

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.

IV. 1,4,8,11-ТЕТРААЗАЦИКЛОТЕТРАДЕКАНТЕТРАТИОН-2,3,9,10,

ВОЗНИКАЮЩИЙ ПРИ «САМОСБОРКЕ» МЕТАЛЛОХЕЛАТОВ В СИСТЕМАХ ИОН M(II) 3d-ЭЛЕМЕНТА – ЭТАНДИТИОАМИД-ПРОПАДИОЛ-1,3 С ПОСЛЕДУЮЩИМ ИХ ДЕМЕТАЛЛИРОВАНИЕМ

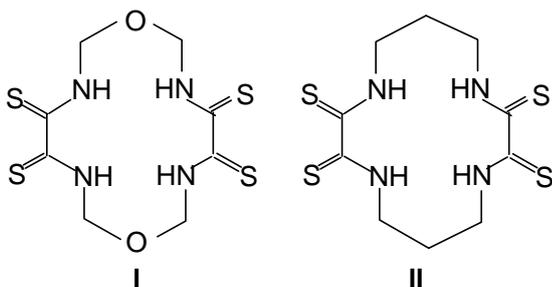
Ключевые слова: молекулярная структура, хелант, металлохелат, DFT, 1,4,8,11-тетраазациклотетрадекантетратион-2,3,9,10.

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-тетрадекантетратиона-2,3,9,10, образующегося в результате деметаллирования содержащих его во внутренней координационной сфере металлохелатов M(II) (M= Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn). Отмечено, что вышеуказанный хелант характеризуется несколько большим искажением макроцикла (отклонением от компланарности), нежели любое из образуемых им вышеуказанных координационных соединений.

Key words: molecular structure, chelant, metalchelate, DFT, 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecanetetratione-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-tetraazacyclotetradecanetetratione-2,3,9,10 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 the above chelant is characterized by some large distortion of the macrocycle (deviation from coplanarity) than any of them formed by the above coordination compounds.

Ранее в Сообщении I [1] использованием метода функционала плотности нами был осуществлен квантово-химический расчет молекулярной структуры 1,8-диокса-3,6,10,13-тетраазациклотетрадекантетратиона-4,5,11,12 формулы I, возникающего при деметаллировании хелатных комплексов, образующихся при темплатном синтезе в системах M(II) – этандитиоамид – формальдегид, и отмечено, что этот хелант, равно как и описанные в [2] его координационные соединения с Cr(II), Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II), обладает весьма резко выраженной некомпланарностью. При этом, что характерно, для указанного хеланта она выражена в большей степени, нежели чем для его металлокомплексов [1]. В связи с этим представляется интересным сопоставить молекулярную структуру указанного хеланта с молекулярной структурой макроциклического соединения, в котором атомы кислорода заменены на метиленовые группы –CH₂–, а именно 1,4,8,11-тетраазациклотетрадекантетратиона-2,3,9,10 формулы II



а также установить соотношение между степенями некомпланарности макроцикла последнего хеланта и макроциклов образуемых ими металлохелатов поименованных выше ионов M(II). Рассмотрению этого

вопроса и посвящено настоящее краткое сообщение. Расчет структуры макроциклического хеланта был проведен методом функционала плотности в приближении OPBE/TZVP с использованием программы с использованием программного пакета Gaussian09 [3], апробированным нами ранее в предшествующей работе [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 осуществлены в Казанском Филиале Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН (<http://kbjssc.knc.ru>); результаты этого расчета представлены ниже.

Результаты

Молекулярная структура поименованного выше хеланта II представлена на Рис. 1. С учетом 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, равно как и хелант с формулой I, скорее всего не будет обладать плоской структурой. Тем не менее *a priori* такой вывод является все же преждевременным и нуждается в подтверждении.

В качестве количественного критерия степени некомпланарности макроцикла как в рассматриваемом хеланте, так и в образуемых им металлокомплексах Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II) наиболее адекватной представляется разность между суммой внутренних валентных углов в макроцикле

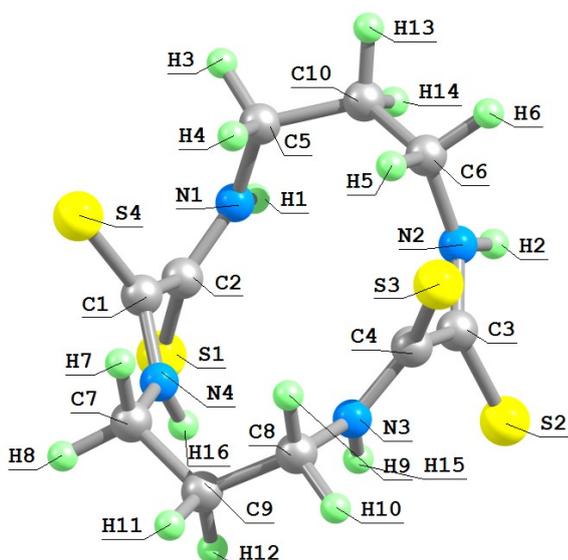


Рис. 1 - Молекулярная структура 1,4,8,11-тетраазациклотетрадекантетратиона-2,3,9,10

($\angle C10C6N2 + \angle C6N2C3 + \angle N2C3C4 + \angle C3C4N3 + \angle C4N3C8 + \angle N3C8C9 + \angle C8C9C7 + \angle C9C7N4 + \angle C7N4C1 + \angle N4C1C2 + \angle C1C2N1 + \angle C2N1C5 + \angle N1C5C10 + \angle C5C10C6$) 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, во всех представленных в ней металлохелатах степень отклонения суммы вышеуказанных углов от значения 2160° [от 65.0° в случае хелата Cu(II) до 70.9° в случае хелата Fe(II)] несколько меньше, нежели таковая для хеланта (82.6°). В связи с этим стоит отметить, что для комплексов этих же ионов M(II) с 1,8-диокса-3,6,10,13-тетраазациклотетрадекантетратионом-4,5,11,12 (I), где вместо метиленовых групп $-CH_2-$ в макроцикле находятся атомы O, минимальное отклонение от компланарности наблюдается в случае Mn(II), максимальное же – в случае Co(II) [1]. При этом разности между суммой внутренних углов в 14-членном макроцикле хеланта и суммами внутренних углов в 14-членном макроциклах образуемых им металлохелатах при переходе от Cr к Mn возрастают, от Mn к Fe – убывают, от Fe к Cu возрастают и от Mn к Zn убывают. В целом же, как можно видеть из вышесказанного, деметаллирование хелатов 3d-элементов с 1,4,8,11-тетраазациклотетрадекантетратионом-2,3,9,10 способствует дополнительному искажению вышеуказанного 14-членного макроцикла, хотя и существенно

Таблица 1 – Суммы валентных углов в 14-членном макроцикле 1,4,8,11-тетраазациклотетрадекантетратиона-2,3,9,10 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 хеланте и комплексе, град
Хелант	2077.4	- 82.6	0
Cr(II)	2090.8	- 69.2	- 13.4
Mn(II)	2091.3	- 68.7	- 13.9
Fe(II)	2089.1	- 70.9	- 11.7
Co(II)	2090.4	- 69.6	- 13.0
Ni(II)	2092.8	- 67.2	- 15.4
Cu(II)	2095.0	- 65.0	- 17.6
Zn(II)	2093.5	- 66.5	- 16.1

меньшему, нежели в случае 1,8-диокса-3,6,10,13-тетраазациклотетрадекантетратиона-4,5,11,12 [1].

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

Литература

1. О.В. Михайлов, Д.В. Чачков, Т.Ф. Шамсутдинов, *Вестник Казанского технологического университета*, **15**, 16, 10-11 (2012)
2. O.V. Mikhailov, D.V. Chachkov, *Macroheterocycles*, **2**, 3-4, 271-274 (2009)
3. **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.
4. О.В. Михайлов, Д.В. Чачков, *Вестник Казанского Технологического Университета*, **15**, 3, 11-14 (2012)