

Д. В. Чачков, О. В. Михайлов

ИДЕАЛЬНО ПЛОСКИЕ (5555)МАКРОТЕТРАЦИКЛИЧЕСКИЕ ХЕЛАТЫ Co(II) И Ni(II) С 1,4,7,10-ТЕТРААЗАЦИКЛОДОДЕКАТРИЕН-1,3,8-ТЕТРАТИОНОМ-5,6,11,12 И ИХ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ

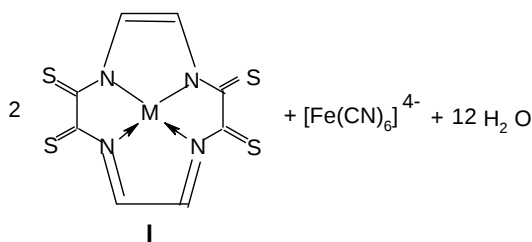
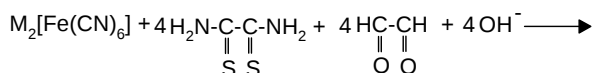
Ключевые слова: молекулярная структура, металлохелат, OPBE/TZVP, 1,4,7,10-тетраазациклододекатриен-1,3,8-тетратион-5,6,11,12.

С использованием метода OPBE/TZVP и программы Gaussian09 определены молекулярные структуры (5555)макротетрациклических хелатов Co(II) и Ni(II) с 1,4,7,10-тетраазациклододекатриен-1,3,8-тетратионом-5,6,11,12 с хелатным узлом MN₄, которые в принципе могут возникать в результате темплатных процессов между желатин-иммобилизованными гексацианоферратами(II) соответствующих ионов металлов M(II), этандитиоамидом (дитиооксамидом) и этандиалем (глиоксалем). Отмечено, что оба этих металлохелата обладают идеально плоским строением, что является весьма редким явлением для макротетрациклических металлокомплексов.

Key words: molecular structure, metalchelate, OPBE/TZVP, 1,4,7,10-tetraazacyclododekatrien-1,3,8-tetrathione-5,6,11,12.

By using OPBE/TZVP method and Gaussian09 program, molecular structures of (5555)macrotetracyclic Co(II) and Ni(II), chelates with 1,4,7,10-tetraazacyclododekatrien-1,3,8-tetrathione-5,6,11,12 with MN₄ chelate groupings that, in principle, may be formed as a result of template reactions between gelatin-immobilized hexacyanoferrates(II) of corresponding M(II), ethanedithioamide (dithiooxamide) and ethanedial (glyoxal), have been elaborated. It has been noted that both these metalchelates have ideally plane structure that is extremely rare phenomenon for macrotetracyclic metalcomplexes.

Для взаимодействия между ионами M(II), дитиооксамидом H₂N–C(=S)–C(=S)–NH₂ и глиоксалем CH(=O)–CH(=O) можно ожидать образования (5555) макротетрациклических хелатов I с тетрадентатным циклическим лигандом – 1,4,7,10-тетраазациклододекатриен-1,3,8-тетратион-5,6,11,12, в которых он координирован к иону металла M(II) через четыре атома N (M= Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn):



Экспериментальных данных, подтверждающих или же опровергающих указанную возможность, в настоящее время в литературе нет. В связи с этим для решения вопроса о том, могут ли в тройных системах ион M(II)–дитиооксамид–глиоксаль образовываться указанные металлохелаты, представляется целесообразным провести квантово-химический расчет молекулярных структур металлокомплексов I с использованием широко применяющегося в настоящее время метода функционала плотности OPBE/TZVP, детали которого описаны в работах [1–4], апробированный нами ранее в [5] для расчета близких по типу металлохелатов. Нами был проведен подобный расчет с использованием программного пакета Gaussian09 [6]. Соответствие найденных при этом 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>). В настоящей статье кратко обсуждаются результаты вышеуказанного расчета.

Результаты

Проведенные нами расчеты параметров молекулярных структур металлохелатов I свидетельствуют о том, что вопреки ожиданиям компланарными или близкими к таковым оказываются лишь комплексы Fe(II), Co(II) и Ni(II) с суммами валентных углов в металлохелатных циклах и суммами невалентных углов, весьма близкими или равными 360°, и суммами внутренних валентных углов в каждом из 5-членных циклов, близкими или равными сумме внутренних углов плоского пятиугольника (540°). Комплексы же Mn(II), Cu(II) и Zn(II) обладают квазипирамидальным строением хелатного узла MN₄, хотя и здесь суммы невалентных углов в этих узлах равны 360°, а суммы внутренних валентных углов в каждом из 5-членных циклов – близки к 540°. На этом фоне особо выделяются комплексы Co(II) и Ni(II), которые обладают идеально плоским строением – первые две из поименованных выше сумм валентных углов составляют в них точно 360°, остальные четыре – точно 540°. В этих металлохелатах все связи M–N одинаковы по длине [по 178.9 пм в случае хелата Co(II) и по 177.5 пм – в случае хелата Ni(II)]. Это тоже уникальное явление, ибо во всех до сих пор изученных нами макротетрациклических металлохелатах подобного равенства длин связей металл – азот не наблюдалось. Валентные углы N–M–N в хелатном узле MN₄ в обоих этих комплексах попарно равны друг другу [по 89.8° и 90.2° как в хелате Co(II), так и в хелате Ni(II)] и, как видно из этих цифр, почти не отличаются от 90°. Тем не менее, ни один из металлохелатных циклов не является правильным пятиугольником, да и сами

эти циклы по величинам внутренних углов в них попарно различны (пусть эти различия и не слишком значительны). Характерно также то, что оба этих комплекса обладают нулевым электрическим моментом диполя.

Молекулярные структуры рассматриваемых нами металлохелатов типа I и входящего в их состав макроциклического лиганда представлены на рис. 1. В связи с

этим весьма любопытно то обстоятельство, что этот лиганд сам по себе характеризуется некомпланарной структурой (рис. 1а) и что формирование его плоской структуры становится возможным лишь в ходе комплексообразования его именно с Co(II) и Ni(II), но не с другими ионами 3d-элементов.

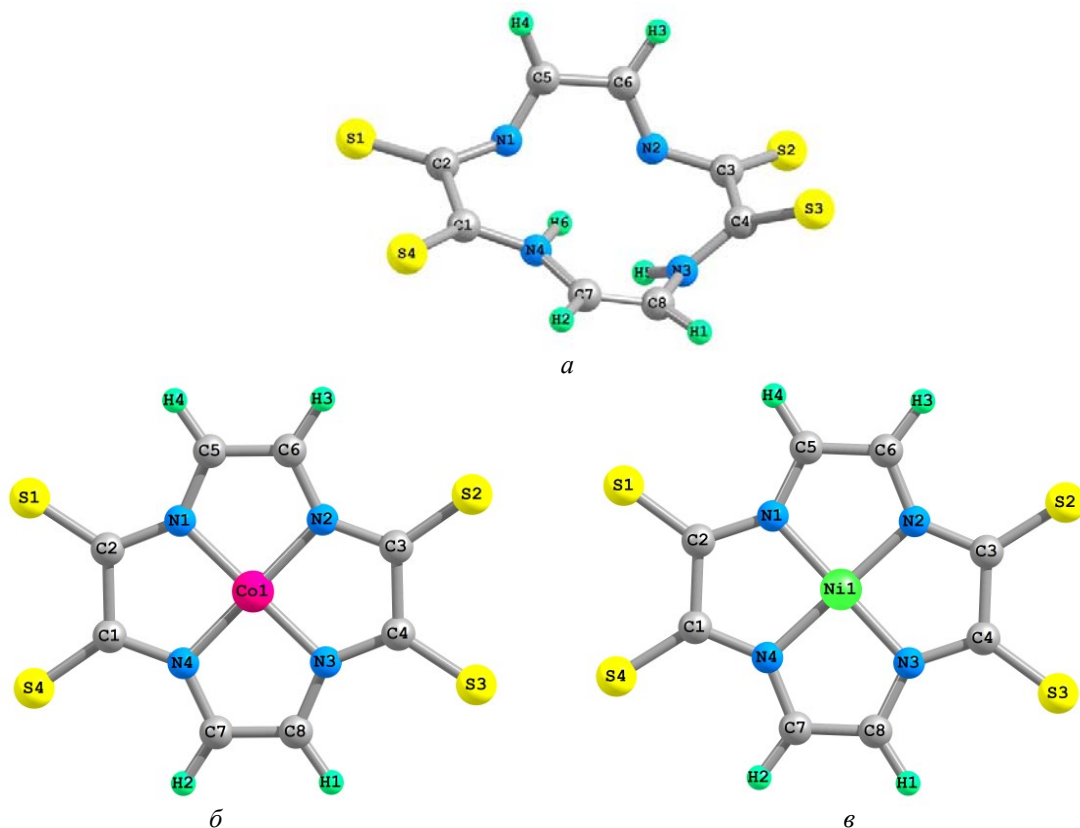


Рис. 1 - Молекулярная структура 1,4,7,10-тетраазациклододекатриен-1,3,8-тетратиона-5,6,11,12 (а) и его координационных соединений с Co(II) (б) и с Ni(II) (в)

Спиновые мультиплетности основных состояний комплексов I [в случае Co(II) – 2, Ni(II) – 1] свидетельствуют о том, что оба они относятся к категории низкоспиновых. При этом различие в энергиях молекулярных структур со спиновой мультиплетностью, отличной от мультиплетности основного состояния, достаточно велико [71.3 кДж/моль в случае Co(II) и 37.4 кДж/моль в случае Ni(II)], так что спин-кроссовер здесь маловероятен.

Настоящее исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-03-97001).

Литература

1. A. Schaefer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, **97**, 4, 2571-2577 (1992)
2. A. Schaefer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, **100**, 8, 5829-5835 (1994)
3. W.-M. Hoes, A. Cohen, N.C. Handy, *Chem. Phys. Lett.*, **341**, 4, 319-328 (2001)
4. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 7, 1396-1397 (1997)
5. О.В. Михайлов, Д.В. Чачков, *Вестник Казанского Технологического Университета*, **15**, 3, 11-14 (2012)
6. **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.