

Л. Р. Галимзянова, Е. В. Гусева

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ГИДРОКСИПРОИЗВОДНОГО ДИНИТРОБЕНЗОФУРОКСАНА.

ЧАСТЬ 1. СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ

ТРИХЛОРИДА РОДИЯ И ДИНАТРИЕВОГО КОМПЛЕКСА

4,6-ДИНИТРО-1-ОКСОБЕНЗ[6,5-С]-2,1,3-ОКСАДИАЗОЛДИОЛА-5,7

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

С помощью ИК спектроскопии установлено, что при комплексообразовании трихлорида родия с 4,6-динитро-1-оксобенз[6,5-с]-2,1,3-оксадиазолдиол-5,7 в водной среде и водно-ацетоновой среде фураксанный цикл сохраняется; молекулы лиганда координируются к иону родия с помощью атома азота фураксанового цикла и одним из атомов кислорода нитрогруппы. В комплексах присутствуют терминальные (Rh-Cl) и мостиковые (Rh-Cl-Rh) связи; координированная и кристаллизационная вода; (π-π) взаимодействие арильного цикла лиганда с ионами родия. В состав комплексов входит несколько молекул лиганда, имеющих разную ориентацию в пространстве. Установлена полиядерно-полилигандная структура, обеспечивающая достаточно высокую термическую устойчивость.

Keywords: dinitrobenzofuroxane hydroxyderivatives, disodium 4,6-dinitro-1-oxobenz[6,5-c]-2,1,3-oxadiazoldiole-5,7 complex, rhodium trichloride, complexing, synthesis, aqueous medium, aqueous -acetone medium, spectral studies.

By IR spectroscopy indicated that the complexation of rhodium trichloride with 4,6-dinitro-1-oxobenz[6,5-c]-2,1,3-oxadiazoldiol-5, 7 in an aqueous medium and a water-acetone medium furaxane cycle is stored; molecule ligand coordinated to the rhodium ion by the furaxane cycle's nitrogen atom and one oxygen atom from nitrogroup. In the complexes are present terminal (Rh-Cl) and bridging (Rh-Cl-Rh) binds; coordinated and crystal water; (π-π) interaction rhodium ions with ligand's aryl ring. The complex consists of several ligand molecules with different orientations in space. Polyligand-polynuclear structure was established and provided high thermal stability.

Введение

Актуальной задачей современной координационной химии является разработка новых соединений с ценными химическими свойствами для их практического использования. Диоксидинитробензофураксан (4,6-динитро-1-оксобенз[6,5-с]-2,1,3-оксадиазолдиол-5,7) и комплексы на его основе проявляют широкий спектр биологической активности [1-3]. Комплексные соединения диоксидинитробензофураксана с платиновыми металлами интересны с точки зрения исследований противоопухолевой активности, поскольку известно, что диоксидинитробензофураксан обладает низкой токсичностью (3-4 класс). Диоксидинитробензофураксан и его более устойчивый комплекс с ионами натрия(I) являются полифункциональными лигандами. Процессы взаимодействия в системах «полифункциональный лиганд–ион металла–растворитель» имеют сложный характер, и определяются такими факторами как электронная структура и донорно-акцепторные свойства иона металла, тип используемого растворителя, донорными свойствами функциональных групп при их сочетании в лиганде. Ранее в [4] представлены сведения по методам синтеза координационных соединений на основе динатриевого комплекса диоксидинитробензофураксана (L) и $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (I) в воде (соединение II) и водно-ацетоновой среде (соединение III). В зависимости от среды и температуры выделяются продукты разного элементного состава. Ввиду сложности процессов, происходящих в системе, проведены дополнительные исследования по определению состава, характера координации лиганда и структуры образуемых продук-

тов методами ИК-, ЭПР-, ЯМР¹³C- спектроскопии, масс-спектрометрии (МАЛДИ), совмещенным методом термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии (ТГ/ДСК), а также методом порошковой дифрактографии. В первой части данной статьи приводятся дополнительные результаты по изучению ИК спектров комплексов II, III, а также исследования методом ТГ/ДСК.

Экспериментальная часть

В работе использовали I марки «х.ч.»; L получали согласно [3]. Растворители очищали по стандартным методикам. ИК спектры регистрировали с помощью Фурье-спектрометра UFS 113-V в области 600-200 см⁻¹; Фурье-спектрометра Bruker Vector 22 – в области 4000-450 см⁻¹. Индивидуальность и термическая устойчивость оценена совмещенным методом ТГ/ДСК на термоанализаторе SDT Q600 (25-300°C, скорость нагрева 10°C в аргоне)

Синтез соединения II. 0,010 г I растворили при 60°C в 5,0 мл воды до образования прозрачного темно-красного раствора, одновременно пропуская аргон. 0,016 г L растворили при 60°C в 5,0 мл воды до образования прозрачного желтого раствора. Затем в аргоне и при перемешивании добавили раствор L. Реакционная масса приобрела оранжевый цвет. Перемешивали 90 мин. при 90-95°C, реакционная масса приобрела желто-оранжевую окраску. Раствор упарили до половины объема, подвергли изотермическому испарению при комнатной температуре. Выпал мелкокристаллический осадок желто-оранжевого цвета; его отфильтровали и промыли изопропиловым спиртом, хлороформом, гексаном,

водой. Сушили в вакууме 40°C ($0,06 T_{\text{торр}}$) над Al_2O_3 до постоянной массы. Соединение (II): выход 0.020 г (~45 %); $T_{\text{пл}} = 136^{\circ}\text{C}$ ($T_{\text{разл}} = 276^{\circ}\text{C}$). Найдено (%): C 9,64; H 1,74; N 7,50; Cl 16,64; Rh 34,48. $\text{C}_{24}\text{H}_{52}\text{Cl}_{14}\text{O}_{56}\text{N}_{16}\text{Rh}_{10}$; вычислено (%): C 9,64; H 1,74; N 7,50; Cl 16,64; Rh 34,48.

Синтез соединения III. 0.010 г I растворили при 50°C в 10 мл ацетона до образования прозрачного темно-красного раствора, одновременно пропуская аргон. 0,016 г L растворили при 60°C в 5 мл воды до образования прозрачного желтого раствора. Затем в аргоне и при перемешивании добавили раствор L. Реакционная масса приобрела оранжевый цвет. Перемешивали в течение 90 мин при 50°C ; окраска раствор перешла в желто-оранжевую и далее в темно-оранжевую. Раствор подвергли изотермическому испарению при комнатной температуре. Выпал мелкокристаллический осадок темно-красного цвета, который отфильтровали и промыли изопропиловым спиртом, хлороформом, гексаном, водой. Сушили в вакууме 40°C ($0,06 T_{\text{торр}}$) над Al_2O_3 до постоянной массы. Соединение (III): выход 0.020 г (~45 %); $T_{\text{пл}} = 115^{\circ}\text{C}$ ($T_{\text{разл}} = 300^{\circ}\text{C}$). Найдено (%): C 13,46; H 0,08; N 5,98; Cl 19,43; Rh 46,75. $\text{C}_{84}\text{H}_6\text{Cl}_{41}\text{O}_{67}\text{N}_{32}\text{Rh}_{34}$. Вычислено (%): C 13,46; H 0,08; N 5,98; Cl 19,43; Rh 46,75.

Результаты и обсуждение

ИК-спектроскопия. Основными аналитическими частотами, присутствующими в спектре L, являются частоты, связанные с колебаниями групп атомов бензофураксанового цикла, нитрогрупп, фрагмента $[\text{C}_{\text{арил}}=\text{O}]$, а также координационно-связанной воды. Следует отметить, что анализ спектральных данных для I, L, II, III проведен на основании работ [3, 5-14], где рассматриваются спектры поглощения фураксанов, бензофураксанов и его нитрооксопроизводных, а также комплексов на основе этих соединений. ИК спектры соединений II, III приведены на рисунках 1-4. Особенностью спектральных данных в области $1700\text{--}200\text{ см}^{-1}$ соединений II, III являются ассиметричные размытые контуры полос поглощения с незначительным расщеплением, что свидетельствует о наложении колебаний различных групп (бензофураксановый цикл, нитрогруппы), поскольку эти колебания в ИК спектрах фиксируются в виде интенсивных острых синглетов.

В области $3750\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ спектра продукта II, где наблюдаются частоты $\nu(\text{O--H})$, присутствует широкая полоса, указывающая на систему межмолекулярных водородных связей. Увеличение количества полос поглощения в II ($3750, 3625, 3600, 3550, 3525, 3276, 3200\text{ см}^{-1}$) по сравнению с L ($3750, 3650, 3520, 3420\text{ см}^{-1}$) указывает на присутствие в продукте как кристаллизационной, так и координационно-связанной воды. Вхождение молекул координационно-связанной воды в состав II подтверждают $\delta(\text{H}_2\text{O})_{\text{коорд}}$ при $1640, 1650\text{ см}^{-1}$. В интервале $2400\text{--}2300\text{ см}^{-1}$ наблюдается узкая полоса $\nu(\text{C--OH}) \sim 2395, 2325\text{ см}^{-1}$, положение которой указывает, что атомы кислорода одного из фрагментов $[\text{C}_{\text{арил}}=\text{O}]$ протонированы. Вторая группа $[\text{C}_{\text{арил}}=\text{O}]$ депротонирована, поскольку ее колебания фиксируются совместно с валентными колебаниями связей ($\text{C}^8=\text{N}^1\rightarrow\text{O}$), ($\text{C}^9=\text{N}^3\rightarrow\text{O}$) $\sim 1710, 1600\text{ см}^{-1}$.

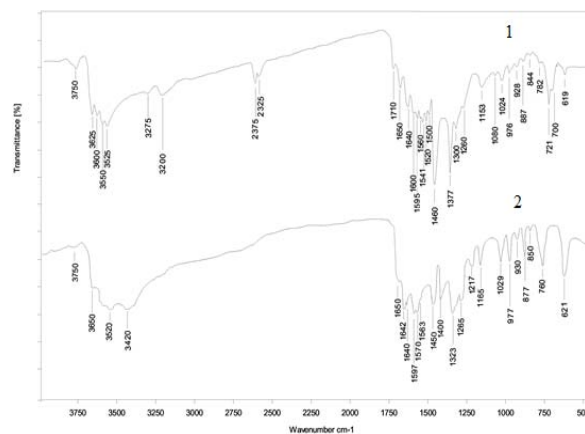


Рис. 1 – Основные колебательные частоты II (1) и L (2) в области $4000\text{--}500\text{ см}^{-1}$

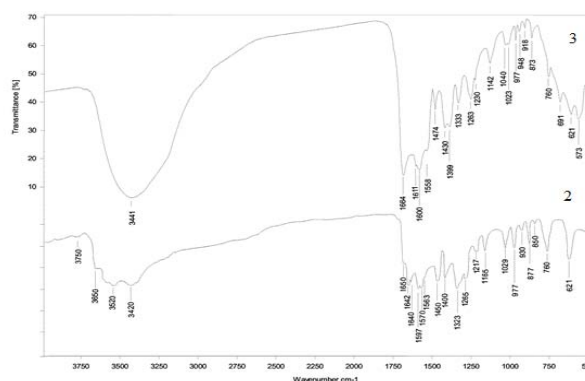


Рис. 2 – Основные колебательные частоты III (3) и L (2) в области $4000\text{--}500\text{ см}^{-1}$

При замещении более легкого катиона натрия на более тяжелый катион родия полоса $\nu(\text{C}^8=\text{N}^1\rightarrow\text{O})$, $\nu(\text{C}^9=\text{N}^3\rightarrow\text{O})$, наблюдаемая в (L) при 1642 см^{-1} , расщепляется, смещаясь в высокочастотную область на 68 см^{-1} и в низкочастотную область на 42 см^{-1} . В спектре L валентные колебания связей групп ($\text{C}^8=\text{N}^1\rightarrow\text{O}$), ($\text{C}^9=\text{N}^3\rightarrow\text{O}$) и ($\text{O--N}^1\rightarrow\text{O}$) наблюдаются $\sim 1570, 1450, 1400\text{ см}^{-1}$; в ИК спектре II эти частоты смещаются и наблюдаются соответственно $\sim 1560, 1460, 1377\text{ см}^{-1}$; появляется также новая полоса $\sim 1520\text{ см}^{-1}$. Данные факты указывают на изменения в структуре бензофураксанового цикла, связанные с эффектами координации другим ионом металла. Следует отметить частоту в области $1215\text{--}1230\text{ см}^{-1}$, куда вносят вклад валентные колебания связей ($\text{C}^8=\text{N}^1\rightarrow\text{O}$), ($\text{C}^9=\text{N}^3\rightarrow\text{O}$). В спектре L данная частота наблюдается при $\sim 1217\text{ см}^{-1}$. В металлокомплексах диоксидинитробензофураксана, где присутствуют связи (металл– N^3) фураксанового цикла, происходит резкое снижение ее интенсивности практически до полного исчезновения. Подобная картина наблюдается в спектре продукта II. Данный факт указывает на образование связи катиона родия с атомом азота фураксанового цикла ($\text{N}^3\rightarrow\text{Rh}$).

В спектре продукта III наблюдается в области $3760\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ одна интенсивная широкая полоса с основным поглощением $\sim 3441\text{ см}^{-1}$, характерная

для гидроксильных групп, участвующих в образовании водородных связей. Мы полагаем, что молекулы лиганда координируются к иону родия с помощью донорных атомов разных функциональных групп. Частоты валентных колебаний групп ($C^8=N^1 \rightarrow O$), ($C^9=N^3-O$), ($C=N$), ($O-N \rightarrow O$) фуруксанового цикла в области $1670-1400\text{ см}^{-1}$ наблюдаются в виде широкого дублета $\sim 1664, 1600\text{ см}^{-1}$ с перегибом при 1558 см^{-1} и узкого дублета $\sim 1430, 1399\text{ см}^{-1}$. Вследствие замещения катиона натрия на катион родия частота, наблюдаемая при 1642 см^{-1} в L, расщепляется и смещается соответственно в высокочастотную на 22 см^{-1} и в низкочастотную область на 42 см^{-1} ; появляются также новые полосы $\sim 1474, 1040\text{ см}^{-1}$. Колебание связей фрагмента $[C_{арил}=O]^-$ наблюдаются совместно с валентными колебаниями бензофураксанового цикла, поскольку для образования водородных связей между молекулами нескольких L, входящих в состав III, должно осуществляться протонирование не всех групп $[C_{арил}=O]^-$. Колебания $\nu(C^8=N^1 \rightarrow O)$, $\nu(C^9=N^3-O)$, наблюдаемые в L при 1217 см^{-1} , проявляются в виде небольшого перегиба при $\sim 1230\text{ см}^{-1}$, что связано с присутствием связей ($N^3 \rightarrow Rh$). Мы полагаем, что высокая интенсивность частот в области $1700-1550\text{ см}^{-1}$ обоих комплексов связана с ($\pi-\pi$) взаимодействием арильного цикла L с ионами родия.

Частоты деформационных колебаний групп бензофураксанового цикла, куда вносят вклад связи ($C^8=N^1 \rightarrow O$), ($C^9=N^3 \rightarrow O$), (C^9-C^8), наблюдаются в $L \sim 1165, 1029, 977 \text{ см}^{-1}$ в виде трех синглетных полос. В спектре II данные частоты смещаются (соответственно на $12, 5, 1 \text{ см}^{-1}$) и наблюдаются $\sim 1153, 1024, 976 \text{ см}^{-1}$. В спектре III частота $\delta(C^8=N^1 \rightarrow O)$ смещается в высокочастотную область на 23 см^{-1} и наблюдается $\sim 1142 \text{ см}^{-1}$; частота $\delta(C^9=N^3 \rightarrow O)$ фиксируется при $\sim 1023 \text{ см}^{-1}$; частота $\delta(C^9-C^8)$ своего положения не меняет и наблюдается $\sim 977 \text{ см}^{-1}$. Наблюдаемое смещение частот $\delta(C^8=N^1 \rightarrow O)$ и $\delta(C^9=N^3 \rightarrow O)$ указывает на значительные изменения в структуре комплексов II, III. Для идентификации целостности фураксанового цикла и сохранения группы ($N^1 \rightarrow O$) важными являются частоты, куда вносят вклад связи (C^9-C^8), ($N^3 \rightarrow O$), ($C^8=N^1 \rightarrow O$). Эти колебания, наблюдаемые в L в виде синглетов средней интенсивности ($\sim 977, 930 \text{ см}^{-1}$), в спектре II практически не смещаются ($\sim 976, 928 \text{ см}^{-1}$), но их интенсивность значительно уменьшается. Однако полоса, наблюдаемая в L в виде интенсивного синглета при 760 см^{-1} , расщепляется и наблюдается в виде двух малоинтенсивных полос $\sim 782, 700 \text{ см}^{-1}$. В III колебания связей $\delta(N^3 \rightarrow O)$, ($C^8=N^1 \rightarrow O$) отмечаются в области $980\text{-}800 \text{ см}^{-1}$ синглетными полосами $\sim 948, 918, 873 \text{ см}^{-1}$ и широкой полосой с основным поглощением $\sim 573 \text{ см}^{-1}$ и перегибом при 760 см^{-1} . Поскольку в состав комплексов II, III входят несколько молекул L , то подобный характер изменений вышеозначенных колебаний указывает на разный способ координации (по разным функциональным группам) молекул лигандов и различную ориентацию молекул лигандов в структуре, а также подтверждает сохранении целостности бициклической системы.

В спектре L поглощение двух нитрогрупп, связанных с арильным кольцом, расщепляются и наблю-

даются $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2) \sim 1597, 1563 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2) \sim 1323, 1265 \text{ см}^{-1}$, что характерно для солей нитроновых кислот и указывает на нахождение иона металла в структуре L. Колебание $\delta(\text{C-N}) \sim 877 \text{ см}^{-1}$ также характерно для солей нитроновых кислот. Следует отметить колебания при 850 см^{-1} и 621 см^{-1} , относящиеся соответственно к $\delta(\text{C-N})$ и $\rho_{\text{пл}}(\text{NO}_2)$ несвязанной с ионом металла нитрогруппы. Частота $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$, наблюдаемая в спектре L при $\sim 1597 \text{ см}^{-1}$, практически не смещается и наблюдается в спектре II при 1595 см^{-1} , а в спектре III при 1600 см^{-1} ; однако изменяется характер и форма полос. Вторая частота $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$, наблюдаемая в спектре L при 1563 см^{-1} , в спектре обоих комплексов расщепляется и проявляется в спектре II при $1541, 1500, 1110 \text{ см}^{-1}$, в спектре III при $1558, 1474, 1040 \text{ см}^{-1}$. Если группа $(-\text{NO}_2)$ связана с ионом металла через один из атомов кислорода, то две частоты $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ разделяются и наблюдаются в интервалах: $\nu(\text{N=O}) \sim 1500-1400 \text{ см}^{-1}$, а $\nu(\text{N-O}) \sim 1110-1050 \text{ см}^{-1}$. Частоты $\nu_{\text{s}}(\text{N=O})_{\text{нитрито}}$, $\nu_{\text{s}}(\text{N-O})_{\text{нитрито}}$ наблюдаются в II $\sim 1500, 1110 \text{ см}^{-1}$; в III $\sim 1474, 1040 \text{ см}^{-1}$. Появление полос при 1541 см^{-1} и 1558 см^{-1} соответственно для II и III, по-видимому, объясняется наложением ряда колебаний. Поскольку в состав комплексов входят по несколько молекул L, имеющих разную ориентацию в пространстве. В спектре II частоты $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$ наблюдаются в виде двух слабых полос $\sim 1260, 1300 \text{ см}^{-1}$, в спектре III частоты $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$ более интенсивны $\sim 1333, 1300 \text{ см}^{-1}$.

В интервале $930-650\text{ см}^{-1}$ спектра L наблюдаются вибрационные, деформационные плоскостные/неплоскостные колебания бициклической системы, колебания $\delta(\text{C-N})$ нитрогрупп в виде отдельных синглетных полос с поглощением $\sim 977, 930, 877, 850, 760, 621\text{ см}^{-1}$. В спектре II эти колебания фиксируются комплексной полосой с основным поглощением $\sim 928, 887, 844, 782\text{ см}^{-1}$ и дублетом при $721, 700\text{ см}^{-1}$, а также широкой полосой с основным поглощением $\sim 619\text{ см}^{-1}$. В спектре III эти колебания отмечаются малоинтенсивной полосой $\sim 948\text{ см}^{-1}$, в области $700-550\text{ см}^{-1}$ в виде широкой полосы с основным поглощением $\sim 573\text{ см}^{-1}$ и с комплексными по нарастающей интенсивности полосами $\sim 691, 621\text{ см}^{-1}$. Мы полагаем, что данные изменения подтверждают вхождение в состав обоих комплексов нескольких молекул L, имеющих разную ориентацию в пространстве.

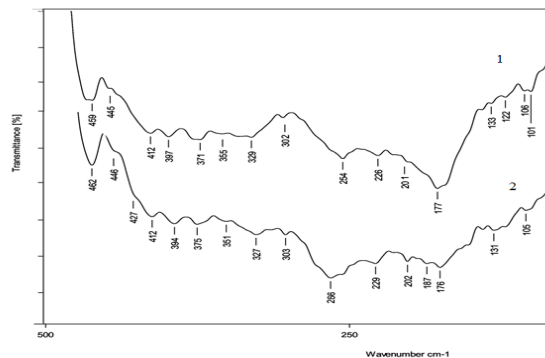


Рис. 3 – Основные колебательные частоты Π (1) и L (2) в области $500\text{-}100\text{ см}^{-1}$

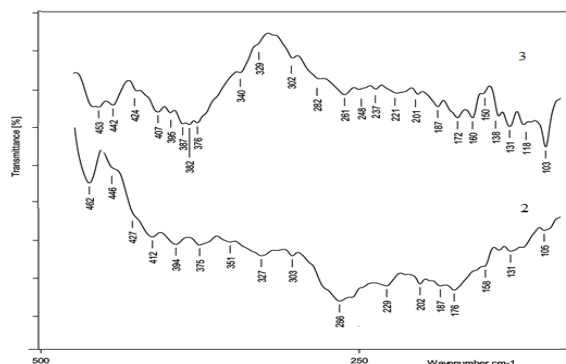


Рис. 4 – Основные колебательные частоты III (3) и L (2) в области 500-100 см⁻¹

В области спектра ниже 500 см⁻¹ проявляются колебания связей металл-кислород, металл-азот, металл-хлор, а также ряд колебаний связей бензофураксанового цикла и плоские маятниковые колебания свободной нитрогруппы $\rho_{\text{пл}}(\text{NO}_2)$. В спектре L имеется ряд частот ~ 462, 412, 394, 375 см⁻¹, значения которых в спектре продуктов меняются незначительно: для II ~ 459, 412, 397, 380 см⁻¹, для III ~ 453, 407, 387, 376 см⁻¹. Однако резко изменяется форма и интенсивность колебаний. Мы полагаем, что они связаны с деформационными колебаниями связей бензофураксанового цикла ($\text{C}^9=\text{N}^3-\text{O}$), ($\text{C}^8=\text{N}^1-\text{O}$) и $\rho_{\text{пл}}(\text{NO}_2)$. Данный факт указывает на изменения в структуре при комплексообразовании. Колебания связей металл-кислород наблюдаются в области 500-350 см⁻¹. Колебания связей металл- $\text{O}_{\text{нитр}}$ наблюдаются в области 360-340 см⁻¹. Полоса в области 360-349 см⁻¹ в спектре II с максимумом поглощения при 355 см⁻¹ однозначно относится к $\nu(\text{Rh}-\text{O}_{\text{нитр}})$. Колебания связей металл- $\text{O}_{\text{нитр}}$ наблюдаются в III в области частот 360-330 см⁻¹ с максимумом поглощения в виде плеча ~ 340 см⁻¹. Смещение в низкочастотную область на 11 см⁻¹ и изменение формы полосы связано с наложением полос поглощения частот $\nu(\text{Rh}-\text{O}_{\text{нитр}})$ и деформационных колебаний фураксанового цикла. Колебания связей металл- $\text{O}_{\text{коор.вода}}$ наблюдаются в области 500-400 см⁻¹. Полосы поглощения при 446 см⁻¹ в II и при 442 см⁻¹ в III однозначно относятся к $\nu(\text{Rh}-\text{O}_{\text{коор.вода}})$. Частоты валентных колебаний связей металл-азот для гетероциклических азотсодержащих соединений наблюдаются в области ниже 260 см⁻¹. Полосы поглощения при 254 см⁻¹ в спектре II и при 261 см⁻¹ в спектре III, не имеющие аналогов в спектре L, однозначно относятся к $\nu(\text{Rh}-\text{N}^3)$. Положение полос поглощения $\nu(\text{Rh}^{\text{n+}}-\text{Cl}_{\text{term}})$ и $\nu(\text{Rh}^{\text{n+}}-\mu\text{Cl}_{\text{term}})$ зависит от окислительного состояния иона родия и от транс-лиганда к галогенид-иону. Колебаниям $\nu(\text{Rh}^{\text{n+}}-\text{Cl}_{\text{term}})$ отвечают частоты в области 400-300 см⁻¹, причем этот интервал может быть и шире. Валентные колебания атомов мостиков $\text{Rh}-\text{Cl}-\text{Rh}$ находятся на 20-40 см⁻¹ ниже, чем концевые $\text{Rh}-\text{Cl}$. Частоты валентных колебаний связей родий-хлор наблюдаются в спектре II при 329, 371 см⁻¹, в спектре III при 329, 382 см⁻¹. Данные факты указывают на присутствие хлорид-ионов в координационной сфере иона родия. Колебания связей $\delta(\text{Rh}-\text{Cl})$ и углов связей $\delta(\text{NRhCl})+\delta(\text{ORhCl})+\delta(\text{NRhO})$ лежит в области ниже

200 см⁻¹: для II ~ 177, 133, 122, 106, 101 см⁻¹; для III ~ 138, 131, 118, 103 см⁻¹.

ТГ/ДСК. Термолиз II протекает с постепенной потерей массы в интервалах 30-136, 136-141, 141-237°C (найденно ~ 6,18%; вычислено 6,162%). Эти процессы связаны с разрывом водородных связей и ведут к изменению химического состава комплекса и также появлению новых фаз. Широкий пик, предвещающий плавление и разложение, объясняется полиядерно-полилигандным составом продукта. Учитывая это, за температуру плавления следует принять конечную температуру первого интервала (136°C). В интервале 237-303°C наблюдается резкий интенсивный экзо-эффект, который связан с разложением (276°C) и термоокислительной деструкцией (282°C) отдельных частей комплекса (найденно ~ 19,00%, вычислено 18,98%), указывающий на его сложный состав. Окончание экзоэффекта наблюдается при 295°C. Суммарная потеря массы и твердый остаток (найденно ~; вычислено) составляют соответственно 25,18; 25,142 % и 74,52; 74,86 %. Термолиз III также протекает с постепенной потерей массы в интервалах 25-115°C, 115-240°C, 240-271°C (найденно ~ 8,97%; вычислено 8,85%) и связан с разрывом связей, удерживающих полиядерно-полилигандную структуру. Учитывая данный факт, за температуру плавления следует принять конечную температуру первого интервала (115°C). В интервале 271-303°C наблюдается интенсивный экзоэффект, связанный с термоокислительной деструкцией III (300°C; найденно ~ 7,05%; вычислено 7,01%). Суммарная потеря массы и твердый остаток (найденно ~; вычислено) составляют соответственно 16,03; 16,00% и 83,71; 83,68%. Таким образом, соединения II, III являются достаточно термостабильными. Характер термолиза обоих соединений близкий, что указывает на близость структур.

Заключение

С помощью ИК спектроскопии установлено, что при комплексообразовании трихлорида родия с 4,6-динитро-1-оксобенз[6,5-с]-2,1,3-оксадиазолдиол-5,7 в водной среде и водно-ацетоновой среде фураксановый цикл сохраняется; молекулы лиганда координируются к иону родия с помощью атома азота фураксанового цикла и одним из атомов кислорода нитрогруппы. В комплексах присутствуют терминальные ($\text{Rh}-\text{Cl}$) и мостиковые ($\text{Rh}-\text{Cl}-\text{Rh}$) связи; координированная и кристаллизационная вода; ($\pi-\pi$) взаимодействие арильного цикла лиганда с ионами родия. В состав комплексов входит несколько молекул лиганда, имеющих разную ориентацию в пространстве. Установлена полиядерно-полилигандная структура, обеспечивающая достаточно высокую термическую устойчивость.

Литература

1. М. Chaykovsky, H.G. Adolph, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, **28**, 1491-1495 (1991).
2. Л.М. Юсупова, И.Ф. Фаляхов, О.В. Михайлов, *ЖНХ*, **48**, 6, 937-946 (2003).
3. Е.И. Газизова. Дисс. канд. хим. наук, Казанский государственный технологический университет, Казань, 2008. 131с.

4. Е.В. Гусева, Л.Р. Галимзянова, А.М. Сайфутдинов, В.И. Морозов, *Вестник Казан. технол. ун-та*, 12, 26-29 (2012)
5. V. Fernandez, C. Muro, *Zeitschrift für anorganischen und allgemeine Chemie*, **466**, 209-212 (1980).
6. D. Tudella, C. Muro, V. Fernandez, *Zeitschrift für anorganischen und allgemeine Chemie*, **538**, 201-206 (1986).
7. C. Muro, V. Fernandez, *Inorg. Chim. Acta*, **134**, 221-224 (1987).
8. К. Накамото, *ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений*. Мир, Москва, 1991. 398с.
9. Г. Фойер, *Химия нитро- и нитрозогрупп*. Мир, Москва, Т.1, 1972. 536с.
10. Б.А. Лурье, В.П. Синдицкий, С.П. Смирнов, *Физика горения и взрыва*, **39**, 5, 55-64 (2003).
11. T. Pasinszki, B. Havasi, B. Hajgató, N.P.C. Westwood, *J. Phys. Chem. A*, 1. 170-176 (2009).
12. N.E. Boyer, G.M. Czerniak, H.S. Gutowsky, H.R. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 16, 4238-4241 (1955).
13. Л. Беллами, *Новые данные по ИК спектрам сложных молекул*. Мир, Москва, 1971. 318с.
14. Е.И. Газизова, Л.М. Юсупова, О.Н. Катаева, *Вестник Казан. технол. ун-та*, 6, 31-36 (2007).

© **Л. Р. Галимзянова** – асп. каф. неорганической химии КНИТУ, lgalimzynova@list.ru; **Е. В. Гусева** - канд. хим. наук, доцент каф. неорганической химии КНИТУ, leylaha@mail.ru.