

О. В. Михайлов, Д. В. Чачков

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР ПОЛИАЗАМАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ И ИХ ИЗМЕНЕНИИ ПРИ КООРДИНАЦИИ С ИОНАМИ 3d-ЭЛЕМЕНТОВ

ПО ДАННЫМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОГО РАСЧЕТА МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ.

III. 6,7,13,14-ТЕТРАМЕТИЛ-3,10-ДИТИО-1,2,4,5,8,9,11,12-ОКТААЗАТЕТРАДЕКАТЕТРАЕН-1,5,7,11

ВОЗНИКАЮЩИЙ ПРИ «САМОСБОРКЕ» МЕТАЛЛОХЕЛАТОВ В СИСТЕМАХ

ИОН M(II) 3d-ЭЛЕМЕНТА – ГИДРАЗИНОМЕТАНТИОГИДРАЗИД – БУТАНДИОН-2,3

С ПОСЛЕДУЮЩИМ ИХ ДЕМЕТАЛЛИРОВАНИЕМ

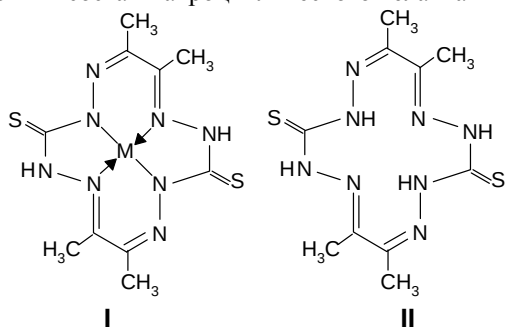
Ключевые слова: молекулярная структура, хелант, металлохелат, DFT, 6,7,13,14-тетраметил-3,10-дитио-1,2,4,5,8,9,11,12-октаазатетрадекатетраен-1,5,7,11.

С использованием метода DFT B3LYP 6-31G(d) и программы Gaussian09 определены ключевые параметры молекулярной структуры 14-членного макроциклического хеланта 6,7,13,14-тетраметил-3,10-дитио-1,2,4,5,8,9,11,12-октааза-тетрадекатетраена-1,5,7,11, образующегося в результате деметаллирования содержащих его во внутренней координационной сфере металлохелатов M(II) (M= Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn). Отмечено, что данный хелант, равно как и образуемые им комплексы с перечисленными выше M(II), обладает практически плоским макроциклом и при деметаллировании степень компланарности этого макроцикла практически не изменяется.

Key words: molecular structure, chelant, metalchelate, DFT, 6,7,13,14-tetramethyl-3,10-dithio-1,2,4,5,8,9,11,12-octaazatetradecatetraen-1,5,7,11.

Using the method of DFT B3LYP 6-31G (d) and Gaussian09 program, the key parameters of the molecular structure of 14-membered macrocyclic chelant formed as a result of demetallation of M(II) (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) metalchelates containing it in the inner coordination sphere, have been identified. It has been noted that the given chelant as well as its complexes with M(II) indicated above, has practically plane macrocycle and coplanarity degree of this macrocycle does not change practically at demetallation.

Ранее в [1-5] был осуществлен квантово-химический расчет молекулярных структур ряда (5656)макротетрациклических хелатов двухзарядных ионов 3d-элементов M(II) (M= Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) с использованием метода DFT в варианте B3LYP 6-31G(d) и показано, что вопреки ожиданиям все эти соединения являются неплоскими, причем с весьма значительным отклонением от компланарности. Во всех этих соединениях либо вообще отсутствовали кратные связи, либо в них было не более двух двойных связей. В то же время оказалось [6,7], что (6666)макротетрациклические комплексы этих же ионов с фталоцианином, содержащие несколько двойных связей, обладают строго плоскостной структурой. В связи с этим представляется интересным выяснить, насколько значительными окажутся отклонения от компланарности в (5656)макроциклических металлохелатах общей формулы I и у входящего в их состав макроциклического хеланта II



образующихся в результате темплатной реакции, протекающей между ионами M(II), гидразинометантиогидразидом $H_2N-NH-C(=S)-NH-NH_2$ и бутандионом-2,3 $H_3C-C(=O)-C(=O)-CH_3$. Как и в [1-5], расчет структуры макроциклического хеланта был проведен методом функционала плотности (DFT) с базисным набором B3LYP 6-31G(d) с использованием программного пакета Gaussian09 [8]. Соответствие найденных стационарных точек минимумам энергии во всех случаях доказывалось вычислением вторых производных энергии по координатам атомов; при этом все частоты имели положительные значения. Все эти расчеты были проведены в Казанском Филиале Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН (<http://kbjssc.knc.ru>). Их результаты и представлены в данном сообщении.

Результаты

Молекулярная структура поименованного выше хеланта II показана на рис. 1. Сразу же отметим весьма примечательное обстоятельство: вопреки многочисленным статистическим данным в органической химии, согласно которым циклические структуры с числом атомов 8 и более как правило, не являются строго плоскостными, как комплексы общей формулы I, так и хелант II обладают почти идеально плоской структурой. Количественным критерием степени некомпланарности макроцикла как в рассматриваемом хеланте, так и в образуемых им металлокомплексах может служить разность между суммой внутренних валентных углов в макроцикле

($\angle N8C6C3 + \angle C6C3N4 + \angle C3N4N5 + \angle N4N5C1 + \angle N5C1N1 + \angle C1N1N7 + \angle N1N7C5 + \angle N7C5C4 + \angle C5C4N2 + \angle C4N2N6 + \angle N2N6C2 + \angle N6C2N3 + \angle C2N3N8 + \angle N3N8C6$) и суммой внутренних углов в плоском 14-угольнике (2160°). Данные расчета этого параметра для вышеуказанных химических соединений представлены в таблице 1.

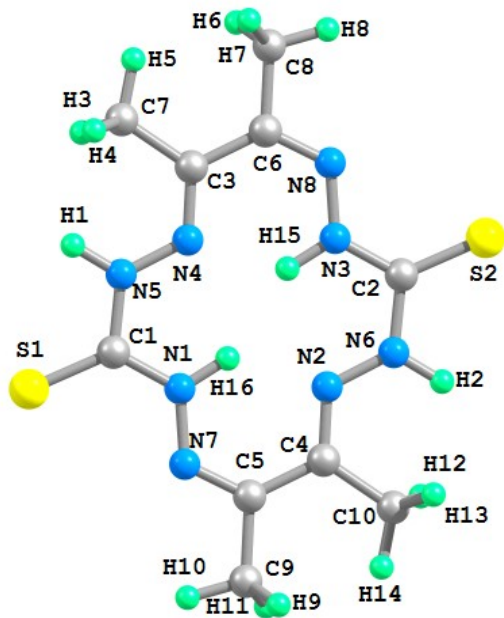


Рис. 1 - Молекулярная структура 6,7,13,14-тетраметил-3,10-дитио-1,2,4,5,8,9,11,12-октазатетрадекатетраена-1,5,7,11.

Таблица 1 – Суммы валентных углов в 14-членном макроцикле 6,7,13,14-тетраметил-3,10-дитио-1,2,4,5, 8,9,11,12-октазатетрадекатетраена-1,5,7,11 и его ко-ординационных соединений с различными ионами 3d-элементов M(II)

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	2159.8	-0.2	0.0
Mn(II)	2161.6	+1.6	+1.8
Fe(II)	2159.4	-0.6	-0.4
Co(II)	2159.6	-0.4	-0.2
Ni(II)	2159.6	-0.4	-0.2
Cu(II)	2159.8	-0.2	0.0

Zn(II)	2161.2	+1.2	+1.4
--------	--------	------	------

Как хорошо видно из нее, в любом из рассматриваемых нами металлокомплексах I степень отклонения суммы поименованных выше углов от значения 2160° весьма незначительна и по модулю не превосходит 2° . Аналогичное положение дел имеет место и в хеланте II, где эта сумма почти не отличается от только что указанного значения. ситуация. В связи с этим интересно отметить, что в комплексах Mn(II) и Zn(II) указанная сумма несколько больше 2160° , тогда как в комплексах остальных четырех M(II) – напротив, несколько меньше указанного значения. Таким образом, демееталлирование хелатов 3d-элементов с 6,7, 13,14-тетраметил-3,10-дитио-1,2,4,5,8,9,11,12-октаза-тетрадекатетраеном-1,5,7,11 не приводит к сколько-нибудь существенному искажению содержащегося в нем 14-членного макрогетероцикла и отклонению его от компланарности.

Материал данного сообщения подготовлен при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-03-97001).

Литература

- O.V. Mikhailov, D.V. Chachkov, *Macroheterocycles*, **2**, 3-4, 271-274 (2009)
- О.В. Михайлов, Д.В. Чачков, *Вестник Казанского технологического университета*, **13**, 7, 471-474 (2010)
- Д.В. Чачков, О.В. Михайлов, *Вестник Казанского технологического университета*, **14**, 18, 13-15 (2011)
- O.V. Mikhailov, D.V. Chachkov, *J. Coord. Chem.*, **63**, 24, 4309-4318 (2010)
- О.В. Михайлов, Д.В. Чачков, *Ж. неорг. химии*, **57**, 7, 1056-1061 (2012)
- Д.В. Чачков, О.В. Михайлов, *Вестник Казанского технологического университета*, **13**, 9, 63-65 (2010)
- Д.В. Чачков, О.В. Михайлов, *Вестник Казанского технологического университета*, **14**, 13, 77-81 (2011)
- 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.