

Введение Изучение ИК спектров соединений совместно с данными по элементному анализу, а также данными по совмещенному методу термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии, представленные в первой части данной статьи, позволили сделать вывод, что при взаимодействии трихлорида родия (I) с 4,6-динитро-1-оксобенз-[6,5-с]-2,1,3-оксадиазолдиолом-5,7 (L) в водной и водно-ацетоновой средах образуются комплексы полиядерно-полилигандного состава. Выделенные продукты являются устойчивыми соединениями и обладают достаточно высокой термической устойчивостью. Соединения родия обладают исключительной способностью участвовать во многих каталитических процессах [1]. Поэтому мы полагаем, что в при взаимодействии L с I, последний способствует олигомеризации L вследствие полифункциональности и возможности участия в комплексообразовании разных координационных центров L. С целью подтверждения данного предположения, а также для детального и полного изучения строения продукта II, полученного при взаимодействии I и L в водной среде, были проведены исследования методами спектроскопии ЯМР¹³C, масс-спектрометрии и порошковой дифрактографии. 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 стандартным методикам. Спектры ЯМР¹³C получали на импульсном спектрометре с Фурье- преоб-разованием 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÷173K. 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 готовили методом «высушенной капли»: смесь раствора матрицы р-нитроанилина (C₆H₄N₂O₂) в этаноле (1% мас.) и раствора анализируемого вещества в метаноле (0,1% мас.) наносили на подложку и высушивали при температуре 40°С. Индивидуальность соединения 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 (II) представлен в первой части данной статьи. Результаты и обсуждение Исследования спектров ЯМР¹³C II, L и 4,6-динитро-1-оксобенз-[6,5-с]-2,1,3-оксадиазолдиола-5,7 L1 (табл. 1) указывают на изменения в структуре исходного лиганда [3-5]. Таблица 1 - Значения химических сдвигов (δ, м.д.) ¹³C L1 [2], L и II атом δ¹³C L Δ¹³C Δδ=ΔδL1 - ΔδII, L1 [2] II C4 102,78 108,67 107,15 -1,52

C4' 147,75 146,71 142,02 -4,69 C5 149,66 161,65 156,03 -5,62 C6 122,79 126,02
123,03 -2,99 C7 162,01 162,98 163,30 0,32 C7' 106,75 106,57 103,71 -2,86

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

Наблюдается смещение сигналов от химических сдвигов (δ , м.д.) ядер ¹³C в II относительно соответствующих ядер ¹³C L или L1. Полосы, соответствующие сигналам атомов углерода в молекуле L1, подвергаются слабому смещению и сильному уширению, что свидетельствует о взаимодействии всей π-электронной плотности ароматической системы лиганда с ионами родия. По-лосы со значениями 108,67, 146,71, 161,65, 126,02, 106,57 м.д. вследствие комплексообразования с ионами родия, соответствующие сигналам от δ атомов C4, C4', C5, C6, C7', уменьшаются и смещаются в сторону сильного поля. Сигналы от δ атома C7 смещаются в сторону слабого поля на 0.32 м.д. Уширение и наибольшее смещение ($\Delta\delta=5,62$ м.д) сигнала от δ атома C5, связанного с оксигруппой, свидетельствует об его участии в координации с ионами родия. Смещения сигналов от δ атомов C4' ($\Delta\delta=4,69$ м.д.) и C7' ($\Delta\delta=2,86$ м.д.) лиганда и их наибольшее уширение указывают на изменение в длине C4-C7' связи вследствие координации ионов родия с атомом N3 фуруксанового цикла [6]. Данный факт является подтверждением хелатного строения продукта (II) и полидентатности лиганда. Сигналы от δ атомов C4 и C6, связанных с нитрогруппами, претерпевают небольшие изменения, что, по-видимому, указывает на участие кислородов нитрогрупп в образовании водородных связей с соседними молекулами воды и свидетельствует также в их слабом связывании с ионами родия. Незначительное изменение сигнала от δ атома C7 ($\Delta\delta=0.32$ м.д.) указывает на то, что кислород данной оксигруппы лиганда не участвует в процессе координации с ионами родия. Таким образом, L1 выступает как полидентатный лиганд, координируясь с ионами родия по двум векторам бензофуруксанового цикла: через атомы азота фуруксанового цикла и кислород оксигруппы при атоме C5, подобно нуклеоснованию аденину, который близок по структуре к бензофуруксану [7]. По результатам элементного анализа продукту II соответствует формула состава C₂₄H₅₂Cl₁₄O₅₆N₁₆Rh₁₀ с молекулярной массой 2986 г/моль, что отвечает брутто-формуле Rh₁₀(HC₆N₄O₈)₄*14Cl*24H₂O. В ее структуре можно выделить бензофуруксаны Rh(II), связанные аквахлорокомплексами Rh(III) состава:

[Rh+2(C₆H₄N₂O)₂(H₂O)₂*Rh+3Cl*10H₂O]₂. Однако в масс-спектрах наблюдаются лишь пики осколочных ионов с m/z = 298, 338 и 667 (рис. 1). Рис. 1 - Масс-спектр (МАЛДИ) комплекса II состава C₂₄H₅₂Cl₁₄O₅₆N₁₆Rh₁₀ Разница между наблюдаемым пиком более тяжелого иона в масс-спектрах с m/z = 667 и молекулярной массой продукта II по результатам элементного анализа, очень большая, что, по-видимому, связано с его сложной олигомерной структурой, которая при ионизации фрагментируется на осколочные ионы. Рис. 2 - Предполагаемая структура координационного узла комплекса II (без учета

аквахлорокомплексов родия) На рисунке 2 с учетом сопоставления результатов исследования спектров ЯМР¹³C, масс-спектров МАЛДИ и элементного анализа приведена предполагаемая структурная формула связывания ионов родия с лигандом в комплексе без учета аквахлорокомплексов родия (полихлоридов родия и связанных с ними молекул воды). Причем, наблюдается близкая аналогия с процессами фрагментации бензофуроксанов [8, 9]. Так, в случае формирования фрагмента структурного звена (рис. 2) связи между ионами родия и кислорода гидроксигруппы при C5 лиганда при ионизации могут разорваться с формированием следующей димерной структуры комплекса: $m/z = 623$ Мы полагаем, что при смешивании образца комплекса с матрицей в соотношении 1:1 происходит взаимодействие фрагмента полученной структуры исследуемого соединения с C₆H₄N₂O₂ [10] по реакции: $m/z = 623 \rightarrow m/z = 745$ В полученных масс-спектрах комплекса не наблюдается пика, связанного с ионом состава [RhC₁₈H₉N₁₀O₁₇+H]⁺* с $m/z = 745$. Данный факт связан с его частичной фрагментацией и появлением осколочных ионов с $m/z = 667, 378, 299$ (рис. 1). Пик с $m/z = 667$ (2 %) объясняется формированием осколочного иона [RhC₁₈H₉N₈O₁₄+H]⁺*, которому соответствует элиминирование из свободной нитрогруппы бензольного цикла (-2NO) и из фууро-ксанового цикла (-O) [8]: $m/z = 741 \rightarrow m/z = 667$ Однако в связи с низкой интенсивностью пика мы полагаем, что вероятность формирования фрагмента с вышеприведенной структурой небольшая, поскольку в процессе приготовления мы берем избыток матрицы по отношению к исследуемому комплексу, который взаимодействует с C₆H₄N₂O₂ в виде димерного иона по реакции: $m/z = 623 \rightarrow m/z = 865$ Однако нельзя исключать возможность распада полученного иона [RhC₁₈H₉N₈O₁₄+H]⁺* при ионизации лазером на более мелкие осколочные ионы. Вследствие этого наиболее интенсивным становится пик с $m/z = 378$ (54%), а интенсивность пика с $m/z = 667$ намного падает: $m/z = 667 \rightarrow m/z = 378$ В случае избытка матрицы реакция идет в сторону получения промежуточного продукта с молекулярной массой 865 г/моль, от которого на первых стадиях распада отщепляются нитрогруппы: из бен-зольного кольца (-3NO) и из р-нитроанилина (-NO), далее удаляются из бензольного цикла (-2O), из анилина (=O) [25]. Затем, вероятно, происходит отщепление (-2O) от азота фууро-ксанового цикла. Это обуславливает появление в масс-спектрах пиков осколочных ионов с $m/z = 378$ (54%) и 298 (100%) по ниже приведенной реакции: $m/z = 865 \rightarrow m/z = 298 + m/z = 378$ Данные ионы обозначим как [RhC₁₂H₁₀N₄O₄+H]⁺* с $m/z = 378$ и [C₁₂H₁₄N₃O₆+H]⁺* с $m/z = 298$. Таким образом, по данным масс-спектрометрии наиболее вероятной для комплекса II становится формирование димерных звеньев, сшитых между собой катионами родия, где соотношение Rh: L = 1:2 (рис 2, 3). Рис. 3 - Предполагаемая структура комплекса II с учетом аквахлорокомплексов родия(III) Метод порошковой дифрактографии подтверждает индивидуальность соединения II; сравнение дифрактограмм L и II показывает наличие

интерферентных пиков различного характера, что свидетельствует об образовании устойчивого комплекса (рис. 4). Сравнительное исследование дифрактограмм указывает на высокую степень кристалличности синтезированного продукта [11] и свидетельствует о том, что комплекс II обладает собственной кристаллической решеткой. С целью поиска путей возможного практического применения синтезированного соединения (II) осуществлен виртуальный скрининг для предсказания спектра биологической активности (ИБМХ РАН, г. Москва, <http://www.ibmc.msk.ru/PASS>) [12-14]. Согласно расчетам для соединения II предсказано проявление иммуностимулирующей активности при лечении системной красной волчанки с вероятностью 86-91 %; с вероятностью 71-79 % можно ожидать также проявления противораковой активности. Таким образом, экспериментальное тестирование биологической активности для соединения представляется перспективным. Рис. 4 – Дифрактограмма L - (1) и II - (2) Заключение Данные масс-спектрометрии позволяют вывод, что продукт II представляет координационное соединение полиядерно-полилигандного типа со слоистой структурой, в составе которого фиксируются ионы Rh(III) и Rh(II) [6]. Данные спектро-скопии ЯМР13С подтвердили характер координации лиганда с ионами родия в составе комплекса посредством его различных донорных атомов, а также установили взаимодействие с π -электронной системой гетероциклов. Данные РФА позволили установить, что комплекс II обладает собственной кристаллической решеткой и является индивидуальным соединением. Виртуальный скрининг биологической активности указывает на перспективность экспериментальных работ по определению биологической активности соединения.