

УДК 541.49

Д. В. Чачков, О. В. Михайлов, Т. Ф. Шамсутдинов

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР ПОЛИАЗАМАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ
И ИХ ИЗМЕНЕНИИ ПРИ КООРДИНАЦИИ С ИОНАМИ 3d-ЭЛЕМЕНТОВ
ПО ДАННЫМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОГО РАСЧЕТА МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ.
VII. «ЖЕСТКОСТРУКТУРНЫЙ» МАКРООКТААЗАТЕТРАЦИКЛИЧЕСКИЙ ЛИГАНД,
ВОЗНИКАЮЩИЙ ПРИ ДЕМЕТАЛЛИРОВАНИИ ФТАЛОЦИАНИНОВЫХ ХЕЛАТОВ M(II) 3d-ЭЛЕМЕНТОВ

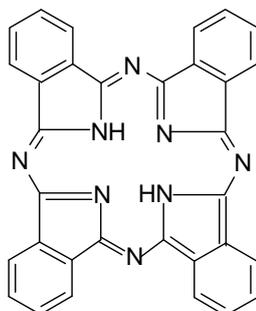
Ключевые слова: молекулярная структура, хелант, металлохелат, DFT, фталоцианин.

С использованием метода функционала плотности в варианте OPBE/TZVP и программы Gaussian09 определены ключевые параметры молекулярной структуры 16-членного октаазамакроциклического хеланта – фталоцианина, образующегося в результате деметаллирования содержащих его во внутренней координационной сфере металлохелатов M(II) (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn). Отмечено, что вышеуказанный хелант, равно как и образуемые им металлохелаты, являются строго плоскими и сколько-нибудь заметного искажения содержащегося в них 16-членного макроцикла (отклонения от компланарности) не имеет места.

Key words: molecular structure, chelant, metalchelate, DFT, phthalocyanine.

Using the OPBE/TZVP method and Gaussian09 program, the basic parameters of the molecular structure of 16-membered octaazamacrocyclic chelant phthalocyanine formed as a result of demetallation containing it in the inner coordination sphere of the M(II) metalchelates (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) have been identified. It has been noted that the above chelant as well as their metalchelates are strictly plane and any distortion of the 16-membered macrocycle (deviation from coplanarity) does not occur.

Ранее в [1-3] нами с использованием метода DFT были рассчитаны молекулярные структуры ряда макроциклических металлокомплексов двухзарядных ионов M(II) 3d-элементов, содержащих во внутренней координационной сфере октаазамакроциклический лиганд (хелант) – фталоцианин формулы I



I

При этом отмечалось, что для всех этих комплексов типична идеально плоская ориентация донорных центров хеланта (а именно – атомов азота) относительно комплексообразователя M(II). В связи с этим представляется интересным провести аналогичный расчет молекулярной структуры самого фталоцианина и установить, во-первых, соотношение между степенями некомпланарности 16-членного макроцикла указанного лиганда и макроциклов образуемых им металлохелатов, во-вторых, зависимость степень отклонения макроциклов в образуемых им металлохелатах от природы иона металла. Рассмотрению этого вопроса и посвящено настоящее краткое сообщение.

Расчет структуры макроциклического лиганда формулы I, равно как и образуемых им металлокомплексов, в настоящей работе был проведен методом

функционала плотности DFT в приближении OPBE/TZVP с использованием программного пакета Gaussian09 [4], апробированным нами ранее в ряде работ, в частности в публикации [5]. Соответствие найденных стационарных точек минимумам энергии во всех случаях доказывалось вычислением вторых производных энергии по координатам атомов; при этом все частоты имели положительные значения. Квантово-химические расчеты были осуществлены в Казанском Филиале Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН (<http://kbjscc.knc.ru>).

Результаты

Рассчитанная нами молекулярная структура фталоцианина представлена на рис. 1. С учетом того обстоятельства, что согласно многочисленным статистическим данным в органической химии даже 8-членные циклические структуры, не говоря уж о циклических структурах большей членности, обычно не являются строго плоскостными, можно ожидать, что и вышеуказанный хелант окажется некомпланарным. В качестве количественного критерия степени некомпланарности макроцикла как в рассматриваемом хеланте, так и в образуемых им металлокомплексах наиболее адекватной представляется разность между суммой внутренних валентных углов в макроцикле ($\angle N1C3N5 + \angle C3N5C2 + \angle N5C2N2 + \angle C2N2C1 + \angle N2C1N8 + \angle C1N8C8 + \angle N8C8N3 + \angle C8N3C7 + \angle N3C7N6 + \angle C7N6C6 + \angle N6C6N4 + \angle C6N4C5 + \angle N4C5N7 + \angle C5N7C4 + \angle N7C4N1 + \angle C4N1C3$) и суммой внутренних углов в плоском 16-угольнике (2520°). Данные расчета этого параметра для вышеуказанных химических соединений

представлены в таблице 1. Как можно видеть из нее, во всех представленных в ней металлокомплексах сумма поименованных выше углов в точности равна 2520°, так что все они являются *идеально плоскими*.

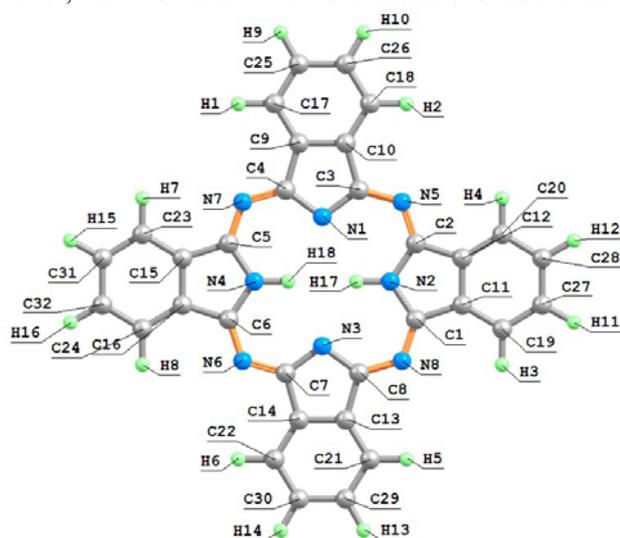


Рис. 1 - Молекулярная структура фталоцианинового лиганда

Таблица 1 – Суммы валентных углов в 16-членном макроцикле фталоцианина и его координационных соединений с различными ионами 3d-элементов M(II)

Объект [M(II)]	Сумма углов в 16-членном макроцикле град	Различие между суммой углов в 16-членном макроцикле и суммой углов в плоском 16-угольнике, град	Различие между суммой углов в 16-членном макроцикле и комплексе, град
Хелант	2520.0	0	-
V(II)	2520.0	0	0
Cr(II)	2520.0	0	0
Mn(II)	2520.0	0	0
Fe(II)	2520.0	0	0
Co(II)	2520.0	0	0
Ni(II)	2520.0	0	0
Cu(II)	2520.0	0	0
Zn(II)	2520.0	0	0

Аналогичное положение имеет место и в случае самого хеланта – фталоцианина, где эта сумма также совпадает с суммой внутренних углов плоского 16-

угольника. Тем не менее, несмотря на то что указанное совпадение, нельзя не отметить, что значения любого из вышеуказанных валентных конкретных углов в разных комплексах не идентичны друг другу. Наиболее заметно это различие выражено для углов $\angle C3N5C2$, $\angle C1N8C8$, $\angle C7N6C6$ и $\angle C5N7C4$, которые находятся в диапазоне значений от 121.0° [в комплексе Ni(II)] до 124.7° [в комплексе V(II)]. Как и следовало ожидать, валентные углы, в вершинах которых находятся атомы азота N1, N2, N3 и N4, в хеланте равны друг другу лишь попарно ($\angle C4N1C3 = \angle C8N3C7 = 253.0^\circ$, $\angle C2N2C1 = \angle C6N4C5 = 247.0^\circ$), что вполне понятно, поскольку атомы N2 и N4 связаны с атомами водорода, тогда как атомы N1 и N3 – нет. В связи с этим весьма интересно, что в комплексе Mn(II) эти углы также равны лишь попарно ($\angle C4N1C3 = \angle C8N3C7 = 251.7^\circ$, $\angle C2N2C1 = \angle C6N4C5 = 252.3^\circ$), тогда как во всех остальных комплексах рассматриваемых нами ионов M(II) они одинаковы и составляют в случае хелата V(II) 247.0°, хелата Cr(II) – 250.7°, Fe(II) – 253.4°, Co(II) – 252.9°, Ni(II) – 253.2°, Cu(II) – 251.2° и Zn(II) – 250.2°.

Авторы выражают свою искреннюю благодарность Российскому Фонду фундаментальных исследований (РФФИ), при финансовой поддержке которого подготовлена данная статья (грант № 09-03-97001).

Литература

1. Д.В. Чачков, О.В. Михайлов, *Вестник Казанского технологического университета*, **13**, 9, 63-67 (2010)
2. O.V. Mikhailov, D.V. Chachkov, *Herald of Kazan Technol. University*, **14**, 13, 77-83 (2011)
3. Д.В. Чачков, О.В. Михайлов, *Вестник Казанского технологического университета*, **14**, 15, 17-20 (2011)
4. **Gaussian 09, Revision A.01**, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, and D.J. Fox, **Gaussian, Inc.**, Wallingford CT, 2009
5. О.В. Михайлов, Д.В. Чачков, *Вестник Казанского Технологического Университета*, **15**, 3, 11-14 (2012)

© Д. В. Чачков – канд. хим. наук, ст. науч. сотр. Казанского филиала Межведомственного Суперкомпьютерного Центра РАН, chachkov@kstu.ru; О. В. Михайлов – д-р хим. наук, проф. каф. аналитической химии, сертификации и менеджмента качества КНИТУ, ovm@kstu.ru; Т. Ф. Шамсутдинов – канд. хим. наук, ст. препод. каф. систем автоматизированного проектирования КГАСУ, chachkov@kstu.ru.