

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.**

**IX. 1,4,8,11-ТЕТРААЗАЦИКЛОТЕТРАДЕКАДИЕН-1,7-ТЕТРАТИОН-2,3,9,10,
ОБРАЗУЮЩИЙСЯ ПРИ «САМОСБОРКЕ» МЕТАЛЛОХЕЛАТОВ В СИСТЕМАХ ИОН M(II) 3d-ЭЛЕМЕНТА–
ЭТАНДИТИОАМИД– 3-ГИДРОКСИПРОПАНАЛЬ**

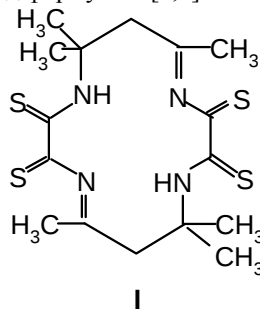
Ключевые слова: молекулярная структура, хелант, металлохелат, DFT, 1,4,8,11-тетраазациклотетрадекадиен-1,7-тетратион-2,3,9,10.

С использованием метода функционала плотности в варианте OPBE/TZVP и программы Gaussian09 определены ключевые параметры молекулярной структуры 14-членного макроциклического хеланта – 1,4,8,11-тетраазацикло-тетрадекадиен-1,7-тетратиона-2,3,9,10, возникающего в результате демеаллирования и последующей протонизации содержащих его во внутренней координационной сфере металлохелатов M(II) (M= Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn). Отмечено, что во всех рассматриваемых металлохелатах 14-членный макроцикл имеет меньшее отклонение от компланарности, нежели аналогичный макроцикл в хеланте.

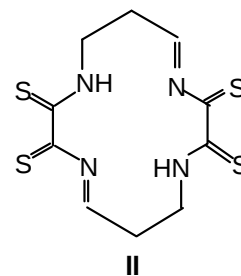
Key words: molecular structure, chelant, metalchelate, DFT, 1,4,8,11-tetrazacyclotetradecadien-1,7-tetrathione-2,3,9,10.

Using the OPBE/TZVP method and Gaussian09 program, the basic parameters of the molecular structure of 14-membered macrocyclic chelant, 1,4,8,11-tetrazacyclotetradecadien-1,7-tetrathione-2,3,9,10 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 in the all metalchelates under examination, 14-membered macrocycle has lesser deviation from co-planarity than similar macrocycle in the chelant.

Этандитиоамид $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{S})-\text{C}(=\text{S})-\text{NH}_2$, более известный в аналитической химии под названием «рубеановодородная кислота», обладает четырьмя потенциальными донорными центрами (два атома N и два атома S) и двумя достаточно подвижными атомами водорода, благодаря чему он, с одной стороны, легко образует очень прочные и интенсивно окрашенные хелатные комплексы с рядом ионов 3d-элементов [1], с другой – способен участвовать в реакциях «самосборки» и темплатного синтеза в качестве лигсона [2-7]. Ранее в ряде работ нами был осуществлен квантово-химический расчет по методу функционала плотности (DFT) (5656) макротетрациклических соединений, образующихся в результате темплатных процессов с участием данного лигсона, в частности в системах ион 3d-элемента – этандитиоамид – пропанон (ацетон) $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$, в состав которых входит хелатный лиганд формулы I [8,9]



При замене ацетона на 3-гидроксипропаналь $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}(=\text{O})-\text{CH}_3$ могут быть получены (5656)макротетрациклические металлохелаты, содержащие во внутренней координационной сфере лиганд II, аналогичный I, но без «периферийных» метильных групп:



В [8] было констатирувано, что в случае хелатов Mn(II), Fe(II), Co(II) и Ni(II) удаление иона металла из 14-членного макроцикла способствует уменьшению его искажения (под которым понимается прежде всего степень отклонения этого макроцикла от плоскостности), тогда как в двух в случае хелатов Cu(II) и Zn(II) – напротив, усилению этого искажения. В связи с этим представляется интересным проследить, как изменится положение дел, если из макроциклического хеланта I удалить все шесть метильных групп; теоретическому рассмотрению этого вопроса и посвящено настоящее краткое сообщение.

Расчет структуры макроциклического хеланта был проведен методом DFT OPBE/TZVP с использованием программы с использованием программного пакета Gaussian09 [10], апробированным нами ранее в предшествующей работе [11]. 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

Молекулярная структура хеланта II представлена на рис. 1. Как можно видеть из него, это соединение не является плоским и в этом отношении напоминает

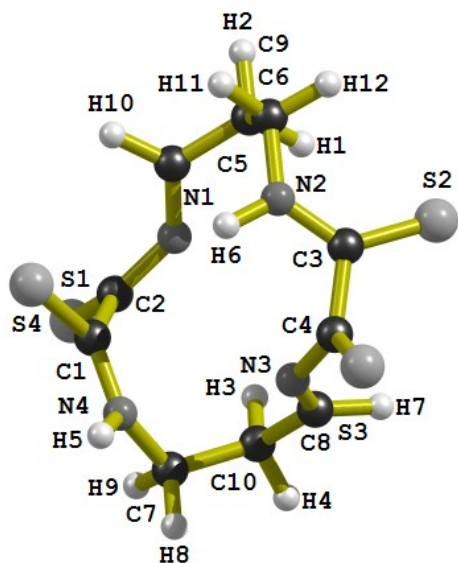


Рис. 1 - Молекулярная структура 1,4,8,11-тетраазициклотетрадекадиен-1,7-тетратиона-2,3,9,10

рассмотренное в [8] соединение I. В качестве количественного критерия степени некомпланарности макроцикла как в самом II, так и в образуемых им металлокомплексах наиболее адекватной представляется разность между суммой внутренних валентных углов в макроцикле ($\angle N1C5C9 + \angle C5C9C6 + \angle C9C6N2 + \angle C6N2C3 + \angle N2C3C4 + \angle C3C4N3 + \angle C4N3C8 + \angle N3C8C10 + \angle C8C10C7 + \angle C10C7N4 + \angle C7N4C1 + \angle N4C1C2 + \angle C1C2N1 + \angle C2N1C5$) и суммой внутренних углов в плоском 14-угольнике (2160°). Данные расчета этого параметра для вышеуказанных химических соединений представлены в таблице 1. Как можно видеть из нее, значения этих сумм как в самом хеланте II, так и в образуемых им металлокомплексах всегда меньше 2160° , при этом степень отклонения суммы поименованных выше углов от значения 2160° , соответствующей плоскому 14-угольнику [от 51.2° в случае $Zn(II)$ до 61.4° в случае $Co(II)$] меньше, нежели аналогичный параметр для хеланта (68.1°). При переходе от Mn к Co эти значения по модулю повышаются, при переходе же от Co к Ni – понижаются. Соответственно, разности между суммой внутренних углов в 14-членном макроцикле хеланта и суммами внутренних углов в в 14-членном макроциклах образуемых им металлохелатах при переходе Mn – Co убывают, при переходе Co – Zn убывают. Таким образом, можно утверждать, что во всех рассматриваемых нами координационных соединениях деме­таллирование хелатов 3d-элементов с 1,4,8,11-тетрааза­циклотетра­декадиен-1,7-тетратио­не-2,3,9,10 способствует усилению искажения вышеуказанного 14-членного макроцикла. Сопоставляя эти данные с аналогичными результатами, представленными в работе [8], можно заметить, что для каждого из рассматриваемых ионов M(II) степень отклонения

макроцикла от плоскостности в комплексах с гексаметилзамещенным 1,4,8,11-тетраазабициклотетрадекадиен-1,7-тетратиона-2,3,9,10 весьма существенно (более чем на 40°) больше, чем в комплексах с незамещенным 1,4,8,11-тетраазабициклотетрадекадиен-1,7-тетратионом-2,3,9,10, причем динамика изменения этого показателя в зависимости от природы иона металла практически одинакова.

Таблица 1 – Суммы валентных углов в 1,4,8,11-тетраазациклотетрадекадиен-1,7-тетратионе-2,3,9,10 и в его координационных соединениях с различными ионами М(II) 3d-элементов

Объект [M(II)]	Сумма углов в 14-членном макроцикле <i>град</i>	Различие между суммой углов в 14-членном макроцикле и суммой углов плоского 14-угольника, <i>град</i>	Различие между суммой углов в 14-членном макроцикле в хеланте и комплексе, <i>град</i>
Хелант	2091.9	– 68.1	0.0
Mn(II)	2107.2	– 52.8	+ 15.3
Fe(II)	2102.4	– 57.6	+ 10.5
Co(II)	2098.6	– 61.4	+ 6.7
Ni(II)	2099.0	– 61.0	+ 7.1
Cu(II)	2108.6	– 51.4	+ 16.7
Zn(II)	2108.8	– 51.2	+ 16.9

Таблица 2 – Суммы валентных углов в 5,5,7,12,12,14-гексаметильном замещенном 1,4,8,11-тетраазацикло-тетрадекадиен-1,7-тетраэтиона-2,3,9,10 и в его координационных соединениях с различными ионами $M(II)$ 3d-элементов (данные взяты из работы [8])

Объект [M(II)]	Сумма углов в 14-членном макроцикле <i>град</i>	Различие между суммой углов в 14-членном макроцикле и суммой углов плоского 14-угольника, <i>град</i>	Различие между суммой углов в 14-членном макроцикле в хеланте и комплексе, <i>град</i>
Хелант	2065.7	– 94.3	0.0
Mn(II)	2055.4	– 104.6	– 10.3
Fe(II)	2050.4	– 109.6	– 15.3
Co(II)	2050.2	– 109.8	– 15.5
Ni(II)	2051.2	– 108.8	– 14.5
Cu(II)	2068.8	– 91.2	+ 3.1
Zn(II)	2073.9	– 86.1	+ 8.2

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

Литература

1. Д. Перрин, *Органические аналитические реагенты*, М., Мир, 1967.

2. О.В. Михайлов, *Координационная химия*, **26**, 10, 750-762 (2000)
3. О.В. Михайлов, *Химическая технология*, **3**, 7, 2-10 (2001).
4. О.В. Михайлов, *Химическая технология*, **3**, 9, 10-15 (2001).
5. O.V. Mikhailov, A.I. Khamitova A.I., L.S. Shigapova, T.E. Busygina, *Transition Metal Chemistry*, **24**, 5, 503-510 (1999).
6. O.V. Mikhailov, A.I. Khamitova, *Transition Metal Chemistry*, **25**, 1, 26-31 (2000)
7. O.V. Mikhailov, *International Journal of Inorganic Materials*, **3**, 7, 1053-1061 (2001)
8. Д.В. Чачков, О.В. Михайлов, *Вестник Казанского Технологического Университета*, **15**, 17, 10-11 (2012)
9. Д.В. Чачков, О.В. Михайлов, *Журнал неорганической химии*, **58**, 9, 1199-1204 (2013)
10. **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
11. О.В. Михайлов, Д.В. Чачков, *Вестник Казанского Технологического Университета*, **15**, 3, 11-14 (2012)

© **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, de2005c@gmail.com; **Т. Ф. Шамсутдинов** – канд. хим. наук, ст. препод. каф. систем автоматизированного проектирования КГАСУ, chachkov@kstu.ru.