

Ранее в [1-3] нами был осуществлен квантово-химический расчет по методу функционала плотности (DFT) ряда (5656) макротетрациклических металлохелатов 3d-элементов, содержащих во внутренней координационной сфере хелант формулы I и образующихся в результате темплатных процессов с участием этандитиоамида $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{S})-\text{C}(=\text{S})-\text{NH}_2$ и метаналя (формальдегида) $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$, которые согласно данным [4-9] способны участвовать в качестве лигандов в разнообразных реакциях «самосборки» и темплатного синтеза. В Сообщении I [10] нами была рассчитана и молекулярная структура вышеуказанного хеланта. При замене этандитиоамида на его кислородсодержащий аналог - 2-амино-2-тиометанамид $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{S})-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$ и введении в процесс «самосборки» третьего лиганда - диаминометанимина (гуанидина) $(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}=\text{NH}$ могут быть получены (5656) макротетрациклические металлохелаты, содержащие во внутренней координационной сфере хелант II с теми же самыми 5-членными и одним 6-членным циклами, что и комплексы с хелантом I, но другой же 6-членный цикл заменен на 4-членный с теми же самыми двумя донорными атомами азота: II В [10] было констатировано, что в случае хелатов M(II) 3d-элементов (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) с хелантом I демультипликация их способствует дополнительному искажению вышеуказанного 14-членного макроцикла. В связи с этим представляется интересным проследить, изменится ли и если да, то как положение дел при демультипликации металлохелатом тех же самых ионов M(II), но содержащих во внутренней координационной сфере хелант II. Рассмотрение именно этот вопрос и будет являться предметом нашего дальнейшего повествования. Расчет молекулярной структуры макроциклического хеланта формулы II был проведен методом DFT OPBE/TZVP с использованием программы с использованием программного пакета Gaussian09 [11], апробированным нами ранее в Сообщениях I-IX. 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 на базе компьютерного оборудования и технологий Казанского Филиала Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН (<http://kbjssc.knc.ru>). Результаты Молекулярная структура хеланта II (5,7,9-триимино-1-окса-3,6,8,11-тетраазациклододекандитиона-4,10) представлена на рис. 1; как можно видеть из него, это соединение не является плоским и в этом отношении напоминает рассмотренное в [10] соединение Рис. 1 - Молекулярная структура 5,7,9-триимино-1-окса-3,6,8,11-тетраазациклододекандитиона-4,10 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 ($\angle \text{C}_6\text{O}_1\text{C}_5 + \angle \text{O}_1\text{C}_5\text{N}_2 + \angle \text{C}_5\text{N}_2\text{C}_2 + \angle \text{N}_2\text{C}_2\text{C}_1 + \angle \text{C}_2\text{C}_1\text{N}_5 + \angle \text{C}_1\text{N}_5\text{C}_7$

+ $\Sigma N5C7N6 + \Sigma C7N6C4 + \Sigma N6C4C3 + \Sigma C4C3N3 + \Sigma C3N3C6 + \Sigma N3C6O1$) и суммой внутренних углов в плоском 12-угольнике (1800°). 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 больше 1800°, так что этот макроцикл является невыпуклым; при этом степень отклонения суммы поименованных выше углов от значения 1800°, соответствующей плоскому 12-угольнику варьируется от 22.7° в случае Co(II) до 44.5° в случае Zn(II). Весьма примечательно, что для первого из этих M(II) это значение меньше, во втором – больше, нежели аналогичный параметр для хеланта (29.8°). При переходе от Mn к Co эти значения по модулю понижаются, при переходе же от Co к Zn – повышаются; соответственно, и разности между суммой внутренних углов в 12-членном макроцикле хеланта и суммами внутренних углов в в 14-членном макроциклах образуемых им металлохелатах в ряду Mn – Co возрастают, в ряду же Co – Zn убывают. Таблица 1 – Суммы валентных углов в 5,7,9-три-имино-1-окса-3,6,8,11-тетраазациклододекандитионе-4,10 и в его координационных соединениях с различными ионами M(II) 3d-элементов

Объект [M(II)]	Сумма углов в 12-членном макроцикле град	Различие между суммой углов в 12-членном макроцикле и суммой углов плоского 12-угольника, град	Различие между суммой углов в 12-членном макроцикле в хеланте и комплексе, град
Хелант	1829.8	0.0	29.8
Mn(II)	1828.7	+ 1.1	28.7
Fe(II)	1824.3	+ 5.5	24.3
Co(II)	1822.7	+ 7.1	22.7
Ni(II)	1829.8	+ 0.0	29.8
Cu(II)	1842.6	- 12.8	42.6
Zn(II)	1844.5	- 14.7	44.5

С учетом всего только что сказанного можно утверждать, что в рассматриваемых нами комплексах M(II) с 5,7,9-триимино-1-окса-3,6,8,11-тетраазациклододекандитионом-4,10 во внутренней координационной сфере деметаллирование в случае M = Mn, Fe, Co способствует усилению искажения вышеуказанного 12-членного макроцикла, в случае же M = Cu и Zn – напротив, его ослаблению. Комплекс же Ni(II) занимает на этом фоне промежуточное положение, ибо в нем, что любопытно, сумма внутренних валентных углов в макроцикле в точности совпадает с таковой для самого 5,7,9-триимино-1-окса-3,6,8,11-тетраазациклододекандитиона-4,10 и, следовательно, удаление данного иона металла из комплекса никак не сказывается на степени искажения макроцикла. Сопоставляя данные по степени искажения макроцикла с аналогичными данными, представленными в [10], нетрудно заметить, в комплексах с хелантом II зависимость степени искажения от природы иона металла при деметаллировании оказывается существенно более резко выраженной, нежели в комплексах, образуемых хелантом I.