

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 в хеланте 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 только 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 $^\circ$ [в комплексе Ni(II)] до 124.7 $^\circ$ [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 $^\circ$, хелата Cr(II) – 250.7 $^\circ$, Fe(II) – 253.4 $^\circ$, Co(II) – 252.9 $^\circ$, Ni(II) – 253.2 $^\circ$, Cu(II) – 251.2 $^\circ$ и Zn(II) – 250.2 $^\circ$.