

Ранее в [1] нами с использованием метода DFT была рассчитана молекулярная структура двух макроциклических хелатов с 1,4,7,10-тетрааза-циклододекатриен-1,3,8-тетратионом-5,6,11,12, а именно Co(II) и Ni(II), образующихся при «самосборке» металлохелатов в системах ион M(II) 3d-элемента-этандитиоамид-глиоксаль-2-гидроксиэтан-дион, и констатировано, что они являются почти идеально плоскими. С другой стороны, в ряде предыдущих наших работ, в частности [2-6], отмечалось, что во многих случаях координационные соединения Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II), содержащие полиазамакроциклические лиганды во внутренней координационной сфере, равно как и сами эти лиганды, обладают весьма резко выраженной некомпланарностью, а также то, что эта некомпланарность хеланта выражена в существенно большей степени по сравнению с таковой у его металлокомплексов. В связи с этим представляется интересным сопоставить молекулярные структуры рассмотренных в [1] плоских хелатов с молекулярной структурой хеланта (макроциклического лиганда) I, входящего в их состав, а также и металлохелатов ряда других ионов M(II) 3d-элементов с этим же лигандом и установить тем самым, во-первых, соотношение между степенями некомпланарности макроцикла указанного хеланта и макроциклов образуемых ими металлохелатов, во-вторых, зависимость степени отклонения макроциклов образуемых хелантом I комплексах от природы иона M(II). Рассмотрению этого вопроса и посвящено данное краткое сообщение. Расчет структуры макроциклического хеланта формулы I, а также образуемых им металлохелатов M(II) (M= Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) был осуществлен посредством метода функционала плотности (DFT) в приближении OPBE/TZVP с использованием программного пакета Gaussian09 [7], апробированным нами ранее в предшествующей работе [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. Квантово-химические расчеты были проведены на компьютерном оборудовании Казанского Филиала Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН (<http://kbjssc.knc.ru>). Результаты молекулярной структуры вышеуказанного хеланта формулы I представлена на рис. 1. С учетом известных данных, представленных, в частности, в обзоре [9], а также того обстоятельства, что согласно многочисленным статистическим данным в органической химии даже 8-членные циклические структуры, не говоря уж о циклических структурах большей членности, обычно не являются строго плоскостными, можно ожидать, что и хелант с вышеуказанной формулой не будет компланарным; так оно и оказалось в действительности (хотя справедливости ради и стоит отметить, что степень отклонения его от компланарности и не столь уж значительна). Рис. 1 - Молекулярная структура 1,4,7,10-тетрааза-циклододекатриен-1,3,8-тетратиона-5,6,11,12 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 ( $\angle N1C2C1 + \angle C2C1N4 + \angle C1N4C7 + \angle N4C7C8 + \angle C7C8N3 + \angle C8N3C4 + \angle N3C4C3 + \angle C4C3N2 + \angle C3N2C6 + \angle N2C6C5 + \angle C6C5N1 + \angle C5N1C2$ ) и суммой внутренних углов в плоском 12-угольнике (1800°). Данные расчета этого параметра для вышеуказанных химических соединений представлены в табл. 1. Как можно видеть из нее, в большинстве

Таблица 1 – Суммы валентных углов в 12-членном макроцикле 1,4,7,10-тетраазациклододекатриен-1,3,8-тетратиона-5,6,11,12 и его координационных соединений с различными ионами 3d-элементов M(II)

Объект [M(II)]	Сумма углов в 12-членном макроцикле, град	Различие между суммой углов в 14-членном макроцикле и суммой углов в плоском 12-угольнике, град	Различие между суммой углов в 12-членном макроцикле в хеланте и комплексе, град
Mn(II)	1811.2	+11.2	0.0
Fe(II)	1812.8	+12.8	+1.6
Co(II)	1800.0	0.0	-11.2
Ni(II)	1799.6	-0.4	-11.6
Cu(II)	1818.4	+18.4	+7.2
Zn(II)	1827.0	+27.0	+15.8

рассматриваемых металлокомплексов степень отклонения суммы поименованных выше углов от значения 1800° [от 12.8° (Fe(II)) до 27.0° (Zn(II))] несколько больше, нежели таковая для хеланта (+11.2°); что примечательно, исключениями на этом фоне оказываются лишь те самые плоские хелаты Co(II) и Ni(II), о которых упоминалось в статье [1]. При этом при переходе от Mn к Ni эти значения снижаются, при переходе от Ni к Zn – возрастают. Соответственно изменяются и разности между суммой внутренних углов в 12-членном макроцикле хеланта и суммами внутренних углов в 12-членных макроциклах образуемых им металлохелатов (Табл. 1). Что характерно, во всех рассматриваемых здесь комплексах [за исключением хелатов Co(II) и Ni(II)], а также в самом хеланте этот макроцикл является невыпуклым, свидетелем чему является приведенные в Табл. 1 значения сумм его внутренних углов, большие чем 1800°. Таким образом, демеаллирование хелатов 3d-элементов с 1,4,7,10-тетраазациклододекатриен-1,3,8-тетратионом-5,6,11,12 способствует пусть и не слишком заметному, но все же уменьшению степени искажению вышеуказанного макроцикла