

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.**

**I. 1,8-ДИОКСА-3,6,10,13-ТЕТРААЗАЦИКЛОТЕТРАДЕКАНТЕТРАТИОН-4,5,11,12,
ВОЗНИКАЮЩИЙ ПРИ «САМОСБОРКЕ» МЕТАЛЛОХЕЛАТОВ В СИСТЕМАХ ИОН M(II)
3d-ЭЛЕМЕНТА – ЭТАНДИТИОАМИД–МЕТАНАЛЬ С ПОСЛЕДУЮЩИМ ИХ ДЕМЕТАЛЛИРОВАНИЕМ**

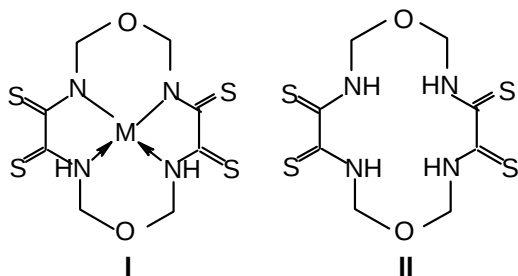
Ключевые слова: молекулярная структура, хелант, металлохелат, DFT, 1,8-диокса-3,6,10,13-тетраазациклотетрадекантетратион-4,5,11,12.

С использованием метода DFT B3LYP 6-31G(d) и программы Gaussian09 определены ключевые параметры молекулярной структуры 14-членного макроциклического хеланта 1,8-диокса-3,6,10,13-тетраазациклотетрадекантетратиона-4,5,11,12, образующегося в результате деметаллирования содержащих его во внутренней координационной сфере металлохелатов M(II) (M= Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn). Отмечено, что вышеуказанный хелант характеризуется заметно большим искажением макроцикла (отклонением от компланарности), нежели любое из образуемых им вышеуказанных координационных соединений.

Key words: molecular structure, chelant, metalchelate, DFT, 1,4,7,10-tetraazacyclododekatrien-1,3,8-tetrathione-5,6,11,12.

Using the method of DFT B3LYP 6-31G (d) and Gaussian09 program, the basic parameters of the molecular structure of 14-membered macrocyclic chelant formed as a result of demetallation containing it in the inner coordination sphere of the M(II) metal chelates (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) have been identified. It has been noted that the above chelant is characterized by noticeably large distortion of the macrocycle (deviation from coplanarity) than any of them formed by the above coordination compounds.

Ранее в [1,2] нами был осуществлен квантово-химический расчет молекулярных структур (5656)макротетрациклических металлохелатов общей формулы I (M= Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) с использованием метода функционала плотности в варианте B3LYP 6-31G(d) и показано, что вопреки ожиданиям все эти соединения являются неплоскими, причем с весьма значительным отклонением от компланарности (плоскостности). В связи с этим представляется интересным сопоставить молекулярные структуры вышеуказанных металлохелатов с молекулярной структурой находящегося в их внутренней координационной сфере макроциклического лиганда (т.н. хеланта) – 1,8-диокса-3,6,10,13-тетраазациклотетрадекантетратиона-4,5,11,12 формулы II



и установить тем самым, с одной стороны, соотношение между степенями некомпланарности макроцикла хеланта и макроциклов образуемых ими металлохелатов с формулой I, с другой стороны, зависит ли вообще и если да, то как именно степень отклонения макроциклов в комплексах I от природы иона металла. Рассмотрению этого вопроса и посвящено настоящее краткое сообщение. Как и в [1-3],

расчет структуры макроциклического хеланта был проведен методом функционала плотности (DFT) с базисным набором B3LYP 6-31G(d) с использованием программы с использованием программного пакета Gaussian09 [4]. 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 проведены в Казанском Филиале Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН (<http://kbjscc.knc.ru>); результаты этого расчета представлены ниже.

Результаты

Молекулярная структура поименованного выше хеланта II представлена на рис. 1. С учетом известных данных [1-3] о том, что образуемые им хелаты ряда ионов M(II) 3d-элементов обладают отчетливо выраженной некомпланарностью, а также того обстоятельства, что согласно многочисленным статистическим данным в органической химии уже 8-членные циклические структуры, как правило, не являются строго плоскостными, можно прогнозировать, что и хелант с формулой II скорее всего не будет обладать плоской структурой; именно так оно и оказалось в действительности.

В качестве количественного критерия степени некомпланарности макроцикла как в рассматриваемом хеланте, 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.

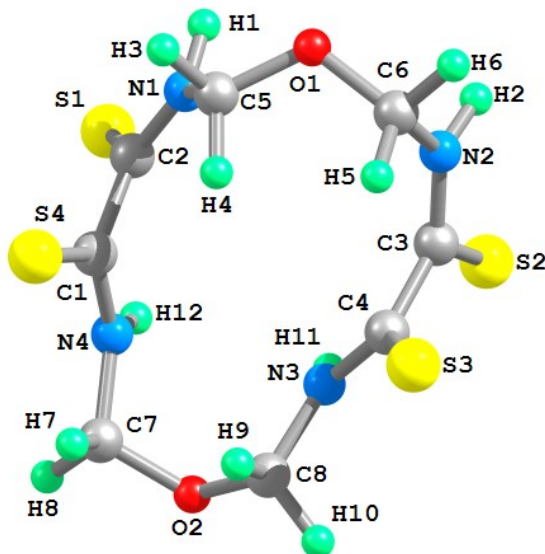


Рис. 1 - Молекулярная структура 1,8-диокса-3,6,10,13-тетраазациклотетрадекантетратиона-4,5,11,12

Таблица 1 – Суммы валентных углов в 14-членном макроцикле 1,8-диокса-3,6,10,13-тетраазациклотетра-декантетратиона-4,5,11,12 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 в хелате и комплексе, град
Хелант	2061.7	– 98.3	0
VO(IV)	2070.9	– 89.1	– 9.2
Mn(II)	2088.8	– 71.2	– 27.1
Fe(II)	2092.0	– 68.0	– 30.3
Co(II)	2095.4	– 64.6	– 33.7
Ni(II)	2094.0	– 66.0	– 32.3
Cu(II)	2092.3	– 67.7	– 30.6
Zn(II)	2089.8	– 70.2	– 28.1

Как можно видеть из нее, во всех представленных в ней металлокомплексах степень отклонения суммы поименованных выше углов от значения 2160° [от 64.6° в случае хелата Co(II) до 71.2° в случае хелата Mn(II)] существенно меньше, нежели таковая для хеланта (почти 100°); при этом в ряду Mn – Co эти значения по модулю убывают, в ряду Co – Zn возрастают. Соответственно, разности между суммой внутренних углов в 14-членном макроцикле хеланта и суммами внутренних углов в 14-членном макроциклах образуемых им металлохелатах в ряду Mn – Co возрастают, в ряду Co – Zn убывают. На этом фоне некоторым особняком стоит хелат VO(IV), для которого последняя величина почти на 20° меньше, нежели для комплекса Mn(II). В целом же, как можно видеть из вышесказанного, демеаллирование хелатов 3d-элементов с 1,8-диокса-3,6,10,13-тетраазациклотетра-декантетратиона-4,5,11,12 способствует дополнительному искажению вышеуказанного 14-членного макроцикла.

Настоящее исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-03-97001), которому авторы выражают свою признательность.

Литература

1. O.V. Mikhailov, D.V. Chachkov, *Macroheterocycles*, **2**, 3-4, 271-274 (2009)
2. О.В. Михайлов, Д.В. Чачков, *Вестник Казанского технологического университета*, **13**, 7, 471-474 (2010)
3. Д.В. Чачков, О.В. Михайлов, *Вестник Казанского технологического университета*, **14**, 18, 13-15 (2011)
4. **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, chachkov@kstu.ru; Т.Ф. Шамсутдинов – канд. хим. наук, ст. препод. каф. систем автоматизированного проектирования КГАСУ.