

В [1] нами был осуществлен квантово-химический расчет молекулярных структур (5656)макротетра-циклических металлохелатов общей формулы I ($M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$) с использованием метода функционала плотности и показано, что такие координационные соединения отличаются весьма заметно выраженной некомпланарностью. С учетом данного обстоятельства интересно сопоставить молекулярные структуры вышеуказанных комплексов с молекулярной структурой находящегося в их внутренней координационной сфере макроциклического лиганда – 5,5,7,12,12,14-гексаметил-1,4,8,11-тетраазациклотетрадекадиен-1,7-тетратрона-2,3,9,10 формулы II I II и установить соотношение между степенями некомпланарности макроцикла хеланта и макроциклов образуемых ими металлохелатов с формулой I; настоящее краткое сообщение посвящено рассмотрению данного вопроса. Расчет структуры макроциклического хеланта, равно как и образуемых им металлокомплексов с указанными выше $M(II)$ был проведен методом функционала плотности (DFT) в варианте OPBE/TZVP, детали которого описаны в работах [2-5] и апробированный нами ранее в [6], с использованием программы с использованием программного пакета Gaussian09 [7]. 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 полученных нами ранее в [1] данных о том, что образуемые им хелатные комплексы перечисленных выше 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 рассматриваемый нами хелант с формулой II скорее всего окажется некомпланарным; расчеты подтвердили справедливость подобного прогноза. Рис. 1 - Молекулярная структура 5,5,7,12,12,14-гексаметил-1,4,8,11-тетраазациклотетрадекадиен-1,7-тетратрона-2,3,9,10 В качестве количественного критерия степени некомпланарности макроцикла как в рассматриваемом хеланте, так и в образуемых им металлокомплексах представляется полезной разность между суммой внутренних валентных углов в макроцикле ($\angle C5C11C6 + \angle C11C6N2 + \angle C6N2C3 + \angle N2C3C4 + \angle C3C4N3 + \angle C4N3C8 + \angle N3C8C15 + \angle C8C15C7 + \angle C15C7N4 + \angle C7N4C1 + \angle N4C1C2 + \angle C1C2N1 + \angle C2N1C5 + \angle N1C5C11$) и суммой внутренних углов в плоском 14-угольнике (2160°). Данные расчета этого параметра для рассматриваемых нами химических соединений представлены в таблице 1. Как можно видеть из нее, в случае $M = Mn, Fe, Co, Ni$ степень

отклонения суммы поименованных выше углов от значения 2160°, соответствующей плоскому 14-угольнику [от 104.6° в случае Mn(II) до 109.8° в случае Co(II)] превосходит аналогичный параметр для хеланта (94.3°); при этом в указанном ряду при переходе от Mn к Co эти значения по модулю повышаются, при переходе же от Co к Ni – понижаются. Соответственно, разности между суммой внутренних углов в 14-членном макроцикле хеланта и суммами внутренних углов в 14-членных макроциклах образуемых им металлохелатах при переходе Mn – Co убывают, при переходе Co – Ni убывают. В случае же M = Cu, Zn ситуация иная: здесь степень отклонения вышеуказанной суммы углов от 2160° меньше, чем у рассматриваемого хеланта (на 3.1 и 8.2° соответственно), и таким образом, можно утверждать, что в первых четырех случаях демееталлирование хелатов 3d-элементов с 5,5,7,12,12,14-гексаметил-1,4,8,11-тетраазациклотетрадекадиен-1,7-тетратионом-2,3,9,10 способствует уменьшению искажения вышеуказанного 14-членного макроцикла, тогда как в двух последних – напротив, его усилению. Таблица 1 – Суммы валентных углов в 5,5,7,12,12,14-гексаметил-1,4,8,11-тетраазацикло-тетрадекадиен-1,7-тетратионе-2,3,9,10 и в его координационных соединениях с различными ионами M(II) 3d-элементов

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	2065.7	– 94.3	0.0
Mn(II)	2055.4	– 104.6	– 10.3
Fe(II)	2050.4	– 109.6	– 15.3
Co(II)	2050.2	– 109.8	– 15.5
Ni(II)	2051.2	– 108.8	– 14.5
Cu(II)	2068.8	– 91.2	+ 3.1
Zn(II)	2073.9	– 86.1	+ 8.2

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