

В Сообщении I [1] нами с использованием метода DFT была рассчитана молекулярная структура макроциклического хеланта, возникающего при деме­таллировании хелатных комплексов, образующихся при темплатном синтезе в системах M(II) – этандитиоамид – формальдегид, а именно 1,8-диокса-3,6,10,13-тетрааза­циклотетра­декантетратиона-4,5,11, 12 формулы I. При этом отмечалось, что этот хелант, 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, а также то, что эта некомпланарность хеланта выражена в существенно большей степени по сравнению с таковой у его металлокомплексов [1]. В связи с этим представляется интересным сопоставить молекулярную структуру указанного хеланта с молекулярной структурой близкого к нему по строению макроциклического соединения, в котором атомы кислорода заменены на иминогруппы –NH–, а именно 1,3,6,8,10,13-гексааза­циклотетра­декантетратиона-4,5,11,12 формулы II I II образующегося при деме­таллировании возникающих в системах M(II) – этандитиоамид – формальдегид – аммиак металлохелатов и установить тем самым, во-первых, соотношение между степенями некомпланарности макроцикла указанного хеланта и макроциклов образуемых ими металлохелатов, во-вторых, зависимость степень отклонения макроциклов в образуемых хелантом II комплексах от природы иона металла. Рассмотрению этого вопроса и посвящено настоящее краткое сообщение. Расчет структуры макроциклического хеланта был проведен методом DFT 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 Молекулярная структура вышеуказанного хеланта II представлена на рис. 1. С учетом известных данных [1,2], 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 формулой II окажется некомпланарным; именно так оно и оказалось в действительности. Рис. 1 - Молекулярная структура 1,3,6,8,10,13-гексааза­циклотетра­декантетратиона- 4,5,11,12 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 ($\sum \text{N}6\text{C}6\text{N}2 + \sum \text{C}6\text{N}2\text{C}3 + \sum \text{N}2\text{C}3\text{C}4 + \sum \text{C}3\text{C}4\text{N}3 + \sum \text{C}4\text{N}3\text{C}8 + \sum \text{N}3\text{C}8\text{N}5$

$+ \text{C}_8\text{N}_5\text{C}_7 + \text{N}_5\text{C}_7\text{N}_4 + \text{C}_7\text{N}_4\text{C}_1 + \text{N}_4\text{C}_1\text{C}_2 + \text{C}_1\text{C}_2\text{N}_1 + \text{C}_2\text{N}_1\text{C}_5 + \text{N}_1\text{C}_5\text{N}_6 + \text{C}_5\text{N}_6\text{C}_6$) и суммой внутренних углов в плоском 14-угольнике (2160°). Данные расчета этого параметра для вышеуказанных химических соединений представлены в таблице 1. Как можно видеть Таблица 1 – Суммы валентных углов в 14-членном макроцикле 1,3,6,8,10,13-гексаазациклотетрадекан-тетратиона-4,5,11,12 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 в плоском 14-угольнике, град Различие между суммой углов в 14-членном макроцикле в хеланте и комплексе, град Хелант 2087.6 – 72.4 0 Cr(II) 2083.5 – 76.5 + 4.1 Mn(II) 2077.3 – 82.7 + 10.3 Fe(II) 2081.8 – 78.2 + 5.8 Co(II) 2087.4 – 72.6 + 0.2 Ni(II) 2085.0 – 75.0 + 2.6 Cu(II) 2085.6 – 74.4 + 2.0 Zn(II) 2080.6 – 79.4 + 7.0 из нее, во всех представленных в ней металлокомплексах степень отклонения суммы поименованных выше углов от значения 2160° [от 72.6° (Co(II)) до 82.7° (Mn(II))] несколько больше, нежели таковая для хеланта (72.4°); при этом при переходе Cr– Mn эти значения по модулю возрастают, Mn– Co – убывают, Co– Ni – возрастают, Ni– Cu – убывают и Cu– Zn – вновь возрастают. Соответственно изменяются и разности между суммой внутренних углов в 14-членном макроцикле хеланта и суммами внутренних углов в в 14-членном макроциклах образуемых им металлохелатах (табл. 1). В целом же, как можно заметить из вышесказанного, демеаллирование хелатов 3d-элементов с 1,3,6,8,10,13-гексаазацикло-тетрадекантетратионом-4,5,11,12 способствует пусть и не слишком заметному, но все же уменьшению степени искажению вышеуказанного 14-членного макроцикла. В связи с этим интересно отметить, что в случае 1,8-диокса-3,6,10,13-тетраазациклотетрадекан-тетратиона-4,5,11,12 имеет место обратное положение дел [1].