

Как известно, дитиооксамид $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{S})-\text{C}(=\text{S})-\text{NH}_2$ способен участвовать в реакциях темплатного синтеза (одна из разновидностей процессов «самосборки») в качестве лигандного синтона [1-6]. Ранее в [7,8]нами был осуществлен квантово-химический расчет по методу функционала плотности (DFT) некоторых (5656) макротетрациклических соединений, образующихся в результате темплатных процессов с участием данного лигсона, в частности в системах ион 3d-элемента – этандитиоамид – формальдегид $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$, в состав которых входит хелатный макроциклический лиганд с «хелатной клеткой» формулы I I При замене этандитиоамида на 2-амино-2-тиоэтанамида $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{S})-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$ могут быть получены (5656)макротетрациклические металлохелаты, содержащие во внутренней координационной сфере макроциклический лиганд II, аналогичный I, в котором два «периферийных» атома серы заменены на атомы кислорода: II В Сообщении I данного цикла [9] было констатировано, что в случае хелатов $\text{Mn}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$ и $\text{Zn}(\text{II})$ с макроциклическим хелантом формулы I удаление иона металла из 14-членного макроцикла способствует усилению его искажения (под которым понимается прежде всего степень отклонения этого макроцикла от плоскостности), причем наибольшее искажение имеет место в случае $\text{Mn}(\text{II})$, наименьшее же – в случае $\text{Co}(\text{II})$. В связи с этим интересным будет проследить, как изменится положение дел в случае комплексов, содержащих депротонированную форму макроциклического хеланта II; рассмотрению этого вопроса и посвящено настоящее краткое сообщение. Расчет молекулярной структуры макроциклического хеланта II был проведен методом DFT OPBE/TZVP с использованием программного пакета Gaussian09 [10], апробированным нами ранее в публикациях [11-13]. 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 выполнены 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, равно как и описанный в [10] хелант I, не является плоским. В качестве количественного критерия Рис. 1 - Молекулярная структура 5,7-дитио-1,8-диокса-3,6,10,13-тетраазациклотетрадекандиона-4,12 степени некомпланарности макроцикла как в самом II, так и в образуемых им металлокомплексах наиболее адекватной представляется разность между суммой внутренних валентных углов в макроцикле ($\angle\text{C}_6\text{O}_1\text{C}_5 + \angle\text{O}_1\text{C}_5\text{N}_1 + \angle\text{C}_5\text{N}_1\text{C}_2 + \angle\text{N}_1\text{C}_2\text{C}_1 + \angle\text{C}_2\text{C}_1\text{N}_4 + \angle\text{C}_1\text{N}_4\text{C}_7 + \angle\text{N}_4\text{C}_7\text{O}_2 + \angle\text{C}_7\text{O}_2\text{C}_8 + \angle\text{O}_2\text{C}_8\text{N}_3 + \angle\text{C}_8\text{N}_3\text{C}_4 + \angle\text{N}_3\text{C}_4\text{C}_3 + \angle\text{C}_4\text{C}_3\text{N}_2 + \angle\text{C}_3\text{N}_2\text{C}_6 + \angle\text{N}_2\text{C}_6\text{O}_1$) 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 61.8° в случае Cu(II) до 77.9° в случае Ni(II)] всякий раз меньше, нежели аналогичный параметр для хеланта (85.1°). При переходе от Mn к Ni эти значения по модулю повышаются, при переходе же от Ni к Cu – понижаются и от Cu к Zn – вновь возрастают. Соответственно, модули разности между суммой внутренних углов в 14-членном макроцикле хеланта и суммами внутренних углов в в 14-членном макроциклах образуемых им металлохелатах в ряду Mn – Ni убывают, в ряду Ni – Cu возрастают и в ряду Cu – Zn – вновь убывают. Таким образом, можно утверждать, что во всех без исключения рассматриваемых нами комплексах M(II) демеаллирование способствует ослаблению искажения вышеуказанного 14-членного макроцикла; аналогичный феномен был зарегистрирован нами и в работе [9]. Интересно, что в молекулярной структуре хеланта II, в отличие от молекулярной структуры хеланта I, имеются две внутримолекулярные водородные связи (H5 – O4 и H4 – O3) (рис. 1).

Таблица 1 – Суммы валентных углов в 14-членном макроцикле 5,7-дитио-1,8-диокса-3,6,10,13-тетрааза-циклотетрадекандиона-4,12 и его координационных соединений с различными ионами 3d-элементов M(II)

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
Хелант	2074.9	- 85.1	0
Mn(II)	2094.8	- 65.2	- 19.9
Fe(II)	2084.3	- 75.7	- 9.4
Co(II)	2083.6	- 76.4	- 8.7
Ni(II)	2082.1	- 77.9	- 7.2
Cu(II)	2098.2	- 61.8	- 23.3
Zn(II)	2095.0	- 65.0	- 20.1