

Введение Актуальной задачей современной координационной химии является разработка новых соединений с ценными химическими свойствами для их практического использования. Диоксидинитробензофуроксан (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). Диоксидинитро-бензофуроксан 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 продуктов 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 (25-3000С, скорость нагрева 100С в аргоне) Синтез соединения II. 0,010 г I растворили при 600С в 5,0 мл воды до образования прозрачного тёмно-красного раствора, одновременно пропуская аргон. 0,016 г L растворили при 600С 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 90-950С, реакционная масса приобрела жёлто-оранжевую окраску. Раствор упарили до половины объема, подвергли изотермическому испарению при комнатной температуре. Выпал мелкокристаллический осадок жёлто-оранжевого цвета; его отфильтровали и

промыли изопропиловым спиртом, хлороформом, гексаном, водой. Сушили в вакууме 400С (0,06 Тторр) над Al_2O_3 до постоянной массы. Соединение (II): выход 0.020 г (~45 %); Тпл = 1360С (Тразл = 2760С). Найдено (%): С 9,64; Н 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 (%): С 9,64; Н 1,74; N 7,50; Cl 16,64; Rh 34,48. Синтез соединения III. 0.010 г I растворили при 500С в 10 мл ацетона до образования прозрачного тёмно-красного раствора, одновременно пропуская аргон. 0,016 г L растворили при 600С 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 500С; окраска раствор перешла в жёлто-оранжевую и далее в тёмно-оранжевую. Раствор подвергли изотермическому испарению при комнатной температуре. Выпал мелкокристаллический осадок тёмно-красного цвета, который отфильтровали и промыли изопропиловым спиртом, хлороформом, гексаном, водой. Сушили в вакууме 400С (0.06 Тторр) над Al_2O_3 до постоянной массы. Соединение (III): выход 0.020 г (~45 %); Тпл = 1150С (Тразл = 3000С). Найдено (%): С 13,46; Н 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 (%): С 13,46; Н 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 [Сарил=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 1700-200 см⁻¹ соединений II, III являются ассиметричные размытые контуры полос поглощения с незначительным расщеплением, что свидетельствует о наложении колебаний различных групп (бензофураксанный цикл, нитрогруппы), поскольку эти колебания в ИК спектрах фиксируются в виде интенсивных острых синглетов. В области 3750-3200 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 см⁻¹) по сравнению с L (3750, 3650, 3520, 3420 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 см⁻¹. В интервале 2400-2300 см⁻¹ наблюдается узкая полоса $\nu(\text{C-OH}) \sim 2395, 2325$ см⁻¹, положение которой указывает, что атомы кислорода одного из фрагментов [Сарил=O]- протонированы. Вторая группа [Сарил=O]- депротонирована, поскольку ее колебания фиксируются совместно с валентными колебаниями связей

(C8=N1®O), (C9=N3-O) ~ 1710, 1600 см-1. Рис. 1 – Основные колебательные частоты II (1) и L (2) в области 4000-500 см-1. Рис. 2 – Основные колебательные частоты III (3) и L (2) в области 4000-500 см-1. При замещении более легкого катиона натрия на более тяжелый катион родия полоса $\nu(\text{C8=N1®O})$, $\nu(\text{C9=N3-O})$, 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 (C8=N1®O), (C9=N3-O) и (O-N1®O) наблюдаются ~ 1570, 1450, 1400 см-1; в ИК спектре II эти частоты смещаются и наблюдаются соответственно ~1560, 1460, 1377 см-1; появляется также новая полоса ~ 1520 см-1. Данные факты указывают на изменения в структуре бензофураксанового цикла, связанные с эффектами координации другим ионом металла. Следует отметить частоту в области 1215-1230 см-1, куда вносят вклад валентные колебания связей (C8=N1®O), (C9=N3-O). В спектре L данная частота наблюдается при ~ 1217 см-1. В металлокомплексах диоксинитробензофураксана, где присутствуют связи (металл-N3) 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 (N3®Rh). В спектре продукта III наблюдается в области 3760-3200 см-1 одна интенсивная широкая полоса с основным поглощением ~ 3441 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 (C8=N1®O), (C9=N3-O), (C=N), (O-N®O) фураксанового цикла в области 1670-1400 см-1 наблюдаются в виде широкого дублета ~ 1664, 1600 см-1 с перегибом при 1558 см-1 и узкого дублета ~1430, 1399 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 ~ 1474, 1040 см-1. Колебание связей фрагмента [Сарил=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 [Сарил= O]–. Колебания $\nu(\text{C8=N1®O})$, $\nu(\text{C9=N3-O})$, наблюдаемые в L при 1217 см-1, проявляется в виде небольшого перегиба при ~ 1230 см-1, что связано с присутствием связей (N3®Rh). Мы полагаем, что высокая интенсивность частот в области 1700-1550 см-1 обоих комплексов связана с (π-π) взаимодействием арильного цикла L с ионами родия. Частоты деформационных колебаний групп бензофураксанового цикла, куда вносят вклад связи (C8=N1®O), (C9=N3-O), (C9-C8), наблюдаются в L ~ 1165, 1029, 977 см-1 в виде трех синглетных полос. В спектре II данные

частоты смещаются (соответственно на 12, 5, 1 см⁻¹) и наблюдаются ~ 1153, 1024, 976 см⁻¹. В спектре III частота $\delta(\text{C8}=\text{N1}\text{®O})$ смещается в высокочастотную область на 23 см⁻¹ и наблюдается ~ 1142 см⁻¹; частота $\delta(\text{C9}=\text{N3-O})$ фиксируется при ~ 1023 см⁻¹; частота $\delta(\text{C9-C8})$ своего положения не меняет и наблюдается ~ 977 см⁻¹. Наблюдаемое смещение частот $\delta(\text{C8}=\text{N1}\text{®O})$ и $\delta(\text{C9}=\text{N3-O})$ указывает на значительные изменения в структуре комплексов II, III. Для идентификации целостности фуроксанового цикла и сохранения группы ($\text{N1}\text{®O}$) важными являются частоты, куда вносят вклад связи (C9-C8), (N3-O), ($\text{C8}=\text{N1}\text{®O}$). Эти колебания, наблюдаемые в L в виде синглетов средней интенсивности (~ 977, 930 см⁻¹), в спектре II практически не смещаются (~ 976, 928 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 ~ 782, 700 см⁻¹. В III колебания связей $\delta(\text{N3-O})$, ($\text{C8}=\text{N1}\text{®O}$) отмечаются в области 980-800 см⁻¹ синглетными полосами ~ 948, 918, 873 см⁻¹ и широкой полосой с основным поглощением ~ 573 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 сохранение целостности бициклической системы. В спектре L поглощение двух нитрогрупп, связанных с арильным кольцом, расщепляются и наблюдаются $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ ~ 1597, 1563 см⁻¹, $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$ ~ 1323, 1265 см⁻¹, что характерно для солей нитроновых кислот и указывает на нахождение иона металла в структуре L. Колебание $\delta(\text{C-N})$ ~ 877 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 ~ 1597 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 см⁻¹, в спектре III при 1558, 1474, 1040 см⁻¹. Если группа (-NO₂) связана с ионом металла через один из атомов кислорода, то две частоты $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ разделяются и наблюдаются в интервалах: $\nu(\text{N=O})$ ~ 1500-1400 см⁻¹, а $\nu(\text{N-O})$ ~ 1110-1050 см⁻¹. Частоты $\nu_{\text{s}}(\text{N=O})$ нитрито, $\nu_{\text{s}}(\text{N-O})$ нитрито наблюдаются в II ~ 1500, 1110 см⁻¹; в III ~ 1474, 1040 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 ~ 1260, 1300 см⁻¹, в спектре III частоты $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$ более интенсивны ~ 1333, 1300 см⁻¹. В интервале 930-650 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 $700\text{-}550 \text{ см}^{-1}$ 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 II (1) и L (2) в области $500\text{-}100 \text{ см}^{-1}$ Рис. 4 – Основные колебательные частоты III (3) и L (2) в области $500\text{-}100 \text{ см}^{-1}$ 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 $\nu_{\text{пл}}(\text{NO}_2)$. В спектре L имеется ряд частот $\sim 462, 412, 394, 375 \text{ см}^{-1}$, значения которых в спектре продуктов меняются незначительно: для II $\sim 459, 412, 397, 380 \text{ см}^{-1}$, для III $\sim 453, 407, 387, 376 \text{ см}^{-1}$. 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 $\nu_{\text{пл}}(\text{NO}_2)$. Данный факт указывает на изменения в структуре при комплексообразовании. Колебания связей металл-кислород наблюдаются в области $500\text{-}350 \text{ см}^{-1}$. Колебания связей металл-Онитр наблюдаются в области $360\text{-}340 \text{ см}^{-1}$. Полоса в области $360\text{-}349 \text{ см}^{-1}$ в спектре II с максимумом поглощения при 355 см^{-1} однозначно относится к $\nu(\text{Rh-Онитр})$. Колебания связей металл-Онитр наблюдаются в III в области частот $360\text{-}330 \text{ см}^{-1}$ с максимумом поглощения в виде плеча $\sim 340 \text{ см}^{-1}$. Смещение в низкочастотную область на 11 см^{-1} и изменение формы полосы связано с наложением полос поглощения частот $\nu(\text{Rh-Онитр})$ и деформационных колебаний фураксанового цикла. Колебания связей металл-Окоор.вода наблюдаются в области $500\text{-}400 \text{ см}^{-1}$. Полосы поглощения при 446 см^{-1} в II и при 442 см^{-1} в III однозначно относятся к $\nu(\text{Rh-Окоор.вода})$. 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 $\nu(\text{Rh-N}_3)$. Положение полос поглощения $\nu(\text{Rh}_{\text{н}}+\text{Cl}_{\text{терм}})$ и $\nu(\text{Rh}_{\text{н}}+\text{mCl}_{\text{терм}})$ зависит от окислительного состояния иона родия и от транс-лиганда к галогенид-иону. Колебаниям $\nu(\text{Rh}_{\text{н}}+\text{Cl}_{\text{терм}})$ отвечают частоты в области $400\text{-}300 \text{ см}^{-1}$, причем этот интервал может быть и шире. Валентные колебания атомов мостиков Rh-Cl-Rh находятся на $20\text{-}40 \text{ см}^{-1}$ ниже, чем концевые Rh-Cl . Частоты валентных колебаний связей родий-хлор наблюдаются в спектре II при $329, 371 \text{ см}^{-1}$, 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, 141-2370С (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 (1360С). В интервале 237-3030С наблюдается резкий интенсивный экзо-эффект, который связан с разложением (2760С) и термоокислительной деструкцией (2820С) отдельных частей комплекса (найденно~ 19,00%, вычислено 18,98%), указывающий на его сложный состав. Окончание экзоэффекта наблюдается при 2950С. 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 25-1150С, 115-2400С, 240-2710С (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 (1150С). В интервале 271-3030С наблюдается интенсивный экзоэффект, связанный с термоокислительной деструкцией III (3000С; 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 (Rh-Cl) и мостиковые (Rh-Cl-Rh) связи; координированная и кристаллизационная вода; (п-п) 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.