

Этандитиоамид $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{S})-\text{C}(=\text{S})-\text{NH}_2$, более известный в аналитической химии под названием «рубеноводородная кислота», обладает четырьмя потенциальными донорными центрами (два атома N и два атома S) и двумя достаточно подвижными атомами водорода, благодаря чему он, с одной стороны, легко образует очень прочные и интенсивно окрашенные хелатные комплексы с рядом ионов 3d-элементов [1], с другой – способен участвовать в реакциях «самосборки» и темплатного синтеза в качестве лиганда [2-7]. Ранее в ряде работ нами был осуществлен квантово-химический расчет по методу функционала плотности (DFT) (5656) макротетрациклических соединений, образующихся в результате темплатных процессов с участием данного лиганда, в частности в системах ион 3d-элемента – этандитиоамид – пропанон (ацетон) $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$, в состав которых входит хелатный лиганд формулы I [8,9]. При замене ацетона на 3-гидроксипропаналь $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}(=\text{O})-\text{CH}_3$ могут быть получены (5656)макротетрациклические металлохелаты, содержащие во внутренней координационной сфере лиганд II, аналогичный I, но без «периферийных» метильных групп: II В [8] было констатировано, что в случае хелатов Mn(II), Fe(II), Co(II) и Ni(II) удаление иона металла из 14-членного макроцикла способствует уменьшению его искажения (под которым понимается прежде всего степень отклонения этого макроцикла от плоскостности), тогда как в двух в случае хелатов Cu(II) и Zn(II) – напротив, усилению этого искажения. В связи с этим представляется интересным проследить, как изменится положение дел, если из макроциклического хеланта I удалить все шесть метильных групп; теоретическому рассмотрению этого вопроса и посвящено настоящее краткое сообщение. Расчет структуры макроциклического хеланта был проведен методом DFT OPBE/TZVP с использованием программы с использованием программного пакета Gaussian09 [10], апробированным нами ранее в предшествующей работе [11]. 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 Молекулярная структура хеланта II представлена на рис. 1. Как можно видеть из него, это соединение не является плоским и в этом отношении напоминает Рис. 1 - Молекулярная структура 1,4,8,11-тетраазациклотетрадекадиен-1,7-тетратиона-2,3,9,10 рассмотренное в [8] соединение I. В качестве количественного критерия степени некомпланарности макроцикла как в самом II, так и в образуемых им металлокомплексах наиболее адекватной представляется разность между суммой внутренних валентных углов в макроцикле ($\angle\text{N1C5C9} + \angle\text{C5C9C6} + \angle\text{C9C6N2} + \angle\text{C6N2C3} + \angle\text{N2C3C4} + \angle\text{C3C4N3} + \angle\text{C4N3C8} + \angle\text{N3C8C10} + \angle\text{C8C10C7} + \angle\text{C10C7N4} + \angle\text{C7N4C1} + \angle\text{N4C1C2} + \angle\text{C1C2N1} + \angle\text{C2N1C5}$) и суммой

внутренних углов в плоском 14-угольнике (2160°). Данные расчета этого параметра для вышеуказанных химических соединений представлены в таблице 1. Как можно видеть из нее, значения этих сумм как в самом хеланте II, так и в образуемых им металлокомплексах всегда меньше 2160°, при этом степень отклонения суммы поименованных выше углов от значения 2160°, соответствующей плоскому 14-угольнику [от 51.2° в случае Zn(II) до 61.4° в случае Co(II)] меньше, нежели аналогичный параметр для хеланта (68.1°). При переходе от Mn к Co эти значения по модулю повышаются, при переходе же от Co к Ni – понижаются. Соответственно, разности между суммой внутренних углов в 14-членном макроцикле хеланта и суммами внутренних углов в в 14-членном макроциклах образуемых им металлохелатах при переходе Mn – Co убывают, при переходе Co – Zn убывают. Таким образом, можно утверждать, что во всех рассматриваемых нами координационных соединениях демеаллирование хелатов 3d-элементов с 1,4,8,11-тетраазациклотетрадекадиен-1,7-тетратионе-2,3,9,10 способствует усилению искажения вышеуказанного 14-членного макроцикла. Сопоставляя эти данные с аналогичными результатами, представленными в работе [8], можно заметить, что для каждого из рассматриваемых ионов M(II) степень отклонения макроцикла от плоскостности в комплексах с гексаметилзамещенным 1,4,8,11-тетраазациклотетрадекадиен-1,7-тетратиона-2,3,9,10 весьма существенно (более чем на 40°) больше, чем в комплексах с незамещенным 1,4,8,11-тетраазациклотетрадекадиен-1,7-тетратионе-2,3,9,10, причем динамика изменения этого показателя в зависимости от природы иона металла практически одинакова. Таблица 1 – Суммы валентных углов в 1,4,8,11-тетраазациклотетрадекадиен-1,7-тетратионе-2,3,9,10 и в его координационных соединениях с различными ионами M(II) 3d-элементов

| Объект [M(II)] | Сумма углов в 14-членном макроцикле град | Различие между суммой углов в 14-членном макроцикле и суммой углов плоского 14-угольника, град | Различие между суммой углов в 14-членном макроцикле в хеланте и комплексе, град |
|----------------|--|--|---|
| Mn(II) | 2107.2 | - 52.8 | + 15.3 |
| Fe(II) | 2102.4 | - 57.6 | + 10.5 |
| Co(II) | 2098.6 | - 61.4 | + 6.7 |
| Ni(II) | 2099.0 | - 61.0 | + 7.1 |
| Cu(II) | 2108.6 | - 51.4 | + 16.7 |
| Zn(II) | 2108.8 | - 51.2 | + 16.9 |

Таблица 2 – Суммы валентных углов в 5,5,7,12,12,14-гексаметильном замещенном 1,4,8,11-тетраазациклотетрадекадиен-1,7-тетратиона-2,3,9,10 и в его координационных соединениях с различными ионами M(II) 3d-элементов (данные взяты из работы [8])

| Объект [M(II)] | Сумма углов в 14-членном макроцикле град | Различие между суммой углов в 14-членном макроцикле и суммой углов плоского 14-угольника, град | Различие между суммой углов в 14-членном макроцикле в хеланте и комплексе, град |
|----------------|--|--|---|
| Mn(II) | 2055.4 | - 104.6 | - 10.3 |
| Fe(II) | 2050.4 | - 109.6 | - 15.3 |
| Co(II) | 2050.2 | - 109.8 | - 15.5 |
| Ni(II) | 2051.2 | - 108.8 | - 14.5 |
| Cu(II) | 2068.8 | - 91.2 | + 3.1 |
| Zn(II) | 2073.9 | - 86.1 | + 8.2 |