

Оригинальная статья

УДК 546.47 + 546.171.75

<https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.1.24-36>**Стабилизация Zn(IV) и каркаса N₁₂ в Zn(N₁₂):
квантово-химическое рассмотрение в рамках метода DFT****Д.В. Чачков¹, О.В. Михайлов²** ✉

¹ Казанское отделение Межведомственного суперкомпьютерного центра –
филиал федерального государственного автономного учреждения
«Федеральный научный центр Научно-исследовательский институт системных исследований
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», г. Казань, Россия

² Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань, Россия

✉ ovm@kstu.ru**Аннотация**

С использованием трех версий теории функционала плотности (DFT), в частности, DFT M06/TZVP, DFT B3PW91/TZVP и DFT OPBE/TZVP, впервые показана возможность существования соединения цинка с азотом с соотношением Zn : N = 1 : 12. Представлены его структурные параметры: группировка атомов ZnN₄ имеет тетрагонально-пирамидальную структуру со значительным (более 60°) отклонением от компланарности, а длины связей, образованных атомами азота и атомом цинка, несколько различаются между собой. Некомпланарной является и группировка атомов N₄, а невалентные углы в ней, образованные тремя соседними атомами, существенно отличаются от 90°. Аналогичная некомпланарность имеет место и в случае каждого из четырех пятичленных циклов, содержащих атом металла и четыре атома азота. Рассчитаны также термодинамические параметры и данные НВО-анализа для этого соединения. Данные, полученные с использованием трех указанных выше квантово-химических методов, хорошо согласуются между собой.

Ключевые слова: Zn(N₁₂), молекулярная структура, метод DFT.

Благодарности. Все квантово-химические расчеты проведены в Межведомственном суперкомпьютерном центре Российской академии наук – филиале Федерального государственного учреждения «Федеральный научный центр Научно-исследовательский институт системных исследований Российской академии наук» (<http://www.jssc.ru>), которому авторы выражают свою искреннюю признательность за оказанную техническую поддержку.

Д.В. Чачков выражает благодарность за финансовую поддержку в рамках государственного задания Научно-исследовательского центра «Курчатовский Институт» (грант FNEF-2024-0016).

Для цитирования: Чачков Д.В., Михайлов О.В. Стабилизация Zn(IV) и каркаса N₁₂ в Zn(N₁₂): квантово-химическое рассмотрение в рамках метода DFT // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2025. Т. 167, кн. 1. С. 24–36. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.1.24-36>.

Original article

<https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.1.24-36>

Stabilization of Zn(IV) and N₁₂ backbone in Zn(N₁₂): A quantum-chemical study by DFT method

D.V. Chachkov¹, O.V. Mikhailov²✉

¹ Kazan Department of Joint Supercomputer Center of Russian Academy of Sciences – Branch of Federal Scientific Center “Scientific Research Institute for System Analysis of National Research Center “Kurchatov Institute”, Kazan, Russia

² Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia

✉ ovm@kstu.ru

Abstract

The potential existence of a zinc–nitrogen compound with Zn : N = 1 : 12, a ratio previously unknown for these elements, was shown using three versions of density functional theory (DFT): DFT M06/TZVP, DFT B3PW91/TZVP, and DFT OPBE/TZVP. Its structural parameters were determined: the group of ZnN₄ atoms has a tetragonal-pyramidal geometry with a significant (exceeding 60°) deviation from coplanarity, and the bond lengths between the nitrogen atoms and the zinc atom exhibit slight variations. The group of N₄ atoms is also non-coplanar, and the non-bond angles in it, formed by three neighboring atoms, deviate very significantly from 90°. A similar non-coplanarity occurs in the four five-membered rings, each containing the metal atom and four nitrogen atoms. The thermodynamic parameters and NBO values were calculated. The results obtained using the above three quantum-chemical methods are in good agreement.

Keywords: Zn(N₁₂), molecular structure, DFT method

Acknowledgments. All quantum-chemical calculations were performed at the Joint Supercomputer Center of Russian Academy of Sciences – Branch of Federal Scientific Center “Scientific Research Institute for System Analysis of the Russian Academy of Sciences” (<http://www.jscc.ru>), which is acknowledged for the technical support.

D.V. Chachkov’s work was funded as part of the state assignment to the National Research Center “Kurchatov Institute” (project no. FNEF-2024-0016).

For citation: Chachkov D.V., Mikhailov O.V. Stabilization of Zn(IV) and N₁₂ backbone in Zn(N₁₂): A quantum-chemical study by DFT method. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2025, vol. 167, no. 1, pp. 24–36. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.1.24-36>. (In Russian)

Введение

В работе [1] на основе квантово-химических расчетов с помощью методов DFT B3PW91/TZVP, MP2/TZVP и MP3/TZVP установлены молекулярная и электронная структура макроциклического соединения углерода с азотом (рис. 1, а) с необычным соотношением между числом атомов углерода и азота (1:12) и показана принципиальная возможность его существования.

В более позднем исследовании [2] показано, что аналогичные по составу и структуре соединения (рис. 1, б) могут образовывать 3*d*-элементы (M), в частности, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu. Образование таких соединений способствует стабилизации неустойчивого, согласно данным [3–10], циклического двенадцатиатомного фрагмента, состоящего из атомов азота. При этом среди 3*d*-элементов – «стабилизаторов» данной структуры отсутствуют первый и последний элементы (Sc и Zn), так как, исходя из их валентных состояний, возможность образования соединений типа MN₁₂ крайне маловероятна.

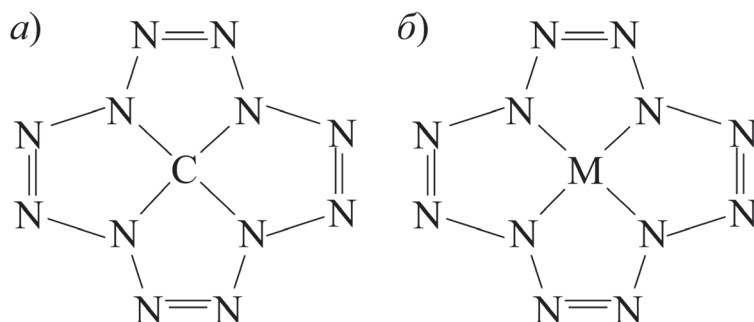


Рис. 1. Структура макроциклических соединений CN₁₂ (а) и MN₁₂ (б). Цитировано по [2]

Fig. 1. Structure of the macrocyclic compounds CN₁₂ (a) and MN₁₂ (b). Cited from [2]

Тем не менее согласно данным работы [11] Zn в принципе может образовывать комплексы с (NNNN)-донорноатомными макроциклическими лигандами (порфиразин или его [бензо]-аннелированные замещенные и оксо-лиганд) во внутренней координационной сфере, в которых степень его окисления равна +4. С другой стороны, Zn отличается достаточно высоким сродством к атомам азота и, согласно литературным данным [12–21], образует ряд бинарных соединений, соотношение Zn : N в которых варьируется от 3 : 2 (нитрид цинка Zn₃N₂) до 1 : 10 (пентазолат цинка Zn(N₅)₂). Поэтому можно предполагать возможность существования соединения типа ZnN₁₂. Тем не менее какая-либо информация о таком соединении, а также о других соединениях цинка с азотом с соотношением Zn : N > 1 : 10 в литературе отсутствует, хотя упоминается возможность применения соединений цинка с азотом с высоким содержанием последнего в качестве потенциальных высокоэнергетических материалов [12–21].

С учетом вышеизложенного, настоящая работа посвящена оценке возможности существования соединения Zn(N₁₂) и его структурной формулы с использованием трех различных вариантов метода DFT (DFT B3PW91/TZVP, DFT M06/TZVP и DFT OPBE/TZVP).

1. Метод расчета

В качестве основного метода расчета использован вариант теории функционала плотности DFT M06/TZVP, который сочетает в себе наиболее современный гибридный функционал M06, созданный специально для расчета соединений d-элементов, со стандартным валентно-расщепленным базисным набором TZVP [22]. Для сравнения также проведен расчет с использованием альтернативных вариантов метода DFT с базисным набором TZVP и другими функционалами (B3PW9 [23–28] и негибридный функционал OPBE [29, 30]). Использование метода DFT B3PW91/TZVP в данном случае обусловлено возможностью получить, как правило, наиболее точные (то есть близкие к экспериментальным) значения геометрических параметров молекулярных структур, а также значительно более точные значения термодинамических и других физико-химических параметров по сравнению с

другими вариантами метода DFT [23–25]. Метод DFT OPBE/TZVP в случае комплексов 3d-элементов дает достаточно точное соотношение высокой плотности высокоспинового состояния по отношению к низкоспиновому состоянию и в то же время надежно характеризует геометрические параметры молекулярных структур наблюдаемых металлокомплексов [30–34]. При этом методы DFT B3PW91/TZVP и DFT OPBE/TZVP являются менее затратными по времени и ресурсам по сравнению с методом DFT M06/TZVP.

Расчеты проводили с использованием пакета программ Gaussian09 [35]. Соответствие найденных стационарных точек минимума энергии во всех случаях доказывали вычислением вторых производных энергии по координатам атомов. При этом все равновесные структуры, соответствующие точкам минимума на поверхностях потенциальной энергии, имели только действительные (и всегда положительные) значения частот. Из оптимизированных молекулярных структур для дальнейшего рассмотрения выбирали структуру с наименьшей полной энергией. Анализ Natural Bond Orbital (NBO) проводился с помощью NBO версии 3.1, интегрированной с пакетом программ Gaussian09 [35] согласно методике [36]. Стандартные термодинамические параметры образования, а именно стандартную энтальпию ΔH_f^0 , стандартную энтропию S_f^0 и стандартную энергию Гиббса ΔG_f^0 для исследуемого соединения Zn(N₁₂) рассчитывали по методике, описанной в [37].

2. Результаты и их обсуждение

Рассчитанные с помощью каждого из трех вариантов метода DFT важнейшие длины связей и валентные углы в Zn(N₁₂) приведены в табл. 1. Прежде всего следует отметить, что, несмотря на различие в используемых функционалах, все три варианта DFT дают одну и ту же качественную и количественную картину для данного соединения. Одним из примечательных моментов является степень некомпланарности группировки атомов ZnN₄ (хелатного узла), которая может быть количественно оценена по величине отклонения суммы валентных углов, образованных двумя соседними атомами азота и атомом цинка, от величины суммы внутренних углов в плоском четырехугольнике, равной 360°. Как видно из представленных в табл. 1 данных, эта группировка атомов в рамках каждого из методов квантово-химического расчета имеет тетрагонально-пирамидальное строение со значительным (более 60°) отклонением от плоскости, образованной четырьмя атомами азота, связанными с атомом Zn. Группировка же из четырех атомов азота, входящих в хелатный узел, также не является строго плоской, поскольку сумма невалентных углов N1N4N7, N4N7N10, N7N10N1 и N10N1N4 в соединении отличается от значения 360.0°, хотя и в меньшей степени, чем в случае хелатного узла.

Следует отметить, что в этом отношении Zn(N₁₂) существенно отличается от сходных по составу соединений M(N₁₂), образованных другими 3d-элементами [2], в каждом из которых вышеуказанная сумма невалентных углов равна 360.0° и, следовательно, группировка атомов (N1N4N7N10) является строго плоской, имея форму либо квадрата, либо равнобедренной трапеции. Другой отличительной особенностью Zn(N₁₂) является то, что среди четырех связей Zn–N три различны по своей длине, тогда как в остальных соединениях M(N₁₂) имеет место либо их попарное равенство, либо идентичность всех связей [2]. Длины связей между атомами азота попарно равны между собой, но одинаковых пар среди них нет (табл. 1).

Табл. 1. Важнейшие длины связей, валентные и невалентные углы в молекулярной структуре Zn(N₁₂)
Table 1. Key bond lengths, bond and non-bond angles in the molecular structure of Zn(N₁₂)

Параметр молекулярной структуры	Рассчитано методом DFT		
	M06/TZVP	B3PW91/TZVP	OPBE/TZVP
1	2	3	4
Длины связей М–N в хелатном узле ZnN ₄ , пм			
Zn1N1	201.3	201.2	198.4
Zn1N4	194.1	194.2	191.9
Zn1N7	201.3	201.2	198.4
Zn1N10	197.0	195.8	191.1
Длины связей между атомами азота в макроцикле N ₁₂ , пм			
N1N2	146.5	143.6	140.1
N2N3	124.7	125.3	126.0
N3N4	135.1	135.3	135.7
N4N5	135.1	135.3	135.7
N5N6	124.7	125.3	126.0
N6N7	146.5	143.6	140.1
N7N8	125.0	126.5	130.8
N8N9	137.0	135.1	130.4
N9N10	130.9	131.7	134.5
N10N11	130.9	131.7	134.5
N11N12	137.0	135.1	130.4
N12N1	125.0	126.5	130.8
Валентные углы между атомами азота и цинка в хелатном узле ZnN ₄ , °			
1	2	3	4
N1Zn1N4	72.3	72.0	73.2
N4Zn1N7	72.3	72.0	73.2
N7Zn1N10	75.1	75.1	76.3
N10Zn1N1	75.1	75.1	76.3
Сумма валентных углов (BAS), °	294.8	294.2	299.0
Отклонение от компланарности, °	65.2	65.8	61.0
Невалентные углы между атомами азота в хелатном узле ZnN ₄ , °			
N1N4N7	101.6	101.5	100.2
N4N7N10	78.3	78.7	80.1
N7N10N1	96.3	96.2	95.8
N10N1N4	78.3	78.7	80.1
Сумма невалентных углов (NBAS), °	354.5	355.1	356.2
Отклонение от компланарности, °	5.5	4.9	3.8
Валентные углы в пятичленных металлоциклах, °			
Zn1N1N2	113.6	114.2	115.2
N1N2N3	110.8	111.4	113.0
N2N3N4	114.5	113.7	112.3

Окончание табл. 1 / End of Table 1

1	2	3	4
N3N4Zn1	118.6	118.3	118.5
N4Zn1N1	72.3	72.0	73.2
Сумма валентных углов (BAS ⁵¹), °	529.8	529.6	532.2
Zn1N4N5	118.6	118.3	118.5
N4N5N6	114.5	113.7	112.3
N5N6N7	110.8	111.4	113.0
N6N7Zn1	113.6	114.2	115.2
N7Zn1N4	72.3	72.0	73.2
Сумма валентных углов (BAS ⁵²), °	529.8	529.6	532.2
Zn1N7N8	113.4	113.6	113.4
N7N8N9	119.2	118.9	118.6
N8N9N10	106.0	107.0	108.9
N9N10Zn1	117.7	118.0	118.3
N10Zn1N7	75.1	75.1	76.3
Сумма валентных углов (BAS ⁵³), °	531.4	532.6	535.5
ZnN10N11	117.7	118.0	118.3
N10N11N12	106.0	107.0	108.9
N11N12N1	119.2	118.9	118.6
N12N1Zn1	113.4	113.6	113.4
N1Zn1N10	75.1	75.1	76.3
Сумма валентных углов (BAS ⁵⁴), °	531.4	532.6	535.5
Отклонение макроцикла N ₁₂ от компланарности, °	67.9	67.6	72.2

Все четыре металлохелатных цикла, содержащие по четыре атома азота и атом Zn, а также хелатный узел ZnN₄ и группировка из атомов азота N₄, образующих этот самый узел, некомпланарны. Степень отклонения этих циклов от компланарности, как правило, составляет от 4° до 10°, то есть является промежуточной между степенями некомпланарности указанных выше фрагментов молекулярной структуры. В связи с этим вполне естественно, что и состоящий из атомов азота двенадцатичленный макроцикл также оказывается некомпланарным (степень отклонения от компланарности составляет 67.9, 67.6 и 72.2° по данным DFT M06/TZVP, DFT B3PW91/TZVP и DFT OPBE/TZVP соответственно). Для сравнения отметим, что, по данным [2], макроцикл молекулярной структуры соединения H₄(N₁₂), при замещении всех четырех атомов водорода образует металлсодержащие соединения состава M(N₁₂), согласно данным расчета методом DFT M06/TZVP имеет отклонение от компланарности, равное 137.7°.

Изображение молекулярной структуры Zn(N₁₂) по данным метода DFT M06/TZVP представлено на рис. 2, из которого следует, что в молекуле отсутствуют элементы симметрии, то есть она имеет группу симметрии C₁. Это согласуется с данными для молекулярной структуры макроциклического соединения H₄(N₁₂), которая является полностью асимметричной [2]. Принимая во внимание это обстоятельство, можно ожидать, что рассматриваемое сое-

динение Zn(N₁₂) будет иметь значительный дипольный момент. Это подтверждается методами DFT M06/TZVP, DFT B3PW91/TZVP и DFT OPBE/TZVP, согласно которым дипольный момент равен 5.16, 5.44 и 4.90 Д соответственно.

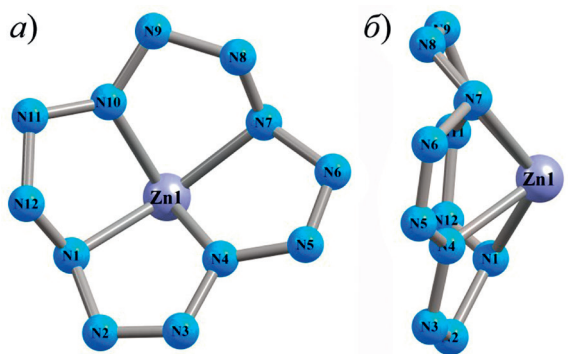


Рис. 2. Изображения молекулярной структуры Zn(N₁₂), полученной в результате расчета методом DFT M06/TZVP: вид спереди (а), вид сбоку (б)

Fig. 2. Molecular structure of Zn(N₁₂), as computed by DFT M06/TZVP: front view (a), side view (b)

Ключевые данные NBO анализа Zn(N₁₂) в рамках каждого из вышеуказанных вариантов метода DFT представлены в табл. 2. Эффективные заряды на атоме Zn значительно отличаются от значения +4.000 $\bar{e}$, которое должно наблюдаться в том случае, если все химические связи между атомами цинка и азота являются ионными. Отметим также, что заряды на атомах азота заметно отличаются, что является логичным, если принять во внимание асимметричность молекулярной структуры Zn(N₁₂) и неэквивалентность атомов азота.

Табл. 2. Данные NBO анализа для Zn(N₁₂), рассчитанные с использованием методов DFT M06/TZVP, DFT B3PW91/TZVP и DFT OPBE/TZVP

Table 2. NBO values for Zn(N₁₂) obtained by DFT M06/TZVP, DFT B3PW91/TZVP, and DFT OPBE/TZVP

Метод DFT	Эффективный заряд на атоме в единицах заряда электрона ($\bar{e}$)						
	Zn1	N1 (N4)	N2 (N6)	N3 (N5)	N7 (N10)	N8 (N12)	N9 (N11)
M06/TZVP	1.004	-0.222 (-0.366)	-0.015 (-0.015)	0.041 (0.041)	-0.221 (-0.281)	0.045 (0.045)	-0.029 (-0.029)
B3PW91/TZVP	1.037	-0.215 (-0.391)	-0.025 (-0.025)	0.040 (0.040)	-0.215 (-0.237)	0.059 (0.059)	-0.064 (-0.064)
OPBE/TZVP	1.010	-0.224 (-0.332)	-0.006 (-0.006)	0.026 (0.026)	-0.223 (-0.293)	0.032 (0.032)	-0.022 (-0.022)

Величины зарядов на различных атомах в рамках одного метода DFT отличаются в большей степени, чем величины зарядов на одних и тех же атомах, полученные с помощью разных методов расчета (табл. 2). Величины эффективных зарядов свидетельствуют о высокой степени делокализации электронной плотности в пределах всей молекулярной структуры. Основное состояние Zn(N₁₂), судя по численному значению квадрата оператора углового момента полного спина системы $\langle S^2 \rangle$, который, по данным всех использованных методов DFT, равен 0.0000, есть спиновый синглет. При этом ближайшее по энергии возбужденное состояние с иным значением спиновой мультиплетности имеет энергию, превышающую энергию основного состояния на 47.9 (M06/TZVP), 36.9 (B3PW91/TZVP) и 30.1 (OPBE/TZVP) кДж/моль.

Стандартные термодинамические параметры образования ($\Delta H_{f, 298}^0$, $S_{f, 298}^0$ и $\Delta G_{f, 298}^0$) для Zn(N₁₂), полученные методами DFT M06/TZVP и DFT OPBE/TZVP, представлены в табл. 3. Значения стандартной энергии Гиббса $\Delta G_{f, 298}^0$ для этого соединения положительны и достаточно велики (хотя и заметно различаются между собой в зависимости от метода расчета). Поэтому очевидно, что Zn(N₁₂) не может быть получено из простых веществ, то есть при непосредственном взаимодействии между элементарным цинком и диазотом N₂. Это обстоятельство, однако, не является препятствием для получения этого вещества в реальном химическом эксперименте.

Табл. 3. Стандартные термодинамические параметры образования Zn(N₁₂) по данным методов DFT M06/TZVP, B3PW91/TZVP и OPBE/TZVP

Table 3. Standard thermodynamic parameters of Zn(N₁₂) formation based on DFT M06/TZVP, B3PW91/TZVP, and OPBE/TZVP

Метод DFT	Стандартные термодинамические параметры образования		
	$\Delta H_{f, 298}^0$, кДж/моль	$S_{f, 298}^0$, Дж/моль·К	$\Delta G_{f, 298}^0$, кДж/моль
M06/TZVP	1990.4	401.5	2223.3
B3PW91/TZVP	1805.4	397.3	2039.6
OPBE/TZVP	1626.5	404.4	1858.6

Заключение

Данные каждого из трех вариантов квантово-химического расчета по методу DFT однозначно предсказывают возможность существования соединения цинка с азотом, имеющего необычное соотношение этих элементов в молекулярной структуре, а именно Zn : N = 1 : 12. Это выходит за рамки привычных представлений о валентных возможностях цинка, поскольку в данном случае атом цинка связан с окружающими атомами азота четырьмя одинарными связями Zn–N, образованными по обменному механизму формирования химической связи. Из этого, в свою очередь, следует, что в соответствии с понятием «степень окисления» в этом соединении степень окисления цинка равна +4, то есть присутствует Zn(IV). Рассчитанные длины связей Zn–N находятся в диапазоне 190–205 пм и согласуются с длинами одинарных связей между этими элементами с учетом радиусов их атомов. По этому показателю Zn(N₁₂) стоит особняком среди аналогичных соединений других 3d-элементов.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Conflicts of Interest. The authors declare no conflicts of interest.

Литература

1. Chachkov D.V., Mikhailov O.V. A new chemical compound with an unusual ratio of number of carbon and nitrogen atoms – C(N₁₂): Quantum-chemical modelling // RSC Adv. 2021. V. 11, No 57. P. 35974–35981. <http://doi.org/10.1039/d1ra07549g>.
2. Mikhailov O.V., Chachkov D.V. Twelve-nitrogen-atom cyclic structure stabilized by 3d-element atoms: Quantum chemical modeling // Int. J. Mol. Sci. 2022. V. 23, No 12. Art. 6560. <https://doi.org/10.3390/ijms23126560>.

3. Klapötke T.M., Harcourt R.D. The interconversion of N₁₂ to N₈ and two equivalents of N₂ // J. Mol. Struct.: THEOCHEM. 2001. V. 541, Nos 1–3. P. 237–242. [https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(00\)00805-8](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(00)00805-8).
4. Olah G.A., Prakash G.K.S., Rasul G. N₆²⁺ and N₄²⁺ dications and their N₁₂ and N₁₀ azido derivatives: DFT/GIAO-MP2 theoretical studies // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123, No 14. P. 3308–3310. <https://doi.org/10.1021/ja002253y>.
5. Li Q.S., Zhao J.F. Theoretical study of potential energy surfaces for N₁₂ clusters // J. Phys. Chem. A. 2002. V. 106, No 21. P. 5367–5372. <https://doi.org/10.1021/jp020110n>.
6. Bruney L.Y., Bledson T.M., Strout D.L. What makes an N₁₂ cage stable? // Inorg. Chem. 2003. V. 42, No 24. P. 8117–8120. <https://doi.org/10.1021/ic034696j>.
7. Samartzis P.C., Wodtke A.M. All-nitrogen chemistry: How far are we from N₆₀? // Int. Rev. Phys. Chem. 2006. V. 25, No 4. P. 527–552. <https://doi.org/10.1080/01442350600879319>.
8. Greschner M.J., Zhang M., Majumdar A., Liu H., Peng F., Tse J.S., Yao Y. A new allotrope of nitrogen as high-energy density material // J. Phys. Chem. A. 2016. V. 120, No 18. P. 2920–2925. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b01655>.
9. Mikhailov O.V., Chachkov D.V. Molecular structures and thermodynamics of stable N₄, N₆ and N₈ neutral poly-nitrogens according to data of QCISD(T)/TZVP method // Chem. Phys. Lett. 2020. V. 753. Art. 137594. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137594>.
10. Mikhailov O.V. Molecular and electronic structures of neutral polynitrogens: Review on the theory and experiment in 21st century // Int. J. Mol. Sci. 2022. V. 23, No 5. Art. 2841. <https://doi.org/10.3390/ijms23052841>.
11. Mikhailov O.V., Chachkov D.V. About of possibility of existence of Zn(IV) oxidation state in heteroligand complexes with porphyrizine, *trans*-di[benzo]porphyrizine, phthalocyanine, and oxo ligands: Quantum-chemical review // Comments Inorg. Chem. 2020. V. 40, No 3. P. 107–115. <https://doi.org/10.1080/02603594.2020.1718120>.
12. Xu Y., Wang P., Lin Q., Lu M. A carbon-free inorganic–metal complex consisting of an all-nitrogen pentazole anion, a Zn(II) cation and H₂O // Dalton Trans. 2017. V. 46, No 41. P. 14088–14093. <https://doi.org/10.1039/C7DT03231E>.
13. Zhao J.G., Yang L.X., You S.J., Li F.Y., Jin C.Q., Liu J. Structural stability of Zn₃N₂ under high pressure // Phys. B. 2010. V. 405, No 7. P. 1836–1838. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.01.057>.
14. Ding Z., Gao P., Lu M., Wang G., Gong X. Solvent effects on the geometry, electronic structure, and bonding style of Zn(N₅)₂: A theoretical study // J. Chin. Chem. Soc. 2020. V. 67, No 2. P. 235–241. <https://doi.org/10.1002/jccs.201900205>.
15. Shi X., Yao Z., Liu B. New high pressure phases of the Zn–N system // J. Phys. Chem. C. 2020. V. 124, No 7. P. 4044–4049. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c00513>.
16. Liu Z., Li D., Tian F., Duan D., Li H., Cui T. Moderate pressure stabilized pentazolate cyclo-N₅[−] anion in Zn(N₅)₂ salt // Inorg. Chem. 2020. V. 59, No 12. P. 8002–8012. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c00097>.
17. Laniel D., Aslandukova A.A., Aslandukov A.N., Fedotenko T., Chariton S., Glazyrin K., Prakapenka V.B., Dubrovinsky L.S., Dubrovinskaya N. High-pressure synthesis of the β-Zn₃N₂ nitride and the α-ZnN₄ and β-ZnN₄ polynitrogen compounds // Inorg. Chem. 2021. V. 60, No 19. P. 14594–14601. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c01532>.
18. Xin S., Du D., Wang F., Rui Q., Wang Q., Zhao X., Li J., Yang D., Zhu H., Wang X. An energetic phase of ZnN₆ at ambient conditions // Phys. B. 2021. V. 617. Art. 413139. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2021.413139>.
19. Schulz A., Villinger A. Binary zinc azides // Chem. – Eur. J. 2016. V. 22, No 6. P. 2032–2038. <https://doi.org/10.1002/chem.201504524>.
20. Bresien J., Ott H., Rosenstengel K., Schulz A., Thiele P., Villinger A. Binary polyazides of zinc // Eur. J. Inorg. Chem., 2016. V. 2016, No 36. P. 5594–5609. <https://doi.org/10.1002/ejic.201601035>.
21. Zhang Y., Huang X., Yao Y., Zhang Z., Tian F., Chen W., Chen S., Jiang S., Duan D., Cui T. Dirac nodal-line semimetal zinc polynitride at high pressure // Phys. Rev. B. 2022. V. 105, No 12. Art. 125120. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.105.125120>.

22. Zhao Y., Truhlar D.G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: Two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals // *Theor. Chem. Acc.* 2008. V. 120, No 1. P. 215–241. <https://doi.org/10.1007/s00214-007-0310-x>.
23. Becke A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior // *Phys. Rev. A.* 1988. V. 38, No 6. P. 3098–3100. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>.
24. Perdew J.P., Burke K., Wang Y. Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system // *Phys. Rev. B.* 1996. V. 54, No 23. P. 16533–16539. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.16533>.
25. Medvedev M.G., Bushmarinov I.S., Sun J., Perdew J.P., Lyssenko K.A. Density functional theory is straying from the path toward the exact functional // *Science.* 2017. V. 355, No 6320, P. 49–52. <https://doi.org/10.1126/science.aah5975>.
26. Mikhailov O.V., Chachkov D.V. Novel oxidation state – zinc(III) in chelate with 3,7,11,15-tetraazaporphine and one fluorine ligand: Quantum-chemical modeling // *J. Porphyrins Phthalocyanines.* 2019. V. 23, No 6. P. 685–689. <https://doi.org/10.1142/S1088424619500470>.
27. Mikhailov O.V., Chachkov D.V. About possibility of stabilization of unusual copper(IV) oxidation state in complexes with porphyrizine and two fluorine ligands: Quantum-chemical design // *Inorg. Chem. Commun.* 2019. V. 106, No 1. P. 224–227. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2019.05.025>.
28. Mikhailov O.V., Chachkov D.V. DFT quantum-chemical modeling molecular structures of cobalt macrocyclic complexes with porphyrizine or its benzo-derivatives and two oxygen acido ligands // *Int. J. Mol. Sci.* 2020. V. 21, No 23. Art. 9085. <https://doi.org/10.3390/ijms21239085>.
29. Hoe W.-M., Cohen A.J., Handy N.C. Assessment of a new local exchange functional OPTX // *Chem. Phys. Lett.* 2001. V. 341, Nos 3–4. P. 319–328. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(01\)00581-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(01)00581-4).
30. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77, No 18. P. 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
31. Paulsen H., Duelund L., Winkler H., Toftlund H., Trautwein A.X. Free energy of spin-crossover complexes calculated with density functional methods // *Inorg. Chem.* 2001. V. 40, No 9. P. 2201–2203. <https://doi.org/10.1021/ic000954q>.
32. Swart M., Groenhof A.R., Ehlers A.W., Lammertsma K. Validation of exchange-correlation functionals for spin states of iron complexes // *J. Phys. Chem. A.* 2004. V. 108, No 25. P. 5479–5483. <https://doi.org/10.1021/jp049043i>.
33. Swart M., Ehlers A.W., Lammertsma K. Performance of the OPBE exchange-correlation functional // *Mol. Phys.* 2004. V. 102, Nos 23–24. P. 2467–2474. <https://doi.org/10.1080/0026897042000275017>.
34. Swart M. Metal–ligand bonding in metallocenes: Differentiation between spin state, electrostatic and covalent bonding // *Inorg. Chim. Acta.* 2007. V. 360, No 1. P. 179–189. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2006.07.073>.
35. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li H., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. Gaussian 09, Revision A.01. Wallingford: Gaussian, Inc., 2009.
36. Weinhold F., Landis C.R., Glendening E.D. What is NBO analysis and how is it useful? // *Int. Revs. Phys. Chem.*, 2016. Vol. 35, No 3. P. 399–440. <https://doi.org/10.1080/0144235X.2016.1192262>.
37. Ochterski J.W. Thermochemistry in Gaussian. Wallingford: Gaussian, Inc., 2000.

References

1. Chachkov D.V., Mikhailov O.V. A new chemical compound with an unusual ratio of number of carbon and nitrogen atoms – C(N₁₂): Quantum-chemical modelling. *RSC Adv.*, 2021, vol. 11, no. 57, pp. 35974–35981. <http://doi.org/10.1039/d1ra07549g>.
2. Mikhailov O.V., Chachkov D.V. Twelve-nitrogen-atom cyclic structure stabilized by 3d-element atoms: Quantum chemical modeling. *Int. J. Mol. Sci.*, 2022, vol. 23, no. 12, art. 6560. <https://doi.org/10.3390/ijms23126560>.
3. Klapötke T.M., Harcourt R.D. The interconversion of N₁₂ to N₈ and two equivalents of N₂. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*, 2001, vol. 541, nos. 1–3, pp. 237–242. [https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(00\)00805-8](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(00)00805-8).
4. Olah G.A., Prakash G.K.S., Rasul G. N₆²⁺ and N₄²⁺ dications and their N₁₂ and N₁₀ azido derivatives: DFT/GIAO-MP2 theoretical studies. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, vol. 123, no. 14, pp. 3308–3310. <https://doi.org/10.1021/ja002253y>.
5. Li Q.S., Zhao J.F. Theoretical study of potential energy surfaces for N₁₂ clusters. *J. Phys. Chem. A*, 2002, vol. 106, no. 21, pp. 5367–5372. <https://doi.org/10.1021/jp020110n>.
6. Bruney L.Y., Bledson T.M., Strout D.L. What makes an N₁₂ cage stable? *Inorg. Chem.*, 2003, vol. 42, no. 24, pp. 8117–8120. <https://doi.org/10.1021/ic034696j>.
7. Samartzis P.C., Wodtke A.M. All-nitrogen chemistry: How far are we from N₆₀? *Int. Rev. Phys. Chem.*, 2006, vol. 25, no. 4, pp. 527–552. <https://doi.org/10.1080/01442350600879319>.
8. Greschner M.J., Zhang M., Majumdar A., Liu H., Peng F., Tse J.S., Yao Y. A new allotrope of nitrogen as high-energy density material. *J. Phys. Chem. A*, 2016, vol. 120, no. 18, pp. 2920–2925. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b01655>.
9. Mikhailov O.V., Chachkov D.V. Molecular structures and thermodynamics of stable N₄, N₆ and N₈ neutral poly-nitrogens according to data of QCISD(T)/TZVP method. *Chem. Phys. Lett.*, 2020, vol. 753, art. 137594. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137594>.
10. Mikhailov O.V. Molecular and electronic structures of neutral polynitrogens: Review on the theory and experiment in 21st century. *Int. J. Mol. Sci.*, 2022, vol. 23, no. 5, art. 2841. <https://doi.org/10.3390/ijms23052841>.
11. Mikhailov O.V., Chachkov D.V. About of possibility of existence of Zn(IV) oxidation state in heteroligand complexes with porphyrizine, trans-di[benzo]porphyrizine, phthalocyanine, and oxo ligands: Quantum-chemical review. *Comments Inorg. Chem.*, 2020, vol. 40, no. 3, pp. 107–115. <https://doi.org/10.1080/02603594.2020.1718120>.
12. Xu Y., Wang P., Lin Q., Lu M. A carbon-free inorganic–metal complex consisting of an all-nitrogen pentazole anion, a Zn(II) cation and H₂O. *Dalton Trans.*, 2017, vol. 46, no. 41, pp. 14088–14093. <https://doi.org/10.1039/C7DT03231E>.
13. Zhao J.G., Yang L.X., You S.J., Li F.Y., Jin C.Q., Liu J. Structural stability of Zn₃N₂ under high pressure. *Phys. B*, 2010, vol. 405, no. 7, pp. 1836–1838. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.01.057>.
14. Ding Z., Gao P., Lu M., Wang G., Gong X. Solvent effects on the geometry, electronic structure, and bonding style of Zn(N₅)₂: A theoretical study. *J. Chin. Chem. Soc.*, 2020, vol. 67, no. 2, pp. 235–241. <https://doi.org/10.1002/jccs.201900205>.
15. Shi X., Yao Z., Liu B. New high pressure phases of the Zn–N system. *J. Phys. Chem. C*, 2020, vol. 124, no. 7, pp. 4044–4049. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c00513>.
16. Liu Z., Li D., Tian F., Duan D., Li H., Cui T. Moderate pressure stabilized pentazolate cyclo-N₅[−] anion in Zn(N₅)₂ salt. *Inorg. Chem.*, 2020, vol. 59, no. 12, pp. 8002–8012. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c00097>.
17. Laniel D., Aslandukova A.A., Aslandukov A.N., Fedotenko T., Chariton S., Glazyrin K., Prakapenka V.B., Dubrovinsky L.S., Dubrovinskaia N. High-pressure synthesis of the β-Zn₃N₂ nitride and the α-ZnN₄ and β-ZnN₄ polynitrogen compounds. *Inorg. Chem.*, 2021, vol. 60, no. 19, pp. 14594–14601. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c01532>.
18. Xin S., Du D., Wang F., Rui Q., Wang Q., Zhao X., Li J., Yang D., Zhu H., Wang X. An energetic phase of ZnN₆ at ambient conditions. *Phys. B*, 2021, vol. 617, art. 413139. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2021.413139>.

19. Schulz A., Villinger A. Binary zinc azides. *Chem. – Eur. J.*, 2016, vol. 22, no. 6, pp. 2032–2038. <https://doi.org/10.1002/chem.201504524>.
20. Bresien J., Ott H., Rosenstengel K., Schulz A., Thiele P., Villinger A. Binary polyazides of zinc. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2016, vol. 2016, no. 36, pp. 5594–5609. <https://doi.org/10.1002/ejic.201601035>.
21. Zhang Y., Huang X., Yao Y., Zhang Z., Tian F., Chen W., Chen S., Jiang S., Duan D., Cui T. Dirac nodal-line semimetal zinc polynitride at high pressure. *Phys. Rev. B*, 2022, vol. 105, no. 12, art. 125120. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.105.125120>.
22. Zhao Y., Truhlar D.G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: Two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. *Theor. Chem. Acc.*, 2008, vol. 120, no. 1, pp. 215–241. <https://doi.org/10.1007/s00214-007-0310-x>.
23. Becke A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*, 1988, vol. 38, no. 6, pp. 3098–3100. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>.
24. Perdew J.P., Burke K., Wang Y. Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system. *Phys. Rev. B*, 1996, vol. 54, no. 23, pp. 16533–16539. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.16533>.
25. Medvedev M.G., Bushmarinov I.S., Sun J., Perdew J.P., Lyssenko K.A. Density functional theory is straying from the path toward the exact functional. *Science*, 2017, vol. 355, no. 6320, P. 49–52. <https://doi.org/10.1126/science.aah5975>.
26. Mikhailov O.V., Chachkov D.V. Novel oxidation state – zinc(III) in chelate with 3,7,11,15-tetraazaporphine and one fluorine ligand: Quantum-chemical modeling. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2019, vol. 23, no. 6, pp. 685–689. <https://doi.org/10.1142/S1088424619500470>.
27. Mikhailov O.V., Chachkov D.V. About possibility of stabilization of unusual copper(IV) oxidation state in complexes with porphyrine and two fluorine ligands: Quantum-chemical design. *Inorg. Chem. Commun.*, 2019, vol. 106, pp. 224–227. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2019.05.025>.
28. Mikhailov O.V., Chachkov D.V. DFT quantum-chemical modeling molecular structures of cobalt macrocyclic complexes with porphyrine or its benzo-derivatives and two oxygen acido ligands. *Int. J. Mol. Sci.*, 2020, vol. 21, no. 23, art. 9085. <https://doi.org/10.3390/ijms21239085>.
29. Hoe W.-M., Cohen A.J., Handy N.C. Assessment of a new local exchange functional OPTX. *Chem. Phys. Lett.*, 2001, vol. 341, nos. 3–4, pp. 319–328. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(01\)00581-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(01)00581-4).
30. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, vol. 77, no. 18, pp. 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
31. Paulsen H., Duelund L., Winkler H., Toftlund H., Trautwein A.X. Free energy of spin-crossover complexes calculated with density functional methods. *Inorg. Chem.*, 2001, vol. 40, no. 9, pp. 2201–2203. <https://doi.org/10.1021/ic000954q>.
32. Swart M., Groenhof A.R., Ehlers A.W., Lammertsma K. Validation of exchange-correlation functionals for spin states of iron complexes. *J. Phys. Chem. A*, 2004, vol. 108, no. 25, pp. 5479–5483. <https://doi.org/10.1021/jp049043i>.
33. Swart M., Ehlers A.W., Lammertsma K. Performance of the OPBE exchange-correlation functional. *Mol. Phys.*, 2004, vol. 102, nos. 23–24, pp. 2467–2474. <https://doi.org/10.1080/0026897042000275017>.
34. Swart M. Metal–ligand bonding in metallocenes: Differentiation between spin state, electrostatic and covalent bonding. *Inorg. Chim. Acta*, 2007, vol. 360, no. 1, pp. 179–189. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2006.07.073>.
35. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li H., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S.,

Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. Gaussian 09, Revision A.01. Wallingford, Gaussian, Inc., 2009.

36. Weinhold F., Landis C.R., Glendening E.D. What is NBO analysis and how is it useful? *Int. Rev. Phys. Chem.*, 2016, vol. 35, no. 3, pp. 399–440. <https://doi.org/10.1080/0144235X.2016.1192262>.

37. Ochterski J.W. Thermochemistry in Gaussian. Wallingford, Gaussian, Inc., 2000.

Информация об авторах

Денис Владимирович Чачков, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, лаборатория суперкомпьютерного моделирования, отделение суперкомпьютерных систем и параллельных вычислений, Казанское отделение Межведомственного суперкомпьютерного центра – филиал федерального государственного автономного учреждения «Федеральный научный центр Научно-исследовательский институт системных исследований Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»

E-mail: de2005c@gmail.com

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0073-3672>

Олег Васильевич Михайлов, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры аналитической химии, сертификации и менеджмента качества, Казанский национальный исследовательский технологический университет

E-mail: olegmkhlv@gmail.com, ovm@kstu.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9136-5501>

Author Information

Denis V. Chachkov, Cand. Sci. (Chemistry), Leading Researcher, Laboratory of Supercomputer Modeling, Department of Supercomputer Systems and Parallel Computing, Kazan Department of Joint Supercomputer Center of Russian Academy of Sciences – Branch of Federal Scientific Center “Scientific Research Institute for System Analysis of National Research Center “Kurchatov Institute”

E-mail: de2005c@gmail.com

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0073-3672>

Oleg V. Mikhailov, Dr. Sci. (Chemistry), Full Professor, Department of Analytical Chemistry, Certification and Quality Management, Kazan National Research Technological University

E-mail: olegmkhlv@gmail.com, ovm@kstu.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9136-5501>

Поступила в редакцию 02.05.2024

Принята к публикации 02.07.2024

Received May 2, 2024

Accepted July 2, 2024