

Л. Р. Галимзянова, Е. В. Гусева

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ГИДРОКСИПРОИЗВОДНОГО ДИНИТРОБЕНЗОФУРОКСАНА.

ЧАСТЬ 3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТРИХЛОРИДА РОДИЯ С ДИНАТРИЕВЫМ КОМПЛЕКСОМ

4,6-ДИНИТРО-1-ОКСОБЕНЗ[6,5-С]-2,1,3-ОКСАДИАЗОЛДИОЛА-5,7 В ВОДНО-АЦЕТОНОВОЙ СРЕДЕ

Ключевые слова: гидроксипроизводные динитробензофураксана, динатриевый комплекс 4,6-динитро-1-оксобенз[6,5-с]-2,1,3-оксадиазолдиола-5,7, трихлорид родия, комплексообразование, синтез, водно-ацетоновая среда, фрагментация.

Для уточнения состава и строения комплекса родия, полученного в водно-ацетоновой среде при взаимодействии трихлорида родия и динатриевого комплекса 4,6-динитро-1-оксобенз[6,5-с]-2,1,3-оксадиазолдиола-5,7 проведены исследования методом масс-спектрометрии и ЯМР¹³С. Определение основных направлений распада комплекса, состава и структуры фрагментных ионов позволяют вывод, что в качестве структурного звена в составе соединения различают $[Rh_4^{+3}(C_6N_4O_8)_4Cl_{16}]$, где посредством атома N³ фураксанового цикла и группы =O при атоме углерода C⁶ происходит координирование родия с лигандом. Слои соединены между собой аквахлорокомплексами родия(III). В свою очередь, в $[Rh_4^{+3}(C_6N_4O_8)_4Cl_{16}]$ катионы родия также окружены следующими катионами родия, октаэдрическое окружение которых составляют молекулы воды и хлорид-ионы, посредством которых они объединены в цепочки. И поэтому октаэдрическое окружение катионов родия составляют молекулы диоксидинитробензофураксана, воды и хлорид-ионы. Соединяясь посредством катионов родия, комплексное соединение образует сшитую полимолекулярную структуру. Метод порошковой дифрактографии подтверждает индивидуальность соединения. Виртуальный скрининг биологической активности показал выраженные иммуностимулирующие свойства при лечении системной красной волчанки.

Keywords: dinitrobenzofuroxane hydroxyderivatives, disodium 4,6-dinitro-1-oxobenz[6,5-c]-2,1,3-oxadiazoldiol-5,7 complex, rhodium trichloride, complexing, synthesis, water -acetone medium, fragmentation.

To clarify the composition and structure of rhodium complex synthesized in aqueous-acetone medium under the interaction of rhodium trichloride and disodium 4,6-dinitro-1-oxobenz[6,5-c]-2,1,3-oxadiazoldiol-5,7 complex, mass spectrometry and ¹³C NMR methods were applied can conclude that a structural unit consisting of compounds are distinguished $[Rh_4^{+3}(C_6N_4O_8)_4Cl_{16}]$, where the atom by furoxane cycle and N³ = O group at C⁶ carbon atom coordinating rhodium is ligand. The layers are binded by complex of rhodium(III). In turn, in $[Rh_4^{+3}(C_6N_4O_8)_4Cl_{16}]$ cations and rhodium cations surrounded viewed rhodium octahedral environment of the molecule which are water and chloride ions, whereby they are integrated in the chain. And so the octahedral environment of rhodium cations are molecules dioxidinitrobenzofuroxane, water and chloride ions. Connecting of cations by means of rhodium complex compound forms a cross-linked multilayer structure. The method of powder diffraction confirms identity of them. Virtual screening of biological activity showed marked immuno-stimulation properties in the treatment of system lupus erythematosus.

Введение

Процессы взаимодействия в системах «полифункциональный лиганд - ион металла» имеют сложный характер, состав и структура выделяемых в твердом виде продуктов зависит от ряда факторов, одним из которых является тип используемого растворителя. Как показали исследования, представленные в первой и второй частях данной статьи, как в воде, так и в водно-ацетоновой среде образуются сложные олигомерные структуры. Однако согласно данным элементного анализа состав продукта в зависимости от растворителя изменяется и в водно-ацетоновой среде имеет значительно большую молекулярную массу. Мы полагаем, что данный факт связан именно с влиянием растворителя.

С целью изучения влияния растворителя на выход, состав и строение продукта данная реакция проведена в водно-ацетоновой среде. Продукт взаимодействия трихлорида родия (I) с 4,6-динитро-1-оксобенз[6,5-с]-2,1,3-оксадиазолдиолом-5,7 (L) - соединение III. Ранее в [1] представлены сведения по методам синтеза координационных соединений родия на основе $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ (I) и динатриевой соли 4,6-динитро-1-оксобенз[6,5-с]-2,1,3-оксадиазолдиола-5,7 (L) в водно-ацетоновой среде. Структура выделенного

продукта изучена методами ИК-, ЭПР-, электронной спектроскопии; состав комплексов установлен методами элементного, рентгенофлуоресцентного анализа и пламенной фотометрии.

Экспериментальная часть

В работе использовали I марки «х.ч.» L получали согласно [2]. Чистота L определялась по температуре плавления (290⁰С), а также по данным ИК спектроскопии. Растворители очищали по стандарт-ным методикам. Спектры ЯМР¹³С получены на импульсном спектрометре с Фурье-преобразованием высокого разрешения Bruker AC-200 с рабочей частотой протонов 200,13 МГц по одноимпульсной методике с широкополосным подавлением протонов: длительность импульса возбуждения 4 мкс с периодом следования 1 сек, число накоплений 4000-6000 сканов, внешний стандарт тетраметилсилан, растворители DMSO-d₆, CDCl₃; t=273÷173К. Точность определения химических сдвигов составляет ±0,5м.д. Масс-спектры матрично-активированной лазерной десорбции/ ионизации (МАЛДИ) получены на времяпролетном масс-спектрометре DYNAMO MALDI TOF («Thermo Bioanalysis Finnigan», США). Для лазерной десорбции применялся импульсный

УФ-лазер с длиной волны 337 нм. Образец приготавливался методом «высушенной капли»: смесь раствора матрицы *p*-нитроанилина ($C_6H_4N_2O_2$) в этаноле (1% мас.) и раствора анализируемого вещества в метаноле (0,1% мас.) наносилась на подложку и высушивалась при температуре 40°C. Индивидуальность оценена методом порошковой дифрактографии на дифрактометре «Goniometer Ultima IV» (X-Ray 40kV/40mA, DivSlit 1/2 deg., DivH.L.Slit 5mm, SctSlit 1/2 deg., RecSlit 0.3mm, K-beta filter). Синтез соединения III представлен в первой части данной статьи.

Результаты и обсуждение

Исследования спектров ЯМР¹³C комплекса III, L и 4,6-динитро-1-оксобенз[6,5-с]-2,1,3-оксадиазолиола-5,7 (L1) (табл. 1) показали, что процесс комплексообразования затрагивает большинство координационных центров лиганда.

Таблица 1 - Значения химических сдвигов (δ , м.д.) ¹³C в L1 [2], L и III

АТОМ	$\delta^{13}C$ (L)	$\delta^{13}C$		$\Delta\delta = \Delta\delta_{L1} - \Delta\delta_{III}$
		(L1) [2]	(III)	
C ⁴	102,78	108,67	106,58	-2,09
C ^{4'}	147,75	146,71	143,18	-3,53
C ⁵	149,66	161,65	157,67	-3,98
C ⁶	122,79	126,02	124,05	-1,97
C ⁷	162,01	162,98	163,41	0,43
C ^{7'}	106,75	106,57	103,64	-2,93

Примечание: * - цифрами обозначены атомы углерода CH_n групп (n = 0–2).

Наблюдается значительное уширение и смещение ($\Delta\delta=3,98$ м.д) сигнала от δ атома C⁵, связанного с оксигруппой, что указывают на участие в координации с ионами родия кислорода оксигруппы при атоме C⁵ бензольного кольца. Также наблюдается значительное уширение, но слабое смещение сигналов от δ атомов C^{4'} и C^{7'}. Данный факт указывают на изменение в длине связи C⁴–C^{7'} вследствие координации с ионами родия атома азота N³ фуруксанового цикла. Сигналы от δ атомов C⁴ и C⁶, связанных с нитрогруппами, и сигнал от δ атома C⁷, связанного с оксигруппой, претерпевают слабые изменения, что указывает на слабую связь кислорода нитрогрупп с ионами родия. По-видимому, кислород нитрогрупп, в основном, участвует в образовании водородных связей, либо в межмолекулярном взаимодействии. А кислород оксигруппы, по-видимому, участвует лишь в межмолекулярных взаимодействиях. Таким образом, комплексообразование приводит к общему перераспределению электронной плотности в системе сопряженных связей L и поэтому последний взаимодействует с I всей молекулой [3–5]. На основании анализа данных ЯМР¹³C комплекса III мы полагаем, что ионы родия(III) взаимодействует с координационными центрами L по двум векторам бензофуруксанового цикла: за счет атома азота

фуруксанового цикла и кислорода гидроксигруппы при атоме C⁵ [6]. Таким образом, характер комплексообразования в водно-ацетоновой среде практически не отличается от характера комплексообразования в водной среде (часть 2 данной статьи).

Однако, по результатам элементного анализа комплексу III соответствует формула состава: C₈₄H₆Cl₄₁O₆₇N₃₂Rh₃₄ или [Rh⁴⁺(C₆N₄O₈)₄Cl₁₆]₂·Rh₂₆³⁺Cl₉·3H₂O.

Из приведенных брутто-формул следует, что соединение III является полимолекулярным. Однако на основе проведенных методов анализа не удастся однозначно определить его структурные звенья [1].

С целью установления структуры и способов координации ионов родия с лигандом с помощью масс-спектрометрического исследования нами определены пути фрагментации, а также состав и структура фрагментных ионов комплекса III. Разница между наблюдаемыми пиками в масс-спектрах и молекулярной массой продукта по результатам элементного анализа большая. Мы полагаем, что связано это со сложной полиядерно-полилигандной структурой продукта, которая при ионизации фрагментирует на осколочные ионы. В полученных масс-спектрах МАЛДИ наблюдаются лишь пики осколочных ионов с m/z = 378, 333 и 290 (рис. 1).

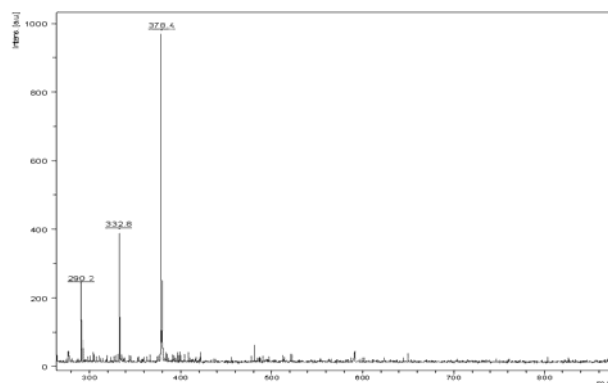


Рис. 1 - Масс-спектры (МАЛДИ) комплекса III состава C₈₄H₆Cl₄₁O₆₇N₃₂Rh₃₄

Вероятно, наблюдается сложная система взаимодействия, приводящая к образованию полиядерных комплексов. Состав полученного комплекса III отличается от брутто-формулы соединения II (часть 2 данной статьи), что мы связываем с условиями синтеза: во-первых, в качестве одного из растворителей используется летучее вещество (ацетон), во-вторых, низкая температура синтеза (50°C). С учетом вышеуказанных условий синтеза мы полагаем, что полимерные цепочки не успевают разрываться, и формируется более объемная структура.

Для комплекса III наблюдается хорошая аналогия с основными процессами фрагментации бензофуруксанов [7, 8]. Формирование осколочных ионов происходит без существенной перестройки в структуре исходной молекулы. Так, мы наблюдаем интенсивный пик осколочного иона с m/z = 378, а

также пики осколочных ионов с $m/z = 333$, 290, отличные от пиков осколочных ионов соединения II (часть 2 данной статьи). Поскольку в масс-спектрах соединения III не удалось выявить более тяжелых пиков, то мы считаем формирование структурной формулы, состоящей из мономерных звеньев (рис. 2), наиболее вероятной.

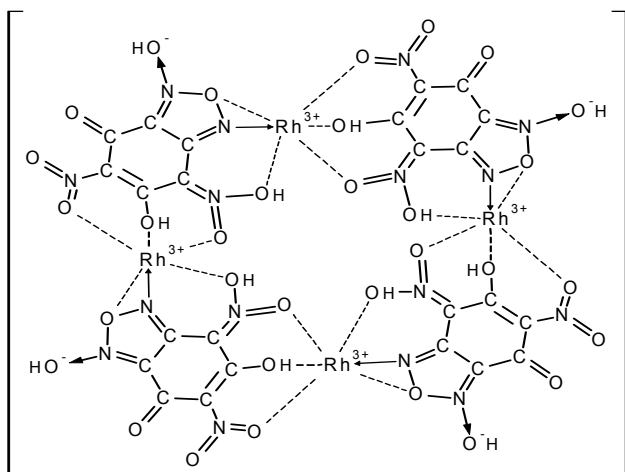
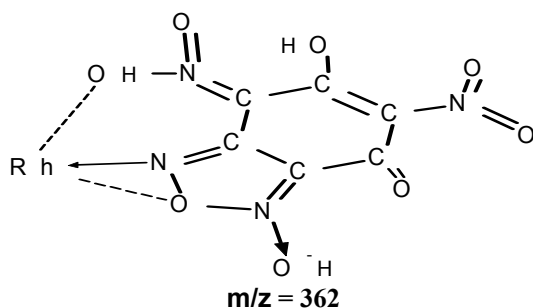
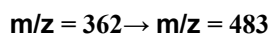
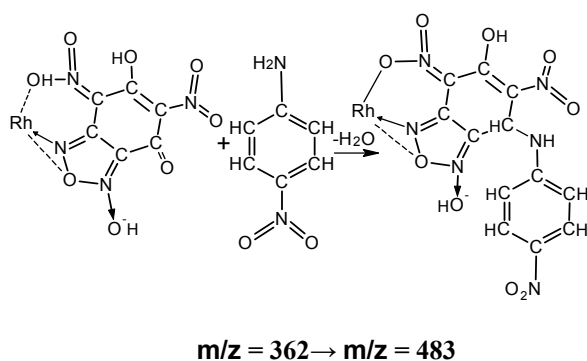


Рис. 2 - Предполагаемая структура координационного узла комплекса III без учета аквахлорокомплексов родия

Так, в случае формирования фрагмента структурного звена (рис. 2) связи между ионами родия и кислородом оксигруппы при C^5 лиганда при ионизации могут разорваться с формированием следующей структуры:



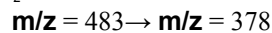
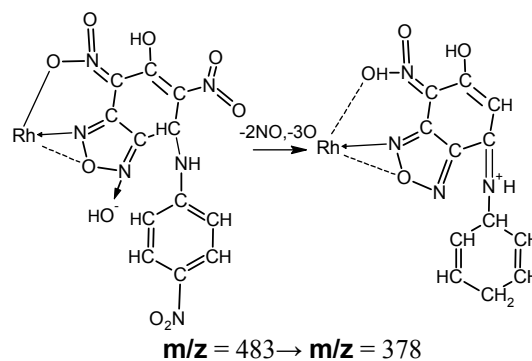
По-видимому, при взаимодействии лиганда с матрицей в соотношении 1:1 происходит взаимодействие фрагмента полученной структуры исследуемого соединения с $C_6H_4N_2O_2$ [9] по реакции:



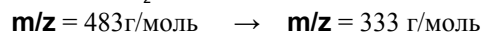
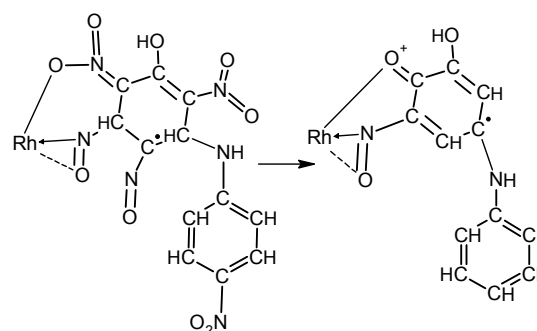
Таким образом, мы полагаем, что формирование фрагментных ионов с $m/z = 378$ (100%), 333(40%) и 290

(23%) происходит через получение промежуточного иона с $m/z = 483$.

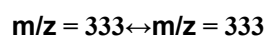
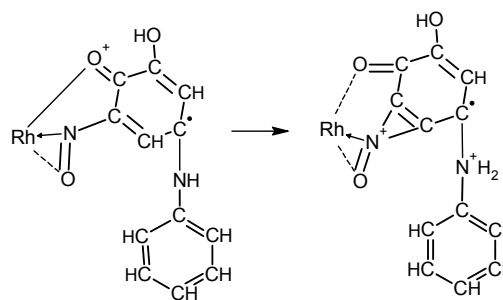
Наиболее интенсивный пик с $m/z = 378$ связан с фрагментацией промежуточного иона ($m/z = 483$) и образованием его осколочного иона состава $[RhC_{12}H_{10}N_4O_4+H]^+$. Данный процесс соответствует потере двух нитрогрупп: из бензольного цикла и из *p*-нитроанилина отщепляется 2(-NO), далее из бензольного цикла и из *p*-нитроанилина отщепляется 2(=O) и из фуоксанового цикла (-O) [8] по реакции:



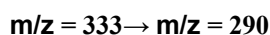
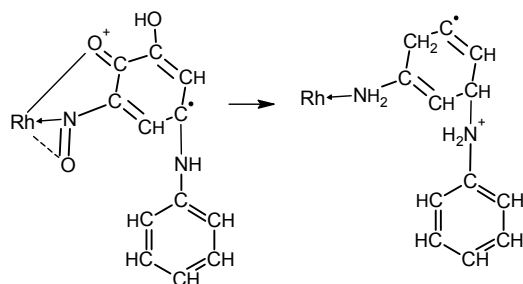
Реализуется также направление распада через раскрытие фуоксанового цикла и формирование промежуточного динитропроизводного, от которого отщепляются 2(-NO₂) и 2(-NO) из фуоксанового и бензольного циклов и образованием иона $[RhC_{12}H_9N_2O_3]^+$, проявляющегося в масс-спектрах в виде малоинтенсивного пика с $m/z = 333$:



Не исключено формирование различных форм [2, 10] осколочного иона $[RhC_{12}H_4N_3O_6+H]^+$ в процессе десорбции лазером с поверхности:



Пик наименее интенсивного осколочного иона с $m/z = 290$ (23%) относительно осколочного иона $[\text{RhC}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_4+\text{H}]^{+*}$ связан также с распадом исходного иона через промежуточный ион $[\text{RhC}_{12}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_3]^{+*}$, но формированием фрагментного иона с общей формулой $[\text{RhC}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_5]^{+*}$:



По интенсивности масс-спектров выявлено, что отрыв 2-(NO₂) и (-O) фуросанового цикла происходит намного легче, чем последующее раскрытие фуросанового цикла и последующее удаление кислорода. Следовательно, по данным расшифровок масс-спектров с учетом сопоставления с результатами исследования спектров ЯМР¹³C и данными элементного анализа для соединения (III) наиболее вероятной становится формирование структуры, состоящей из мономерных звеньев с соотношением Rh:L=1:1 сшитых между собой аквахлорокомплексами родия (рис. 2).

Сравнительное исследование дифрактограмм L и III указывает на высокую степень кристалличности синтезированного продукта [11] и свидетельствует о том, что комплекс III обладает собственной кристаллической решеткой и является устойчивым соединением (рис. 3).

Виртуальный скрининг с помощью программы PASS [12-14] указывает, что комплекс III мутагенную активность не проявляет и обладает выраженными иммуностимулирующими свойствами, в частности, при лечении системной красной волчанки.

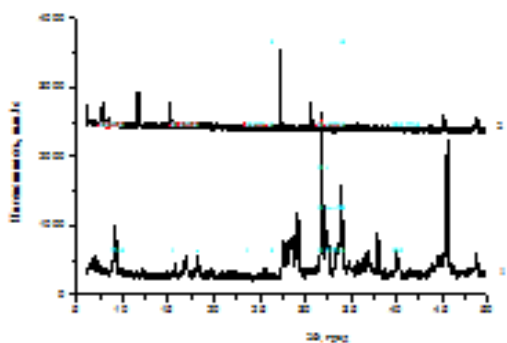


Рис. 3 – Дифрактограмма L - (1) и III - (2)

Заключение

Таким образом, при изучении строения продукта III методами ЯМР¹³C, масс-спектрометрии и порошковой дифрактометрии выявлено, что соединение представляет собой полиядерно-полилигандный комплекс. В качестве структурного звена в составе соединения различают $[\text{Rh}_4^{+3}(\text{C}_6\text{N}_4\text{O}_8)_4\text{Cl}_{16}]$, где посредством атома N³ фуросанового цикла и группы =O при атоме углерода C⁸ происходит координирование родия с лигандом. Слои соединены между собой также аквахлорокомплексами родия(III) (рис. 3). В свою очередь, в $[\text{Rh}_4^{+3}(\text{C}_6\text{N}_4\text{O}_8)_4\text{Cl}_{16}]$ катионы родия также окружены следующими катионами родия, октаэдрическое окружение которых составляют молекулы воды и хлорид-ионы, посредством которых они объединены в цепочки. И поэтому октаэдрическое окружение катионов родия составляют молекулы диоксинитробензофуросана, воды и хлорид-ионы. Соединяясь посредством катионов родия, комплексное соединение III образует сшитую полимолекулярную структуру.

Литература

1. Е.В. Гусева, Л.Р. Галимзянова, А.М. Сайфутдинов, В.И. Морозов, *Вестник Казанского Технологического Университета*, 12, 26-29 (2012)
2. Е.И. Газизова. Дисс. канд. хим. наук, Казанский государственный технологический университет, Казань, 2008. 131с.
3. Р. Сильверстейн, Г. Басслер, Т. Моррил, *Спектрометрическая идентификация органических соединений*. Мир, Москва, 1977. 590с.
4. Х. Гюнтер, *Введение в курс спектроскопии ЯМР*. Мир, Москва, 1984. 462с.
5. Л.А. Казицина, Н.Б. Куплетская, *Применение УФ-, ИК-и ЯМР-спектроскопии в органической химии*. Мир, Высш. Школа, 1971. 264с.
6. L.M. Sven, F. Eva, G. Frank, M. Jens, L. Bernhard, *Inorganic Chemistry*, **37**, 3195-3203 (1998).
7. V.C Jyothi Bhasu, M. Munavar Chaudri, J. Hous-den, *J. Materials Science*, **26**, 2199-2207 (1991).
8. Takakis Ioannis M., Tsantali George G., Haas George W., Giblin Daryl, L. Michael, *J. Mass Spectrom.*, **34**, 1137-1153 (1999).
9. И.В. Галкина, Е.В. Тудрий, О.Н. Катаева, Л.М. Юсупова, В.И. Галкин. Необычная реакция фосфорилирования дихлординитробензофуросана трифенилфосфином // Тез. докл. XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – М., 2007. – Т. 1. – С. 168.
10. D. Tudella, C. Muro, V. Fernandez, *Zeitschrift für anorganischen und allgemeine Chemie*, **538**, 201-206 (1986).
11. Г.А. Кузнецова, Качественный рентгенофазовый анализ: методические указания [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://www.fineprint.com>, свободный. - Проверено 30.03.2013.
12. Глориозова Т.А., Филимонов Д.А., Лагунин А.А., Поройков В.В., *Хим.-фарм. журнал*, **32**, 12, 33-39 (1998).
13. А.В. Садым, А.А.Лагунин, Д.А. Филимонов, В.В. Поройков *Хим.-фарм. журнал*, **36**, 10, 21-26 (2002).
14. Е.И. Газизова, Л.М. Юсупова, О.Н. Катаева, *Вестник Казан. технол. ун-та*, 6, 31-36 (2007).