

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 Фурьепреобразованием 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  $DMCO-d_6$ ,  $CDCl_3$ ;  $t=273 \div 173K$ . Точность определения химических сдвигов составляет  $\pm 0,5$  м.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 ЯМР13С комплекса III, L и 4,6-динитро-1-оксобенз[6,5-с]-2,1,3-окса-диазолдиола-5,7 (L1) (табл. 1) показали, что процесс

комплексообразования затрагивает большинство координационных центров лиганда. Таблица 1 - Значения химических сдвигов ( $\delta$ , м.д.)  $^{13}\text{C}$  в L1 [2], L и III атом  $\delta$   $^{13}\text{C}$  (L)  $\delta$   $^{13}\text{C}$   $\Delta\delta = \Delta\delta_{\text{L1}} - \Delta\delta_{\text{III}}$ , (L1) [2] (III) C4 102,78 108,67 106,58 -2,09 C4' 147,75 146,71 143,18 -3,53 C5 149,66 161,65 157,67 -3,98 C6 122,79 126,02 124,05 -1,97 C7 162,01 162,98 163,41 0,43 C7' 106,75 106,57 103,64 -2,93 Примечание: \* - цифрами обозначены атомы углерода C<sub>n</sub> групп (n = 0-2). Наблюдается значительное уширение и смещение ( $\Delta\delta=3,98$  м.д) сигнала от  $\delta$  атома C5, связанного с оксигруппой, что указывает на участие в координации с ионами родия кислорода оксигруппы при атоме C5 бензольного кольца. Также наблюдается значительное уширение, но слабое смещение сигналов от  $\delta$  атомов C4' и C7'. Данный факт указывает на изменение в длине связи C4-C7' вследствие координации с ионами родия атома азота N3 фуроксанового цикла. Сигналы от  $\delta$  атомов C4 и C6, связанных с нитрогруппами, и сигнал от  $\delta$  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 ЯМР $^{13}\text{C}$  комплекса III мы полагаем, что ионы родия(III) взаимодействует с координационными центрами L по двум векторам бензофуроксанового цикла: за счет атома азота фуроксанового 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: C<sub>84</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>2Rh<sub>3</sub>4 или [Rh<sub>4</sub>+3(C<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>16</sub>]<sub>2</sub>\*Rh<sub>26</sub>+3Cl<sub>9</sub>\*3H<sub>2</sub>O. 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 C<sub>84</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>2Rh<sub>3</sub>4 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 (500C). 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 бензофуороксанов [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 C5 лиганда при ионизации могут разорваться с формированием следующей структуры:  $m/z = 362$ . 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:  $m/z = 362 \rightarrow m/z = 483$ . 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 р-нитроанилина отщепляется 2(-NO), далее из бензольного цикла и из р-нитроанилина отщепляется 2(=O) и из фуороксанового цикла (-O) [8] по реакции:  $m/z = 483 \rightarrow m/z = 378$ . Реализуется также направление распада через раскрытие фуороксанового цикла и формирование промежуточного динитрозопроизводного, от которого отщепляются 2(-NO<sub>2</sub>) и 2(-NO) из фуороксанового и бензольного циклов и образованием иона  $[RhC_{12}H_9N_2O_3]^+$ , проявляющегося в масс-спектрах в виде малоинтенсивного пика с  $m/z = 333$ :  $m/z = 483 \text{ г/моль} \rightarrow m/z = 333 \text{ г/моль}$ . Не исключено формирование различных форм [2, 10] осколочного иона  $[RhC_{12}H_4N_3O_6+H]^+$  в процессе десорбции лазером с поверхности:  $m/z = 333 \leftrightarrow m/z = 333$ . Пик наименее интенсивного осколочного иона с  $m/z = 290$  (23%) относительно осколочного иона  $[RhC_{12}H_{10}N_4O_4+H]^+$  связан также с распадом исходного иона через промежуточный ион  $[RhC_{12}H_9N_2O_3]^+$ , но формированием фрагментного иона с общей формулой  $[RhC_{12}H_{14}N_2O_5]^+$ :  $m/z = 333 \rightarrow m/z = 290$ . По интенсивности масс-спектров выявлено, что отрыв 2(-NO<sub>2</sub>) и (-O)

фуроксанового цикла происходит намного легче, чем последующее раскрытие фуроксанового цикла и последующее удаление кислорода. Следовательно, по данным расшифровок масс-спектров с учетом сопоставления с результатами исследования спектров ЯМР13С 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 ЯМР13С, масс-спектрометрии и порошковой дифрактометрии выявлено, что соединение представляет собой полиядерно-полилигандный комплекс. В качестве структурного звена в составе соединения различают  $[Rh_4+3(C_6N_4O_8)_4Cl_{16}]$ , где посредством атома N3 фуроксанового цикла и группы =O при атоме углерода C6 происходит координирование родия с лигандом. Слои соединены между собой также аквахлорокомплексами родия(III) (рис. 3). 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 диоксидинитробензофуроксана, воды и хлорид-ионы. Соединяясь посредством катионов родия, комплексное соединение III образует сшитую полимолекулярную структуру.