

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.**

**VIII. 4,5,9,10-ТЕТРАМЕТИЛ-1,3,6,8-ТЕТРААЗАЦИКЛОДЕКАДИЕН-5,8-ДИИМИН-2,7,**

**ОБРАЗУЮЩИЙСЯ ПРИ «САМОСБОРКЕ» МЕТАЛЛОХЕЛАТОВ В СИСТЕМАХ**

**ИОН M(II) 3d-ЭЛЕМЕНТА–АМИНОМЕТАНАМИДИН– БУТАНДИОН-2,3**

**С ПОСЛЕДУЮЩИМ ИХ ДЕМЕТАЛЛИРОВАНИЕМ**

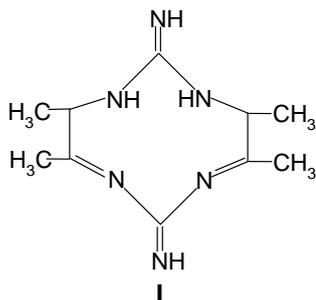
*Ключевые слова:* молекулярная структура, хелант, металлохелат, DFT, 4,5,9,10-тетраметил-1,3,6,8-тетраазациклодекадиен-5,8-диимин-2,7.

*С использованием метода функционала плотности в варианте OPBE/TZVP и программы Gaussian09 определены ключевые параметры молекулярной структуры 10-членного макроциклического хеланта – 4,5,9,10-тетраметил-1,3,6,8-тетраазациклодекадиен-5,8-диимина-2,7, образующегося в результате деметаллирования содержащих его во внутренней координационной сфере металлохелатов M(II) (M= Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn). Отмечено, что в хелатах Mn(II), Fe(II), Co(II) и Ni(II) макроцикл имеет меньшее отклонение от компланарности, нежели макроцикл в хеланте, тогда как в хелатах Cr(II), Cu(II) и Zn(II) – большее.*

*Key words:* molecular structure, chelant, metalchelate, DFT, 4,5,9,10-tetramethyl-1,3,6,8-tetrazacyclodecadien-5,8-diimin-2,7.

*Using the OPBE/TZVP method and Gaussian09 program, the basic parameters of the molecular structure of 10-membered macrocyclic chelant, 4,5,9,10-tetramethyl-1,3,6,8-tetrazacyclodecadien-5,8-diimin-2,7 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), Co(II) and Ni(II) chelates, macrocycle has lesser deviation from co-planarity than macrocycle in the chelant whereas in the Cr(II), Cu(II) and Zn(II) chelates, has more deviation.*

В Сообщении VI [1] нами с использованием метода DFT была рассчитана молекулярная структура макроциклического хеланта 1,4,7,10-тетраазациклодека-триен-1,3,8-тетратриона-5,6,11,12, возникающего при деметаллировании хелатных комплексов, образующихся при темплатном синтезе в системах M(II) – этандитиоамид–глиоксаль–2-гидроксиэтандион. При этом было констатировано, что данный 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 лишь незначительной некомпланарностью (сумма внутренних валентных углов в его 12-членном макроцикле отличается от суммы валентных углов в плоском 12-угольнике лишь на 11.2°). В связи с этим представляется интересным сопоставить молекулярную структуру указанного хеланта с молекулярной структурой относительно близкого к нему по строению макроциклического соединения с 10-членным циклом, а именно 4,5,9,10-тетраметил-1,3,6,8-тетраазациклодекадиен-5,8-диимина-2,7 формулы I,

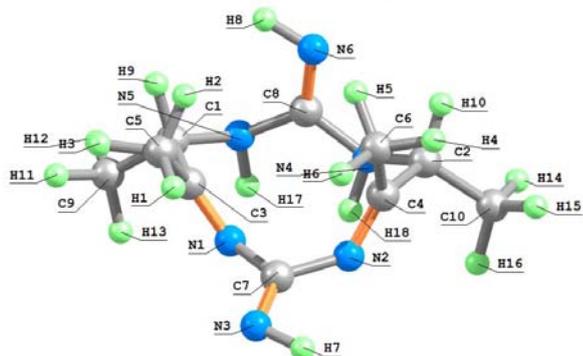


образующегося при деметаллировании возникающих в системах M(II)– гуанидин (H<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>C=NH – 3-гидроксибутандион-2 H<sub>3</sub>C–C(=O)–CH(OH)–CH<sub>3</sub> и установить, во-первых, соотношение между степенями некомпланарности макроцикла указанного хеланта и макроциклов образуемых ими металлохелатов, во-вторых, зависимость степень отклонения макроциклов в образуемых вышеуказанным хелантом комплексах от природы иона металла. Рассмотрению этого вопроса и посвящено настоящее краткое сообщение. Расчет структуры макроциклического хеланта был проведен методом DFT 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://kbjscc.knc.ru>).

### Результаты

Молекулярная структура хеланта I представлена на рис. 1. С учетом того обстоятельства, что согласно многочисленным статистическим данным в органической химии даже 8-членные циклические структуры, не говоря уж о циклических структурах большей членности, обычно не являются строго пло-

скостными, можно ожидать, что и рассматриваемый здесь хелант окажется некомпланарным. В качестве



**Рис. 1 - Молекулярная структура 4,5,9,10-тетраметил-1,3,6,8-тетраазациклодекадиен-5,8-диимина-2,7**

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 ( $\angle C7N2C4 + \angle N2C4C2 + \angle C4C2N4 + \angle C2N4C8 + \angle N4C8N5 + \angle C8N5C1 + \angle N5C1C3 + \angle C1C3N1 + \angle C3N1C7 + \angle N1C7N2$ ) и суммой внутренних углов в плоском 10-угольнике ( $1440^\circ$ ). Данные расчета этого параметра для вышеуказанных химических соединений представлены в таблице 1. Как можно видеть

**Таблица 1 – Суммы валентных углов в 10-членном макроцикле 4,5,9,10-тетраметил-1,3,6,8-тетраазациклодекадиен-5,8-диимина-2,7 и его координационных соединений с различными ионами 3d-элементов M(II)**

| Объект [M(II)] | Сумма углов в 10-членном макроцикле град | Различие между суммой углов в 10-членном макроцикле и суммой углов в плоском 10-угольнике, Град | Различие между суммой углов в 10-членном макроцикле в хеланте и комплексе, град |
|----------------|--|---|---|
| Хелант         | 1610.9                                   | + 170.9   | 0.0   |
| Cr(II)         | 1613.0                                   | + 173.0   | + 2.1   |
| Mn(II)         | 1610.2                                   | + 170.2   | - 0.7   |
| Fe(II)         | 1595.4                                   | + 155.4   | + 15.5  |
| Co(II)         | 1595.9                                   | + 155.9   | + 15.0  |
| Ni(II)         | 1597.9                                   | + 157.9   | + 13.0  |
| Cu(II)         | 1619.8                                   | + 179.8   | - 8.9   |

|        |        |         |        |
|--------|--------|---------|--------|
| Zn(II) | 1637.4 | + 197.4 | + 26.5 |
|--------|--------|---------|--------|

из нее, степень отклонения суммы поименованных выше углов от значения  $1440^\circ$  [от  $155.4^\circ$  (Fe(II)) до  $197.4^\circ$  (Zn(II))] в хелатах Mn(II), Fe(II), Co(II) и Ni(II) несколько меньше, нежели в хеланте ( $170.9^\circ$ ), тогда как в хелатах Cr(II), Cu(II) и Zn(II) – напротив, больше; при этом при переходе от Cr к Co эти значения убывают, от Co к Zn – возрастают. Соответственно изменяются и разности между суммой внутренних углов в 14-членном макроцикле хеланта и суммами внутренних углов в в 14-членном макроциклах образуемых им металлохелатах (Табл. 1). Заметим в связи с этим, что сумма внутренних углов в 10-членном макроцикле как в хеланте, так и в образуемых им металлохелатах M(II) более чем на  $150^\circ$  (!) больше указанной выше суммы внутренних углов плоского 10-угольника, так что этот макроцикл в каждом из поименованных соединений является *невыпуклым*, что уже само по себе весьма примечательно.

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

### Литература

1. О.В. Михайлов, Д.В. Чачков, Т.Ф. Шамсутдинов, *Вестник Казанского технологического университета*, **16**, 5, 30-31 (2012)
2. О.В. Михайлов, Д.В. Чачков, *Вестник Казанского Технологического Университета*, **15**, 18, 26-27 (2012)
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)

© 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.