

**ОБ ОСОБЕННОСТЯХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР ПОЛИАЗАМАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ
И ИХ ИЗМЕНЕНИИ ПРИ КООРДИНАЦИИ С ИОНАМИ 3d-ЭЛЕМЕНТОВ
ПО ДАННЫМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОГО РАСЧЕТА МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ.
II. 5,5,7,12,12,14-ГЕКСАМЕТИЛ-1,4,8,11-ТЕТРААЗАЦИКЛОТЕТРАДЕКАДИЕН-1,7-ТЕТРАТИОН-2,3,9,10,
ВОЗНИКАЮЩИЙ ПРИ ТЕМПЛАТНОМ СИНТЕЗЕ МЕТАЛЛОХЕЛАТОВ В СИСТЕМАХ
ИОН M(II) 3d-ЭЛЕМЕНТА – ЭТАНДИТИОАМИД– ПРОПАНОН
И ПОСЛЕДУЮЩЕМ ИХ ДЕМЕТАЛЛИРОВАНИИ**

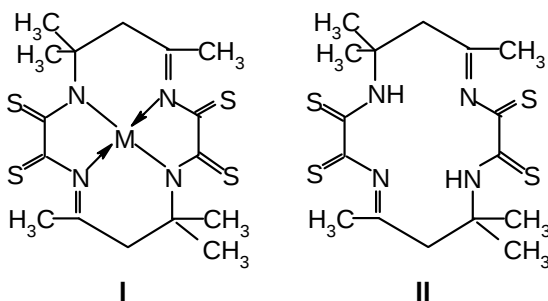
Ключевые слова: молекулярная структура, хелант, металлохелат, DFT, 5,5,7,12,12,14-гексаметил-1,4,8,11-тетраазациклотетрадекадиен-1,7-тетратион-2,3,9,10.

С использованием метода DFT OPBE/TZVP и программы Gaussian09 определены ключевые параметры молекулярной структуры 14-членного макроциклического хеланта 5,5,7,12,12,14-гексаметил-1,4,8,11-тетраазацикло-тетрадекадиен-1,7-тетратион-2,3,9,10, образующегося в результате деметаллирования содержащих его во внутренней координационной сфере металлохелатов M(II) (M= Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn). Отмечено, что вышеуказанный хелант характеризуется большим отклонением макроцикла от компланарности; при этом в хелатах первых четырех поименованных выше M(II) данное отклонение больше, в последних же двух – меньше, нежели в самом хеланте.

Key words: molecular structure, chelant, metalchelate DFT, 5,5,7,12,12,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane-1,7-tetrathione-2,3,9,10.

Using the method of DFT OPBE/TZVP and Gaussian09 program, the basic parameters of the molecular structure of 14-membered macrocyclic chelant formed as a result of demetallation containing it in the inner coordination sphere of the M(II) metalchelates (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) have been identified. It has been noted that the above chelant characterized by large distortion of the macrocycle deviation from coplanarity; in addition, the deviation from coplanarity in chelates of first four M(II) indicated above, is bigger, in last two ones, is lesser than in the given chelant.

В [1] нами был осуществлен квантово-химический расчет молекулярных структур (5656)макротетрациклических металлохелатов общей формулы I (M= Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) с использованием метода функционала плотности и показано, что такие координационные соединения отличаются весьма заметно выраженной некомпланарностью. С учетом данного обстоятельства интересно сопоставить молекулярные структуры вышеуказанных комплексов с молекулярной структурой находящегося в их внутренней координационной сфере макроциклического лиганда – 5,5,7,12,12,14-гексаметил-1,4,8,11-тетраазациклотетрадекадиен-1,7-тетратион-2,3,9,10 формулы II



и установить соотношение между степенями некомпланарности макроцикла хеланта и макроциклов образуемых ими металлохелатов с формулой I; настоящее краткое сообщение посвящено рассмотрению данного вопроса. Расчет структуры макроциклического хеланта, равно как и образуемых им металло-

комплексов с указанными выше M(II) был проведен методом функционала плотности (DFT) в варианте OPBE/TZVP, детали которого описаны в работах [2-5] и апробированный нами ранее в [6], с использованием программы с использованием программного пакета Gaussian09 [7]. 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 проведены в Казанском Филиале Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН (<http://kbjscc.knc.ru>); результаты этого расчета представлены ниже.

Результаты

Молекулярная структура поименованного выше хеланта II представлена на рис. 1. С учетом полученных нами ранее в [1] данных о том, что образуемые им хелатные комплексы перечисленных выше ионов M(II) 3d-элементов обладают отчетливо выраженной некомпланарностью, а также того обстоятельства, что согласно многочисленным статистическим данным в органической химии уже 8-членные циклические структуры, как правило, не являются строго плоскостными, можно прогнозировать, что и рассматриваемый нами хелант с формулой II скорее всего окажется некомпланарным; расчеты подтвердили справедливость подобного прогноза.

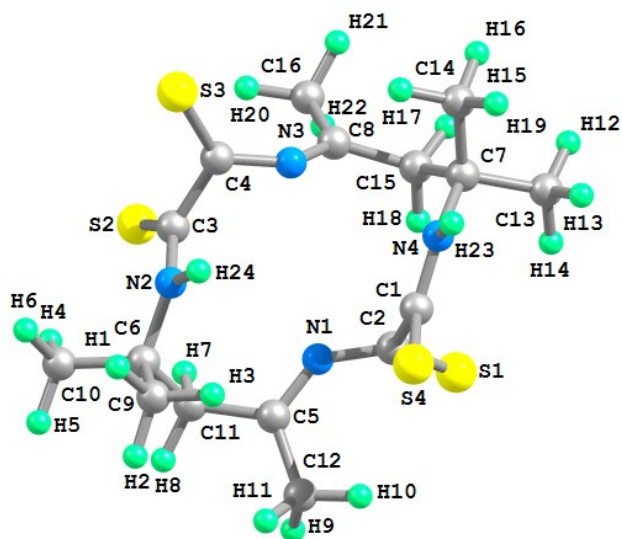


Рис. 1 - Молекулярная структура 5,5,7,12,12,14-гексаметил-1,4,8,11-тетраазамакроцикло-тетрадекадиен-1,7-тетратиона-2,3,9,10

В качестве количественного критерия степени некомпланарности макроцикла как в рассматриваемом хеланте, так и в образуемых им металлокомплексах представляется полезной разность между суммой внутренних валентных углов в макроцикле ($\angle C5C11C6 + \angle C11C6N2 + \angle C6N2C3 + \angle N2C3C4 + \angle C3C4N3 + \angle C4N3C8 + \angle N3C8C15 + \angle C8C15C7 + \angle C15C7N4 + \angle C7N4C1 + \angle N4C1C2 + \angle C1C2N1 + \angle C2N1C5 + \angle N1C5C11$) и суммой внутренних углов в плоском 14-угольнике (2160°). Данные расчета этого параметра для рассматриваемых нами химических соединений представлены в таблице 1. Как можно видеть из нее, в случае $M = Mn, Fe, Co, Ni$ степень отклонения суммы поименованных выше углов от значения 2160° , соответствующей плоскому 14-угольнику [от 104.6° в случае $Mn(II)$ до 109.8° в случае $Co(II)$] превосходит аналогичный параметр для хеланта (94.3°); при этом в указанном ряду при переходе от Mn к Co эти значения по модулю повышаются, при переходе же от Co к Ni – понижаются. Соответственно, разности между суммой внутренних углов в 14-членном макроцикле хеланта и суммами внутренних углов в 14-членных макроциклах образуемых им металлохелатах при переходе $Mn - Co$ убывают, при переходе $Co - Ni$ убывают. В случае же $M = Cu, Zn$ ситуация иная: здесь степень отклонения вышеуказанной суммы углов от 2160° меньше, чем у рассматриваемого хеланта (на 3.1 и 8.2° соответственно), и таким образом, можно утверждать, что в первых четырех случаях димеризация хелатов $3d$ -элементов с 5,5,7,12,12,14-гексаметил-1,4,8,11-тетраазамакроцикло-тетрадекадиен-1,7-тетратионом способствует уменьшению искажения вышеуказанного 14-членного макроцикла, тогда как в двух последних – напротив, его усилению.

Таблица 1 – Суммы валентных углов в 5,5,7,12,12,14-гексаметил-1,4,8,11-тетраазамакроцикло-тетрадекадиен-1,7-тетратионе-2,3,9,10 и в его координационных соединениях с различными ионами $M(II)$ $3d$ -элементов

Объект $[M(II)]$	Сумма углов в 14-членном макроцикле $град$	Различие между суммой углов в 14-членном макроцикле и суммой углов плоского 14-угольника, $град$	Различие между суммой углов в 14-членном макроцикле в хеланте и комплексе, $град$
Хелант	2065.7	– 94.3	0.0
$Mn(II)$	2055.4	– 104.6	– 10.3
$Fe(II)$	2050.4	– 109.6	– 15.3
$Co(II)$	2050.2	– 109.8	– 15.5
$Ni(II)$	2051.2	– 108.8	– 14.5
$Cu(II)$	2068.8	– 91.2	+ 3.1
$Zn(II)$	2073.9	– 86.1	+ 8.2

Настоящее исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-03-97001), которому авторы выражают свою искреннюю благодарность.

Литература

- Д.В. Чачков, О.В. Михайлов, *Вестник Казанского Технологического Университета*, **13**, 9, 40-43 (2010)
- A. Schaefer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, **97**, 4, 2571-2577 (1992)
- A. Schaefer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, **100**, 8, 5829-5835 (1994)
- W.-M. Hoes, A. Cohen, N.C. Handy, *Chem. Phys. Lett.*, **341**, 4, 319-328 (2001)
- J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 7, 1396-1397 (1997)
- О.В. Михайлов, Д.В. Чачков, *Вестник Казанского Технологического Университета*, **15**, 3, 11-14 (2012)
- 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.