

УДК 541.49

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.**

**V. 1,3,6,8,10,13-ГЕКСААЗАЦИКЛОТЕТРАДЕКАНТЕТРАТИОН-4,5,11,12,**

**ВОЗНИКАЮЩИЙ ПРИ «САМОСБОРКЕ» МЕТАЛЛОХЕЛАТОВ В СИСТЕМАХ ИОН M(II) 3d-ЭЛЕМЕНТА–  
ЭТАНДИТИОАМИД– ФОРМАЛЬДЕГИД– АММИАК С ПОСЛЕДУЮЩИМ ИХ ДЕМЕТАЛЛИРОВАНИЕМ**

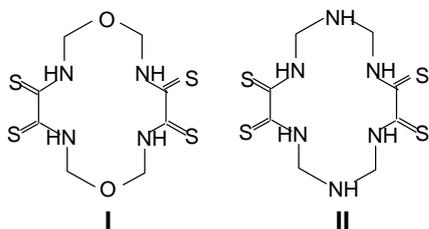
*Ключевые слова:* молекулярная структура, хелант, металлохелат, DFT, 1,3,6,8,10,13-гексаазациклотетрадекантетратион-4,5,11,12.

*С использованием метода функционала плотности в варианте OPBE/TZVP и программы Gaussian09 определены ключевые параметры молекулярной структуры 14-членного макроциклического хеланта – 1,3,6,8,10,13-гексааза-циклотетрадекантетратиона-4,5,11,12, образующегося в результате деметаллирования содержащих его во внутренней координационной сфере металлохелатов M(II) (M= Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn). Отмечено, что вышеуказанный хелант характеризуется несколько меньшим искажением макроцикла (отклонением от компланарности), нежели любое из образуемых им вышеуказанных координационных соединений.*

*Key words:* molecular structure, chelant, metalchelate, DFT, 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecanetetratione-2,3,9,10.

*Using the OPBE/TZVP method and Gaussian09 program, the basic parameters of the molecular structure of 14-membered macrocyclic chelant, 1,3,6,8,10,13-hexaazacyclotetradecanetetratione-4,5,11,12 which is formed as a result of demetallation containing it in the inner coordination sphere of the M(II) metal chelates (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) have been identified. It has been noted that the above chelant is characterized by some lesser distortion of the macrocycle (deviation from coplanarity) than any of them formed by the above coordination compounds.*

В Сообщении I [1] нами с использованием метода DFT была рассчитана молекулярная структура макроциклического хеланта, возникающего при деметаллировании хелатных комплексов, образующихся при темплатном синтезе в системах M(II) – этандитиоамид – формальдегид, а именно 1,8-диокса-3,6,10,13-тетраазациклотетрадекантетратиона-4,5,11,12 формулы I. При этом отмечалось, что этот хелант, равно как и описанные в [2] его координационные соединения с Cr(II), Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II), обладает весьма резко выраженной некомпланарностью, а также то, что эта некомпланарность хеланта выражена в существенно большей степени по сравнению с таковой у его металлокомплексов [1]. В связи с этим представляется интересным сопоставить молекулярную структуру указанного хеланта с молекулярной структурой близкого к нему по строению макроциклического соединения, в котором атомы кислорода заменены на иминогруппы –NH–, а именно 1,3,6,8,10,13-гексаазациклотетрадекантетратиона-4,5,11,12 формулы II



образующегося при деметаллировании возникающих в системах M(II) – этандитиоамид – формальдегид – аммиак металлохелатов и установить тем самым, во-первых, соотношение между степенями некомпланарности макроцикла указанного хеланта и макроциклов образуемых ими металлохелатов, во-вторых, зависимость степень отклонения макроциклов в образуемых хелантом II комплексах от природы иона металла. Рассмотрению этого вопроса и посвящено настоящее краткое сообщение. Расчет структуры макроциклического хеланта был проведен методом DFT в приближении OPBE/TZVP с использованием программы с использованием программного пакета Gaussian09 [3], апробированным нами ранее в предшествующей работе [4]. 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://kbjsec.knc.ru>).

### Результаты

Молекулярная структура вышеуказанного хеланта II представлена на рис. 1. С учетом известных данных [1,2], а также 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 хелат с формулой II окажется некомпланарным; именно так оно и оказалось в действительности.

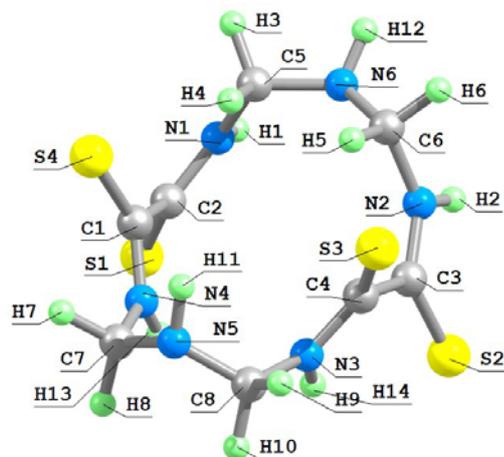


Рис. 1 - Молекулярная структура 1,3,6,8,10,13-гексаазациклотетрадекантетратиона-4,5,11,12

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 ( $\angle N6C6N2 + \angle C6N2C3 + \angle N2C3C4 + \angle C3C4N3 + \angle C4N3C8 + \angle N3C8N5 + \angle C8N5C7 + \angle N5C7N4 + \angle C7N4C1 + \angle N4C1C2 + \angle C1C2N1 + \angle C2N1C5 + \angle N1C5N6 + \angle C5N6C6$ ) и суммой внутренних углов в плоском 14-угольнике ( $2160^\circ$ ). Данные расчета этого параметра для вышеуказанных химических соединений представлены в таблице 1. Как можно видеть

Таблица 1 – Суммы валентных углов в 14-членном макроцикле 1,3,6,8,10,13-гексаазациклотетрадекантетратиона-4,5,11,12 и его координационных 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 в плоском 14-угольнике, град	Различие между суммой углов в 14-членном макроцикле в хеланте и комплексе, град
Хелант	2087.6	- 72.4	0
Cr(II)	2083.5	- 76.5	+ 4.1
Mn(II)	2077.3	- 82.7	+ 10.3
Fe(II)	2081.8	- 78.2	+ 5.8
Co(II)	2087.4	- 72.6	+ 0.2
Ni(II)	2085.0	- 75.0	+ 2.6
Cu(II)	2085.6	- 74.4	+ 2.0
Zn(II)	2080.6	- 79.4	+ 7.0

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

из нее, во всех представленных в ней металлокомплексах степень отклонения суммы поименованных выше углов от значения  $2160^\circ$  [от  $72.6^\circ$  (Co(II)) до  $82.7^\circ$  (Mn(II))] несколько больше, нежели таковая для хеланта ( $72.4^\circ$ ); при этом при переходе Cr– Mn эти значения по модулю возрастают, Mn– Co – убывают, Co– Ni – возрастают, Ni– Cu – убывают и Cu– Zn – вновь возрастают. Соответственно изменяются и разности между суммой внутренних углов в 14-членном макроцикле хеланта и суммами внутренних углов в 14-членном макроцикле образуемых им металлохелатах (табл. 1). В целом же, как можно заметить из вышесказанного, деметаллирование хелатов 3d-элементов с 1,3,6,8,10,13-гексаазациклотетрадекантетратиона-4,5,11,12 способствует пусть и не слишком заметному, но все же уменьшению степени искажению вышеуказанного 14-членного макроцикла. В связи с этим интересно отметить, что в случае 1,8-диокса-3,6,10,13-тетраазациклотетрадекантетратиона-4,5,11,12 имеет место обратное положение дел [1].

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

### Литература

1. О.В. Михайлов, Д.В. Чачков, Т.Ф. Шамсутдинов, *Вестник Казанского технологического университета*, **15**, 16, 10-11 (2012)
2. O.V. Mikhailov, D.V. Chachkov, *Macrocyclics*, **2**, 3-4, 271-274 (2009)
3. **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
4. О.В. Михайлов, Д.В. Чачков, *Вестник Казанского Технологического Университета*, **15**, 3, 11-14 (2012)