

УДК 547.7

Студ. Т.С. Хлопина, А. В. Карпицкая, Д. А. Добровольская  
 Науч. рук. асс. И. В. Шуляк, доц. И. Е. Малашонок  
 (кафедра общей и неорганической химии, БГТУ)

## ИССЛЕДОВАНИЕ КОНФОРМАЦИЙ ТРОПОКОРОНАНДОВ ( $H_2TC-3,3$ ; $H_2TC-4,4$ ; $H_2TC-5,5$ ; $H_2TC-6,6$ ) С ПОМОЩЬЮ КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Азотсодержащие макроциклические лиганды тропокоронанды и их металлические комплексы широко используются в качестве моделей биоактивных молекул.

Тропокоронанды (ТК) ( $H_2TC-m,n$ ) представляют собой вещества, в которых два аминотропноиминатных кольца связаны друг с другом посредством полиметиленовых мостиковых цепей длиной  $m$  и  $n$ . (Рис. 1). Особенностью строения ТК является то, что они способны изменять размеры и гибкости кольца макроцикла, что оказывает существенное влияние на физические и химические свойства образуемых ими комплексных соединений с катионами переходных металлов [1, 1].

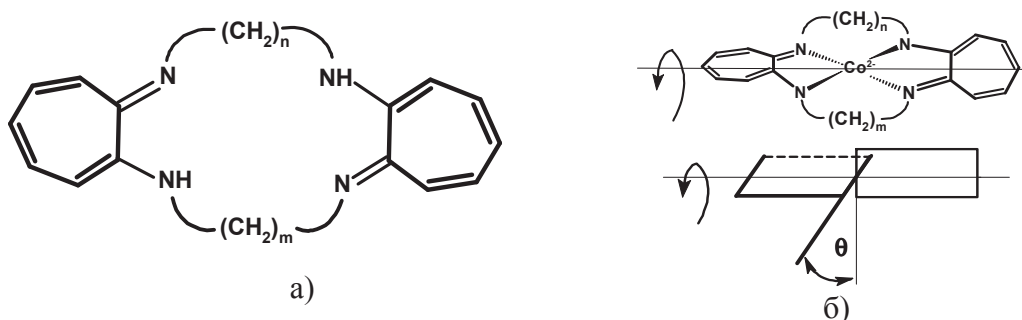
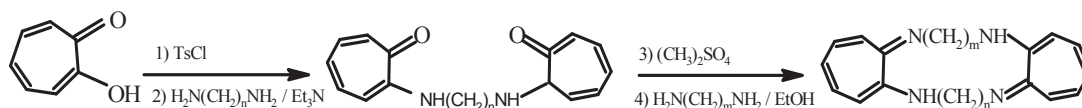


Рисунок 1 – а) Модель молекулы тропокоронанда ( $H_2TC-m,n$ );  
 б) Изменение двухгранного угла в молекуле ТК

В данной работе исследовались органические молекулы ТК, которые могут выполнять функции лигандов, способные различно координировать вокруг катиона металла. В данных комплексах переходных металлов с большими значениями  $m$  и  $n$  кольца способны вращаться, что приводит к уменьшению торсионного напряжения в мостиковых метиленовых цепях.

Впервые синтез ТК был осуществлен в 1983 году Имайо с со-трудниками [3] по следующей схеме из трополоната:



Для исследования конформаций ТК в данной работе использовались полуэмпирические методы (AM1, PM3, ZINDO / 1), реализованные в программе HyperChem. Данные методы решают уравнение Шредингера для атомов и молекул с использованием определенных приближений и упрощений, и расчет ведется только для валентных электронов с пренебрежением значениями интегралов определенных взаимодействий.

**Метод AM1** является методом, который используется для систем, содержащих *s*-элементы периодической системы. Метод позволяет вычислить электронную структуру, оптимизирует геометрию, рассчитывает полную энергию и теплоты образования.

**Метод PM3** является улучшенной версией метода AM1 и отличается только величинами параметров. Метод параметризован для расчета органических молекул, а также для переходных металлов.

Метод **ZINDO / 1** используется для расчётов основного состояния электронных характеристик систем, оптимизации геометрии и нахождения полной энергии, адаптирован для проведения расчётов молекул, включающих атомы переходных элементов [3].

На рисунке 2 представлены модели тропокоронандов, для которых проводился расчет физико-химических и конформационных параметров.

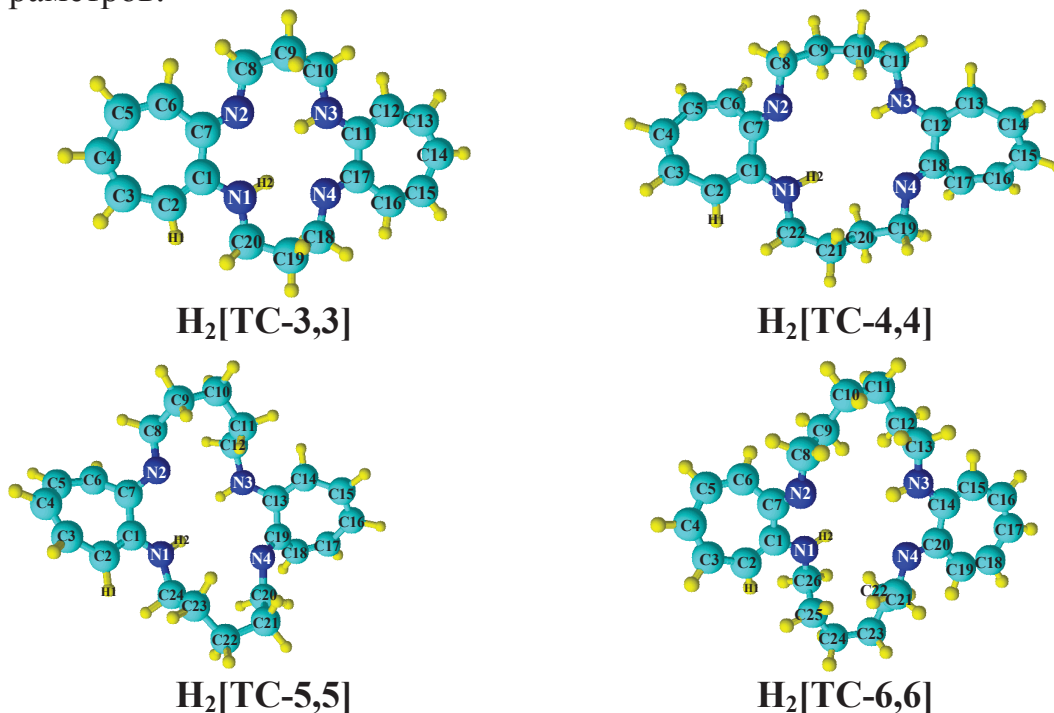


Рисунок 2 – Модели тропокоронандов, использованные для расчёта геометрических характеристик.

В таблице представлены значения длин связей, валентных углов и энтальпий образования ТК, рассчитанные полуэмпирическими методами в программе HyperChem.

Таблица – Физико-химические и конформационные характеристики ТК

Формула ТК	Н <sub>2</sub> [ТС-3,3]			Н <sub>2</sub> [ТС-4,4]		
Параметр	Метод расчёта					
Длина связи, Å	AM1	PM3	ZINDO/1	AM1	PM3	ZINDO/1
C1=C2	1,37	1,35	1,35	1,36	1,35	1,45
C2-C3	1,48	1,49	1,45	1,43	1,44	1,35
C2-H1	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	1,09
C7=N2	1,26	1,29	1,29	1,26	1,27	1,29
N2-C8	1,44	1,45	1,42	1,43	1,46	1,44
C1-N1	1,40	1,43	1,42	1,43	1,44	1,43
N1-H2	1,00	0,99	1,05	1,00	1,00	1,05
C8-C9	1,52	1,52	1,49	1,53	1,53	1,49
C10(11)-N3	1,44	1,47	1,42	1,45	1,48	1,43
<b>Углы, °</b>						
C1=C2-H1	119	120	121	120	120	118
C1=C2-C3	126	125	124	126	125	118
C6-C7-C1	114	113	120	112	114	63
C1-N1-C20(22)	120	123	124	118	116	108
C1-C7=N2	127	126	122	128	128	150
C7=N2-C8	119	120	122	123	125	118
C8-C9-C10	109	109	108	111	111	112
C7-C1-N1	119	122	126	118	118	110
C1=N1-C20(22)-C19(21)	150	153	153	168	144	158
C9-C8-N2=C7	152	156	156	171	161	146
C11(12)-N3-C10(11)-C9(10)	62	83	85	169	155	158
C17(18)-N4-C18(19)-C19(20)	154	165	178	172	161	146
<b>Теплота образования, кДж/моль</b>	617	694,59	-	520,4	486,1	-
Формула ТК	Н <sub>2</sub> [ТС-5,5]			Н <sub>2</sub> [ТС-6,6]		
Параметр						
Длина связи, Å						
C1=C2	1,36	1,34	1,47	1,36	1,35	1,35
C2-C3	1,43	1,46	1,35	1,43	1,44	1,44
C2-H1	1,11	1,08	1,09	1,10	1,10	1,10
C7=N2	1,29	1,32	1,37	1,29	1,29	1,29
N2-C8	1,44	1,46	1,42	1,44	1,46	1,46
C1-N1	1,41	1,43	1,43	1,40	1,44	1,44
N1-H1	1,03	1,01	1,05	1,00	0,99	0,99
C8-C9	1,53	1,54	1,50	1,53	1,53	1,53
C12(13)-N3	1,44	1,47	1,43	1,46	1,49	1,49
<b>Углы, °</b>						
C1=C2-H1	120	119	116	120	119	118,91
C1=C2-C3	126	126	123	126	125	125,46
C6-C7-C1	112	114	64	120	114	114
C1-N1-C24(26)	120	118	119	119	116	116
C1-C7=N2	127	127	150	128	128	128
C7=N2-C8	123	125	118	123	125	125

## Продолжение таблицы

C8–C9–C10	114	113	114	113	112	112
C7–C1–N1	116	116	120	115	116	117
C1=N1–C24(26)–C23(25)	79	89	60	162	153	114
C9–C8–N2=C7	127	135	92	168	173	166
C13(14)–N3–C12(13)–C11(12)	79	89	60	162	153	114
C19(20)–N4–C20(21)–C21(22)	127	135	92	168	173	166
<b>Теплоты образования, кДж/моль</b>	459,3	430,1	–	397,7	390,3	–

Анализ данных таблицы показывает, что рассчитанные значения длин связей в молекулах тропокоронандов, а также валентные углы хорошо согласуются с литературными данными для изучаемых органических молекул. Расчеты показали, что данные молекулы являются эндотермическими, причем стабильность увеличивается по мере увеличения числа метиленовых групп в мостиковой цепи (уменьшается энтальпия образования).

В зависимости от числа метиленовых групп в цепи (четное или нечетное) происходит изменение торсионных углов. Для ТК-3,3 и ТК-5,5 торсионные углы C1=N1–C24(26)–C23(25) находятся в диапазоне 60 – 90°, тогда как для ТК-4,4 и ТК-6,6 они составляют 150 – 170°. Это можно объяснить различной симметрией в строении метиленового мостика.

**Выводы:** проведенные исследования позволили расчетным путем установить особенности строения тропокоронандов и, в частности, с увеличением числа метиленовых групп в боковой цепи происходит уменьшение торсионных углов, увеличение стабильности тропокоронандов, т.к. уменьшается энтальпия образования макроциклов (с 695 кДж до 390 кДж). Увеличение стабильности обусловлено изменением конформаций макроциклов, происходящее в результате изменения положения семичленных колец друг относительно друга.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Synthesis, Tuning of the Stereochemistry, and Physical Properties of Cobalt(II) Tropecoronand Complexes / B. S. Jaynes [etc.] // *Inorg. Chem.* – 1995, № 3. – P. 5735–5744.
2. Franz, K.J.; Doerrer, L.H.; Bernhard Spingler, and Lippard S. J. *Inorg Chem.* – 2001, № 40. – P. 3374–3780.
3. Imajo, S.; Nakanishi, K.; Roberts, M.; Lippard, S.J.; Nozoe, T. J. *Am. Chem. Soc.* – 1983, № 105. – P. 2070–2071.
4. Блатов, В. А. Полуэмпирические расчетные методы квантовой химии: учебное пособие / В. А. Блатов, А. В. Шевченко, Е. В. Пересыпкина – изд. 2-е. Самара. – Универс-групп, 2005. – 32 с.