

К. И. Грандберг, Л. Г. Кузьмина, Г. Г. Александров,  
И. Г. Ильина, О. В. Михалев, Р. Д. Рахимов, К. П. Бутин

### СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, СПЕКТРАЛЬНЫЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСА Au(I) С 5-МЕТОКСИ-8-(N-ПИКРИЛАМИНО)ХИНОЛИНОМ

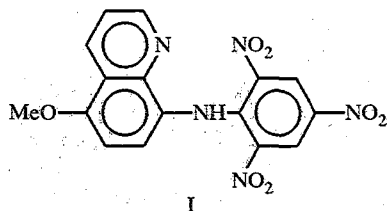
Описан синтез хелатного комплекса золота (I), полученного на основе автокомплекса пикрильного ряда с хинолинсодержащим донорным фрагментом. Методом РСА установлена кристаллическая структура, изучены спектральные и электрохимические свойства. Молекулы полученного комплекса имеют конформацию, в которой обе группы  $o$ -NO<sub>2</sub> пикрильного фрагмента участвуют во внутримолекулярном переносе заряда контактным путем.

Изучение свойств и реакционной способности органических соединений, относящихся к типу комплексов с переносом заряда (КПЗ), как межмолекулярных, так и внутримолекулярных (автокомплексов) — необходимый этап в исследовании механизмов ряда биохимических процессов. Идея об использовании теории КПЗ в биохимии, впервые высказанная в работах [1, 2], в дальнейшем получила существенное развитие. Образование комплексов с переносом заряда допускается во многих биологических превращениях и, особенно, в процессах, связанных с трансформацией энергии в живой клетке. Уже то, что наиболее важные низкомолекулярные компоненты, из которых в конечном итоге состоит всякая клетка, — нуклеотиды, порфирины, флавины, хиноны, некоторые аминокислоты белков и т. д. — обладают рядом общих свойств (сравнительно низкой энергией электронного возбуждения, низким потенциалом ионизации и высоким сродством к электрону), говорит о том, что все эти активные химические группы как будто предназначены для участия в процессах, связанных с переносом заряда. Изучение подобных процессов или модельных систем позволяет выяснить механизм мышечного сокращения, действие канцерогенных веществ на клетку; представляет особый интерес в связи с возможной ролью донорно-акцепторных комплексов в таких жизненно важных явлениях, как тканевое дыхание, фотосинтез, взаимодействие белка с коферментами и субстратами. Установлено, например, образование комплексов с переносом заряда между флавин- и никотинамидсодержащими коферментами [3]; в ходе изучения явления канцерогеноза выдвинута гипотеза [4], что первой стадией развития раковых опухолей является образование положительных зарядов в спирали ДНК за счет отрыва электронов посторонними акцепторами, что приводит к возникновению сил отталкивания между внутренними лентами молекулы ДНК, а следовательно, и к их разобщению. Имеются данные [5], согласно которым процесс переноса энергии по цитохромной цепочке при дыхании связан с образованием КПЗ между пуринами, выступающими в роли электронодоноров, и рибофлавином (витамин В<sub>2</sub>) как электроноакцептором.

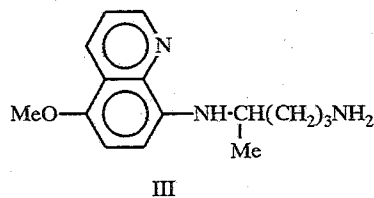
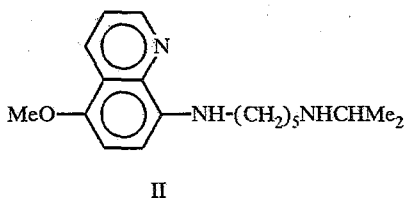
Широко известна роль микроэлементов — ионов ряда металлов, необходимых для нормальной жизнедеятельности белковых молекул. В активные центры многих ферментов входят ионы ряда металлов (Cu, Mn, Mg, Zn и др.); функционирование молекулы гемоглобина, например его способность переносить большие количества молекулярного кислорода, определяется в первую очередь активностью его железо-порфириновых центров [6]; некоторые золотосодержащие комплексы применяются как

эффективные лекарственные препараты в онкологии или для лечения ревматического артрита [7]. В этой связи молекулярные автокомплексы могут представить несомненный интерес в качестве исходных лигандов для получения хелатных комплексов — соединений, особенно перспективных для изучения природы связи в сложных многоцентровых донорно-акцепторных системах, содержащих комплексносвязанный металл.

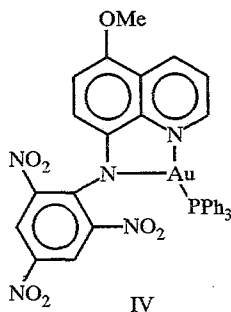
Ранее в серии сообщений [8—11] нами были описаны синтез и результаты физико-химического исследования донорно-акцепторного взаимодействия в ряду автокомплексов пикрильного типа, имеющих различные по природе и силе донорные фрагменты. Среди синтезированных соединений был описан автокомплекс — 5-метокси-8-(N-пикриламино)хинолин (I) с гетероциклическим хинолинсодержащим донорным фрагментом.



Тот же метоксихинолиниминный фрагмент является основным структурным синтоном ряда широко применяемых противомаларийных лекарственных препаратов, таких, как пентахин (II) и примахин (III) [12].



В настоящем исследовании ранее полученный автокомплекс I был впервые использован в качестве лиганда для синтеза на его основе хелатного соединения Au(I) IV. До сих пор органические автокомплексы в реакцию хелатообразования не вводились.



Хелат IV синтезирован взаимодействием лиганда I с борофторидом трис(трифенилфосфинзолото)оксония в присутствии основания. Синтезированный комплекс золота представляет собой темное, почти черное, мелкокристаллическое вещество, плавящееся с разложением выше 200 °С. Его состав и строение подтверждены данными элементного анализа и физико-химических исследований.

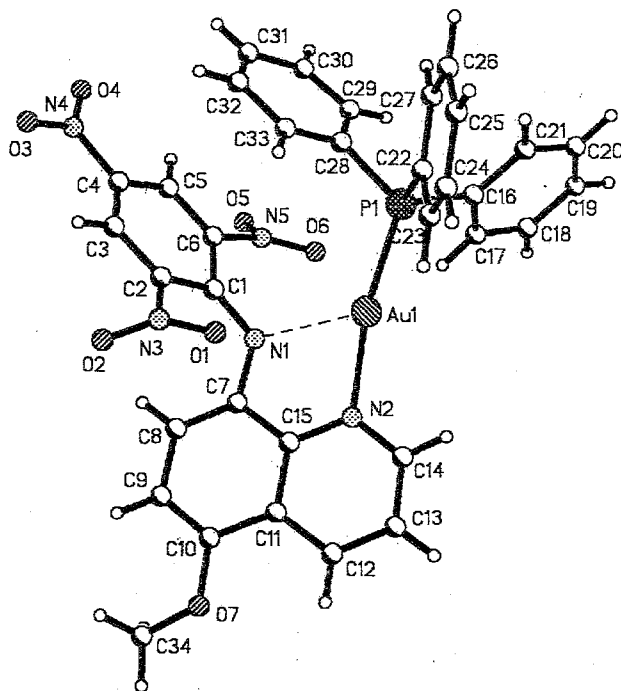
Важные результаты получены при изучении спектральных свойств комплекса IV в сравнении со спектрами исходного лиганда I. Отнесение полос в электронных спектрах, как это было сделано и для исходного лиганда [8], выполнено с помощью эмпирического метода [13], в основе которого

лежит принцип разложения структуры молекулы на исходные полярные хромофорные группировки. Данный метод позволяет без квантово-химических расчетов проводить определение числа полос и их отнесение в электронных спектрах полизамещенных бензола донорно-акцепторного типа. В таблице приведены значения длин волн  $\lambda_{\text{max}}$  и молярных показателей поглощения  $\epsilon$  полос переноса заряда (ПЗ) изучаемых соединений, полученные экспериментальным путем, и результаты отнесения их по методу [13].

Электронные спектры изучаемых соединений в хлороформе ( $c \cdot 10^{-4}$  моль/л)

Соединение	Полосы переноса заряда, $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\epsilon$ )			
	ПЗ $\text{NH}^{\text{D}}\text{-NO}_2$	ПЗ $\text{NH}^{\text{D}}\text{-NO}_2$	ВПЗ контактным путем	
			I	II
I	290 (7700)	370 (11000)	425 (14770)	
IV	250...260 (42180)	288...290 (14060)	360...370 (11950)	485 (21090)

В электронном спектре комплекса Au, аналогично исходному лиганду, присутствуют те же три полосы ПЗ, которые должны быть отнесены следующим образом (см. табл.): коротковолновая полоса соответствует переходу из донорной хинолинсодержащей группировки в группу  $p\text{-NO}_2$  (*пара*-полоса), далее в порядке уменьшения энергии возбуждения следует *орто*-полоса, которая отражает переход из донорной группировки в ту группу  $o\text{-NO}_2$ , которая в исходном лиганде была связана внутримолекулярной водородной связью с мостиком NH и, наконец, полоса внутримолекулярного переноса заряда, осуществляемого контактным путем (ВПЗ-1). Последний является следствием взаимодействия пространственно сближенных донорного фрагмента и второй *орто*-нитрогруппы, которая, согласно данным РСА, для лиганда [14] выведена из плоскости акцепторного

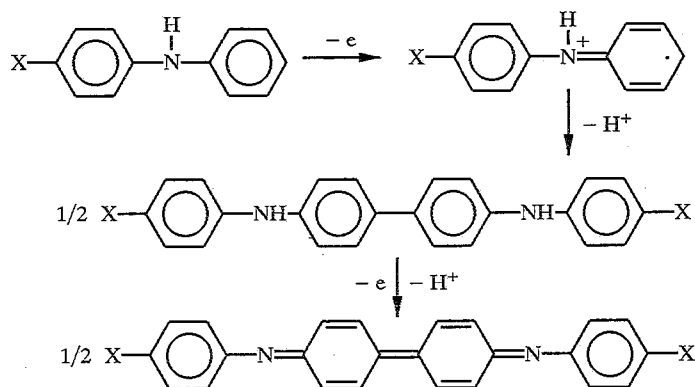


Строение молекулы [5-метокси-8-N-пикриламино]хинолинато] (трифенилфосфин)золото (I)

пикрильного кольца и как бы «нависает» над донорным. Наблюдаемое гипсохромное смещение этих полос обусловлено уменьшением силы хинолинсодержащего донорного фрагмента вследствие хелатообразования. Вместе с тем в спектре комплекса IV присутствует дополнительный длинноволновый максимум при 485 нм, который также должен быть отнесен к переносу заряда контактным путем (ВПЗ-11), но другой природы — он отражает донорно-акцепторное взаимодействие между пространственно сближенными *орто*-нитрогруппой, уже участвующей в *орто*-переносе лигандной части молекулы комплекса, и плоскостью фенильного кольца трифенилфосфиновой группировки (см. рис.).

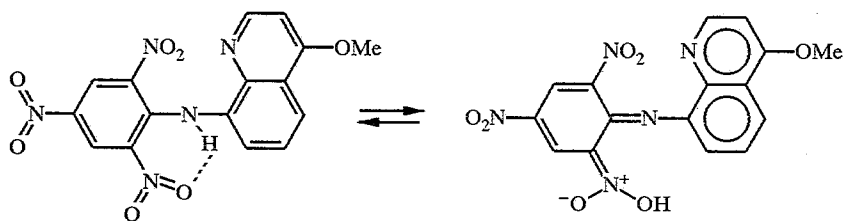
**Электрохимическое исследование.** Электрохимические свойства соединения I и его аурированного производного — комплекса IV исследованы в ацетонитриле на платиновом электроде на фоне  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ , относительно  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$  нас. с помощью методов циклической вольтамперометрии и вращающегося дискового электрода.

Соединения I и IV окисляются в две одноэлектронные необратимые стадии (1,35 и 2,11 В для I и 1,19 и 1,89 В для IV). Из литературы известно [15], что окисление *пара*-монозамещенных вторичных ароматических аминов приводит к образованию N,N'-диарилбензидинов, которые окисляются до N, N'-диарилдифенилхинондииминов:



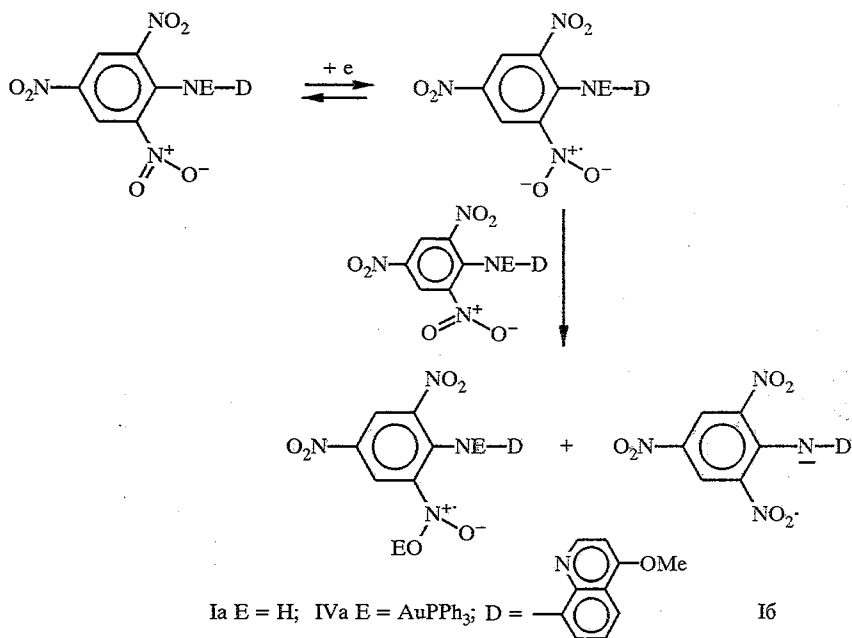
Подобный механизм можно постулировать и для окисления соединений I и IV, отличие между которыми состоит лишь в том, что после переноса второго электрона в соединении I происходит отщепление протона группы NH, а в комплексе IV — отщепление группы  $\text{AuPPh}_3$ . Наличие в соединении IV вместо протона атома Au(I) должно сказываться на величинах  $E^{\text{ox}1}$  и особенно  $E^{\text{ox}2}$ . Действительно, по нашим данным, перенос первого электрона к соединению IV по сравнению с переносом электрона к соединению I облегчен на 170 мВ, а второго электрона — на 220 мВ, что может служить косвенным подтверждением предложенного механизма окисления.

Интересно протекает восстановление этих соединений. Для обоих соединений потенциалы первой стадии восстановления лежат в области потенциалов восстановления пикрамида:  $-0,50$  В для I и  $-0,56$  В для IV (по нашим данным, потенциал восстановления пикрамида  $-0,50$  В). Однако восстановление соединений I и IV в отличие от восстановления пикрамида является электрохимически необратимым процессом (число переносимых электронов на первой электрохимической стадии 0,4...0,6). Ранее [10] мы сообщали об обратимом одноэлектронном восстановлении и окислении лиганда I. По нашим данным, соединения этого типа способны существовать в нескольких кристаллических модификациях, сильно отличающихся по форме кристаллов и их окраске (от желтой до темно-красной). Мы полагаем, что этот эффект связан с существованием молекулы в бензоидной и хиноидной формах:

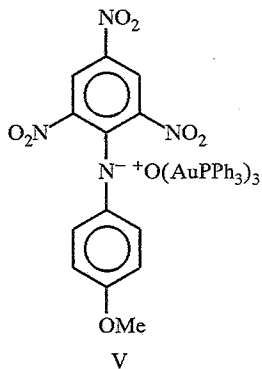


Если в растворе обе указанные формы могут существовать отдельно и переходят друг в друга достаточно медленно, то и электрохимическое поведение, наблюдаемое при растворении кристаллов разной окраски, будет различным. Вопросу о связи электрохимического поведения с формой кристаллов будет посвящено отдельное сообщение.

Известно [16—20], что, если в молекуле рядом со связью гетероатом — протон находится столь сильная электроакцепторная группа, как  $\text{NO}_2$ , то происходит расщепление таких связей, как  $\text{N—H}$ ,  $\text{O—H}$ ,  $\text{S—H}$  с выделением водорода, и процесс, таким образом, становится электрохимически необратимым. Вероятно, то же самое происходит и при восстановлении соединений I и IV:



Чтобы подтвердить тот факт, что восстановление приводит к аниону Iб, мы изучили электрохимическое окисление специально синтезированной соли V:



Эта соль, о синтезе которой будет сообщено позже, в условиях нашего эксперимента окисляется в одну одноэлектронную стадию, химически обратимую, электрохимически квазиобратимую ( $E_{pa} - E_{pc} = 140$  мВ,  $i^a/i^c = 1$ ) при потенциале 0,57 В. Если менять направление поляризации на анодную после первого пика восстановления соединения I, на кривой циклической вольтамперометрии наблюдается пик окисления при потенциале 0,56 В, близком к потенциалу окисления соединения V (для соединения IV — 0,40 В соответственно).

После первого пика для соединений I и IV при более катодных потенциалах наблюдаются еще два пика восстановления, потенциалы которых практически не зависят от природы группы E: -1,34 и -1,81 В для I; -1,33 и -1,78 В для IV. Вероятно, вторая катодная волна отвечает дальнейшему восстановлению Ia (IVa).

При значительно более катодных потенциалах третьей волны, по всей видимости, происходит восстановление хинолинового фрагмента, так как восстановление хинолина в условиях, близких к условиям наших экспериментов (MeCN, Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>), происходит при потенциале -1,60 В [21].

**Рентгеноструктурное исследование.** С целью установления строения соединения IV проведено его рентгеноструктурное исследование (подробности будут опубликованы отдельно).

На рисунке показана молекулярная структура IV. В отличие от протона в исходной органической молекуле, образующего химическую связь с аминным атомом азота, атом золота(I) катионного фрагмента AuPPh<sub>3</sub> образует основную химическую связь с хинолиновым атомом азота N<sub>(2)</sub>, а не с аминным N<sub>(1)</sub>. Атом Au(I) имеет обычную для него Т-образную координацию. Длины основных связей Au(I)—N<sub>(2)</sub> 2,122(8) Å и Au(I)—P(I) 2,231(3) Å имеют обычные значения. Расстояние между Au(I) и аминным атомом N<sub>(1)</sub> 2,620(8) Å соответствует слабому взаимодействию (вторичной связи). Близкое расстояние (2,627(9) Å), также отвечающее вторичной связи Au—N<sub>qu</sub>, наблюдалось ранее в (8-Squ)AuPPh<sub>3</sub> (8-Squ—8-меркаптохинолинат) [22]. Валентный угол N<sub>(2)</sub>—Au(I)—P(I) равен 168,4(2)°, причем связь Au(I)—P(I) отогнута от атома N<sub>(2)</sub>. Это свидетельствует о небольшой регибридизации связей атома золота под влиянием вторичной связи Au<sub>(1)</sub>...N<sub>(1)</sub>.

Образование атомом золота основной связи с хинолиновым атомом азота является наиболее интересным результатом аурирования соответствующего органического соединения, показывающим различие в поведении изоэлектронных и, казалось бы, изолобальных частиц -H<sup>+</sup> и AuPPh<sub>3</sub><sup>+</sup>. Найденная структура IV приводит к значительному перераспределению связей как в тринитроанилиновом, так и в хинолиновом фрагментах по сравнению с таковым в соответствующих фрагментах исходного лиганда I. Согласно данным Кембриджского банка структурных данных (КБСД, версия зимы 1999) [23], в производных тринитроанилина длина связи Namine—C<sub>ar</sub> в пределах 1,32...1,41 Å, длины двух связей C—C при ключевом атоме С, несущем аминогруппу — в пределах 1,39...1,44 Å, валентный угол при ключевом атоме С — в пределах 111...117° при средних значениях, равных соответственно 1,36, 1,42 Å и 114°. В структуре IV связь N<sub>(1)</sub>—C<sub>(1)</sub> (1/30(1) Å) значительно короче, а связи C<sub>(1)</sub>—C<sub>(2)</sub> и C<sub>(1)</sub>—C<sub>(6)</sub> (обе 1,47 Å — значительно длиннее, чем соответствующие значения в органических производных тринитроанилина. Кроме того, в молекуле IV связи C<sub>(2)</sub>—C<sub>(3)</sub> (1,37(1) Å) и C<sub>(5)</sub>—C<sub>(6)</sub> (1,35 Å) в бензольном кольце заметно короче связей C<sub>(3)</sub>—C<sub>(4)</sub> и C<sub>(4)</sub>—C<sub>(5)</sub> (обе 1,39(1) Å). Такое распределение связей соответствует вкладу *para*-хиноидной структуры. Оно также характерно и для замещенных тринитроанилинов (данные КБСД). Однако в соединении IV вклад хиноидной структуры значительно более отчетлив. По-видимому, этим и определяется углубление окраски (переход от темно-красной к практически черной), происходящее при аурировании исходного лиганда I.

Обе нитрогруппы в *орто*-положении к аминной группе существенно вывернуты из плоскости бензольного кольца ( $43,4$  и  $38,1^\circ$ ) вследствие стерических взаимодействий с аурированным хинолиновым фрагментом. Нитрогруппа в *пара*-положении фактически копланарна плоскости бензольного кольца ( $178,0^\circ$ ).

Сопряжение формально двойной связи  $[N_{(1)}-C_{(1)}]$  и бензольного кольца приводит к тому, что во фрагменте  $C_{(2)}C_{(1)}N_{(1)}C_{(7)}$  наблюдается не слишком большое скручивание относительно его центральной связи ( $27,0^\circ$ ). Кроме того, торсионный угол  $C_{(1)}-N_{(1)}-C_{(7)}-C_{(8)}$  ( $41,7^\circ$ ) свидетельствует о том, что неподеленная электронная пара атома  $N_{(1)}$  фактически выведена из сопряжения с хинолиновым фрагментом. В результате наблюдаемая длина связи  $N_{(1)}-C_{(7)}$   $1,44$  Å оказывается больше длины соответствующей связи в производных аминхинолина, приводимых в КБСД, где она варьирует в пределах  $1,36...1,43$  Å при среднем значении  $1,388$  Å. Остальные длины связей в хинолиновом фрагменте комплекса IV претерпели некоторые изменения (по сравнению с таковыми в производных хинолина), обусловленные как отсутствием сопряжения аминного атома азота с хинолиновым фрагментом, так и наличием золота при хинолиновом атоме. Однако основная тенденция распределения связей в хинолиновом ядре (некоторая локализация двойных связей между атомами  $C_{(7)}-C_{(8)}$  и  $C_{(9)}-C_{(10)}$ , а также  $C_{(12)}-C_{(13)}$  и  $C_{(14)}-N_{(2)}$ ) сохраняется и в молекуле IV. Наиболее существенным отличием N-аурированного хинолина является валентный угол  $C_{(14)}-N_{(2)}-C_{(15)}$ , который в IV заметно больше ( $121,4(8)^\circ$ ), чем в соответствующих органических производных, где он изменяется в пределах  $117...119^\circ$  при среднем значении  $117,7^\circ$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

УФ спектры измерены на спектрофотометре Сагу-219 в хлороформе при концентрации растворов  $2 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

[5-Метокси-8-(N-пикриламино)хинолинато](трифенилфосфин)золото (IV). К раствору  $0,13$  г ( $0,34$  ммоль) 5-метокси-8-(N-пикриламино)хинолина в  $5$  мл ТГФ, очищенного от перекисей, добавляют  $5$  капель воды и  $0,1$  г поташа. Через  $5$  мин к реакционной смеси добавляют  $0,17$  г ( $0,11$  ммоль) борофторида трис(трифенилфосфинзолото)оксония и  $3$  мл ТГФ. Через  $15$  мин светлый осадок соли оксония растворяется и из реакционной смеси выпадает темный осадок. Реакционную смесь высушивают добавлением поташа, осадок отфильтровывают, промывают на фильтре ТГФ и эфиром до бесцветных вытяжек, растворяют в хлороформе, фильтруют и осаждают петролейным эфиром. Получают  $0,16$  г мелких, почти черных кристаллов. Из фильтрата и органических вытяжек дополнительно выделяют  $0,07$  г вещества. Суммарный выход  $0,23$  г ( $79\%$ ).  $T_{пл}$  (разл.)  $210^\circ\text{C}$ . Хорошо растворяется в  $\text{CHCl}_3$ , ТГФ, плохо — в эфире, спирте, гексане. Для РСА кристаллы выращивают из смеси  $\text{CHCl}_3$ —эфир—гексан,  $1 : 1 : 5$ . Найдено, %: С  $48,19$ ; Н  $2,91$ ; N  $8,31$ .  $\text{C}_{34}\text{H}_{25}\text{AuN}_5\text{O}_7\text{P}$ . Вычислено, %: С  $48,41$ ; Н  $2,98$ ; N  $8,30$ .

Ацетонитрил очищают последовательной обработкой  $\text{CaH}_2$ , смесью  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{KNO}_3$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Электрохимические исследования комплексов проводят в ацетонитриле в присутствии  $\text{Bu}_4\text{NF}_4$  ( $0,05$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ ) на платиновом электроде; потенциалы измеряют относительно хлорсеребряного электрода. Используют метод циклической вольтамперометрии и вращающегося дискового электрода. Для электрохимических исследований используют потенциостат ПИ-50-1.1. Все измерения проводят в атмосфере аргона.

*Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку настоящей работы (проекты № 98-03-33142 и 97-03-32920а).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сент-Дьердьи А. // Биознергетика. — М.: Физматгиз., 1960. — 155 с.
2. Сент-Дьердьи А. Введение в субмолекулярную биологию. — М.: Наука, 1964. — 138 с.
3. Radda G., Calvin M. // Biochemistry. — 1964. — Vol. 3. — P. 384.
4. Pullman A., Pullman B. // Adv. Cancer Res. — 1955. — Vol. 3. — P. 117.
5. Блюменфельд Л. А. Проблемы биологической физики. — М.: Наука, 1977. — 336 с.
6. Вейсблут М. // Структура и связь. — М.: Мир, 1969. — С. 11.
7. Simon T. M., Kunishima D. H., Vilbert G. J., Lorber A. // Cancer. — 1979. — Vol. 44. — P. 1965.
8. Ильина И. Г., Михалев О. В., Потапов В. М. // Органические полупроводниковые материалы. — Пермь: Перм. гос. ун-т, 1984. — Вып. 9. — С. 102.
9. Ильина И. Г., Иванова Е. В., Михалев О. В., Потапов В. М. // Электроника органических материалов. — М.: Наука, 1985. — С. 228.
10. Бутин К. П., Ильина И. Г., Моисеева А. А., Реутов О. А. // ЖОХ. — 1992. — Т. 62. — С. 188.
11. Ильина И. Г., Иванова Е. В., Ашкинадзе Л. Д., Забазнова С. В., Бутин К. П. // Изв. РАН. Сер.хим. — 1996. — № 5. — С. 1188.
12. Гудман М., Морхауз Ф. // Органические молекулы в действии. — М.: Мир, 1977. — С. 130.
13. Миллиареси Е. Е., Ручкин В. Е., Орлова Т. И., Ефремов В. В. // ДАН. — 1972. — Т. 205. — С. 353.
14. Гридунова Г. В., Петров В. Н., Стручков Ю. Т., Ильина И. Г., Михалев О. В. // Кристаллография. — 1990. — Т. 35. — С. 54.
15. Serve D. // Electrochim. acta. — 1976. — Vol. 21. — P. 1171.
16. Майрановский С. Г., Сосонкин И. М., Пономарева Т. К. // Электрохимия. — 1978. — Т. 14. — С. 567.
17. Майрановский С. Г. // Каталитические и кинетические волны в полярографии. — М.: Наука, 1966. — С. 113.
18. Janssen J. W. A. M., Kruse C. R. // Heterocycles. — 1973. — Vol. 10. — P. 1055.
19. Gallo J. J., Pasqualucci C. R. // J. Org. Chem. — 1964. — Vol. 29. — P. 862.
20. Багал Л. И., Певзнер М. С. // ХГС. — 1970. — № 4. — С. 558.
21. Parkanyi C., Zahradnic R. // Bull. Soc. chim. belg. — 1964. — Vol. 73. — P. 57.
22. Кузьмина Л. Г., Дворцова Н. В., Буцева О. Ю., Порай-Кошиц М. А., Смыслова Е. И., Грандберг К. И. // Металлоорг. хим. — 1990. — Т. 3. — С. 364.
23. Allen F. H., Kennard O. // Chem. Design. Autom. News. — 1993. — Vol. 8. — P. 11.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова,  
Москва 119899, Россия  
e-mail: ilyina@org.chem.msu.su

Поступило в редакцию 20.05.99