

Д. В. Чачков, О. В. Михайлов

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР ПОЛИАЗАМАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ И ИХ ИЗМЕНЕНИИ ПРИ КООРДИНАЦИИ С ИОНАМИ 3d-ЭЛЕМЕНТОВ ПО ДАННЫМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОГО РАСЧЕТА МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ.

ХИ. 7-ИМИНО-1-ОКСА-3,6,8,11-ТЕТРААЗАЦИКЛОДОДЕКАНТЕТРАТИОН-4,5,9,10, ОБРАЗУЮЩИЙСЯ ПРИ «САМОСБОРКЕ» МЕТАЛЛОХЕЛАТОВ В СИСТЕМАХ ИОН M(II) 3d-ЭЛЕМЕНТА– 2-АМИНО-2-ТИОЭТАНТИОВАЯ КИСЛОТА – ГУАНИДИН – ФОРМАЛЬДЕГИД

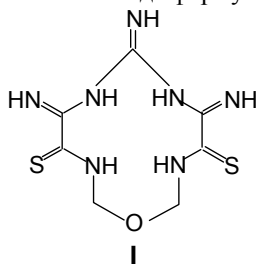
Ключевые слова: молекулярная структура, хелант, металлохелат, DFT, 7-имино-1-окса-3,6,8,11-тетраазациклододекантетраатион-4,5,9,10.

С использованием метода функционала плотности в варианте OPBE/TZVP и программы Gaussian09 определены ключевые параметры молекулярной структуры 12-членного макроциклического хеланта – 7-имино-1-окса-3,6,8,11-тетраазациклододекантетраатиона-4,5,9,10, 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 почти во всех рассматриваемых металлохелатах (за исключением хелата Zn(II)) 12-членный макроцикл имеет меньшее отклонение от компланарности, нежели аналогичный макроцикл в хеланте.

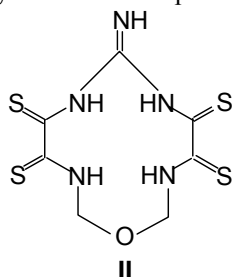
Key words: molecular structure, chelant, metalchelate, DFT, 7-imino-1-oxa-3,6,8,11-tetraazacyclododecanetetraathione-4,5,9,10.

Using the OPBE/TZVP method and Gaussian09 program, the basic parameters of the molecular structure of 12-membered macrocyclic chelant, 7-imino-1-oxa-3,6,8,11-tetraazacyclododecanetetraathione-4,5,9,10 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 almost in the all metalchelates under examination (with the exception Zn(II)), 12-membered macrocycle has lesser deviation from co-planarity than similar macrocycle in the chelant.

Несколько ранее (см. Сообщение X [1]) нами с использованием метода функционала плотности (DFT) был осуществлен квантово-химический расчет (5656) макротетрациклических металлохелатов, образующихся в результате темплатных процессов в системах ион M(II) 3d-элемента – 2-амино-2-тиоэтанамид– диаминометанимин– метаналь и содержащих во внутренней координационной сфере дважды депротонированную форму хелатного лиганда формулы I:



При замене 2-амино-2-тиоэтанамида на 2-амино-2-тиоэтанттиовую кислоту $H_2N-C(=S)-C(=S)-OH$ могут быть получены (5656)макротетрациклические металлохелаты с лигандом II, получаемого из I заменой двух из трех иминогрупп на атомы серы:



В той же статье [1] было отмечено, что в случае хелатов Mn(II), Fe(II) и Co(II) деметаллирование способствует усилению искажения этого макроцикла, в случае хелатов Cu(II) и Zn(II) – ослаблению этого искажения; в случае же хелата Ni(II) удаление иона металла из металлокомплекса никак на степени искажения макроцикла не сказывается. В связи с этим представляется интересным проследить, как изменится положение дел, если в хеланте I заменить две «периферийные» иминогруппы, а именно в положениях 5 и 9 циклической структуры на атомы серы; рассмотрению этого вопроса с сугубо теоретических позиций и посвящено настоящее краткое сообщение.

Расчет молекулярной структуры макроциклического хеланта II был проведен методом DFT OPBE/TZVP с использованием программы с использованием программного пакета Gaussian09 [2], апробированным нами ранее в Сообщениях I – XI, в частности [3,4]. Как и в только что процитированных работах, соответствие найденных стационарных точек минимумам энергии во всех случаях доказывалось вычислением вторых производных энергии по координатам атомов; при этом все частоты имели действительные и 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

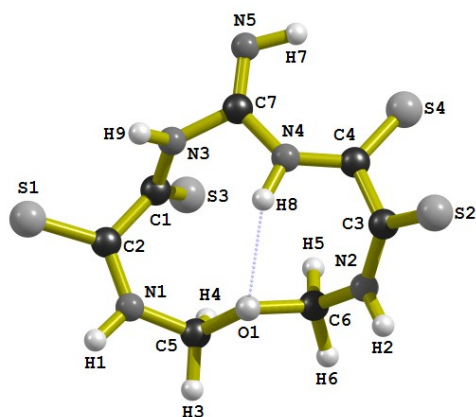


Рис. 1 - Молекулярная структура 7-имино-1-окса-3,6,8,11-тетраазациклодекантетратиона-4,5,9,10

рассмотренное в [1] соединение **I**. В качестве количественного критерия степени некомпланарности макроцикла в **II** и в образуемых им комплексах наиболее адекватной является разность между суммой внутренних валентных углов в макроцикле ($\angle C6O1C5 + \angle O1C6N2 + \angle C6N2C3 + \angle N2C3C4 + \angle C3C4N4 + \angle C4N4C7 + \angle N4C7N3 + \angle C7N3C1 + \angle N3C1C2 + \angle C1C2N1 + \angle C2N1C5 + \angle N1C5O1$) 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*. Степень отклонения суммы поименованных выше углов от значения 1800° варьируется от 11.7° в случае $Fe(II)$ до 31.6° в случае $Zn(II)$; при этом для первого из этих $M(II)$ это значение *меньше*, во втором – больше, нежели аналогичный параметр для хеланта (29.8°). При переходе от Mn к Fe эти значения по модулю понижаются, от Fe к Co – повышаются, от Co к Ni – снова понижаются и, наконец, от Ni к Zn – снова повышаются; соответственно ведут себя и разности между суммой внутренних углов в 12-членном макроцикле хеланта и суммами внутренних углов в 14-членном макроциклах образуемых им металлохелатах. С учетом всего только что сказанного можно утверждать, что в рассматриваемых нами комплексах $M(II)$ с 7-имино-1-окса-3,6,8,11-тетраазациклодекантетратионом-4,5,9,10 во внутренней координационной сфере демеаллирование в случае $M = Zn$ способствует ослаблению искажения вышеуказанного 12-членного макроцикла, в случае же остальных M – напротив, его усилению. Сопоставляя эти данные с аналогичными результатами для хеланта **I**, представленными в работе [1], можно заметить, что для каждого из рассматриваемых ионов $M(II)$ степень отклонения макроцикла от плоскостности в комплексах с хелантом **II** в целом

заметно меньше, нежели в комплексах с хелантом **I**, хотя сами хеланты

Таблица 1 – Суммы валентных углов в 7-имино-1-окса-3,6,8,11-тетраазациклодекантетратионе и в его координационных соединениях с различными ионами $M(II)$ 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 и хеланте и комплексе, <i>град</i>
Хелант	1829.8	+ 29.8	0.0
$Mn(II)$	1822.0	+ 22.0	+ 7.8
$Fe(II)$	1811.7	+ 11.7	+ 18.1
$Co(II)$	1813.6	+ 13.6	+ 16.2
$Ni(II)$	1812.1	+ 12.1	+ 17.7
$Cu(II)$	1825.7	+ 25.7	+ 4.1
$Zn(II)$	1831.6	+ 31.6	– 1.8

I и **II** в этом отношении совершенно идентичны (и в том, и в другом отклонение от плоскостности составляет 29.8°). Любопытно, что в **II** между атомом кислорода (O1) и атомом водорода иминогруппы (H8) имеется внутримолекулярная водородная связь, тогда как в **I** она отсутствует.

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

Литература

- О.В. Михайлов, Д.В. Чачков, *Вестник Казанского Технологического Университета*, **16**, 20, 12-14 (2013)
- 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.В. Чачков, *Вестник Казанского Технологического Университета*, **15**, 22, 7-9 (2012)
- О.В. Михайлов, Д.В. Чачков, *Вестник Казанского Технологического Университета*, **16**, 7, 42-43 (2012)