

В [1] нами был проведен квантово-химический расчет молекулярных структур (565)макротри-циклических металлохелатов типа I, образующихся при «самрсборке» в тройных системах M(II)- дитиооксамид [H₂N-C(=S)-C(=S)-NH₂]- глиоксаль HC(=O)-CH(=O) (M= Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) с использованием метода функционала плотности DFT и установлены отдельные детали относительно координации содержащегося в них макроциклического лиганда к ионам 3d-элементов. В более поздней работе [2] был осуществлен расчет близких им по структуре комплексов типа II, образующихся в тройных системах M(II) -тиосемикарбазид [H₂N-HN-C(=S)-NH₂]- глиоксаль I II В четверных же системах, содержащих оба вышеуказанных (N,S)-лигсона и метильное замещенное глиоксаля, становится возможной «самосборка» четырех асимметрических изомерных (565)макротрицикли-ческих металлохелатов III, IV, V и VI: III IV V VI В связи с этим представляется интересным с помощью метода DFT выявить, комплексы какого из вышеуказанных типов III - VI являются наиболее устойчивыми для каждого из рассматриваемых нами ионов M(II) (M= Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn), для чего необходимо осуществить расчет полной энергии каждого из них; предлагаемое краткое сообщение и посвящено обсуждению данных, полученных в ходе подобного расчета. Этот расчет был проведен методом DFT в приближении OPBE/TZVP с использованием программы с использованием программного пакета Gaussian09 [3], апробированным нами ранее в предшествующих работах [4-6]. 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://kbjssc.knc.ru>). Результаты Данные квантово-химического расчета полных энергий E указанных выше макротрициклических хелатов типов III, IV, V и VI для различных ионов M(II) в ряду Mn- Zn представлены в Таблице 1. Как нетрудно заметить, для хелатов Mn, Fe, Co, Ni, Cu имеет место соотношение полных энергий E(IV)>E(III)>E(VI)>E(V) (здесь и далее E(III), E(IV), E(V) и E(VI) - полные энергии с учетом энергии нулевых колебаний комплексов типов III, IV, V и VI соответственно). Исключением на этом фоне оказываются лишь хелаты Zn(II), где наименьшей полной энергией обладает комплекс III [при соотношении полных энергий E(III)>E(IV)>E(V)>E(VI)]. При этом различия между полными энергиями наиболее низкоэнергетического и следующего по уровню полной энергии комплексов для каждого из рассматриваемых ионов 3d- Таблица 1 - Полные энергии E с учетом энергии нулевых колебаний комплексов III-VI для различных M(II) в газовой фазе. Значения без скобок - полные энергии в ед. Hartree, в квадратных скобках - относительные энергии в кДж/моль. За 0.0 во всех случаях принята полная энергия комплекса с наимизшим значением E M(II)

M(II)	E(III)	E(IV)	E(V)	E(VI)
Mn(II)	-2852.228212	[27.3]	-2852.238629	[0.0]
			-2852.207291	

[82.3] -2852.217230 [56.2] Fe(II) -2964.985677 [23.2] -2964.994515 [0.0] -
2964.964800 [78.0] -2964.973315 [55.7] Co(II) -3084.101701 [20.6] -3084.109543
[0.0] -3084.085542 [63.0] -3084.084917 [64.7] Ni(II) -3209.726188 [19.6] -
3209.733650 [0.0] -3209.701443 [84.6] -3209.708689 [65.5] Cu(II) -3341.929552
[12.2] -3341.934194 [0.0] -3341.904007 [79.3] -3341.908481 [67.5] Zn(II) -
3480.851082 [0.0] -3480.835446 [41.0] -3480.827048 [63.1] -3480.816162 [91.7]
элементов оказываются довольно-таки значительными по величине (20
кДж/моль и более), за исключением лишь $M = \text{Cu}$ (12.2 кДж/моль). Приведенные в
табл. 1 данные о сравнительной устойчивости хелатов III, IV, V и VI относятся к
газовой фазе, однако с учетом специфики как рассматриваемого здесь
хелатного лиганда, равно как и ионов $M(\text{II})$, есть все основания считать, что при
комплексобразовании в конденсированных средах ситуация не претерпит
существенных изменений, по крайней мере в качественном отношении.