

Ранее в Сообщении I [1] использованием метода функционала плотности нами был осуществлен квантово-химический расчет молекулярной структуры 1,8-диокса-3,6,10,13-тетраазациклотетрадекантетра-тиона-4,5,11,12 формулы I, возникающего при деметаллировании хелатных комплексов, образующихся при темплатном синтезе в системах M(II) – этандитиоамид – формальдегид, и отмечено, что этот хелат, 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 весьма резко выраженной некомпланарностью. При этом, что характерно, для указанного хеланта она выражена в большей степени, нежели чем для его металлокомплексов [1]. В связи с этим представляется интересным сопоставить молекулярную структуру указанного хеланта с молекулярной структурой макроциклического соединения, в котором атомы кислорода заменены на метиленовые группы –CH₂–, а именно 1,4,8,11-тетраазациклотетрадекантетратриона-2,3,9,10 формулы II I II а также установить соотношение между степенями некомпланарности макроцикла последнего хеланта и макроциклов образуемых ими металлохелатов поименованных выше ионов M(II). Рассмотрению этого вопроса и посвящено настоящее краткое сообщение. Расчет структуры макроциклического хеланта был проведен методом функционала плотности 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 этого расчета представлены ниже. Молекулярная структура поименованного выше хеланта II представлена на Рис. 1. С учетом 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 хелат с формулой II, равно как и хелат с формулой I, скорее всего не будет обладать плоской структурой. Тем не менее а priori такой вывод является все же преждевременным и нуждается в подтверждении. В качестве количественного критерия степени некомпланарности макроцикла как в рассматриваемом хеланте, так и в образуемых им металлокомплексах Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II) наиболее адекватной представляется разность между суммой внутренних валентных углов в макроцикле Рис. 1 - Молекулярная структура 1,4,8,11-тетраазациклотетрадекантетратриона-2,3,9,10 (C₁₀C₆N₂ + C₆N₂C₃ + N₂C₃C₄ + C₃C₄N₃ + C₄N₃C₈ + N₃C₈C₉ + C₈C₉C₇ + C₉C₇N₄ + C₇N₄C₁ + N₄C₁C₂ + C₁C₂N₁ + C₂N₁C₅ + N₁C₅C₁₀ + C₅C₁₀C₆) и суммой внутренних

углов в плоском 14-угольнике (2160°). Данные расчета этого параметра для вышеуказанных химических соединений представлены в таблице 1. Как можно видеть из нее, во всех представленных в ней металлохелатах степень отклонения суммы вышеуказанных углов от значения 2160° [от 65.0° в случае хелата Cu(II) до 70.9° в случае хелата Fe(II)] несколько меньше, нежели таковая для хеланта (82.6°). В связи с этим стоит отметить, что для комплексов этих же ионов M(II) с 1,8-диокса-3,6,10,13-тетра-азациклотетрадекантетратионом-4,5,11,12 (I), где вместо метиленовых групп -CH₂- в макроцикле находятся атомы O, минимальное отклонение от компланарности наблюдается в случае Mn(II), максимальное же – в случае Co(II) [1]. При этом разности между суммой внутренних углов в 14-членном макроцикле хеланта и суммами внутренних углов в в 14-членном макроциклах образуемых им металлохелатах при переходе от Cr к Mn возрастают, от Mn к Fe – убывают, от Fe к Cu возрастают и от Mn к Zn убывают. В целом же, как можно видеть из вышесказанного, демееталлирование хелатов 3d-элементов с 1,4,8,11-тетраазациклотетрадекантетратионом-2,3,9,10 способствует дополнительному искажению вышеуказанного 14-членного макроцикла, хотя и существенно

Таблица 1 – Суммы валентных углов в 14-членном макроцикле 1,4,8,11-тетраазациклотетраде-кантетратиона-2,3,9,10 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	2077.4	- 82.6	0
Cr(II)	2090.8	- 69.2	- 13.4
Mn(II)	2091.3	- 68.7	- 13.9
Fe(II)	2089.1	- 70.9	- 11.7
Co(II)	2090.4	- 69.6	- 13.0
Ni(II)	2092.8	- 67.2	- 15.4
Cu(II)	2095.0	- 65.0	- 17.6
Zn(II)	2093.5	- 66.5	- 16.1

меньшему, нежели в случае 1,8-диокса-3,6,10,13-тетраазациклотетрадекантетратиона-4,5,11,12 [1].