

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

ОБ УСТОЙЧИВОСТИ АСИММЕТРИЧЕСКИХ (565)МАКРОТРИЦИКЛИЧЕСКИХ ХЕЛАТОВ

3d-ЭЛЕМЕНТОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ «САМОСБОРКЕ» В СИСТЕМАХ

ИОН M(II) –ДИТИООКСАМИД – ТИОСЕМИКАРБАЗИД – МЕТИЛЗАМЕЩЕННЫЙ ГЛИОКСАЛЬ

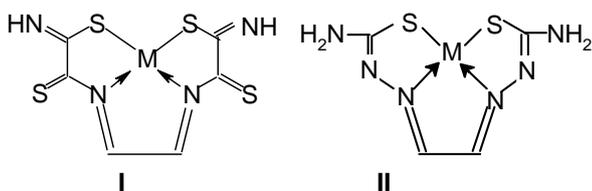
Ключевые слова: полная энергия, асимметрический металлохелат, DFT.

С использованием метода функционала плотности **DFT OPBE/TZVP** и программы **Gaussian09** осуществлен расчет полных энергий четырех типов изомерных асимметрических макротрициклических комплексов **Mn(II)**, **Fe(II)**, **Co(II)**, **Ni(II)**, **Cu(II)** и **Zn(II)**, способных образовываться при комплексообразовании между указанными ионами металлов, дитиооксамидом $H_2N-C(=S)-C(=S)-NH_2$, тиосемикарбазидом $H_2N-HN-C(=S)-NH_2$ и метильным замещенным глиоксалью $H_3C-C(=O)-CH(=O)$.

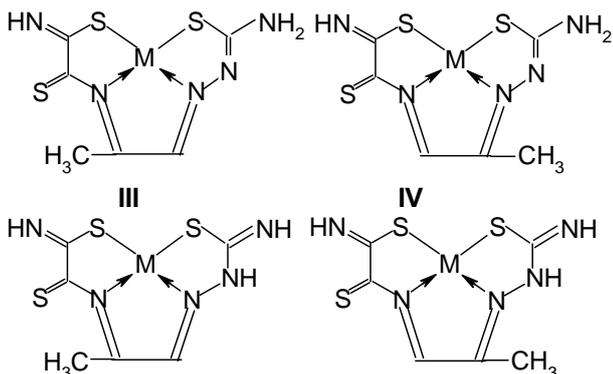
Key words: total energy, asymmetric metalchelate, DFT.

By using the density functional method **DFT OPBE / TZVP** and **Gaussian09** program, calculations of total energy of four types of asymmetric macrotricyclic isomeric complexes of **Mn(II)**, **Fe(II)**, **Co(II)**, **Ni(II)**, **Cu(II)** и **Zn(II)** that able to be formed by complexing between indicated metal ions, dithiooxamide $H_2N-C(=S)-C(=S)-NH_2$, thiosemicarbazide $H_2N-HN-C(=S)-NH_2$ and a methyl substituted of glyoxal $H_3C-C(=O)-CH(=O)$, has been carried out.

В [1] нами был проведен квантово-химический расчет молекулярных структур (565)макротрициклических металлохелатов типа **I**, образующихся при «самрсборке» в тройных системах **M(II)**– дитиооксамид $[H_2N-C(=S)-C(=S)-NH_2]$ – глиоксаль $HC(=O)-CH(=O)$ (**M**= Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) с использованием метода функционала плотности **DFT** и установлены отдельные детали относительно координации содержащегося в них макроциклического лиганда к ионам 3d-элементов. В более поздней работе [2] был осуществлен расчет близких им по структуре комплексов типа **II**, образующихся в тройных системах **M(II)** –тиосемикарбазид $[H_2N-HN-C(=S)-NH_2]$ –глиоксаль



В четверных же системах, содержащих оба вышеуказанных (N,S)-лигсона и метильное замещенное глиоксаль, становится возможной «самосборка» четырех асимметрических изомерных (565)макротрициклических металлохелатов **III**, **IV**, **V** и **VI**:

**V** **VI**

В связи с этим представляется интересным с помощью метода **DFT** выявить, комплексы какого из вышеуказанных типов **III – VI** являются наиболее устойчивыми для каждого из рассматриваемых нами ионов **M(II)** (**M**= Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn), для чего необходимо осуществить расчет полной энергии каждого из них; предлагаемое краткое сообщение и посвящено обсуждению данных, полученных в ходе подобного расчета. Этот расчет был проведен методом **DFT** в приближении **OPBE/TZVP** с использованием программы с использованием программного пакета **Gaussian09** [3], апробированным нами ранее в предшествующих работах [4-6]. 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://kbjscc.knc.ru>).

Результаты

Данные квантово-химического расчета полных энергий **E** указанных выше макротрициклических хелатов типов **III**, **IV**, **V** и **VI** для различных ионов **M(II)** в ряду **Mn– Zn** представлены в **Таблице 1**. Как трудно заметить, для хелатов **Mn**, **Fe**, **Co**, **Ni**, **Cu** имеет место соотношение полных энергий $E(IV) > E(III) > E(VI) > E(V)$ (здесь и далее $E(III)$, $E(IV)$, $E(V)$ и $E(VI)$ – полные энергии с учетом энергии нулевых колебаний комплексов типов **III**, **IV**, **V** и **VI** соответственно). Исключением на этом фоне оказываются лишь хелаты **Zn(II)**, где наименьшей полной энергией обладает комплекс **III** [при соотношении полных энергий $E(III) > E(IV) > E(V) > E(VI)$]. При этом различия между полными энергиями наиболее низкоэнергетического и следующего по уровню полной энергии комплексов для каждого из рассматриваемых ионов 3d-

Таблица 1 - Полные энергии E с учетом энергии нулевых колебаний комплексов III-VI для различных $M(II)$ в газовой фазе. Значения без скобок – полные энергии в ед. Hartree, в квадратных скобках – относительные энергии в кДж/моль. За 0.0 во всех случаях принята полная энергия комплекса с наименьшим значением E

$M(II)$	$E(III)$	$E(IV)$	$E(V)$	$E(VI)$
Mn(II)	-2852.228212 [27.3]	-2852.238629 [0.0]	-2852.207291 [82.3]	-2852.217230 [56.2]
Fe(II)	-2964.985677 [23.2]	-2964.994515 [0.0]	-2964.964800 [78.0]	-2964.973315 [55.7]
Co(II)	-3084.101701 [20.6]	-3084.109543 [0.0]	-3084.085542 [63.0]	-3084.084917 [64.7]
Ni(II)	-3209.726188 [19.6]	-3209.733650 [0.0]	-3209.701443 [84.6]	-3209.708689 [65.5]
Cu(II)	-3341.929552 [12.2]	-3341.934194 [0.0]	-3341.904007 [79.3]	-3341.908481 [67.5]
Zn(II)	-3480.851082 [0.0]	-3480.835446 [41.0]	-3480.827048 [63.1]	-3480.816162 [91.7]

элементов оказываются довольно-таки значительными по величине (20 кДж/моль и более), за исключением лишь $M = Cu$ (12.2 кДж/моль). Приведенные в табл. 1 данные о сравнительной устойчивости хелатов III, IV, V и VI относятся к газовой фазе, однако с учетом специфики как рассматриваемого здесь хелатного лиганда, равно как и ионов $M(II)$, есть основания считать, что при комплексообразовании в конденсированных средах ситуация не претерпит существенных изменений, по крайней мере в качественном отношении.

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

Литература

1. Михайлов О.В., Чачков Д.В. // Ж. неорг. химии, 2012. Т. 57, № 2. С. 247.
2. Михайлов О.В., Чачков Д.В. // Ж. неорг. химии, 2012. Т. 57, № 12. С. 1669.

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)
5. О.В. Михайлов, Д.В. Чачков, Т.Ф. Шамсутдинов, *Вестник Казанского технологического университета*, **16**, 5, 30-31 (2012)
6. О.В. Михайлов, Д.В. Чачков, *Вестник Казанского Технологического Университета*, **15**, 18, 26-27 (2012)

© Д. В. Чачков – канд. химических наук, старший научный сотрудник Казанского филиала Межведомственного Суперкомпьютерного Центра РАН, de2005c@gmail.com; О. В. Михайлов – д-р хим. наук, проф. каф. аналитической химии, сертификации и менеджмента качества КНИТУ, ovm@kstu.ru; Т. Ф. Шамсутдинов – канд. хим. наук, ст. препод. каф. систем автоматизированного проектирования КГАСУ, chachkov@kstu.ru.