

Несколько ранее (см. Сообщение X [1]) нами с использованием метода функционала плотности (DFT) был осуществлен квантово-химический расчет (5656) макротетрациклических металлохелатов, образующихся в результате темплатных процессов в системах ион M(II) 3d-элемента – 2-амино-2-тиоэтанамид- диаминометанимин- метаналь и содержащих во внутренней координационной сфере дважды депротонированную форму хелатного лиганда формулы I: I При замене 2-амино-2-тиоэтанамида на 2-амино-2-тиоэтантiovую кислоту  $H_2N-C(=S)-C(=S)-OH$  могут быть получены (5656)макротетрациклические металлохелаты с лигандом II, получаемого из I заменой двух из трех иминогрупп на атомы серы: II В той же статье [1] было отмечено, что в случае хелатов Mn(II), Fe(II) и Co(II) деметаллирование способствует усилению искажения этого макроцикла, в случае хелатов Cu(II) и Zn(II) – ослаблению этого искажения; в случае же хелата Ni(II) удаление иона металла из металлокомплекса никак на степени искажения макроцикла не сказывается. В связи с этим представляется интересным проследить, как изменится положение дел, если в хеланте I заменить две «периферийные» иминогруппы, а именно в положениях 5 и 9 циклической структуры на атомы серы; рассмотрению этого вопроса с сугубо теоретических позиций и посвящено настоящее краткое сообщение. Расчет молекулярной структуры макроциклического хеланта II был проведен методом DFT OPBE/TZVP с использованием программы с использованием программного пакета Gaussian09 [2], апробированным нами ранее в Сообщениях I – XI, в частности [3,4]. Как и в только что процитированных работах, соответствие найденных стационарных точек минимумам энергии во всех случаях доказывалось вычислением вторых производных энергии по координатам атомов; при этом все частоты имели действительные и 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 7-имино-1-окса-3,6,8,11-тетраазациклододекантетратиона-4,5,9,10 рассмотренное в [1] соединение I. В качестве количественного критерия степени некомпланарности макроцикла в II и в образуемых им комплексах наиболее адекватной является разность между суммой внутренних валентных углов в макроцикле ( $\angle C_6O_1C_5 + \angle O_1C_6N_2 + \angle C_6N_2C_3 + \angle N_2C_3C_4 + \angle C_3C_4N_4 + \angle C_4N_4C_7 + \angle N_4C_7N_3 + \angle C_7N_3C_1 + \angle N_3C_1C_2 + \angle C_1C_2N_1 + \angle C_2N_1C_5 + \angle N_1C_5O_1$ ) и суммой внутренних углов в плоском 12-угольнике ( $1800^\circ$ ). 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  $1800^\circ$ , так что этот макроцикл является невыпуклым. Степень отклонения суммы поименованных

выше углов от значения  $180^\circ$  варьируется от  $11.7^\circ$  в случае Fe(II) до  $31.6^\circ$  в случае Zn(II); при этом для первого из этих M(II) это значение меньше, во втором – больше, нежели аналогичный параметр для хеланта ( $29.8^\circ$ ). При переходе от Mn к Fe эти значения по модулю понижаются, от Fe к Co – повышаются, от Co к Ni – снова понижаются и, наконец, от Ni к Zn – снова повышаются; соответственно ведут себя и разности между суммой внутренних углов в 12-членном макроцикле хеланта и суммами внутренних углов в в 14-членном макроциклах образуемых им металлохелатах. С учетом всего только что сказанного можно утверждать, что в рассматриваемых нами комплексах M(II) с 7-имино-1-окса-3,6,8,11-тетраазациклододекантетратионом-4,5, 9,10 во внутренней координационной сфере демеаллирование в случае M = Zn способствует ослаблению искажения вышеуказанного 12-членного макроцикла, в случае же остальных M – напротив, его усилению. Сопоставляя эти данные с аналогичными результатами для хеланта I, представленными в работе [1], можно заметить, что для каждого из рассматриваемых ионов M(II) степень отклонения макроцикла от плоскостности в комплексах с хелантом II в целом заметно меньше, нежели в комплексах с хелантом I, хотя сами хеланты

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
Хелант I	$1829.8 + 29.8$	$0.0$
Mn(II)	$1822.0 + 22.0 + 7.8$	$1811.7 + 11.7 + 18.1$
Fe(II)	$1811.7 + 11.7 + 18.1$	$1813.6 + 13.6 + 16.2$
Co(II)	$1813.6 + 13.6 + 16.2$	$1812.1 + 12.1 + 17.7$
Ni(II)	$1812.1 + 12.1 + 17.7$	$1825.7 + 25.7 + 4.1$
Cu(II)	$1825.7 + 25.7 + 4.1$	$1831.6 + 31.6 - 1.8$
Zn(II)	$1831.6 + 31.6 - 1.8$	

и II в этом отношении совершенно идентичны (и в том, и в другом отклонение от плоскостности составляет  $29.8^\circ$ ). Любопытно, что в II между атомом кислорода (O1) и атомом водорода иминогруппы (H8) имеется внутримолекулярная водородная связь, тогда как в I она отсутствует.