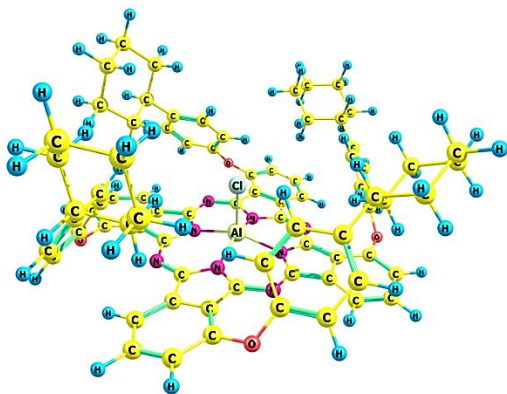


Рис. 1. Молекулярная структура наиболее энергетически выгодного конформера комплекса ClAlPc(3'-OPhC₆H₁₁), полученная в результате конформационного поиска CREST/GFN2-xTB//B3LYP-D3/dgdzvp

Fig. 1. The structure of the lowest energy conformer of ClAlPc(3'-OPhC₆H₁₁) according to the systematic conformational search in CREST/GFN2-xTB//B3LYP-D3/dgdzvp approximation

Полученная в результате конформационного поиска структура была повторно оптимизирована с использованием композитного метода PBEh-3с, реализованного в программе ORCA 5.0.

Отметим, что преимущество современных композитных DFT методов в скорости расчетов, по сравнению с классическими DFT функционалами (такими, как B3LYP) особенно актуально при расчете больших структур, таких как исследуемый комплекс ClAlPc(3'-OPhC₆H₁₁) (166 атомов). Отсутствие мнимых частот колебаний для данной конформации подтверждает ее соответствие минимуму на поверхности потенциальной энергии (ППЭ). На основе найденной структуры был выполнен последующий расчет электронных спектров поглощения комплекса ClAlPc(3'-OPhC₆H₁₁).

Геометрические параметры комплекса ClAlPc(3'-OPhC₆H₁₁), оптимизированные в приближении PBEh-3с, приведены в табл. 1 и сопоставлены с параметрами незамещенных молекул ClAlPc и H₂Pc, полученными в том же приближении (рис. 2). Согласно полученным результатам, структурные параметры макроциклического фрагмента рассматриваемых молекул малочувствительны к введению периферийных заместителей. Наибольшее изменение (0,03 Å) происходит в расстоянии между атомом Al и плоскостью, образованной атомами N пиррольных фрагментов (Al–X). Введение атома Al в координационную полость слабо влияет на геометрические параметры фталоцианинового остова молекул ClAlPc и ClAlPc(3'-OPhC₆H₁₁) (табл. 1).

С целью интерпретации особенностей химического связывания между атомом Al и макроциклическим лигандом обратимся к результатам NBO-анализа распределения электронной плотности. В терминах донорно-акцепторных взаимодействий орбиталей NBO, образование связи Al–N является результатом взаимодействий LP(N) → → 3s(Al) (средняя энергия $E^{(2)} = 45,7$ ккал/моль) и LP(N) → 3p_{x,y,z}(Al) ($\Sigma E^{(2)} = 96,7$ ккал/моль). Аналогичное качественное описание было ранее предложено при анализе природы данной связи в комплексах Al(III) с другими макролигандами – тетрабензопорфирином (ClAlTBP) [28] и тетрапиризинопорфиразином (ClAlTPyzPA) [29]. Отметим, что индекс связи по Вайбергу $Q(\text{Al–N}) = 0,33$ близок к аналогичным значениям, полученным для комплексов ClAlTBP (0,32) и ClAlTPyzPA (0,33), что указывает на слабое влияние природы макролиганда на характеристики связи Al–N.

Таблица 1

Длины связей (Å) и валентные углы (в градусах) в молекулах ClAlPc, ClAlPc(3'-OPhC₆H₁₁) и H₂Pc. X – мнимый атом, помещенный между атомами азота в мезо-положении. Обозначения атомов приведены на Рис. 2.

Table 1. Bond lengths (Å) and bond angles (in degrees) in ClAlPc, ClAlPc(3'-OPhC₆H₁₁) and H₂Pc molecules. X – dummy-atom placed between nitrogen atoms in meso-position. Atom designations are shown in Fig. 2

Молекула	ClAlPc	ClAlPc(3'-OPhC ₆ H ₁₁)	H ₂ Pc
Симметрия	C _{4v}	C ₁	D _{2h}
Расстояние, Å			
Al – Cl	2,145	2,158	–
Al – N	1,972	1,969	–
N – C _α	1,364	1,368	1,348/1,363 ¹
C _α – N _m	1,308	1,307	1,322/1,304
C _α – C _β	1,443	1,443	1,458/1,443
C _β – C _β	1,391	1,395	1,392/1,400
C _β – C _γ	1,388	1,391	1,384/1,389
C _γ – C _δ	1,382	1,384	1,387/1,382
C _δ – C _δ	1,401	1,397	1,397/1,402
Al – X	0,501	0,468	–
Валентные углы			
N – C _α – N _m	127,6	128,0	127,7/128,3
N – C _α – C _β	109,7	109,7	110,7/106,1
C _α – N _m – C _α	122,5	122,8	124,0
N – Al – N	153,5	154,4	–
N – Al – Cl	103,2	103,7	–
N _m – Al – N _m	162,8	167,1	–

Примечание: ¹Раздельно указаны геометрические параметры для непротонированных/протонированных пиррольных фрагментов H₂Pc

Note: ¹Geometric parameters for unprotonated/protonated pyrrole fragments of H₂Pc are indicated separately

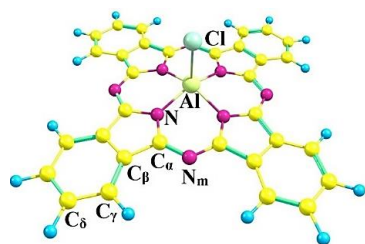


Рис. 2. Модель молекулы ClAlPc с обозначением атомов
Fig. 2. Model of the ClAlPc molecule with atom labeling

Электронные спектры поглощения

Интерпретация электронного спектра поглощения ClAlPc(3'-OPhC₆H₁₁) была произведена на основе TDDFT расчетов в приближениях B3LYP-D3/def2-TZVP и CAM-B3LYP/def2-TZVP с учетом и без учета растворителя (ТГФ) в рамках континуумной модели сольватации C-PCM (рис. 3). Преимущество функционала CAM-B3LYP перед B3LYP при воспроизведении энергий вертикальных переходов в π -сопряженных системах было продемонстрировано в недавней работе [30]. Все TDDFT расчеты были выполнены для найденного с помощью конформационного поиска наиболее энергетически выгодного конформера молекулы.

Для обоих приближений учет растворителя приводит к смещению длинноволнового максимума поглощения на 25-33 нм в сторону экспериментального значения (705 нм). Наилучшее согласие с экспериментом достигается при использовании метода [PCM] CAM-B3LYP/def2-TZVP. В табл. 2 приведены основные численные характеристики рассчитанного электронного спектра, полученные с помощью данного метода. Согласно результатам расчетов, длинноволновый максимум в ЭСП (*Q* полоса) обусловлен электронными переходами ВЗМО $\rightarrow$ НСМО, ВЗМО $\rightarrow$ НСМО + 1. Следует отметить, что аналогичная качественная картина наблюдается также для комплексов Al(III) с другими макролигандами – тетрабензопорфирином (ClAlTBP) [28] и тетрапиразинопорфиразином (ClAlTPyzPA) [29], ранее исследованными нашей группой. Состав возбужденных электронных состояний, переходы в которые соответствуют *B*-полосе в области Core (300-420 нм), более сложен и обусловлен электронными переходами с различных занятых МО на орбитали НСМО и НСМО + 1. Интересной отличительной особенностью, наблюдаемой как в экспериментальном, так и в теоретических спектрах ClAlPc(3'-OPhC₆H₁₁), является большая интенсивность *Q*-полосы, по сравнению с максимумом поглощения в области Core. Локализация граничных молекулярных орбиталей исследуемого комплекса ClAlPc(3'-OPhC₆H₁₁) типична

для металлокомплексов макрогетероциклов: основной вклад в ВЗМО вносят атомные орбитали атомов углерода пиррольных фрагментов. Молекулярные орбитали НСМО и НСМО + 1 являются практически вырожденными (рис. 4) и схожи по форме с $1e^*$ НСМО в комплексах ClAlTBP и ClAlTPyzPA [28, 29]. Следует отметить, что разница в энергии между ВЗМО и НСМО (3,52 эВ, рис. 4) существенно больше, по сравнению с аналогичной величиной для ClAlTBP (2,65 эВ) и ClAlTPyzPA (2,51 эВ).

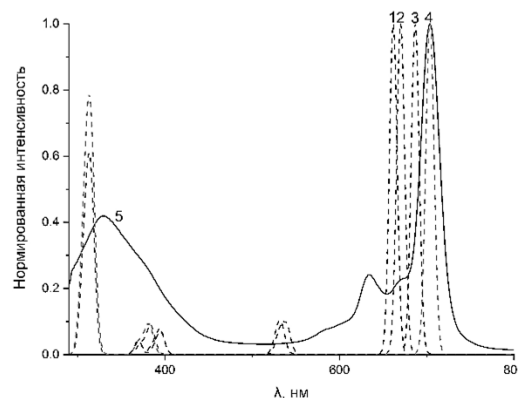


Рис. 3. Нормированные электронные спектры поглощения ClAlPc(3'-OPhC₆H₁₁): 1 - теоретический электронный спектр поглощения (B3LYP-D3/def2-TZVP), 2 - теоретический электронный спектр поглощения (B3LYP-D3/def2-TZVP, ТГФ), 3 - теоретический электронный спектр поглощения (CAM-B3LYP-D3/def2-TZVP), 4 - теоретический электронный спектр поглощения (CAM-B3LYP-D3/def2-TZVP, ТГФ), 5 - экспериментальный электронный спектр поглощения
Fig. 3. Normalized electronic absorption spectra of ClAlPc(3'-OPhC₆H₁₁): 1 - theoretical electronic absorption spectrum (B3LYP-D3/def2-TZVP), 2 - theoretical electronic absorption spectrum (B3LYP-D3/def2-TZVP, THF), 3 - theoretical electronic absorption spectrum (CAM-B3LYP-D3/def2-TZVP), 4 - theoretical electronic absorption spectrum (CAM-B3LYP-D3/def2-TZVP, THF), 5 - experimental electronic absorption spectrum

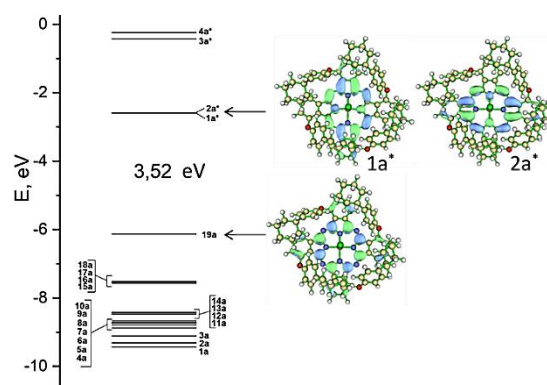


Рис. 4. Диаграмма молекулярных орбиталей ClAlPc(3'-OPhC₆H₁₁). Расчеты выполнены в приближении [PCM] CAM-B3LYP/def2-TZVP

Fig. 4. MO level diagram for ClAlPc(3'-OPhC₆H₁₁). The calculations were performed using [PCM] CAM-B3LYP/def2-TZVP approximation

Таблица 2

Состав возбужденных электронных состояний CIAIPc(3'-OPhC₆H₁₁), соответствующие длины волны и силы осциллятора (f). Рассчитанные величины λ_{расч.} и f получены в приближении [PCM] CAM-B3LYP/def2-TZVP

Table 2. Composition of the excited states of CIAIPc(3'-OPhC₆H₁₁), corresponding transition wavelengths and oscillator strengths. The calculated values of λ and f were obtained using [PCM] CAM-B3LYP/def2-TZVP approximation

Состояние	Состав, %	λ _{расч.} , нм	f	λ _{эксп.} , нм
1	2	3	4	5
1	19a → 1a* (100)	705,3	0,580	705
2	19a → 2a* (100)	702,0	0,574	
4	15a → 2a* (26) 17a → 2a* (33) 18a → 2a* (42)	383,1	0,043	
5	16a → 1a* (23) 16a → 2a* (6) 17a → 1a* (5) 17a → 2a* (6) 18a → 1a* (56)	380,7	0,022	
6	15a → 1a* (12) 16a → 1a* (6) 17a → 1a* (61) 18a → 1a* (18)	380,0	0,038	
8	15a → 1a* (79) 17a → 1a* (11) 18a → 1a* (7)	371,7	0,022	
10	15a → 2a* (74) 17a → 2a* (8) 18a → 2a* (18)	368,6	0,023	
12	4a → 1a* (5) 4a → 2a* (17) 5a → 1a* (20) 13a → 1a* (11) 14a → 1a* (6) 14a → 2a* (5) 19a → 4a* (21)	317,7	0,033	
13	1a → 1a* (5) 3a → 1a* (14) 5a → 1a* (7) 6a → 1a* (13) 6a → 2a* (5) 9a → 1a* (5) 12a → 1a* (13) 13a → 1a* (18)	317,4	0,197	
14	3a → 2a* (5) 4a → 2a* (17) 5a → 1a* (12) 6a → 1a* (8) 6a → 2a* (10) 13a → 1a* (5) 13a → 2a* (20) 14a → 1a* (5)	316,5	0,075	

1	2	3	4	5
15	3a → 2a* (10) 4a → 2a* (13) 5a → 1a* (15) 6a → 1a* (8) 6a → 2a* (14) 11a → 2a* (5) 12a → 2a* (15) 13a → 2a* (8)	315,8	0,096	
16	1a → 2a* (6) 3a → 2a* (14) 6a → 1a* (17) 6a → 2a* (23) 9a → 1a* (7) 10a → 2a* (8) 11a → 2a* (13) 13a → 2a* (6)	312,2	0,204	330
17	3a → 1a* (13) 6a → 1a* (14) 6a → 2a* (8) 9a → 2a* (8) 10a → 1a* (16) 10a → 2a* (8) 11a → 1a* (15) 13a → 1a* (8)	311,5	0,342	
19	5a → 1a* (7) 7a → 1a* (11) 8a → 2a* (12) 12a → 1a* (20) 12a → 2a* (7) 13a → 1a* (13) 14a → 1a* (10) 14a → 2a* (16)	306,1	0,034	
20	1a → 1a* (12) 1a → 2a* (9) 6a → 1a* (7) 9a → 1a* (11) 9a → 2a* (9) 11a → 1a* (8) 11a → 2a* (6) 12a → 1a* (7) 13a → 2a* (12) 13a → 2a* (12)	305,0	0,191	

ВЫВОДЫ

Синтезирован комплекс тетра-3-(4циклогексилфенокси)фталоцианина алюминия хлорида (CIAIPc(3'-OPhC₆H₁₁)). Конформационный поиск, выполненный с помощью программы CREST (метод GFN2-хТВ) с последующим расчетом энергий полученных конформаций в приближении B3LYP-D3, позволил идентифицировать наиболее энергетически выгодную пространственную структуру молекулы тетра-3-(4-циклогексилфенокси)фталоцианина. Ее особенностью является спиралевидное взаимное расположение объемных заместителей

по одну сторону от плоскости макроциклического фрагмента.

Согласно результатам анализа распределения электронной плотности в рамках приближения NBO, образование химической связи между атомом Al и макролигандом можно представить как результат донорно-акцепторных взаимодействий орбиталей $LP(N) \rightarrow 3s(Al)$ и $LP(N) \rightarrow 3p_{x,y,z}(Al)$. Практически идентичные значения индексов данной связи по Вайбергу в комплексе $ClAlPc(3'-OPhC_6H_{11})$ и ранее изученных комплексов $Al(Cl)$ с тетрабензопорфирином ($ClAlTBP$) и тетрапиразинопорфиразином ($ClAlTPyzPA$) свидетельствуют о незначительном влиянии природы макролиганда на природу связи $Al-N$.

Экспериментальный электронный спектр поглощения $ClAlPc(3'-OPhC_6H_{11})$ в тетрагидрофуране (ТГФ) наилучшим образом описывается с помощью TDDFT расчетов с использованием функционала CAM-B3LYP и учетом растворителя в рамках модели C-PCM. Отличительной особенностью как экспериментального, так и теоретического спектра поглощения является большая интенсивность Q-полосы, по сравнению с максимумом поглощения в области Core. Локализация граничных молекулярных орбиталей, а также характер электронных переходов, обуславливающих наблюдаемые сигналы в спектре, аналогичны установленным ранее для комплексов $ClAlTBP$ и $ClAlTPyzPA$.

БЛАГОДАРНОСТЬ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 21-73-10126.

Авторы выражают благодарность А.А. Отлетову.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The research was supported by RSF (project No. 21-73-10126).

The authors gratefully acknowledge Arseniy A. Otlyotov.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. Bekaroğlu Ö., Bian Y., Bottari G., Cai X., dela Torre G., Hahn U., Ishikawa N., Jiang J., Kobayashi N., Li X., Liu Y., Liu J.-Y., Lo P.-C., Luo Q., Ng D.K.P., Nyokong T., Tian H., Torres T., Wang H., Wu H., Yoshimoto S., Zhang Y. Functional Phthalocyanine Molecular Materials. Springer Science. 2010. 135 p.
2. Yenilmez H.Y., Şahin A.N., Altındal A., Bayır Z.A. Photosensitive field effect transistor based on metallo-phthalocyanines containing (4-pentylphenyl) ethynyl moieties. *Synth. Met.* 2021. V. 273. P. 116690. DOI: 10.1016/j.synthmet.2020.116690.
3. Thomas A.L. Phthalocyanine research and applications. CRC Press. 1990.
4. Malyasova A.S., Kostrova E.A., Maizlish V.E., Koifman O.I., Abramov I.G. Synthesis, acid-base interactions, and photostability of copper(II) tetrakis(3,5-di-tert-butylbenzyloxy)phthalocyanine. *Russ. Chem. Bull.* 2021. V. 70. N. 12. P. 2405-2415.
5. Pereira G.F.M., Tasso T.T. From cuvette to cells: How the central metal ion modulates the properties of phthalocyanines and porphyrines as photosensitizers. *Inorganica Chim. Acta.* 2021. V. 519. P. 120271. DOI: 10.1016/j.ica.2021.120271.
6. Zheng B.D., Ye J., Zhang X.Q., Zhang N., Xiao M.T. Recent advances in supramolecular activatable phthalocyanine-based photosensitizers for anti-cancer therapy. *Coord. Chem. Rev.* 2021. V. 447. P. 214155. DOI: 10.1016/j.ccr.2021.214155.
7. Vashurin A.S., Tikhomirova T.V., Maizlish V.E. Crystal solvates of zinc(II) tetra-4-[(n-hexyloxy)benzoylamino]phthalocyanine. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015. V. 60. P. 379.
8. Lan G., Ni K., Lin W. Nanoscale metal-organic frameworks for phototherapy of cancer. *Coord. Chem. Rev.* 2017. V. 379. P. 65-81. DOI: 10.1016/j.ccr.2017.09.007.
9. Tasso T.T., Schlothauer J.C., Junqueira H.C., Matias T.A., Araki K., Liandra-Salvador E., Felipe C.T.A., Paula H.M., Baptista M.S. Photobleaching efficiency parallels the enhancement of membrane damage for porphyrine photosensitizers. *J. Am. Chem. Soc.* 2019. V. 141. P. 15547-15556. DOI: 10.1021/jacs.9b05991.
10. Золотарева Ю.О., Фаррахова Д.С., Куприянова Е.Н., Лощенко В.Б. Активация наночастиц фталоцианина алюминия для локальной флуоресцентной спектроскопии в стоматологии. *Biomed. Photonics.* 2018. 7(3). P. 4-20. DOI: 10.24931/2413-9432-2018-7-3-4-20.
11. Zolotareva J.O., Farrakhova D.S., Kupriyanova E.N., Loschenov V.B. Aluminum phthalocyanine nanoparticles activation for local fluorescence spectroscopy in dentistry. *Biomed. Photonics.* 2018. V. 7. N 3. P. 4-20 (in Russian). DOI: 10.24931/2413-9432-2018-7-3-4-20.
12. Martynov A.G., Safonova E.A., Tsivadze A.Y., Gorbunova Y.G. Functional molecular switches involving tetrapyrrolic macrocycles. *Coord. Chem. Rev.* 2019. V. 387. P. 325-347.
13. Курочкин И.Ю., Погонин А.Е., Отлетов А.А., Киселев А.Н., Гиричев Г.В. DFT-изучение молекулярной структуры 5,10,15,20-тетракис(4'-галогенфенил)порфинов и их изомеров. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 1. С. 51-57. DOI: 10.6060/ivkkt.20206301.5957.
14. Kurochkin I.Yu., Pogonin A.E., Otlyotov A.A., Kiselev A.N., Girichev G.V. DFT study of molecular structure of 5,10,15,20-tetrakis(4'-halogenophenyl)porphyrins and their isomers. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2020. V. 63. N 1. P. 51-57. DOI: 10.6060/ivkkt.20206301.5957.
15. Botnar A., Tikhomirova T., Kazaryan K., Bychkova A., Maizlish V., Vashurin A., Abramov I. Synthesis and properties of tetrasubstituted phthalocyanines containing cyclohexylphenoxy-groups on the periphery. *J. Molec. Struct.* 2021. V. 1238. P. 130438.
16. Weissberger A., Proskauer E.S., Riddick J.A. Organic Solvents: Physical Properties and Methods of Purification. Toops. Science Publishers Inc. 1955. 520 p.
17. Bannwarth C., Ehlert, S. Grimme S. GFN2-xTB—An Accurate and Broadly Parametrized Self-Consistent Tight-Binding

- Quantum Chemical Method with Multipole Electrostatics and Density-Dependent Dispersion Contributions. *J. Chem. Theory Comput.* 2019. V.15. P. 1652–1671 DOI: 10.1021/acs.jctc.8b01176.
16. **Pracht P., Bohle F., Grimme S.** Automated exploration of the low-energy chemical space with fast quantum chemical methods. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020. V. 22. P. 7169–7192. DOI: 10.1039/C9CP06869D.
17. **Becke A.D.** Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A* 1998. V. 38. P. 3098–3100.
18. **Miehlich B., Savin A., Stoll H., Preuss H.** Results obtained with the correlation energy density functionals of Becke and Lee, Yang and Parr. *Chem. Phys. Lett.* 1989. V. 157. P. 200–206.
19. **Lee C., Yang W., Parr R.G.** Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B* 1988. V. 37. P. 785–789.
20. **Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H.** A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H – Pu. *J. Chem. Phys.* 2010. V. 132. P. 154104.
21. **Godbout N., Salahub D.R., Andzelm J., Wimmer E.** Optimization of Gaussian-type basis sets for local spin density functional calculations. Part I. Boron through neon, optimization technique and validation. *Can. J. Chem.* 1992. V. 70. P. 560–71. DOI: 10.1139/v92-079.
22. **Grimme S., Brandenburg J.G., Bannwarth C., Hansen A.** Consistent structures and interactions by density functional theory with small atomic orbital basis sets. *J. Chem. Phys.* 2015. V. 143. Iss. 5. 054107. DOI: 10.1063/1.4927476.
23. **Neese F., Wennmohs F., Becker U., Riplinger C.** The ORCA quantum chemistry program package. *J. Chem. Phys.* 2020. V. 152. 224108. DOI: 10.1063/5.0004608.
24. **Yanai T., Tew D.P., Handy N.C.** A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). *Chem. Phys. Lett.* 2004. V. 393. P. 51–57.
25. **Weigend F., Ahlrichs R.** Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005. V. 7. P. 3297–3305.
26. **Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Petersson G.A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A., Bloino J., Janesko B.G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H.P., Ortiz J.V., Izmaylov A.F., Sonnenberg J.L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V.G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery J.A., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Millam J.M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J.B., Fox D.J.** Gaussian 09, Revision A.02. Wallingford CT: Gaussian, Inc. 2016.
27. **Bursch M., Hansen A., Pracht P., Kohn J.T., Grimme S.** Theoretical Study on Conformational Energies of Transition Metal Complexes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2021. V. 23(1). P. 287–299. DOI: 10.1039/d0cp04696e.
28. **Eroshin A.V., Otlyotov A.A., Kuzmin I.A., Stuzhin P.A., Zhabanov Y.A.** DFT Study of the Molecular and Electronic Structure of Metal-Free Tetrabenzoporphyrin and Its Metal Complexes with Zn, Cd, Al, Ga, In. *Int. J. Molec. Sci.* 2022. V. 23(2). P. 939. DOI: 10.3390/ijms23020939.
29. **Ryzhov I.V., Eroshin A.V., Zhabanov Y.A., Finogenov D.N., Stuzhin P.A.** DFT Study of Molecular Structure, Electronic and Vibrational Spectra of Tetrapyrizinoporphyrine, Its Perchlorinated Derivative and Their Al, Ga and In Complexes. *Int. J. Molec. Sci.* 2022. V. 23(10). P. 5379. DOI: 10.3390/ijms23105379.
30. **Loos P., Comin M., Blase X., Jacquemin D.** Reference Energies for Intramolecular Charge-Transfer Excitations. *J. Chem. Theory Comput.* 2021. V. 17(6). P. 3666–3686. DOI: 10.1021/acs.jctc.1c00226.

Поступила в редакцию 06.04.2023

Принята к опубликованию 13.11.2023

Received 06.04.2023

Accepted 13.11.2023