

О. В. Михайлов, Д. В. Чачков, Т. Ф. Шамсутдинов

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

ПО ДАННЫМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОГО РАСЧЕТА МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ.

VI. 1,4,7,10-ТЕТРААЗАЦИКЛОДОДЕКАТРИЕН-1,3,8-ТЕТРАТИОН-5,6,11,12,

ОБРАЗУЮЩИЙСЯ ПРИ «САМОСБОРКЕ» МЕТАЛЛОХЕЛАТОВ В СИСТЕМАХ ИОН M(II) 3d-ЭЛЕМЕНТА–ЭТАНДИТИОАМИД–ГЛИОКСАЛЬ–2-ГИДРОКСИЭТАНДИОН С ПОСЛЕДУЮЩИМ ИХ ДЕМЕТАЛЛИРОВАНИЕМ

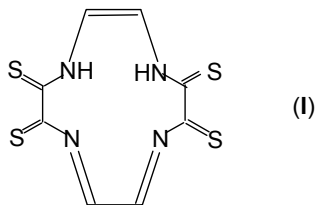
Ключевые слова: молекулярная структура, хелант, металлохелат, DFT, 1,4,7,10-тетраазаациклододекатриен-1,3,8-тетратион-5,6,11,12.

С использованием метода функционала плотности в варианте OPBE/TZVP и программы Gaussian09 определены ключевые параметры молекулярной структуры 12-членного макроциклического хеланта – 1,4,7,10-тетраазаациклододекатриен-1,3,8-тетратион-5,6,11,12, образующегося в результате деметаллирования содержащих его во внутренней координационной сфере металлохелатов M(II) (M= Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn). Отмечено, что вышеуказанный хелант в большинстве случаев характеризуется несколько меньшим отклонением макроцикла от компланарности, нежели образуемые им металлохелаты; исключения составляют лишь хелаты Co(II) и Ni(II), в которых этот макроцикл является практически плоским.

Key words: molecular structure, chelant, metalchelate, DFT, 1,4,7,10-tetraazacyclododecatrien-1,3,8-tetrathione-5,6,11,12.

Using the OPBE/TZVP method and Gaussian09 program, the basic parameters of the molecular structure of 12-membered macrocyclic chelant, 1,4,7,10-tetraazacyclododecatrien-1,3,8-tetrathione-5,6,11,12 which is formed as a result of demetallation containing it in the inner coordination sphere of the M(II) metal chelates (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) have been identified. It has been noted that the above chelant is characterized by some lesser deviation of macrocycle from coplanarity than any metalchelates formed by it; an exclusions are only Co(II) and Ni(II) chelates where this macrocycle is practically plane.

Ранее в [1] нами с использованием метода DFT была рассчитана молекулярная структура двух макроциклических хелатов с 1,4,7,10-тетраазаациклододекатриен-1,3,8-тетратион-5,6,11,12, а именно Co(II) и Ni(II), образующихся при «самосборке» металлохелатов в системах ион M(II) 3d-элемента–этандитиоамид–глиоксаль–2-гидроксиэтандин, и констатируется, что они являются почти идеально плоскими. С другой стороны, в ряде предыдущих наших работ, в частности [2-6], отмечалось, что во многих случаях координационные соединения Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II), содержащие полиазамакроциклические лиганды во внутренней координационной сфере, равно как и сами эти лиганды, обладают весьма резко выраженной некомпланарностью, а также то, что эта некомпланарность хеланта выражена в существенно большей степени по сравнению с таковой у его металлокомплексов. В связи с этим представляется интересным сопоставить молекулярные структуры рассмотренных в [1] плоских хелатов с молекулярной структурой хеланта (макроциклического лиганда) I, входящего в их состав, а также и металлохелатов ряда



других ионов M(II) 3d-элементов с этим же лигандом 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 I комплексах от природы иона M(II). Рассмотрению этого вопроса и посвящено данное краткое сообщение.

Расчет структуры макроциклического хеланта формулы I, а также образуемых им металлохелатов M(II) (M= Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) был осуществлен посредством метода функционала плотности (DFT) в приближении OPBE/TZVP с использованием программного пакета Gaussian09 [7], апробированным нами ранее в предшествующей работе [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. Квантово-химические расчеты были проведены на компьютерном оборудовании Казанского Филиала Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН (<http://kbjscc.knc.ru>).

Результаты

Молекулярная структура вышеуказанного хеланта формулы I представлена на рис. 1. С учетом известных данных, представленных, в частности, в обзоре [9], 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 хелант с вышеуказанной формулой не будет компланарным; так оно и оказалось в действительности (хотя справедливости ради и

стоит отметить, что степень отклонения его от компланарности и не столь уж значительна).

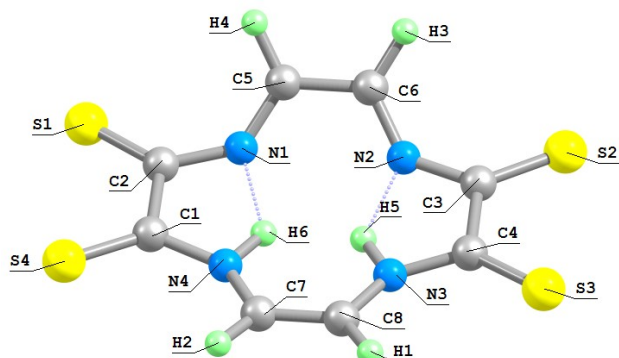


Рис. 1 – Молекулярная структура 1,4,7,10-тетрааза-циклодodeкатриен-1,3,8-тетратиона-5,6,11,12

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 ($\angle N1C2C1 + \angle C2C1N4 + \angle C1N4C7 + \angle N4C7C8 + \angle C7C8N3 + \angle C8N3C4 + \angle N3C4C3 + \angle C4C3N2 + \angle C3N2C6 + \angle N2C6C5 + \angle C6C5N1 + \angle C5N1C2$) и суммой внутренних углов в плоском 12-угольнике (1800°). Данные расчета этого параметра для вышеуказанных химических соединений представлены в табл. 1. Как можно видеть из нее, в большинстве

Таблица 1 – Суммы валентных углов в 12-членном макроцикле 1,4,7,10-тетрааза-циклодodeкатриен-1,3,8-тетратиона-5,6,11,12 и его координационных соединений с различными ионами 3d-элементов M(II)

Объект [M(II)]	Сумма углов в 12-членном макроцикле град	Различие между суммой углов в 14-членном макроцикле и суммой углов в плоском 12-угольнике, град	Различие между суммой углов в 12-членном макроцикле в хеланте и комплексе, град
Хелант	1811.2	+11.2	0.0
Mn(II)	1821.2	+21.2	+10.0
Fe(II)	1812.8	+12.8	+1.6
Co(II)	1800.0	0.0	-11.2
Ni(II)	1799.6	-0.4	-11.6
Cu(II)	1818.4	+18.4	+7.2
Zn(II)	1827.0	+27.0	+15.8

рассматриваемых металлокомплексов степень отклонения суммы поименованных выше углов от значе-

ния 1800° [от 12.8° (Fe(II)) до 27.0° (Zn(II))] несколько больше, нежели таковая для хеланта ($+11.2^\circ$); что примечательно, исключениями на этом фоне оказываются лишь те самые плоские хелаты Co(II) и Ni(II), о которых упоминалось в статье [1]. При этом при переходе от Mn к Ni эти значения снижаются, при переходе от Ni к Zn – возрастают. Соответственно изменяются и разности между суммой внутренних углов в 12-членном макроцикле хеланта и суммами внутренних углов в 12-членных макроциклах образуемых им металлохелатов (Табл. 1). Что характерно, во всех рассматриваемых здесь комплексах [за исключением хелатов Co(II) и Ni(II)], а также в самом хеланте этот макроцикл является невыпуклым, свидетельством чему является приведенные в Табл. 1 значения сумм его внутренних углов, большие чем 1800° . Таким образом, деме-таллирование хелатов 3d-элементов с 1,4,7,10-тетрааза-циклодodeкатриен-1,3,8-тетратионом-5,6,11,12 способствует пусть и не слишком заметному, но все же уменьшению степени искажению вышеуказанного макроцикла.

Литература

1. О.В. Михайлов, Д.В. Чачков, *Вестник Казанского технологического университета*, 15, 18, 26-27 (2012)
2. О.В. Михайлов, Д.В. Чачков, *Вестник Казанского технологического университета*, 13, 7, 471-473 (2010)
3. O.V. Mikhailov, *Int. J. Inorg. Materials.*, 3, 7, 1053-1061 (2001)
4. О.В. Михайлов, М.Р. Гафаров, Р.А. Юсупов, *Ж. общ. химии*, 70, 11, 1933-1934 (2000)
5. О.В. Михайлов, Д.В. Чачков, Т.Ф. Шамсутдинов, *Вестник Казанского технологического университета*, 15, 16, 10-11 (2012)
6. O.V. Mikhailov, D.V. Chachkov, *Macroheterocycles*, 2, 3-4, 271-274 (2009)
7. 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
8. О.В. Михайлов, Д.В. Чачков, *Вестник Казанского Технологического Университета*, 15, 3, 11-14 (2012)
9. O.V. Mikhailov, *Inorg. Chim. Acta*, 394, 1, 664-684 (2013)

© О. В. Михайлов – д-р хим. 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; Т. Ф. Шамсутдинов – канд. хим. наук, ст. препод. каф. систем автоматизированного проектирования КГАСУ, chachkov@kstu.ru.