

Д. В. Чачков, О. В. Михайлов, 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.

XI. 5,11-ДИТИО-1,8-ДИОКСА-3,6,10,13-ТЕТРААЗАЦИКЛОТЕТРАДЕКАНДИОН-4,12

ОБРАЗУЮЩИЙСЯ ПРИ «САМОСБОРКЕ» МЕТАЛЛОХЕЛАТОВ В СИСТЕМАХ ИОН M(II) 3d-ЭЛЕМЕНТА–
2-АМИНО-2-ТИОЭТАНАМИД – ФОРМАЛЬДЕГИД

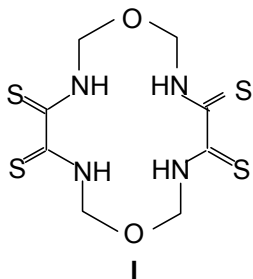
Ключевые слова: молекулярная структура, хелант, металлохелат, DFT, 5,11-дитио-1,8-диокса-3,6,10,13-тетраазациклотетрадекандион-4,12.

С использованием метода функционала плотности в варианте OPBE/TZVP и программы Gaussian09 определены ключевые параметры молекулярной структуры 14-членного макроциклического хеланта – 5,11-дитио-1,8-диокса-3,6,10,13-тетраазациклотетрадекандиона-4,12, 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.

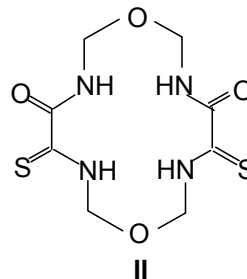
Key words: molecular structure, chelant, metalchelate, DFT, 5,11-dithio-1,8-dioxo-3,6,10,13-tetrazacyclotetradecanedione-4,12.

Using the OPBE/TZVP method and Gaussian09 program, the basic parameters of the molecular structure of 14-membered macrocyclic chelant, 5,11-dithio-1,8-dioxo-3,6,10,13-tetrazacyclotetradecanedione-4,12 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 in the all metalchelates under examination, 14-membered macrocycle has lesser deviation from co-planarity than similar macrocycle in the chelant.

Как известно, дитиооксамид $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{S})-\text{C}(=\text{S})-\text{NH}_2$ способен участвовать в реакциях темплатного синтеза (одна из разновидностей процессов «самосборки») в качестве лигандного синтона [1-6]. Ранее в [7,8]нами был осуществлен квантово-химический расчет по методу функционала плотности (DFT) некоторых (5656) макротетрациклических соединений, образующихся в результате темплатных процессов с участием данного лигсона, в частности в системах ион 3d-элемента – этандитиоамид – формальдегид $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$, в состав которых входит хелатный макроциклический лиганд с «хелатной клеткой» формулы I



При замене этандитиоамида на 2-амино-2-тиоэтанамид $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{S})-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$ могут быть получены (5656)макротетрациклические металлохелаты, содержащие во внутренней координационной сфере макроциклический лиганд II, аналогичный I, в котором два «периферийных» атома серы заменены на атомы кислорода:



В Сообщении I данного цикла [9] было констатировано, что в случае хелатов Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II) с макроциклическим хелантом формулы I удаление иона металла из 14-членного макроцикла способствует усилению его искажения (под которым понимается прежде всего степень отклонения этого макроцикла от плоскостности), причем наибольшее искажение имеет место в случае Mn(II), наименьшее же – в случае Co(II). В связи с этим интересным будет проследить, как изменится положение дел в случае комплексов, содержащих депротонированную форму макроциклического хеланта II; рассмотрению этого вопроса и посвящено настоящее краткое сообщение.

Расчет молекулярной структуры макроциклического хеланта II был проведен методом DFT OPBE/TZVP с использованием программного пакета Gaussian09 [10], апробированным нами ранее в публикациях [11-13]. 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 выполнены в Казанском

Результаты

Молекулярная структура хеланта **II** представлена на рис. 1; как можно видеть из него, это соединение, равно как и описанный в [10] хелант **I**, не является плоским. В качестве количественного критерия

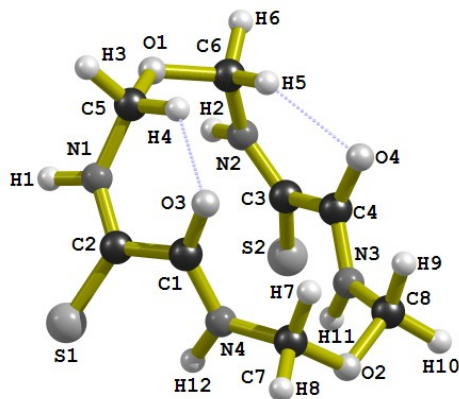


Рис. 1 - Молекулярная структура 5,7-дитио-1,8-диокса-3,6,10,13-тетрааза-циклотетрадекандиона-4,12

степени некомпланарности макроцикла как в самом **II**, так и в образуемых им металлокомплексах наиболее адекватной представляется разность между суммой внутренних валентных углов в макроцикле ($\angle C6O1C5 + \angle O1C5N1 + \angle C5N1C2 + \angle N1C2C1 + \angle C2C1N4 + \angle C1N4C7 + \angle N4C7O2 + \angle C7O2C8 + \angle O2C8N3 + \angle C8N3C4 + \angle N3C4C3 + \angle C4C3N2 + \angle C3N2C6 + \angle N2C6O1$) 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 61.8° в случае $Cu(II)$ до 77.9° в случае $Ni(II)$] всякий раз меньше, нежели аналогичный параметр для хеланта (85.1 $^\circ$). При переходе от Mn к Ni эти значения по модулю повышаются, при переходе же от Ni к Cu – понижаются и от Cu к Zn – вновь возрастают. Соответственно, модули разности между суммой внутренних углов в 14-членном макроцикле хеланта и суммами внутренних углов в в 14-членном макроциклах образуемых им металлохелатах в ряду $Mn - Ni$ убывают, в ряду $Ni - Cu$ возрастают и в ряду $Cu - Zn$ – вновь убывают. Таким образом, можно утверждать, что во всех без исключения рассматриваемых нами комплексах $M(II)$ демееталлирование способствует ослаблению искажения вышеуказанного 14-членного макроцикла; аналогичный феномен был зарегистрирован нами и в работе [9]. Интересно, что в молекулярной структуре хеланта **II**, в отличие от молекулярной структуры хеланта **I**, имеются две внутримолекулярные водородные связи ($H5 - O4$ и $H4 - O3$) (рис. 1).

Таблица 1 – Суммы валентных углов в 14-членном макроцикле 5,7-дитио-1,8-диокса-3,6,10,13-тетрааза-циклотетрадекандиона-4,12 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 плоского 14-угольника, град	Различие между суммой углов в 14-членном макроцикле и комплексе, град
Хелант	2074.9	– 85.1	0
$Mn(II)$	2094.8	– 65.2	– 19.9
$Fe(II)$	2084.3	– 75.7	– 9.4
$Co(II)$	2083.6	– 76.4	– 8.7
$Ni(II)$	2082.1	– 77.9	– 7.2
$Cu(II)$	2098.2	– 61.8	– 23.3
$Zn(II)$	2095.0	– 65.0	– 20.1

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

Литература

- О.В. Михайлов, *Координационная химия*, **26**, 10, 750-762 (2000)
- О.В. Михайлов, *Химическая технология*, **3**, 7, 2- 10 (2001).
- О.В. Михайлов, *Химическая технология*, **3**, 9, 10- 15 (2001).
- O.V. Mikhailov, A.I. Khamitova A.I., L.S. Shigapova, T.E. Busygina, *Transition Metal Chemistry*, **24**, 5, 503-510 (1999).
- O.V. Mikhailov, A.I. Khamitova, *Transition Metal Chemistry*, **25**, 1, 26-31 (2000).
- O.V. Mikhailov, *International Journal of Inorganic Materials*, **3**, 7, 1053-1061 (2001).
- Д.В. Чачков, О.В. Михайлов, *Журнал неорганической химии*, **57**, 7, 1056-1061 (2012).
- Д.В. Чачков, О.В. Михайлов, *Вестник Казанского Технологического Университета*, **13**, 7, 471-474 (2010).
- Д.В. Чачков, О.В. Михайлова, *Вестник Казанского Технологического Университета*, **15**, 16, 10-11 (2010).
- 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. O.V. Mikhailov, D.V. Chachkov, O.N. Grigorieva, *Inorganica Chimica Acta*, **408**, 1, 199-203 (2013).

12. O.V. Mikhailov, D.V. Chachkov, *Inorganica Chimica Acta*, **408**, 1, 246-250 (2013).

13. O.V. Mikhailov, D.V. Chachkov, O.N. Grigorieva, *Central European Journal of Chemistry*, **11**, 11, 1822-1829 (2013).

© **Д. В. Чачков** – канд. хим. наук, ст. науч. сотр. 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.