

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.

X. 5,7,9-ТРИИМИНО-1-ОКСА-3,6,8,11-ТЕТРААЗАЦИКЛОДОДЕКАНДИТИОН-4,10,

ОБРАЗУЮЩИЙСЯ ПРИ «САМОСБОРКЕ» МЕТАЛЛОХЕЛАТОВ В СИСТЕМАХ

ИОН M(II) 3d-ЭЛЕМЕНТА– 2-АМИНО-2-ТИОЭТАНАМИД– ДИАМИНОМЕТАНИМИН– МЕТАНАЛЬ

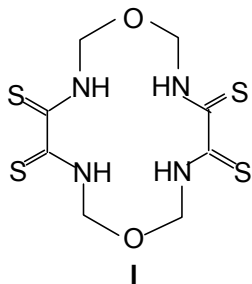
Ключевые слова: молекулярная структура, хелант, металлохелат, DFT, 5,7,9-триимино-1-окса-3,6,8,11-тетраазациклододекандитион-4,10.

С использованием метода функционала плотности в варианте OPBE/TZVP и программы Gaussian09 определены ключевые параметры молекулярной структуры 12-членного макроциклического хеланта – 5,7,9-триимино-1-окса-3,6,8,11-тетраазациклододекандитиона-4,10, возникающего в результате деметаллирования и последующей протонизации содержащих его во внутренней координационной сфере металлохелатов M(II) (M= Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn). Отмечено, что в хелатах Mn(II), Fe(II) и Co(II) 12-членный макроцикл имеет меньшую степень отклонение от компланарности, нежели аналогичный макроцикл в хеланте, в хелатах Cu(II) и Zn(II) – большую, в комплексе Ni(II) эти степени одинаковы.

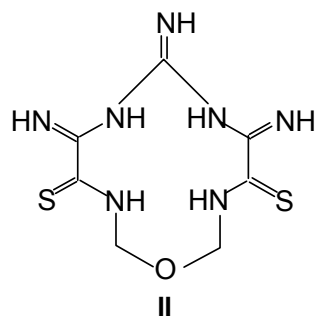
Key words: molecular structure, chelant, metalchelate, DFT, 5,7,9-triimino-1-oxa-3,6,8,11-tetraazacyclododecanedithione-4,10.

Using the OPBE/TZVP method and Gaussian09 program, the basic parameters of the molecular structure of 12-membered macrocyclic chelant, 5,7,9-triimino-1-oxa-3,6,8,11-tetraazacyclododecanedithione-4,10 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 Mn(II), Fe(II) and Co(II) chelates, 12-membered macrocycle has lesser deviation degree from co-planarity than similar macrocycle in the chelant, in Cu(II) and Zn(II) ones – the greater, in the Ni(II) complex these degrees are the same.

Ранее в [1-3] нами был осуществлен квантово-химический расчет по методу функционала плотности (DFT) ряда (5656)макротетрациклических металлохелатов 3d-элементов, содержащих во внутренней координационной сфере хелант формулы I



и образующихся в результате темплатных процессов с участием этандитиоамида $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{S})-\text{C}(=\text{S})-\text{NH}_2$ и метаналь (формальдегида) $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$, которые согласно данным [4-9] способны участвовать в качестве лигандов в разнообразных реакциях «самосборки» и темплатного синтеза. В Сообщении I [10] нами была рассчитана и молекулярная структура вышеуказанного хеланта. При замене этандитиоамида на его кислородсодержащий аналог – 2-амино-2-тиометанамид $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{S})-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$ и введении в процесс «самосборки» третьего лигандона – диаминометанимина (гуанидина) $(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}=\text{NH}$ могут быть получены (5656)макротетрациклические металлохелаты, содержащие во внутренней координационной сфере хелант II с теми же самыми 5-членными и одним 6-членным циклами, что и комплексы с хелантом I, но другой же 6-членный цикл заменен на 4-членный с теми же самыми двумя донорными атомами азота:



В [10] было констатировано, что в случае хелатов M(II) 3d-элементов (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) с хелантом I деметаллирование их способствует дополнительному искажению вышеуказанного 14-членного макроцикла. В связи с этим представляется интересным проследить, изменится ли и если да, то как положение дел при деметаллировании металлохелатом тех же самых ионов M(II), но содержащих во внутренней координационной сфере хелант II. Рассмотрение именно этот вопрос и будет являться предметом нашего дальнейшего повествования.

Расчет молекулярной структуры макроциклического хеланта формулы II был проведен методом DFT OPBE/TZVP с использованием программы с использованием программного пакета Gaussian09 [11], апробированным нами ранее в Сообщениях I–IX. Соответствие найденных стационарных точек минимумам энергии во всех случаях доказывалось вычислением вторых производных энергии по координатам атомов; при этом все частоты имели поло-

жительные значения. Квантово-химические расчеты были осуществлены на базе компьютерного оборудования и технологий Казанского Филиала Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН (<http://kbjscc.knc.ru>).

Результаты

Молекулярная структура хеланта **II** (5,7,9-триимино-1-окса-3,6,8,11-тетраазациклододекандитиона-4,10) представлена на рис. 1; как можно видеть из него, это соединение не является плоским и в этом отношении напоминает рассмотренное в [10] соединение

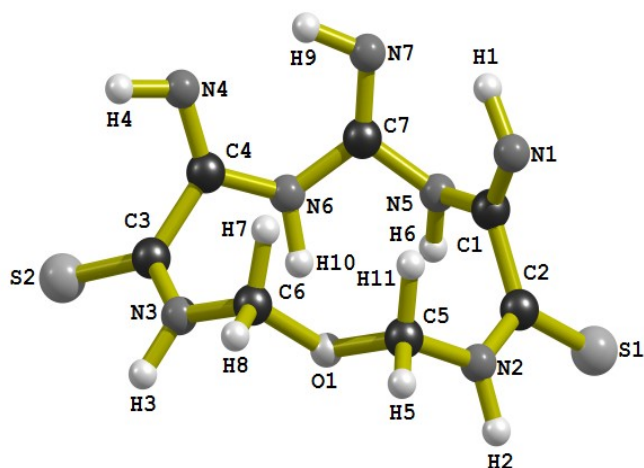


Рис. 1 - Молекулярная структура 5,7,9-триимино-1-окса-3,6,8,11-тетраазациклододекандитиона-4,10

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 ($\angle C6O1C5 + \angle O1C5N2 + \angle C5N2C2 + \angle N2C2C1 + \angle C2C1N5 + \angle C1N5C7 + \angle N5C7N6 + \angle C7N6C4 + \angle N6C4C3 + \angle C4C3N3 + \angle C3N3C6 + \angle N3C6O1$) и суммой внутренних углов в плоском 12-угольнике (1800°). 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 больше 1800° , так что этот макроцикл является *невыпуклым*; при этом степень отклонения суммы поименованных выше углов от значения 1800° , соответствующей плоскому 12-угольнику варьируется от 22.7° в случае $Co(II)$ до 44.5° в случае $Zn(II)$. Весьма примечательно, что для первого из этих $M(II)$ это значение *меньше*, во втором – больше, нежели аналогичный параметр для хеланта (29.8°). При переходе от Mn к Co эти значения по модулю понижаются, при переходе же от Co к Zn – повышаются; соответственно, и разности между суммой внутренних углов в 12-членном макроцикле хеланта и суммами внутренних углов в 14-членном макроциклах образуемых им металлохелатах в ряду $Mn - Co$ возрастают, в ряду же $Co - Zn$ убывают.

Таблица 1 – Суммы валентных углов в 5,7,9-триимино-1-окса-3,6,8,11-тетраазациклододекандитионе-4,10 и в его координационных соединениях с различными ионами $M(II)$ 3d-элементов

Объект $[M(II)]$	Сумма углов в 12-членном макроцикле град	Различие между суммой углов в 12-членном макроцикле и суммой углов плоского 12-угольника, град	Различие между суммой углов в 12-членном макроцикле в хеланте и комплексе, град
Хелант	1829.8	+ 29.8	0.0
$Mn(II)$	1828.7	+ 28.7	+ 1.1
$Fe(II)$	1824.3	+ 24.3	+ 5.5
$Co(II)$	1822.7	+ 22.7	+ 7.1
$Ni(II)$	1829.8	+ 29.8	0.0
$Cu(II)$	1842.6	+ 42.6	– 12.8
$Zn(II)$	1844.5	+ 44.5	– 14.7

С учетом всего только что сказанного можно утверждать, что в рассматриваемых нами комплексах $M(II)$ с 5,7,9-триимино-1-окса-3,6,8,11-тетраазациклододекандитионом-4,10 во внутренней координационной сфере демеаллирование в случае $M = Mn, Fe, Co$ способствует усилению искажения вышеуказанного 12-членного макроцикла, в случае же $M = Cu$ и Zn – напротив, его ослаблению. Комплекс же $Ni(II)$ занимает на этом фоне промежуточное положение, ибо в нем, что любопытно, сумма внутренних валентных углов в макроцикле в точности совпадает с таковой для самого 5,7,9-триимино-1-окса-3,6,8,11-тетрааза-циклододекандитиона-4,10 и, следовательно, удаление данного иона металла из комплекса никак не сказывается на степени искажения макроцикла. Сопоставляя данные по степени искажения макроцикла с аналогичными данными, представленными в [10], нетрудно заметить, в комплексах с хелантом **II** зависимость степени искажения от природы иона металла при демеаллировании оказывается существенно более резко выраженной, нежели в комплексах, образуемых хелантом **I**.

Литература

1. D.V. Chachkov, O.V. Mikhailov, *Macroheterocycles*, **2**, 3/4, 271-274 (2009)
2. D.V. Chachkov, O.V. Mikhailov, *Macroheterocycles*, **3**, 2/3, 167-170 (2010)
3. О.В. Михайлов, Д.В. Чачков, *Вестник Казанского Технологического Университета*, **13**, 7, 471-473 (2010)
4. О.В. Михайлов, *Координационная химия*, **26**, 10, 750-762 (2000)
5. О.В. Михайлов, *Химическая технология*, **3**, 7, 2- 10 (2001).
6. О.В. Михайлов, *Химическая технология*, **3**, 9, 10- 15 (2001).
7. O.V. Mikhailov, A.I. Khamitova A.I., L.S. Shigapova, T.E. Busygina, *Transition Metal Chemistry*, **24**, 5, 503-510 (1999).
8. O.V. Mikhailov, A.I. Khamitova, *Transition Metal Chemistry*, **25**, 1, 26-31 (2000)
9. O.V. Mikhailov, *International Journal of Inorganic Materials*, **3**, 7, 1053-1061 (2001)

10. О.В. Михайлов, Д.В. Чачков, Т.Ф. Шамсутдинов, *Вестник Казанского Технологического Университета*, **15**, 16, 10-11 (2012)

11. **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

© **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.