

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.49

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР
“ТЕМПЛАТНЫХ” ГЕТЕРОЛИГАНДНЫХ
(6666)МАКРОТЕТРАЦИКЛИЧЕСКИХ ХЕЛАТОВ М(II) 3d-ЭЛЕМЕНТОВ
С 16-ЧЛЕННЫМ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИМ ЛИГАНДОМ И ИОНАМИ
Cl⁻ МЕТОДОМ DFT

© 2019 г. Д. В. Чачков^{1, 2}, О. В. Михайлов^{3, *}

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет,
ул. К. Маркса, 68, Казань, Республика Татарстан, 420015 Россия

²Казанский (Приволжский) Федеральный университет,
ул. Кремлевская, 18, Казань, Республика Татарстан, 420008 Россия

³Казанское отделение Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН – филиал Научно-исследовательского
института системных исследований РАН,
ул. Лобачевского, 2/31, Казань, Республика Татарстан, 420111 Россия

*E-mail: olegmkhly@gmail.com

Поступила в редакцию 22.02.2018 г.

После доработки 26.09.2018 г.

Принята к публикации 15.10.2018 г.

С использованием гибридного метода функционала плотности (DFT) в приближении OPBE/TZVP и программы Gaussian09 рассчитаны геометрические параметры (6666)макротетрациклических комплексов Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II) с NNNN-координацией донорных центров хеланта, способных возникать при “самосборке” в бинарных системах MCl₂–2-аминобензолкарбальдегид. Приведены длины связей, валентные и невалентные углы в указанных комплексах с металлохелатным узлом MN₄. Показано, что в этих комплексах ни металлохелатный узел, ни 6-членные металлохелатные циклы не являются строго плоскими, хотя все циклы идентичны или практически идентичны друг другу по наборам валентных углов. Некомпланарность металлоциклов выражена не слишком сильно (отклонение суммы внутренних углов в каждом из них не превышает 15°), валентные углы между связями M–Cl равны 180°.

Ключевые слова: макротетрациклический хелат, макроциклический лиганд, ион M(II), хелат, DFT-метод

DOI: 10.1134/S0044457X19050039

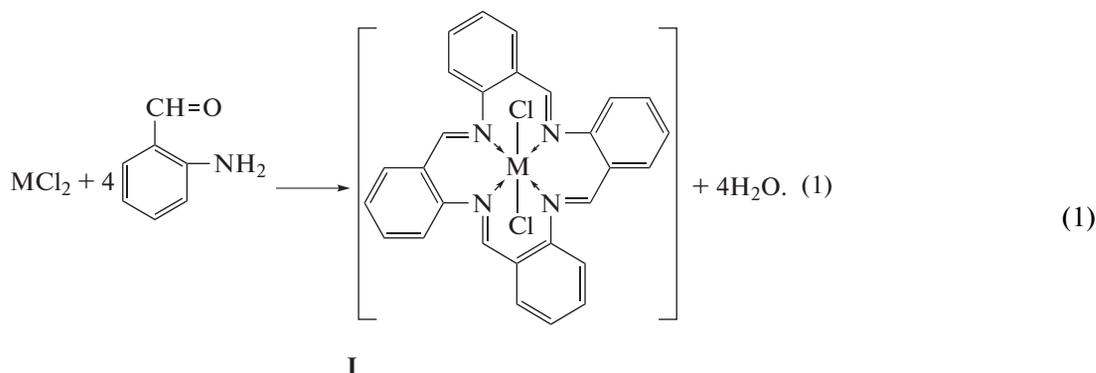
ВВЕДЕНИЕ

В работах [1–9] методом функционала плотности (DFT) был проведен квантово-химический расчет (5656)макротетрациклических хелатов ионов M(II) 3d-элементов (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) с макроциклическими лигандами, содержащих два пяти- и два шестичленных цикла, в которых металлоциклы с одинаковым числом атомов соединены между собой через атом M. Согласно данным этих работ, такие комплексы обычно некомпланарные, исключения из этого правила наблюдаются лишь в тех случаях (да и то не всегда), когда 6-членные металлохелатные циклы содержат как минимум две двойные связи [3, 7]. В связи с этим интересно изучить поведение макротетрациклических металлохелатов с четырьмя шестичленными циклами (так называемых (6666)макротетрациклических металлохелатов), в частности гетеролигандных комплексов

[MLCl₂] (I), где L – 16-членный “жесткоструктурный” макроциклический лиганд, образующихся в результате темплатной реакции в бинарных системах MCl₂–2-аминобензолкарбальдегид (o-аминобензальдегид) (M = Fe, Co, Cu, Zn) [10–12] по брутто-уравнению (1).

О возможности формирования в результате аналогичных реакций комплексов каких-либо других ионов M(II) 3d-элементов не упоминается ни в [10–12], ни в каких-либо других публикациях. В связи с этим представляло интерес осуществить квантово-химический расчет молекулярных структур металлохелатов [MLCl₂] методом функционала плотности, чтобы выяснить степень их некомпланарности и ответить на вопрос, могут ли образовываться комплексы такого состава с другими ионами M(II), например Mn(II) или Ni(II). Рассмотрению этих двух вопросов, а также детальному обсуждению специфики моле-

кулярных структур металлохелатов $[MLCl_2]$ и посвящена данная статья.



МЕТОД РАСЧЕТА

Для проведения квантово-химического расчета в настоящей работе был использован метод функционала плотности (DFT), сочетающий стандартный расширенный валентно-расщепленный базис TZVP [13, 14] и негибридный функционал OPBE [15, 16], который, согласно данным [16–20], в случае комплексов 3*d*-элементов дает достаточно точное соотношение энергетической стабильности высоко- и низкоспинового состояний и надежно характеризует геометрические параметры молекулярных структур рассматриваемых нами металлокомплексов. Как в работах [1–9], расчеты проводили по программе Gaussian09 [21], а соответствие найденных стационарных точек минимумам энергии во всех случаях доказывали расчетом вторых производных энергии по координатам атомов. При этом все равновесные структуры, соответствовавшие точкам минимума на поверхности потенциальной энергии, имели лишь положительные значения частот. Для комплексов Mn(II) и Co(II) учитывали спиновые мультиплетности 2, 4 и 6, для комплекса Fe(II) – мультиплетности 1, 3 и 5, для комплексов Ni(II) и Zn(II) – мультиплетности 1 и 3, для комплекса Cu(II) – мультиплетности 2 и 4. Из числа оптимизированных при указанных мультиплетностях структур выбирали обладающую наименьшей энергией. Расчет параметров молекулярных структур при мультиплетностях, отличных от 1, всегда проводили неограниченным методом (UOPBE), при мультиплетности 1 – ограниченным методом (ROPBE). При мультиплетности 1 расчет проводили также неограниченным методом в сочетании с опцией GUESS=Mix, при этом полученные результаты всегда были аналогичны результатам, получаемым с использованием ограниченного метода.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно полученным результатам, основным состоянием (6666)макротетрациклических хелатов $[MLCl_2]$, где M = Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II), являются спиновые кватер, квинтет, дублет, триплет, кватер и синглет соответственно. Хелаты Fe(II), Ni(II) и Cu(II) принадлежат к высокоспиновым комплексам, Co(II) и Zn(II) – к низкоспиновым, а хелат [Mn(II)] – к металлокомплексам с промежуточным значением между высоко- и низкоспиновой мультиплетностью. При этом различие в энергии между основным состоянием и ближайшим возбужденным состоянием с отличной от него спиновой мультиплетностью (спиновым секстетом в случае $[MnLCl_2]$, синглетом в случае $[FeLCl_2]$, кватером в случае $[CoLCl_2]$, синглетом в случае $[NiLCl_2]$ и триплетом в случае $[ZnLCl_2]$) довольно значительно (19.0, 12.2, 110.8, 21.0 и 125.6 кДж/моль соответственно). Особое внимание обращает на себя комплекс $[CuLCl_2]$, для которого, согласно данным нашего расчета, основным состоянием является спиновый кватер, причем “энергетическая дистанция” до ближайшего спинового дублета составляет 36.5 кДж/моль (!). Однако причины этого пока не ясны.

Данные о геометрических параметрах молекулярных структур комплексов $[MLCl_2]$ (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) представлены в табл. 1, отдельные из этих структур показаны на рис. 1–3. Следует отметить, что длины связей металл–азот ($d(M-N)$) в рассматриваемых нами координационных соединениях либо равны друг другу, как в хелатах Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II), либо равны друг другу попарно, как в хелатах Mn(II) и Fe(II). При этом в последних двух случаях различия между длинами этих пар связей весьма незначительны. Значения $d(M-N)$ в ряду Mn(II)–Zn(II) меняются нетрадиционным образом: при переходе от Mn(II) к Fe(II) они возрастают, а от Fe(II) к

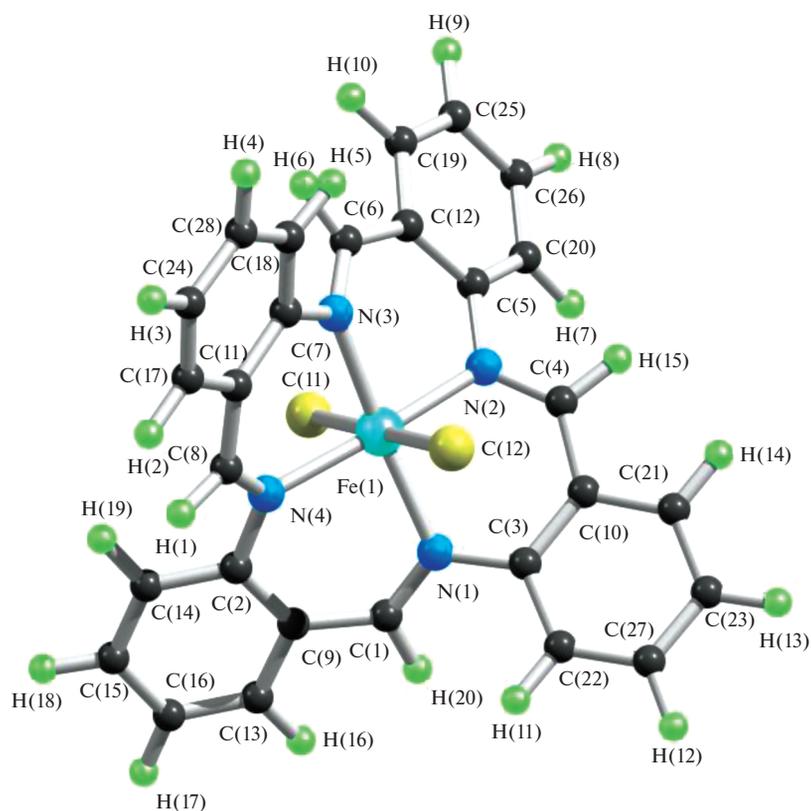


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса $[\text{FeLCl}_2]$.

Co(II) – снижаются и, наконец, от Co(II) к Zn(II) – вновь возрастают. Максимальное значение указанного структурного параметра наблюдается для комплекса Zn(II), минимальное – для комплекса Co(II). В связи с этим можно полагать, что указанный характер изменения $d(\text{M}-\text{N})$ в ряду Ni(II)–Zn(II) напрямую связан с ростом как ковалентных, так и атомных радиусов этих элементов; однако минимальное значение как тех, так и других приходится на Ni(II), а не на Co(II). Такое несоответствие можно объяснить тем, что Co(II) обладает бóльшим сродством к азоту, чем Ni(II), а это может способствовать повышению прочности связи Co–N по сравнению со связью Ni–N и, соответственно, меньшей ее длине. Аналогичная картина наблюдается и при переходе от Mn(II) к Fe(II). Что касается химических связей между другими атомами, то, как и следовало ожидать, почти в каждом из рассматриваемых нами комплексов аналогичные связи (в частности, N1C1 и N3C6, N2C5 и N4C2, C15C16 и C25C26) равны друг другу. Длины связей M–Cl, как правило, равны между собой, небольшое (в пределах всего лишь 0.1 пм) различие между ними имеется лишь в хелатах Mn(II) и Fe(II) (табл. 1). Не исключено, что это различие связано с относительной погрешностью нашего расчета. Длины связей в шестичленных “бензольных кольцах”, примыкающих

к шестичленным хелатным циклам, практически не зависят от природы комплексообразователя M(II), что понятно, принимая во внимание их удаленность от любого из атомов M.

Из данных табл. 1 следует, что в этих комплексах хелатный узел MN_4 не плоский, поскольку отклонение суммы валентных углов (VAS) (N1M1N2), (N2M1N3), (N3M1N4) и (N4M1N1) от значения 360° , отвечающего строго плоскостной ориентации атомов N относительно комплексообразователя M(II), хотя и достаточно мало ($<2.5^\circ$), но все же имеет место. С другой стороны, в каждом из рассматриваемых нами металлохелатов $\text{VAS} > 360^\circ$, что свидетельствует о весьма слабо выраженной, но все же псевдотетраэдрической координации донорных центров хеланта L относительно M(II). Не является строго компланарной и группировка из четырех донорных атомов азота N_4 (сумма углов (N1N2N3), (N2N3N4), (N3N4N1) и (N4N1N2) в каждом из них меньше суммы внутренних углов в плоском четырехугольнике (360.0°), хотя и не намного – от 1.6° (Co) до 4.8° (Zn)). Все четыре шестичленных металлохелатных цикла в каждом из соединений $[\text{MLCl}_2]$ также некомпланарны, и эта некомпланарность выражена достаточно заметно (отклонение суммы внутренних валентных углов VAS⁶ в

Таблица 1. Длины связей, валентные и невалентные углы в комплексах $[MLCl_2]$

M	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Длины связей в хелатном узле MN_4 , пм						
(M1N1)	203.7	208.2	195.4	200.5	206.2	212.9
(M1N2)	203.8	208.0	195.4	200.5	206.2	212.9
(M1N3)	203.8	208.2	195.4	200.5	206.2	212.9
(M1N4)	203.6	208.0	195.4	200.5	206.2	212.9
Отдельные длины связей вне хелатного узла, пм						
(N1C3)	138.5	139.0	139.4	139.6	138.8	139.8
(C3C10)	142.9	142.9	142.1	142.1	142.7	142.7
(C10C4)	142.4	143.8	142.3	143.6	142.8	145.2
(C4N2)	131.8	130.5	131.1	129.9	130.9	129.2
(N2C5)	138.5	139.0	139.4	139.6	138.8	139.8
(C5C12)	142.9	142.9	142.1	142.1	142.7	142.7
(C12C6)	142.4	143.8	142.3	143.6	142.8	145.2
(C6N3)	131.8	130.5	131.1	129.9	130.9	129.2
(N3C7)	138.5	139.0	139.4	139.6	138.8	139.8
(C7C11)	143.0	142.9	142.1	142.1	142.7	142.7
(C11C8)	142.4	143.8	142.3	143.6	142.8	145.2
(C8N4)	131.8	130.5	131.1	129.9	130.9	129.2
(N4C2)	138.5	139.0	139.4	139.6	138.8	139.8
(C2C9)	142.9	142.9	142.1	142.1	142.7	142.7
(C9C1)	142.4	143.8	142.3	143.6	142.8	145.2
(C1N1)	131.8	130.5	131.1	129.9	130.9	129.2
(C3C22)	141.0	140.7	140.7	140.5	140.9	140.5
(C22C27)	138.4	138.6	138.7	138.8	138.5	138.8
(C27C23)	140.2	139.8	140.0	139.6	140.1	139.4
(C23C21)	138.0	138.3	138.2	138.5	138.1	138.6
(C21C10)	141.7	141.3	141.1	140.8	141.4	141.0
(C5C20)	141.0	140.7	140.7	140.5	140.9	140.5
(C20C26)	138.4	138.6	138.7	138.8	138.5	138.8
(C26C25)	140.2	139.8	140.0	139.6	140.1	139.4
(C25C19)	138.0	138.3	138.2	138.5	138.1	138.6
(C19C12)	141.7	141.3	141.1	140.8	141.4	141.0
(C7C18)	141.0	140.7	140.7	140.5	140.9	140.5
(C18C28)	138.4	138.6	138.7	138.8	138.5	138.8
(C28C24)	140.2	139.8	140.0	139.6	140.1	139.4
(C24C17)	138.0	138.3	138.2	138.5	138.1	138.6
(C17C11)	141.7	141.3	141.1	140.8	141.4	141.0
(C2C14)	141.0	140.7	140.7	140.5	140.9	140.5
(C14C15)	138.4	138.6	138.7	138.8	138.5	138.8
(C15C16)	140.2	139.8	140.0	139.6	140.1	139.4
(C16C13)	138.0	138.3	138.2	138.5	138.1	138.6
(C13C9)	141.7	141.3	141.1	140.8	141.4	141.0
M1C11	226.7	239.7	227.6	246.8	241.6	247.6
M1C12	226.6	239.6	227.6	246.8	241.6	247.6

Таблица 1. Продолжение

M	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Валентные углы в хелатном узле MN ₄ , град						
(N1M1N2)	90.1	90.4	90.2	90.5	90.3	90.6
(N2M1N3)	90.2	90.4	90.2	90.5	90.3	90.6
(N3M1N4)	90.3	90.4	90.2	90.5	90.3	90.6
(N4M1N1)	90.2	90.4	90.2	90.5	90.3	90.6
Сумма углов (VAS)	360.8	361.6	360.8	362.0	361.2	362.4
Невалентные углы в группировке N ₄ , град						
(N1N2N3)	89.6	89.3	89.6	89.1	89.3	88.8
(N2N3N4)	89.5	89.2	89.6	89.1	89.3	88.8
(N3N4N1)	89.6	89.3	89.6	89.1	89.3	88.8
(N4N1N2)	89.6	89.2	89.6	89.1	89.3	88.8
Сумма углов (NVAS)	358.3	357.0	358.4	356.4	357.2	355.2
Валентные углы в 6-членном хелатном цикле 1, град						
(M1N1C1)	119.7	119.8	122.3	122.1	120.9	121.2
(N1C1C9)	127.2	127.6	126.2	126.4	128.1	127.9
(C1C9C2)	125.7	127.0	123.3	124.9	125.9	128.1
(C9C2N4)	121.8	121.9	121.2	121.4	121.0	121.7
(C2N4M1)	121.0	120.5	120.4	119.6	119.7	119.2
(N4M1N1)	90.2	90.4	90.2	90.5	90.3	90.6
Сумма углов (VAS ⁶¹)	705.7	707.2	703.6	704.9	705.9	708.7
Валентные углы в 6-членном хелатном цикле 2, град						
(M1N4C8)	119.7	119.7	122.3	122.1	120.9	121.2
(N4C8C11)	127.2	127.6	126.2	126.4	128.1	127.9
(C8C11C7)	125.7	127.0	123.3	124.9	125.9	128.1
(C11C7N3)	121.8	121.9	121.2	121.4	121.0	121.7
(C7N3M1)	121.1	120.6	120.4	119.6	119.7	119.2
(N3M1N4)	90.3	90.4	90.2	90.5	90.3	90.6
Сумма углов (VAS ⁶²)	705.8	707.2	703.6	704.9	705.9	708.7
Валентные углы в 6-членном хелатном цикле 3, град						
(M1N3C6)	119.7	119.7	122.3	122.1	120.9	121.2
(N3C6C12)	127.3	127.6	126.2	126.4	128.1	127.9
(C6C12C5)	125.7	127.0	123.3	124.9	125.9	128.1
(C12C5N2)	121.8	121.9	121.2	121.4	121.0	121.7
(C5N2M1)	121.0	120.6	120.4	119.6	119.7	119.2
(N2M1N3)	90.2	90.4	90.2	90.5	90.3	90.6
Сумма углов (VAS ⁶³)	705.7	707.2	703.6	704.9	705.9	708.7
Валентные углы в 6-членном хелатном цикле 4, град						
(M1N2C4)	119.7	119.8	122.3	122.1	120.9	121.2
(N2C4C10)	127.2	127.6	126.2	126.4	128.1	127.9
(C4C10C3)	125.7	127.0	123.3	124.9	125.9	128.1
(C10C3N1)	121.8	121.9	121.2	121.4	121.0	121.7
(C3N1M1)	121.1	120.5	120.4	119.6	119.7	119.2
(N1M1N2)	90.1	90.4	90.2	90.5	90.3	90.6
Сумма углов (VAS ⁶⁴)	705.6	707.2	703.6	704.9	705.9	708.7

Таблица 1. Окончание

M	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Валентные углы вне хелатных циклов, град						
(N1C3C22)	119.8	119.7	120.5	120.2	120.8	120.1
(C3C22C27)	121.9	122.0	121.5	121.5	121.9	122.0
(C22C27C23)	120.1	120.0	120.3	120.3	120.1	120.1
(C27C23C21)	119.1	118.9	119.0	118.9	119.0	118.7
(C23C21C10)	122.4	122.6	121.8	122.0	122.3	122.7
(C21C10C3)	118.1	118.0	118.9	118.7	118.2	118.0
(C10C3C22)	118.3	118.3	118.3	118.3	118.2	118.1
(C21C10C4)	116.2	115.0	117.7	116.4	115.9	113.8
(N2C5C20)	119.8	119.7	120.5	120.2	120.8	120.1
(C5C20C26)	121.9	122.0	121.5	121.5	121.9	122.0
(C20C26C25)	120.1	120.0	120.3	120.3	120.1	120.1
(C26C25C19)	119.1	118.9	119.0	118.9	119.0	118.7
(C25C19C12)	122.4	122.6	121.8	122.0	122.3	122.7
(C19C12C5)	118.1	118.0	118.9	118.7	118.2	118.0
(C12C5C20)	118.3	118.3	118.3	118.3	118.2	118.1
(C19C12C6)	116.1	115.0	117.7	116.4	115.9	113.8
(N3C7C18)	119.8	119.7	120.5	120.2	120.8	120.1
(C7C18C28)	121.9	122.0	121.5	121.5	121.9	122.0
(C18C28C24)	120.1	120.0	120.3	120.3	120.1	120.1
(C28C24C17)	119.1	118.9	119.0	118.9	119.0	118.7
(C24C17C11)	122.4	122.6	121.8	122.0	122.3	122.7
(C17C11C7)	118.1	118.0	118.9	118.7	118.2	118.0
(C11C7C18)	118.3	118.3	118.3	118.3	118.2	118.1
(C17C11C8)	116.1	115.0	117.7	116.4	115.9	113.8
(N4C2C14)	119.8	119.7	120.5	120.2	120.8	120.1
(C2C14C15)	121.9	122.0	121.5	121.5	121.9	122.0
(C14C15C16)	120.1	120.0	120.3	120.3	120.1	120.1
(C15C16C13)	119.1	118.9	119.0	118.9	119.0	118.7
(C16C13C9)	122.4	122.6	121.8	122.0	122.3	122.7
(C13C9C2)	118.1	118.0	118.9	118.7	118.2	118.0
(C9C2C14)	118.3	118.3	118.3	118.3	118.2	118.1
(C13C9C1)	116.2	115.0	117.7	116.4	115.9	113.8
(C11M1C12)	179.9	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0

любом из них от суммы внутренних углов в плоском шестиугольнике (720°) превосходит 10°). При этом в пяти комплексах из шести эти металлоциклы совершенно одинаковы по величинам входящих в них валентных углов (и, соответственно, по их суммам), исключением можно считать лишь хелат Mn(II), но и там различие между величинами VAS^{61} , VAS^{62} , VAS^{63} и VAS^{61} оказывается не более 0.2° (табл. 1). Степень отклонения шестичленных циклов от компланарности, как и следовало ожидать, зависит от природы M(II). Наибо-

лее сильно она выражена в комплексе Co(II) (16.4°), слабо – в комплексе Zn(II) (11.3°). Таким образом, все рассматриваемые (6666)макротетрациклические металлохелаты типа $[MLC]_2$ в целом некомпланарны, несмотря на то, что в каждом из имеющихся в них металлохелатных циклов имеется как минимум одна двойная связь. В связи с этим следует отметить, что ни в одном из этих металлоциклов нет даже одной пары равных друг другу валентных углов. Валентные углы вне этих циклов сравнительно мало зависят от

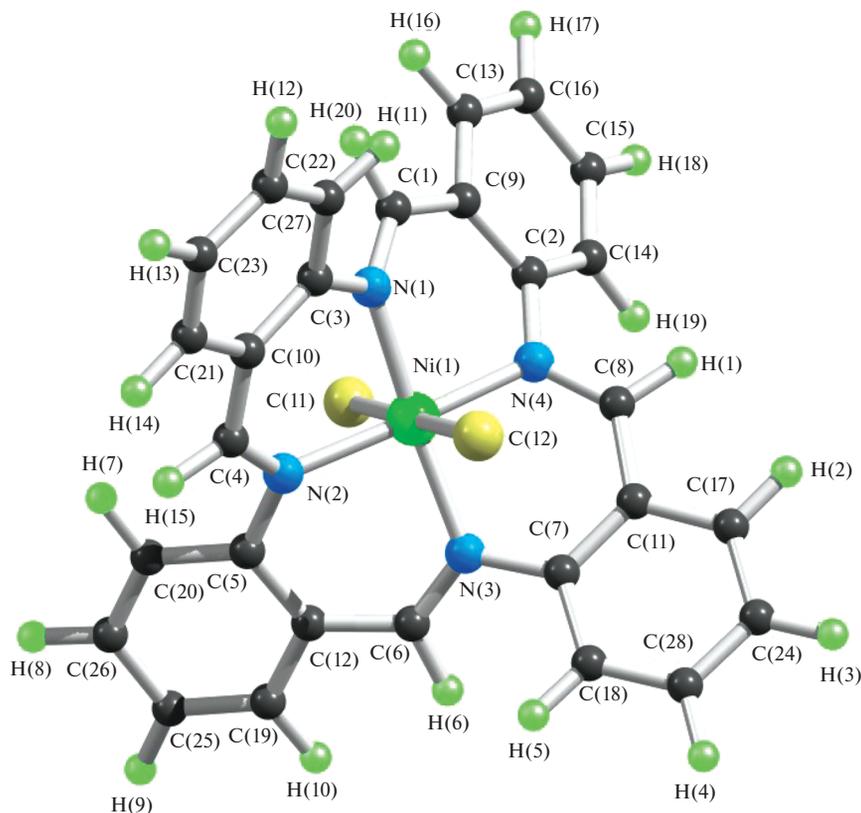


Рис. 2. Молекулярная структура комплекса $[\text{NiLCl}_2]$.

природы комплексообразователя $\text{M}(\text{II})$, что, впрочем, вполне ожидаемо, учитывая их “периферийное” расположение в структуре любого из рассматриваемых металлохелатов. Валентные углы (ClMCl) во всех этих комплексах либо равны точно 180.0° , либо практически не отличаются от этого значения (179.9° в случае хелата $\text{Mn}(\text{II})$), хотя последнее обстоятельство может быть обусловлено и определенной погрешностью расчета данным методом.

Завершая обсуждение структурно-геометрических особенностей хелатов $[\text{MLCl}_2]$, отметим, что все они лишены элементов симметрии (в лучшем случае можно говорить о наличии в них лишь одной оси второго порядка, проходящей по линии Cl1-M1-Cl2). Поэтому для них естественно было ожидать достаточно высоких значений электрического момента диполя (μ). Однако, согласно результатам проведенного нами расчета, значения μ для этих комплексов равны 0 (в случае $[\text{CoLCl}_2]$, $[\text{NiLCl}_2]$, $[\text{CuLCl}_2]$ и $[\text{ZnLCl}_2]$) либо практически не отличаются от нуля (по 0.01 ед. Дебая в случае $[\text{MnLCl}_2]$ и $[\text{FeLCl}_2]$). Хотя специфическая геометрическая форма этих металлохелатов, внешне напоминающая двух прикрепив-

шихся друг к другу бабочек с расправленными для полета крыльями (рис. 1–3), вполне допускает такую возможность.

Данные квантово-химического расчета стандартных термодинамических параметров образования металломакроциклических комплексов типа $[\text{MLCl}_2]$ ($\Delta H_{f,298}^\circ$, $S_{f,298}^\circ$ и $\Delta G_{f,298}^\circ$) представлены в табл. 2. Как видно из табл. 2, величины $\Delta H_{f,298}^\circ$ и $\Delta G_{f,298}^\circ$ для этих комплексов положительны и, более того, весьма значительны по модулю, что свидетельствует о невозможности образования комплексов из простых веществ элементов, входящих в их состав. Обращают на себя внимание очень высокие и в то же время весьма близкие между собой значения стандартной энтропии образования ($S_{f,298}^\circ$) для всех этих металлокомплексов, связанные со специфической геометрической формой их молекулярных структур (рис. 1–3). При этом $[\text{NiLCl}_2]$ по значениям стандартных термодинамических характеристик ничем не отличается от хелатов $[\text{FeLCl}_2]$, $[\text{CoLCl}_2]$, $[\text{CuLCl}_2]$ и $[\text{ZnLCl}_2]$ [10–12]. Поскольку они были синтезированы в традиционных условиях комплексообразования,

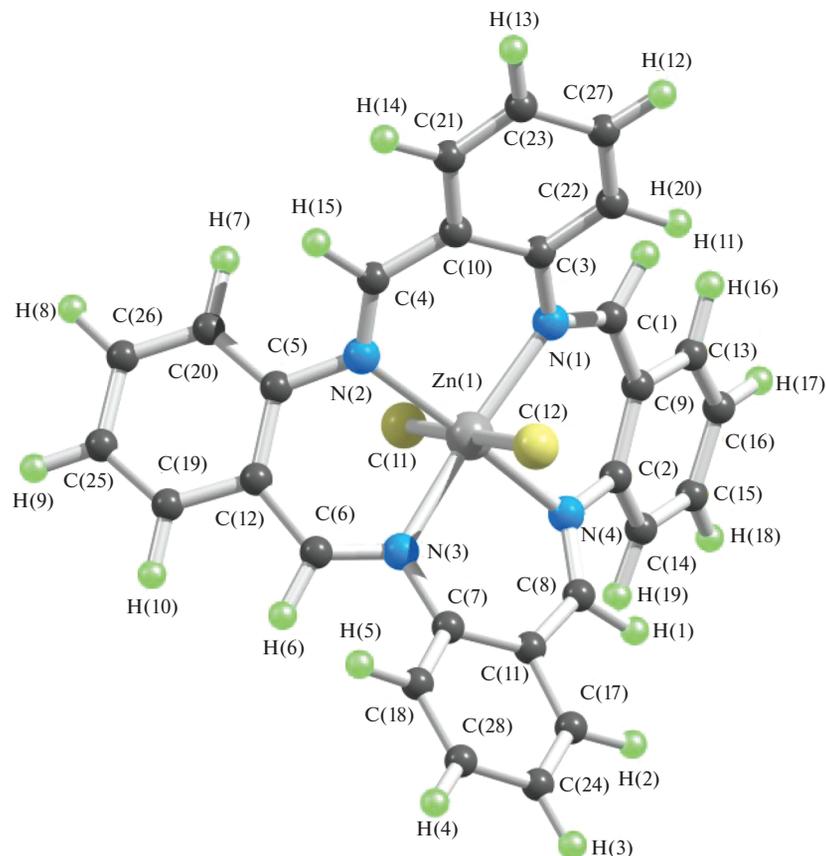


Рис. 3. Молекулярная структура комплекса $[ZnLCl_2]$.

имеются веские основания утверждать, что в эксперименте может быть получен и указанный выше хелат Ni(II). Для комплекса же $[MnLCl_2]$, параметры $\Delta H_{f,298}^\circ$ и $\Delta G_{f,298}^\circ$ которого намного меньше, чем для остальных рассматриваемых металлохелатов, синтез в традиционных условиях

представляется менее проблематичным, чем синтез остальных комплексов $[MLCl_2]$. Еще более вероятным представляется синтез всех рассмотренных в данной статье металлохелатов в специфических условиях, имеющих место в полимер-иммобилизованных системах [22, 23].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как следует из вышеизложенного, (6666)макротетрациклические металлохелаты типа $[MLCl_2]$, в отличие от рассмотренных в [3, 7] (5656)макротетрациклических металлохелатов, оказываются некомпланарными, и их некомпланарность резко выражена. При этом в каждом имеющемся в их структуре металлохелатном цикле присутствует как минимум по одной связи C=C, которые в рамках всей молекулярной структуры еще и сопряжены друг с другом. Этот факт позволяет предположить, что для (6666)макротетрациклических металлохелатов плоскостное строение не характерно. Об этом свидетельствуют и высокие значения стандартной энтропии образования металлохелатов типа $[MLCl_2]$. Все это подтверждает высказанное в [24] предположение, что с увели-

Таблица 2. Стандартные энтальпии $\Delta H_{f,298}^\circ$, энтропии $S_{f,298}^\circ$ и энергии Гиббса $\Delta G_{f,298}^\circ$ для комплексов различных M(II) типа $[MLCl_2]$

M	$\Delta H_{f,298}^\circ$, кДж/моль	$S_{f,298}^\circ$, Дж/моль К	$\Delta G_{f,298}^\circ$, кДж/моль
Mn	18.4	1042.8	285.6
Fe	174.2	1073.4	431.0
Co	232.8	1034.7	502.0
Ni	324.4	1075.6	581.3
Cu	545.2	1067.9	805.4
Zn	274.2	1076.4	534.4

чением числа атомов в металлохелатных циклах становится все более выраженной “тетраэдризация” хелатного узла MN_4 .

БЛАГОДАРНОСТЬ

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках государственного задания № 4.5784.2017/8.9 на 2017–2019 гг. Все квантово-химические расчеты проведены в Казанском отделении Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН – филиале Федерального государственного учреждения “Федеральный научный центр Научно-исследовательский институт системных исследований РАН” (<http://kbjsscc.kncs.ru>), которому авторы также выражают свою искреннюю признательность за оказанную техническую поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chachkov D.V., Mikhailov O.V.* // *Macrocyclic Chem.* 2009. V. 2. № 3/4. P. 271.
2. *Chachkov D.V., Mikhailov O.V.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2012. V. 57. № 7. P. 981. doi 10.1134/S0036023612070078 [*Чачков Д.В., Михайлов О.В.* // *Журн. неорган. химии.* 2012. Т. 57. № 7. С. 1056.]
3. *Chachkov D.V., Mikhailov O.V.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2013. V. 58. № 2. P. 174. doi 10.1134/S0036023613020186 [*Чачков Д.В., Михайлов О.В.* // *Журн. неорган. химии.* 2013. Т. 58. № 2. С. 209. doi 10.7868/S0044457X13020189]
4. *Chachkov D.V., Mikhailov O.V.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2013. V. 58. № 9. P. 1073. doi 10.1134/S0036023613090052 [*Чачков Д.В., Михайлов О.В.* // *Журн. неорган. химии.* 2013. Т. 58. № 9. С. 1199. doi 10.7868/S0044457X13090055]
5. *Chachkov D.V., Mikhailov O.V.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2014. V. 59. № 3. P. 218. doi 10.1134/S0036023614030024 [*Чачков Д.В., Михайлов О.В.* // *Журн. неорган. химии.* 2014. Т. 59. № 3. С. 361. doi 10.7868/S0044457X14030027]
6. *Mikhailov O.V., Chachkov D.V.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2014. V. 59. № 11. P. 1276. doi 10.1134/S0036023614110138 [*Михайлов О.В., Чачков Д.В.* // *Журн. неорган. химии.* 2014. Т. 59. № 11. С. 1521. doi 10.7868/S0044457X14110130]
7. *Mikhailov O.V., Chachkov D.V.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015. V. 60. № 11. P. 1354. doi 10.1134/S003602361511011X [*Михайлов О.В., Чачков Д.В.* // *Журн. неорган. химии.* 2015. Т. 60. № 11. С. 1479. doi 10.7868/S0044457X15110112]
8. *Mikhailov O.V., Chachkov D.V.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2016. V. 61. № 5. P. 616. doi 10.1134/S0036023616050144 [*Михайлов О.В., Чачков Д.В.* // *Журн. неорган. химии.* 2016. Т. 61. № 5. С. 647. doi 10.7868/S0044457X16050147]
9. *Mikhailov O.V., Chachkov D.V.* // *Macrocyclic Chem.* 2016. V. 9. № 3. P. 268. doi 10.6060/mhc160211m
10. *Гэрбэлзу Н.В., Арион В.Б.* Темплатный синтез макроциклических соединений. Кишинев: Штиинца, 1990. С. 42.
11. *Katović V., Verges S.G., Busch D.H.* // *Inorg. Chem.* 1977. V. 16. № 7. P. 1716. doi 10.1021/ic50173a029
12. *Browner S., Mertes K.B.* // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1979. V. 41. № 5. P. 764. doi 10.1016/0022-1902(79)80375-9
13. *Schaefer A., Horn H., Ahlrichs R.* // *J. Chem. Phys.* 1992. V. 97. № 4. P. 2571. doi 10.1063/1.463096
14. *Schaefer A., Huber C., Ahlrichs R.* // *J. Chem. Phys.* 1994. V. 100. № 8. P. 5829. doi 10.1063/1.467146
15. *Hoe W.-M., Cohen A., Handy N.C.* // *Chem. Phys. Lett.* 2001. V. 341. № 1. P. 319. doi 10.1016/S0009-2614(01)00581-4
16. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // *Phys. Rev. Lett.* 1997. V. 77. № 18. P. 3865. doi 10.1103/PhysRevLett.77.3865
17. *Paulsen H., Duelund I., Winkler H. et al.* // *Inorg. Chem.* 2001. V. 40. № 9. P. 2201. doi 10.1021/ic000954q
18. *Swart M., Groenhof A.R., Ehlers A.W., Lammertsma K.* // *J. Phys. Chem. A.*, 2004. V. 108. № 25. P. 5479. doi 10.1021/jp049043i
19. *Swart M., Ehlers A.W., Lammertsma K.* // *Mol. Phys.* 2004. V. 102. № 23. P. 2467. doi 10.1080/0026897042000275017
20. *Swart M.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2007. V. 360. № 1. P. 179. doi 10.1016/j.ica.2006.07.073
21. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian 09, Revision A.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
22. *Mikhailov O.V.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2013. V. 394. № 1. P. 664. doi 10.1016/j.ica.2012.07.037
23. *Mikhailov O.V.* // *Curr. Org. Chem.* 2017. V. 21. № 21. P. 2135. doi 10.2174/1385272821666170427160442
24. *Mikhailov O.V.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017. V. 62. № 13. P. 1770. doi 10.1134/S0036023617130058