

В Сообщении VI [1] нами с использованием метода DFT была рассчитана молекулярная структура макроциклического хеланта 1,4,7,10-тетраазациклододека-триен-1,3,8-тетратиона-5,6,11,12, возникающего при деме­таллировании хелатных комплексов, образующихся при темплатном синтезе в системах M(II) – этандитиоамид–глиоксаль–2-гидроксиэтан­дион. При этом было констатировано, что данный 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 лишь незначительной некомпланарностью (сумма внутренних валентных углов в его 12-членном макроцикле отличается от суммы валентных углов в плоском 12-угольнике лишь на 11.2о). В связи с этим представляется интересным сопоставить молекулярную структуру указанного хеланта с молекулярной структурой относительно близкого к нему по строению макроциклического соединения с 10-членным циклом, а именно 4,5,9,10-тетраметил-1,3,6,8-тетраазациклодекадиен-5,8-диимина-2,7 формулы I, I образующегося при деме­таллировании возникающих в системах M(II)– гуанидин (H₂N)₂C=NH – 3-гид-роксибутандион-2 H₃C–C(=O)–CH(OH)–CH₃ и установить, во-первых, соотношение между степенями некомпланарности макроцикла указанного хеланта и макроциклов образуемых ими металлохелатов, во-вторых, зависимость степень отклонения макроциклов в образуемых вышеуказанным хелантом 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 хеланта I представлена на рис. 1. С учетом 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 рассматриваемый здесь хелант окажется некомпланарным. В качестве Рис. 1 - Молекулярная структура 4,5,9,10-тетраметил-1,3,6,8-тетраазациклодекадиен-5,8-диимина-2,7 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 (∠C7N2C4 + ∠N2C4C2 + ∠C4C2N4 + ∠C2N4C8 + ∠N4C8N5 + ∠C8N5C1 + ∠N5C1C3 + ∠C1C3N1 + ∠C3N1C7 + ∠N1C7N2) и суммой внутренних углов в

плоском 10-угольнике (1440°). Данные расчета этого параметра для
 вышеуказанных химических соединений представлены в таблице 1. Как можно
 видеть Таблица 1 – Суммы валентных углов в 10-членном макроцикле 4,5,9,10-
 тетраметил-1,3,6,8-тетраазацик-лодекадиен-5,8-диимина-2,7 и его
 координационных соединений с различными ионами 3d-элементов M(II) Объект
 [M(II)] Сумма углов в 10-членном макроцикле град Различие между суммой углов
 в 10-членном макроцикле и суммой углов в плоском 10-угольнике, Град Различие
 между суммой углов в 10-членном макроцикле в хеланте и комплексе, град
 Хелант 1610.9 + 170.9 0.0 Cr(II) 1613.0 + 173.0 + 2.1 Mn(II) 1610.2 + 170.2 - 0.7
 Fe(II) 1595.4 + 155.4 + 15.5 Co(II) 1595.9 + 155.9 + 15.0 Ni(II) 1597.9 + 157.9 + 13.0
 Cu(II) 1619.8 + 179.8 - 8.9 Zn(II) 1637.4 + 197.4 + 26.5 из нее, степень отклонения
 суммы поименованных выше углов от значения 1440° [от 155.4° (Fe(II)) до 197.4°
 (Zn(II))] в хелатах Mn(II), Fe(II), Co(II) и Ni(II) несколько меньше, нежели в хеланте
 (170.9°), тогда как в хелатах Cr(II), Cu(II) и Zn(II) – напротив, больше; при этом
 при переходе от Cr к Co эти значения убывают, от Co к Zn – 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). Заметим в связи с этим,
 что сумма внутренних углов в 10-членном макроцикле как в хеланте, так и в
 образуемых им металлохелатах M(II) более чем на 150° (!) больше указанной
 выше суммы внутренних углов плоского 10-угольника, так что этот макроцикл в
 каждом из поименованных соединений является невыпуклым, что уже само по
 себе весьма примечательно.