

Ранее в [1-5] был осуществлен квантово-химический расчет молекулярных структур ряда (5656)макро-тетрациклических хелатов двухзарядных ионов 3d-элементов M(II) (M= Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) с использованием метода DFT в варианте B3LYP 6-31G(d) и показано, что вопреки ожиданиям все эти соединения являются неплоскими, причем с весьма значительным отклонением от компланарности. Во всех этих соединениях либо вообще отсутствовали кратные связи, либо в них было не более двух двойных связей. В то же время оказалось [6,7], что (6666)макротетрациклические комплексы этих же ионов с фталоцианином, содержащие несколько двойных связей, обладают строго плоскостной структурой. В связи с этим представляется интересным выяснить, насколько значительными окажутся отклонения от компланарности в (5656)макроциклических металлохелатах общей формулы I и у входящего в их состав макроциклического хеланта II I II образующихся в результате темплатной реакции, протекающей между ионами M(II), гидразинометантиогидразидом H₂N-NH-C(=S)-NH-NH₂ и бутандионом-2,3 H₃C-C(=O)-C(=O)-CH₃. Как и в [1-5], расчет структуры макроциклического хеланта был проведен методом функционала плотности (DFT) с базисным набором B3LYP 6-31G(d) с использованием программного пакета Gaussian09 [8]. Соответствие найденных стационарных точек минимумам энергии во всех случаях доказывалось вычислением вторых производных энергии по координатам атомов; при этом все частоты имели положительные значения. Все эти расчеты были проведены в Казанском Филиале Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН (<http://kbjscc.knc.ru>). Их результаты и представлены в данном сообщении.

Результаты Молекулярная структура поименованного выше хеланта II показана на рис. 1. Сразу же отметим весьма примечательное обстоятельство: вопреки многочисленным статистическим данным в органической химии, согласно которым циклические структуры с числом атомов 8 и более как правило, не являются строго плоскостными, как комплексы общей формулы I, так и хелант II обладают почти идеально плоской структурой. Количественным критерием степени некомпланарности макроцикла как в рассматриваемом хеланте, так и в образуемых им металлокомплексах может служить разность между суммой внутренних валентных углов в макроцикле ($\angle N_8C_6C_3 + \angle C_6C_3N_4 + \angle C_3N_4N_5 + \angle N_4N_5C_1 + \angle N_5C_1N_1 + \angle C_1N_1N_7 + \angle N_1N_7C_5 + \angle N_7C_5C_4 + \angle C_5C_4N_2 + \angle C_4N_2N_6 + \angle N_2N_6C_2 + \angle N_6C_2N_3 + \angle C_2N_3N_8 + \angle N_3N_8C_6$) 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 6,7,13,14-тетраметил-3,10-дитио-1,2,4,5,8,9,11,12 - октаазатетрадекатетраена-1,5,7,11. Таблица 1 - Суммы валентных углов в 14-членном макроцикле 6,7,13,14-тетраметил-3,10-дитио-1,2,4,5, 8,9,11,12-октаазатетрадекатетраена-1,5,7,11 и его ко-ординационных 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 2159.8 -0.2 0.0 Mn(II) 2161.6 +1.6 +1.8 Fe(II) 2159.4 -0.6 -0.4 Co(II) 2159.6 -0.4 -0.2 Ni(II) 2159.6 -0.4 -0.2 Cu(II) 2159.8 -0.2 0.0 Zn(II) 2161.2 +1.2 +1.4 Как хорошо видно из нее, в любом из рассматриваемых нами металлокомплексах I степень отклонения суммы поименованных выше углов от значения 2160° весьма незначительна и по модулю не превосходит 2°. Аналогичное положение дел имеет место и в хеланте II, где эта сумма почти не отличается от только что указанного значения.

ситуация. В связи с этим интересно отметить, что в комплексах Mn(II) и Zn(II) указанная сумма несколько больше 2160°, тогда как в комплексах остальных четырех M(II) – напротив, несколько меньше указанного значения. Таким образом, диметаллирование хелатов 3d-элементов с 6,7, 13,14-тетраметил-3,10-дитио-1,2,4,5,8,9,11,12-октааза-тетрадекатетраеном-1,5,7,11 не приводит к сколько-нибудь существенному искажению содержащегося в нем 14-членного макрогетероцикла и отклонению его от компланарности.