

Для взаимодействия между ионами $M(II)$, дитиооксамидом $H_2N-C(=S)-C(=S)-NH_2$ и глиоксалем $CH(=O)-CH(=O)$ можно ожидать образования (5555) макротетрациклических хелатов I с тетрадентатным циклическим лигандом – 1,4,7,10-тетраазациклододекатриен-1,3,8-тетратион-5,6,11,12, в которых он координирован к иону металла $M(II)$ через четыре атома N ($M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$): Экспериментальных данных, подтверждающих или же опровергающих указанную возможность, в настоящее время в литературе нет. В связи с этим для решения вопроса о том, могут ли в тройных системах ион $M(II)$ – дитиооксамид–глиоксаль образовываться указанные металлохелаты, представляется целесообразным провести квантово-химический расчет молекулярных структур металлокомплексов I с использованием широко применяющегося в настоящее время метода функционала плотности OPBE/TZVP, детали которого описаны в работах [1-4], апробированный нами ранее в [5] для расчета близких по типу металлохелатов. Нами был проведен подобный расчет с использованием программного пакета Gaussian09 [6]. Соответствие найденных при этом 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://kbjssc.knc.ru>). В настоящей статье кратко обсуждаются результаты вышеуказанного расчета. Результаты проведенные нами расчеты параметров молекулярных структур металлохелатов I свидетельствуют о том, что вопреки ожиданиям компланарными или близкими к таковым оказываются лишь комплексы $Fe(II)$, $Co(II)$ и $Ni(II)$ с суммами валентных углов в металлохелатных циклах и суммами невалентных углов, весьма близкими или равными 360° , и суммами внутренних валентных углов в каждом из 5-членных циклов, близкими или равными сумме внутренних углов плоского пятиугольника (540°). Комплексы же $Mn(II)$, $Cu(II)$ и $Zn(II)$ обладают квазипирамидальным строением хелатного узла MN_4 , хотя и здесь суммы невалентных углов в этих узлах равны 360° , а суммы внутренних валентных углов в каждом из 5-членных циклов – близки к 540° . На этом фоне особо выделяются комплексы $Co(II)$ и $Ni(II)$, которые обладают идеально плоским строением – первые две из поименованных выше сумм валентных углов составляют в них точно 360° , остальные четыре – точно 540° . В этих металлохелатах все связи $M-N$ одинаковы по длине [по 178.9 пм в случае хелата $Co(II)$ и по 177.5 пм – в случае хелата $Ni(II)$]. Это тоже уникальное явление, ибо во всех до сих пор изученных нами макротетрациклических металлохелатах подобного равенства длин связей металл – азот не наблюдалось. Валентные углы $N-M-N$ в хелатном узле MN_4 в обоих этих комплексах попарно равны другу другу [по 89.8° и 90.2° как в хелате $Co(II)$, так и в хелате $Ni(II)$] и, как видно из этих цифр, почти не отличаются от 90° . Тем не менее, ни один из металлохелатных циклов не является правильным

пятиугольником, да и сами эти циклы по величинам внутренних углов в них попарно различны (пусть эти различия и не слишком значительны). Характерно также то, что оба этих комплекса обладают нулевым электрическим моментом диполя. Молекулярные структуры рассматриваемых нами металлохелатов типа I и входящего в их состав макроциклического лиганда представлены на рис. 1. В связи с этим весьма любопытно то обстоятельство, что этот лиганд сам по себе характеризуется некомпланарной структурой (рис. 1а) и что формирование его плоской структуры становится возможным лишь в ходе комплексообразования его именно с Co(II) и Ni(II), но не с другими ионами 3d-элементов. а б в Рис. 1 - Молекулярная структура 1,4,7,10-тетраазациклододекатриен-1,3,8-тетратиона-5,6,11,12 (а) и его координационных соединений с Co(II) (б) и с Ni(II) (в) Спиновые мультиплетности основных состояний комплексов I [в случае Co(II) - 2, Ni(II) - 1] свидетельствуют о том, что оба они относятся к категории низкоспиновых. При этом различие в энергиях молекулярных структур со спиновой мультиплетностью, отличной от мультиплетности основного состояния, достаточно велико [71.3 кДж/моль в случае Co(II) и 37.4 кДж/моль в случае Ni(II)], так что спин-кроссовер здесь маловероятен.