

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-тетраазациклотетра-декантетратиона-4,5,11,12 формулы II I 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. 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 хеланте и комплексе, град Хелант 2061.7 – 98.3 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 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-декантетратионом-4,5,11,12 способствует
 дополнительному искажению вышеуказанного 14-членного макроцикла.