

УДК 541.49: 546.814. 131 + 547.288.3

**Н. В. Шматкова<sup>1</sup>, И. И. Сейфуллина<sup>1</sup>, А. И. Дивакова<sup>1</sup>, А. В. Мазепа<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова

химический факультет, кафедра общей химии и полимеров

Дворянская, 2, Одесса 65026, Украина.

тел.(0482)32-61-70; e-mail: nshmatkova@ ukr.net

<sup>2</sup>Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины,

Люстдорфская дорога, 86, Одесса, 65080, Украина.

**ТЕМПЛАТНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ В СИСТЕМАХ ТИПА  
«ГИДРАЗИДЫ – SnCl<sub>4</sub> – АЛЬДЕГИДЫ – CH<sub>3</sub>CN»**

Изучены продукты взаимодействия в системах «гидразиды 2-R-бензойных, 3-R-2-нафтойных (R=H, OH) – SnCl<sub>4</sub> – R'- бензойные альдегиды (R'=H, 4-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) – CH<sub>3</sub>CN» и установлено, что в случае (R, R'=H) выделяются гидразоны (HL), а во всех остальных – комплексы-неэлектролиты состава [SnCl<sub>4</sub>(HL)]·n CH<sub>3</sub>CN (n = 1 (I), 2 (II); R = OH, R' = H) и [SnCl<sub>4</sub>(L·H)]·n CH<sub>3</sub>CN (n = 0, 1; R = H, OH, R' = 4-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) (III-VI). В комплексах реализуется бидентатная O<sub>(C=O/C-O)</sub>, N<sub>(CH=N)</sub> – координация кетонной (R' = H) или енольной, протонированной по третичному атому азота альдегидного фрагмента (R' = 4-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) формы лиганда. Деструкция I-VI начинается дегидрохлорированием, однако в случае I, II удаление хлора протекает в одну стадию в интервале 230-310 °С, а в случае III-VI – в две и при более высоких температурах (280-310 и 320-405 °С). Исследовано поведение I - VI под действием электронного удара.

**Ключевые слова:** кислота Льюиса (SnCl<sub>4</sub>), гидразиды, гидразоны, темплатная конденсация, координационные соединения.

Известно, что комплексы металлов с гидразонами можно синтезировать разными методами: взаимодействием солей металлов с предварительно полученными конденсацией гидразидов и альдегидов гидразонами (а); с использованием в качестве исходных соответствующих комплексов металлов с гидразидами (b) либо альдегидами (с), а также темплатной конденсацией в системах соль металла – гидразид – альдегид (d) [1, 2]. Выбор метода в каждом отдельном случае зависит от свойств изучаемых объектов. Ранее нами было исследовано взаимодействие SnCl<sub>4</sub> с бензоил-(2-гидроксибензоил)-гидразонами бензойного (HBb, 2-OH-HBb) и *p*-N,N-диметиламинобензойного (HBdb, 2-OH-HBdb) альдегидов в ацетонитриле и установлено, что комплексы образуются только при наличии заместителей в гидразидном или (и) в альдегидном фрагментах их молекул [3]: [SnCl<sub>4</sub>(2-OH-HBb)]·1,5CH<sub>3</sub>CN (1), [SnCl<sub>4</sub>(Bdb·H)](2), [SnCl<sub>4</sub>(2-OH-Bdb·H)] (3). Показано что гидразоны координируются к SnCl<sub>4</sub> бидентатно через атом кислорода карбонильной (1) или оксиазинной (2, 3) групп и азота азометиновой. Совершенствование методик синтеза координационных соединений олова(IV) с указанными гидразонами особенно важно в плане создания веществ, характеризующихся синергизмом действия биологически активных составляющих [4-6]. Поэтому, в продолжение описанных выше исследований нами для синтеза комплексов олова (IV) с гидразонами был выбран метод темплатной конденсации, не требующий предварительного синтеза гидразонов.

Цель данной работы: выделение продуктов, образующихся в системах «гидразиды 2-R-бензойных, 3-R-2-нафтойных (R=H, OH) кислот – SnCl<sub>4</sub> – бензойный и 4-диметиламинобензойный альдегиды – CH<sub>3</sub>CN» и сравнение их с комплексами (1-3), а также установление влияния наличия и природы заместителя в ароматическом кольце гидразида и альдегида на состав, строение и выход продуктов темплатной конденсации.

### Экспериментальная часть

В работе использованы SnCl<sub>4</sub> «осч» (ρ=2,03 г/мл), гидразиды 2-R-бензойных (R = H, OH), 3-R-2-нафтойных (R=H, OH) кислот «хч», бензойный и 4-диметиламинобензойный альдегиды «ч», органические растворители «осч».

Синтез [SnCl<sub>4</sub>(2-OH-HBb)]·1.5CH<sub>3</sub>CN (I), [SnCl<sub>4</sub>(3-OH-HLb)]·2CH<sub>3</sub>CN(II), [SnCl<sub>4</sub>(Bdb·H)] (III), [SnCl<sub>4</sub>Ldb·H] (IV) [SnCl<sub>4</sub>(2-OH-Bdb·H)] (V) и [SnCl<sub>4</sub>(3-OH-Ldb·H)] · CH<sub>3</sub>CN (VI) проводили по следующей методике: к горячим взвесям, содержащим 3·10<sup>-3</sup> моль гидразидов в 10 мл ацетонитрила прибавляли 3·10<sup>-3</sup> моль SnCl<sub>4</sub>. Полученные светло-желтые растворы выдерживали при 50-55 °С (5 мин.) до прекращения выделения из них белого дыма, а затем прибавляли эквимолярное количество бензальдегида или диметиламинобензальдегида (насыщенный при данной температуре раствор). Образующиеся растворы выдерживали при 50 °С до начала кристаллизации (10-20 мин.), а затем оставляли при 20 °С для полноты осаждения. Полученные осадки отделяли, промывали эфиром (I, II после перекристаллизации из смеси CH<sub>3</sub>CN : CH<sub>3</sub>OH = 3 : 1), сушили при 80 °С до постоянной массы и анализировали. Выход комплексов и результаты элементного анализа приведены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты химического анализа и выход комплексов I-VI

№	Найдено, %					Брутто-формула	Вычислено, %					Выход, %
	Sn	N	C	H	Cl		Sn	N	C	H	Cl	
I	20,94	8,82	36,25	3,08	24,98	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> SnCl <sub>4</sub> · 1.5CH <sub>3</sub> CN	21,08	8,70	36,22	3,11	25,21	50,6
II	19,02	8,90	41,77	3,12	22,45	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> SnCl <sub>4</sub> · 2CH <sub>3</sub> CN	18,76	8,85	41,73	3,16	22,44	55,6
III	22,34	7,86	36,41	3,18	26,89	C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> OSnCl <sub>4</sub>	22,49	7,96	36,38	3,22	26,91	91,4
IV	20,23	7,12	41,28	3,30	24,48	C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> OSnCl <sub>4</sub>	20,55	7,27	41,54	3,29	24,58	93,0
V	21,70	7,72	35,40	2,93	25,84	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> SnCl <sub>4</sub>	21,87	7,74	35,38	2,95	26,17	86,3
VI	18,64	8,64	41,62	3,45	21,98	C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> SnCl <sub>4</sub> · CH <sub>3</sub> CN	18,70	8,82	41,59	3,47	22,37	92,6

Элементный анализ выполняли на полуавтоматическом CHN-анализаторе, содержание хлора определяли меркурометрически [7], олова – методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP) на приборе «Optima – 2100 DV» фирмы «Perkin – Elmer». Сольватный состав в I, II, VI

подтверждали их изотермическим закаливанием при  $t_{\text{max}}$  первого эндо-эффекта по ДТА на их термогравиграммах (160 °С (I), 220 °С(II) и 240 °С(VI)) с последующим элементным анализом продуктов закалки. Убыль массы практически совпала с рассчитанной  $\Delta m$  по ТГ соответствующих эффектов – 10,9% (I), 12,5% (II), 7,2% (VI), а содержание хлора в образовавшихся продуктах ( $I_{\text{зак.}}$  - 28,41%,  $II_{\text{зак.}}$  - 25,81 % и  $VI_{\text{зак.}}$  - 23,82 %), по сравнению с исходными соединениями (табл. 1), соответственно увеличивалось и практически совпадало с вычисленным для несольватированных комплексов.

Молярную электропроводность ( $\lambda$ ) 0,001 М растворов комплексов в DMF (I-VI) и нитробензоле измеряли на кондуктометре «Эксперт-002» при 25 °С. Тип электролита определяли в соответствии с [8]. Термическую устойчивость соединений изучали в платиновых тиглях на дериватографе Q-1500 D Paulik-Paulik-Erdey в воздушной среде в интервале 20-1000 °С (скорость нагревания – 10 град/мин, чувствительность ДТА и ДТГ – 1/5 максимальной, эталон – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). ИК-спектры (400-400 см<sup>-1</sup>), таблетированных с KBr, записывали на спектрофотометре Shimadzu FTIR-8400S, а масс-спектры – на приборе MX-1321 с прямым вводом пробы в область ионизации при ионизирующем напряжении 70 эВ, температура источника 220°С.

### Обсуждение результатов

Исследование продуктов, образующихся в системах «гидразиды 2-R-бензойных, 3-R-2-нафтойных (R = H, OH) кислот – SnCl<sub>4</sub> – R'- бензойные альдегиды (R'=H, 4-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) – CH<sub>3</sub>CN» показало, что в случае R = OH, R'=H и R=H, OH, R'=4-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) независимо от мольного соотношения исходных компонентов и порядка их добавления образуются комплексы олова с продуктами конденсации аминогруппы гидразида с кислородом карбонила бенз- и диметиламинобензальдегидов. В случае отсутствия заместителей одновременно в ароматических кольцах гидразида и альдегида из реакционной смеси кристаллизуются соответствующие бензоил- и 2-нафтоилгидразоны бензальдегида (% Sn = 0, % Cl = 0;  $t_{\text{пл.}}$  = 210 и 170°С соответственно), выход которых составляет 60-65 %.

Использование в качестве исходных гидроксозамещённых гидразидов и бензальдегида приводит к образованию комплексов с мольным соотношением Sn : гидразон : Cl = 1 : 1 : 4 – [SnCl<sub>4</sub>(2-OH-HBb)] · 1,5CH<sub>3</sub>CN (I), [SnCl<sub>4</sub>(3-OH-HLb)]·2CH<sub>3</sub>CN(II), где 2-OH-HBb и 3-OH-HLb – гидрокси(бензоил-) нафтоилгидразоны бензальдегида. Выход I, II составляет 50-55%, а в качестве побочного продукта образуются гидразоны, для очистки от которых потребовалась перекристаллизация.

При замене альдегида на диметиламинобензойный независимо от гидразида (R = H, OH) образуются комплексы с гидразонами, мольное соотношение в которых сохраняется таким, как и в I, II: [SnCl<sub>4</sub>(Bdb·H)] (III), [SnCl<sub>4</sub>(Ldb·H)] (IV), [SnCl<sub>4</sub>(2-OH-Bdb·H)] (V), [SnCl<sub>4</sub>(3-OH-Ldb·H)]·CH<sub>3</sub>CN (VI), где HBdb, HLdb, 2-OH-HBdb, 3-OH-HLdb – бензоил-, 2-нафтоил-, 2-гидрокси-бензоил- и 3-гидрокси-2-нафтоилгидразоны диметиламинобензальдегида соответственно. Следует отметить, что выход комплексов III – VI по сравнению с I, II увеличился вплоть до 86-93 %.

Присутствие в комплексах в качестве лиганда соответствующих гидразонов было доказано методом масс-спектрометрии. В масс-спектрах I, II

присутствуют пики ионов с  $m/z$   $36[\text{HCl}]^+$ ,  $225[\text{SnCl}_3]^+$  и соответствующего гидразона  $239[2\text{-OH-NHb-1}]^+$ ,  $281[2\text{-OH-NLb-1}]^+$ , а в III-VI –  $36[\text{HCl}]^+$  и комплексных частиц  $[\text{M-HCl}]^+([\text{SnCl}_3(\text{L})]^+)$ , где (L) –соответствующий гидразон). Среди оловосодержащих частиц наибольшей интенсивностью обладает пик для изотопа олова  $^{120}\text{Sn}$ . Такое различие в масс-спектрах комплексов (I, II) и (III-VI) может свидетельствовать о различном способе связывания гидразонов с атомом олова в них.

Наличие четырёх ионов хлора в составе внутренней координационной сферы комплексов I-VI было установлено на основании изучения их поведения в ДМФА, а (I-III, V) дополнительно в нитробензоле. В растворе ДМФА электропроводность комплексов постепенно возрастает (значения их  $\lambda$  сначала находятся в пределах  $52\text{-}57 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$ , а затем в течение 24-48 ч достигают значений  $62,0\text{-}82,6 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$ , характерных для двухионных электролитов [10]). Комплексы (I-III, V) являются неэлектролитами в нитробензоле ( $\lambda = 5,6\text{-}6,0 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$ ). Все комплексы хорошо растворимы в ДМФА, ДМСО, средне – в метаноле и ацетонитриле (II, IV, VI), нитробензоле (I-III, V) и практически нерастворимы в диэтиловом эфире и хлороформе.

Термораспад комплекса I и десольватированного II начинается при  $230 \text{ }^\circ\text{C}$  и проходит в две стадии. Из них первая в интервале  $230\text{-}310$  ( $260\downarrow$ ,  $280\uparrow$ ) (I) и  $230\text{-}400 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $280\downarrow\uparrow$ ) (II) сопровождается убылью массы по ТГ  $28,0$  (I) и  $23,3\%$  (II) и обусловлена удалением хлора, на что указывает его отсутствие в продукте закалки I при  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ . На второй ( $320\text{-}700$  ( $620\uparrow$ )(I) и  $400\text{-}850 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $750\uparrow$ )(II) происходит окислительная термодеструкция со значительной убылью массы ( $46,0 - 46,6\%$ ) с образованием  $\text{SnO}_2$ , масса которого меньше теоретически вычисленной на  $11,7$  (I) и  $9,2 \%$  (II). Вероятно, процесс термолитза частично сопровождается образованием летучих оловосодержащих частиц. В качестве примера на рис. 1 приведена термогравиграмма (I).

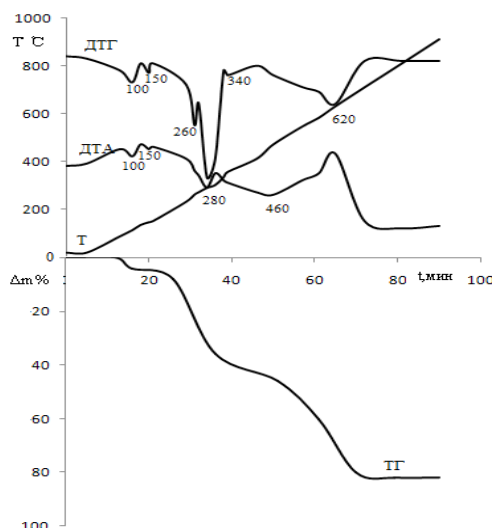


Рис. 1. Термогравиграмма (I).

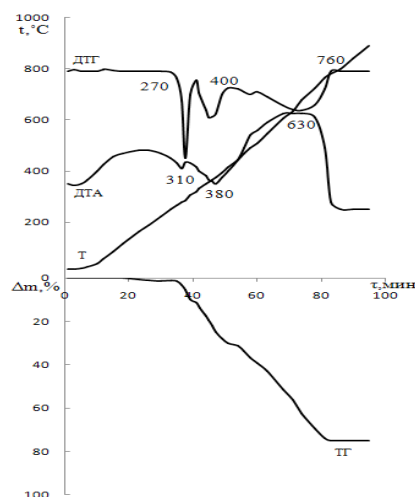


Рис. 2. Термогравиграмма (V).

Термораспад III-V и десольватированного VI также начинается удалением хлора, однако, в отличие от I, II, при более высокой температуре и в две стадии: первая в интервале 290-310(300↓) (III, IV), 270-320(310↓) (V), 260-310(310↓) °C (VI) с убылью массы по ТГ 13,0, 18,0, 12,0, 13,3 % и вторая – 310-380 (375↑)(III), 310-400(380↑) (IV), 320-400 (380↑) (V), 310-530 (390↑) °C (VI) с убылью массы по ТГ 16,0-17,0 (III-V), 23,3% (VI). Это было доказано определением хлора в продукте закалки (V) при 380 °C, на термогравиграмме которого присутствовал термически стабильный участок в узком интервале температур 400-420 °C. Заканчивается термолит при 760-770 °C после интенсивного экзо-эффекта третьей стадии (630 (III-V), 620 °C(VI)) с убылью массы по ТГ (46-49%) и образованием SnO<sub>2</sub>. Следует отметить, что масса его только в случае III меньше теоретически вычисленной на 10,6%, а для остальных комплексов – практически соответствует (2,0-3,7%). В качестве примера на рис. 2 приведена термогравиграмма (V).

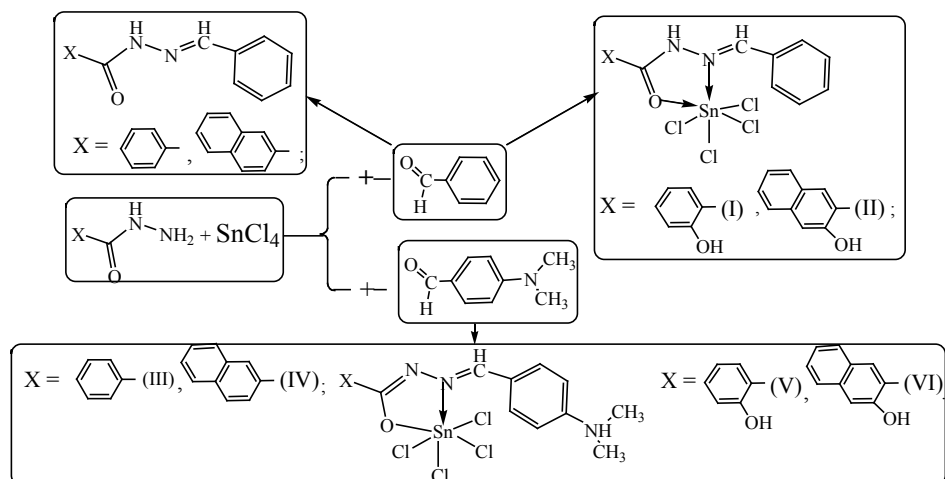
Способ координации гидразонов в комплексах доказывали методом ИК спектроскопии сравнением спектров I-VI и ранее полученных комплексов (1-3) [3] с использованием литературы [9].

В спектрах I, II в высокочастотной области наблюдаются полосы поглощения при 3460-3400, 3190-3152 см<sup>-1</sup> и 3073-3041 см<sup>-1</sup>, которые можно идентифицировать как ν(OH), ν(NH) и ν(CH) кольца. В области 1620-1530 см<sup>-1</sup> наблюдается пять полос при 1630-1620 ν(C=O), 1615-1607 ν(CH=N), 1603-1600 ν(C=C), 1549 и 1528-1520 см<sup>-1</sup> {σ(NH)+ ν(NCO)}. С учётом того, что в спектре комплекса (1) указанные полосы наблюдались в тех же областях спектра, а ν(NH), ν(C=O), ν(CH=N) и {σ(NH)+ ν(NCO)} были понижены по сравнению с 2-гидроксibenзоилгидразоном бензальдегида (3180, 1636, 1618, 1560 см<sup>-1</sup>), в комплексах I, II сохраняется кетонная форма лиганда, которая связывается с атомом олова через атомы кислорода карбонильной и азота азометиновой групп. Это находит подтверждение в наличии частот ν(Sn←O) 570-565 см<sup>-1</sup> и ν(Sn←N) 460-453 см<sup>-1</sup>. Следует отметить, что также, как и в (1), в спектрах I, II сохраняется приведенная выше частота валентных колебаний гидроксогруппы гидразидного фрагмента, что свидетельствует об отсутствии её координации с атомом олова. Таким образом реализуется координационный узел SnCl<sub>4</sub>ON.

В отличие от I, II в ИК спектрах III, IV в высокочастотной области спектров отсутствуют полосы ν(NH) и наблюдаются только ν(CH) кольца при 3043-3030 см<sup>-1</sup>. Уменьшение числа полос наблюдается и в области 1620-1530 см<sup>-1</sup>: присутствуют только три полосы поглощения при 1621-1618, 1608-1606 и 1586 см<sup>-1</sup>, первую из которых можно идентифицировать как ν<sub>(CH=N)</sub>, а остальные как ν(C=C). Этот факт, а также сходство спектров III, IV и комплекса (2), свидетельствует о том, что при темплатной конденсации произошло смещение амидной таутомерной формы лиганда в сторону имидольной с последующим её депротонированием в результате образования связи Sn-O. Замыкание цикла в III, IV происходит через азометиновый атом азота. Подтверждается это присутствием в их спектрах частот, ответственных за колебания связей Sn-O(550-540 см<sup>-1</sup>) и Sn←N (457-453 см<sup>-1</sup>). Спектры V, VI в области колебаний основных функциональных групп обнотипны с III, IV за исключением наличия в высокочастотной области частот ν(OH) гидразидного фрагмента, не участвующей в связывании с оловом (аналогично со спектром комплекса (3): ν(OH) = 3460-3410 и ν(CH) = 3065-3033, ν(CH=N) = 1625-1620, ν(C=C) = 1608-1605 и 1586 см<sup>-1</sup>)

С учётом данного способа связывания, результатов элементного анализа и измерения электропроводности в комплексах III-VI на координационном узле олова ( $\text{SnCl}_4\text{ON}$ ) формируется отрицательный заряд. Так как в молекулах лигандов присутствует высокоосновный атом азота ( $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), можно предположить, что за счёт его протонирования происходит компенсация отрицательного заряда также, как это было установлено для комплексов (2, 3).

Таким образом, в I-VI реализуется одинаковый координационный узел  $\text{SnCl}_4\text{ON}$ , но с различными таутомерными формами O,N – координированных гидразонов: в (I, II) – амидная, а в (III-VI) – имидная. При этом в (III-VI) на координационном узле олова появляется отрицательный заряд, компенсация которого происходит за счёт протонирования вакантного третичного атома азота диметиламиногруппы альдегидного фрагмента. Результаты темплатной конденсации можно представить следующей схемой:



Из неё видно, что на состав образующихся продуктов зависит от наличия заместителей в ароматическом кольце гидразида или альдегида. По работе можно сделать следующие выводы:

1. Наличие электронодонорной ( $^+\text{M}$ -эффект)  $\text{OH}$  – группы в гидразидах гидроксизамещённых кислот, по сравнению с незамещёнными, способствует темплатной конденсации с бензальдегидом и образованию хелатных комплексов с гидразонами (I, II), **стабильность которых возрастает** благодаря увеличению электронной плотности на атоме кислорода карбонила и образованию внутримолекулярной водородной связи, подобно описанному в [10].
2. Введение диметиламинной группы, проявляющей более сильный, по сравнению с 2- $\text{OH}$ -,  $^+\text{M}$ -эффект, в бензальдегидный фрагмент приводит к перераспределению электронной плотности в молекулах и образованию независимо от наличия гидроксо-группы в ароматическом кольце гидразида комплексов (III-VI). **Видимо решающим фактором при этом является изменение таутомерной формы лиганда с кетонной на енольную с компенсацией образующегося при этом отрицательного заряда на олове за счёт протонирования атома азота ( $\text{HN}^+(\text{CH}_3)_2$ ).**



3. Синтез комплексов с гидразонами темплатной конденсацией является более удобным и характеризуется высоким выходом 85-93%, по сравнению с системами «гидразоны – SnCl<sub>4</sub> – CH<sub>3</sub>CN» только в случае образования комплексов с енольной формой лиганда, т.е. при наличии вакантного донорного атома азота в ароматическом кольце. Выход комплексов с кетонной формой лиганда гораздо ниже (50-52 %), видимо, за счёт протекания побочных реакций. Их синтезировать целесообразно из полученных предварительно гидразонов и SnCl<sub>4</sub>.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гарновский А.Д., Васильченко И.С., Гарновский Д.А. Современные аспекты синтеза металлокомплексов. Основные лиганды и методы. – Ростов на/Д.: ЛаПО, 2000. 355с.
2. Кукушкин Ю.Н. Реакционная способность координационных соединений. – Л.: Химия, 1987. 288 с.
3. Шматкова Н.В., Сейфуллина И.И., Согомонян В.Г., Самбурский С.Э. Продукты взаимодействия SnCl<sub>4</sub> с R-бензоилгидразонами бенз-(p-N,N-диметиламинобенз)альдегидов в ацетонитриле // Вісник ОНУ. Хімія. – 2010. – Т. 15, №3. – С.77-84.
4. Wajid Rehman, Amin Badshah, Musa Kaleem Baloch, Saqib Ali. Synthesis, characterization and biological screening of Tri-benzyl tin(IV) complexes of Some Schiff Bases // J. of the Chinese Chem. Soc. – 2004. – Vol. 51. – P. 929-934.
5. Sevim Rollas, Ş. Guniz Kucukguzel. Biological Activities of Hydrazone Derivatives // Molecules. – 2007. – Vol. 12. – P. 1910-1939.
6. Зінченко О.Ю., Шматкова Н.В., Філінова Т.О., Сейфулліна І.Й., Подуст В.С. Антибактеріальна активність ізонікотиніолгідрозону саліцилового альдегіду та його комплексів // Мікробіологія і біотехнологія. – 2009. – №1(5). – С. 44-55.
7. Ключников Н.Г. Руководство по неорганическому синтезу. – М.: Химия, 1965. – 104 с.
8. Geary W.J. The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds // Coord. Chem. Rev. – 1971. – № 7. – P.81-122.
9. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. – М.: Мир, 1965. – 216 с.
10. Narang K.K., Aggarwal A. Salicylaldehyde salicylhydrazone complexes of some transition metal ions // Inorg. Chim. Acta. – 1974. – Vol.9. – P.137-148.

**Н. В. Шматкова<sup>1</sup>, І. Й. Сейфулліна<sup>1</sup>, А. І. Дивакова<sup>1</sup>, О. В. Мазепа<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова,  
хімічний факультет, кафедра загальної хімії та полімерів,  
вул. Дворянська, 2, 65026, Одеса, Україна

<sup>2</sup>Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського,  
Люстдорфська дор. 86, 65080, Одеса, Україна

### ТЕМПЛАТНА КОНДЕНСАЦІЯ В СИСТЕМАХ ТИПУ «ГІДРАЗИДИ – SnCl<sub>4</sub> – АЛЬДЕГІДИ – CH<sub>3</sub>CN»

#### Резюме:

Вивчено продукти взаємодії в системах «гидразиди 2-R-бензойних, 3-R-2-нафтойних (R = H, OH) кислот – SnCl<sub>4</sub> – R'-бензойні альдегіди (R'=H, 4-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) – CH<sub>3</sub>CN» і встановлено, що в випадку (R, R' = H) виділяються гідрозони (HL), а у всіх інших – комплекси-неелектроліти з ними, складу [SnCl<sub>4</sub>(HL)]<sub>n</sub> CH<sub>3</sub>CN

( $n = 1$  (I), 2 (II);  $R = OH, R' = H$ ) и  $[SnCl_4(L \cdot H)] \cdot n CH_3CN$  ( $n = 0, 1$ ;  $R = H, OH, R' = 4-N(CH_3)_2$  (III-VI)). У комплексах реалізується бідентатна  $O_{(C=O/C-O)}$ ,  $N_{(CH=N)}$  – координація кетонної ( $R' = H$ ) або енольної, протонованої по третичному атому Нітрогену альдегідного фрагменту ( $R' = 4-N(CH_3)_2$ ) форми ліганду. Деструкція I-VI починається дегідрохлоруванням, проте у разі I, II видалення хлору протікає в одну стадію в інтервалі 230-310 °С, а в разі III-VI – в дві і при більш високих температурах (280-310 і 320-405 °С). Досліджено поведінку I - VI під дією електронного удару.

**Ключові слова:** кислота Льюїса ( $SnCl_4$ ), гідразиди, гідразони, темплатна конденсація, координаційні сполуки.

**N. V. Shmatkova<sup>1</sup>, I. I. Seifullina<sup>1</sup>, A. I. Divakova<sup>1</sup>, A. V. Mazepa<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>I.I. Mechnikov Odessa National University, department of general chemistry and polymers, Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026

<sup>2</sup>A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, Lustdorfskaya doroga, 86, Odessa, 65080, Ukraine.

#### TEMPLATE CONDENSATION IN SYSTEMS SUCH AS «HYDRAZIDES – $SnCl_4$ – ALDEHYDES – $CH_3CN$ »

**Summary:**

The products of interaction in the systems «hydrazides of 2-R-benzoic, 3-R-2-naphthoic acids ( $R = H, OH$ ) –  $SnCl_4$  –  $R'$ - benzoic aldehydes ( $R' = H, 4-N(CH_3)_2$ ) –  $CH_3CN$ » were studied and was found, that in the case of ( $R, R' = H$ ) were isolated hydrazones (HL), while all the others – complexes, non-electrolytes with them  $[SnCl_4(HL)] \cdot n CH_3CN$  ( $n = 1$  (I), 2 (II);  $R = OH, R' = H$ ) and  $[SnCl_4(L \cdot H)] \cdot n CH_3CN$  ( $n = 0, 1$ ;  $R = H, OH, R' = 4-N(CH_3)_2$  (III-VI)). In the complexes is realized bidentate  $O_{(C=O/C-O)}$ ,  $N_{(CH=N)}$  – coordination of ketone ( $R' = H$ ) or the enol, the protonated tertiary nitrogen atom of the aldehyde fragment ( $R' = 4-N(CH_3)_2$ ) form of the ligand. Degradation of I-VI begins dehydrochlorination, but in case I, II removal of chlorine proceeds in one stage in the range of 230-310 °C and in the case of III-VI – in two stages at higher temperatures (280-310 and 320-405 °C). The behavior of I - VI under electron impact was investigated.

**Keywords:** Lewis acid ( $SnCl_4$ ), tin (IV), hydrazides, hydrazones, template condensation, coordination compounds.

Стаття надійшла до редакції 10.01.12