

УДК 541.49: 546.814. 131 + 547.288.3

Н. В. Шматкова, И. И. Сейфуллина

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова
химический факультет, кафедра общей химии и полимеров
Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина
e-mail: nshmatkova@ukr.net

ПРОДУКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГИДРАЗИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ТЕТРАХЛОРИДА ОЛОВА С АРОМАТИЧЕСКИМИ АЛЬДЕГИДАМИ

Показана принципиальная возможность получения продуктов конденсации R-бензойных альдегидов (R = H, 4-N(CH₃)₂, 2-OH) и цвиттер-ионных комплексов SnCl₄ с гидразидами 2- и 4-аминобензойных кислот. Доказано (ИК, масс-спектрометрия, термogravиметрический анализ, кондуктометрия), что в образующихся комплексах также реализуется енольная форма лиганда (гидразона), при этом в случае бидентатной координации (R = H, 4-N(CH₃)₂) сохраняется состав координационного узла {SnCl₄ON}⁻; характерный для гидразидных комплексов, а при тридентатной (R = 2-OH) – он меняется {SnCl₃O₂N}⁻.

Ключевые слова: комплексы, SnCl₄, гидразиды, альдегиды, гидразоны.

Известно, что взаимодействием комплексов металлов с аминами и различных альдегидов можно получать соответствующие координационные соединения с основаниями Шиффа [1, 2]. Предпосылкой этому служит увеличение подвижности протона амино-группы при координации к металлоцентру и, как результат, активирование реакции их конденсации с альдегидами [2].

В ходе систематического исследования комплексообразующей способности SnCl₄ нами был синтезирован в ацетонитриле комплекс с гидразидом 2-аминобензойной кислоты (2-NH₂-HBg), неэлектролит состава [SnCl₄(2-NH₂-Bg-H)] (1) [3, 4]. В результате его физико-химического исследования было установлено, что комплекс имеет необычное строение: в координацию к SnCl₄ вовлекаются атомы азота и кислорода гидразидной группировки, а амино-группа ароматического кольца молекулы лиганда протонируется. Её положительный заряд компенсирует отрицательный на координационном узле {SnCl₄ON}⁻. В итоге в составе комплекса стабилизируется бидентатно-координированная енольная форма гидразида [4]. Важно было выяснить будут ли цвиттер-ионные комплексы SnCl₄, аналогично комплексам с аминами, реагировать с различными альдегидами с образованием продуктов конденсации.

В связи с этим была сформулирована цель настоящей работы: определить реакционную способность **1** по отношению к R-бензойным альдегидам (R = H, 4-N(CH₃)₂, 2-OH), установить состав и строение полученных соединений. Выбор указанных альдегидов позволял проследить изменится ли, в зависимости от заместителя (R) в альдегиде, состав координационного узла олова в образующихся продуктах по сравнению с гидразидным комплексом, определить центры протонирования при совместном присутствии NH₂- и N(CH₃)₂-групп в молекулах (**1**) и соответствующего альдегида.

Наряду с этим, целесообразно также было синтезировать комплекс олова (IV) с гидразидом 4-аминобензойной кислоты, провести его конденсацию с рассматриваемыми альдегидами и выяснить влияет ли положение amino-группы в бензольном кольце на состав образующихся продуктов.

Экспериментальная часть

В работе использовали тетрахлорид олова ($\rho = 2,03$ г/мл), «осч», бензойный ($\rho = 1,014$ г/мл), 4-N, N-диметиламинобензойный, 2-гидроксibenзойный «ч», органические растворители «осч».

Комплекс тетрахлорида олова с гидразидом 2-аминобензойной кислоты (**1**) получен по методике [4].

Комплекс $[\text{SnCl}_4(4\text{-NH}_2\text{-Bg}\cdot\text{H})]$ (**2**) синтезировали добавлением к горячей взвеси гидразида 4-аминобензойной кислоты ($4\text{-NH}_2\text{-HBg}$, $3 \cdot 10^{-3}$ моль в 6 мл ацетонитрила) при непрерывном перемешивании $3 \cdot 10^{-3}$ моль SnCl_4 . Образующийся светло-желтый раствор выдерживали при $50 - 60^\circ\text{C}$ в течение 5 – 7 мин. до прекращения выделения белого дыма, а затем прибавляли бензол в соотношении 1:1 по отношению к объему ацетонитрила и оставляли при комнатной температуре до начала кристаллизации (48 ч). Соединение отделяли на фильтре Шотта, промывали смесью хлороформ : ацетонитрил = 30 : 1 и сушили при 80°C до постоянной массы. Масс-спектр: m/z $361[^{120}\text{SnCl}_3(2\text{-NH}_2\text{-Bg})]^+$ и $36[\text{HCl}]^+$; ИК спектр: $\nu_{\text{as}}/\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$, $\nu(\text{NH}) = 3443, 3224$ и 3177 cm^{-1} , $\{\delta(\text{HN}\dot{\text{C}}) + \omega(\text{NH}_2)\} = 1340$ cm^{-1} , $\{\nu(\text{C}=\text{N}) + \delta(\text{NH}_2)\} = 1615\text{-}1606$ cm^{-1} , $\delta_{\text{s}}(^+\text{NH}_3) = 1500$ cm^{-1} , $\nu_{\text{as}}/\nu_{\text{s}}(^+\text{NH}_3) = 3000$ cm^{-1} , $\nu(\text{Sn}-\text{O}) = 560$ cm^{-1} и $\nu(\text{Sn} \leftarrow \text{N}) = 452$ cm^{-1} .

Синтез продуктов взаимодействия гидразидных комплексов **1, 2** с альдегидами осуществляли по следующей методике: к горячим насыщенным ацетонитрильным растворам, содержащим $2 \cdot 10^{-3}$ моль комплексов **1, 2**, прибавляли при перемешивании $2 \cdot 10^{-3}$ моль соответствующих R-бензойных альдегидов (R = H, 4-N(CH₃)₂, 2-OH). Полученные растворы выдерживали при $50 - 60^\circ\text{C}$ в течение ~ 5 мин. и оставляли для изотермического испарения при t комн. При этом в растворах **III-VI** практически сразу наблюдалась кристаллизация осадков оранжевого (**III, IV**) и ярко-жёлтого цвета (**V, VI**), масса которых увеличивалась при перемешивании. Все осадки, в том числе и светло-жёлтые **I, II**, отделяли на фильтре Шотта, не дожидаясь полноты осаждения, промывали ацетонитрилом ($2 \cdot 5$ мл) и сушили при 80°C до постоянной массы.

Выход комплексов **2** и **I-VI**, результаты их элементного анализа и значения молярной электропроводности в соответствующих растворителях представлены в табл. 1.

Дополнительно, для подтверждения строения продуктов конденсации координированных гидразидов в **1, 2** с вышеуказанными альдегидами, были синтезированы 2-амино- и 4-аминобензоилгидразоны бензойного альдегида ($2\text{-NH}_2\text{-HBb}$, $4\text{-NH}_2\text{-HBb}$) и его R-замещённых (R = 4-N(CH₃)₂ – 2- и 4-NH₂-HBdb; 2-OH – 2- и 4-NH₂-H₂Bs) взаимодействием соответствующих гидразидов кислот и альдегидов в метаноле по общей методике [5].

Элементный анализ продуктов выполняли на полуавтоматическом CHN-анализаторе, хлор определяли меркурометрически [6], олово – методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP) на приборе «Optima – 2100 DV» фирмы «Perkin – Elmer». Молярную электропроводность (λ)

0,001 М растворов комплексов в DMF, нитробензоле или ацетонитриле измеряли на кондуктометре «Эксперт-002» при 25 °С, тип электролита определяли в соответствии с таблицами [7].

Таблица 1
Результаты элементного анализа и некоторые характеристики 2, I-VI

№	Брутто-формула	Найдено вычислено					$\lambda_{\text{д}}$ $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$		Выход, %
		%Sn	%C	%H	%N	%Cl	CH_3CN^* нитробензол	ДФА	
2	$\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_3\text{OSnCl}_4$	$\frac{28,81}{28,83}$	$\frac{20,39}{20,40}$	$\frac{2,23}{2,19}$	$\frac{10,25}{10,20}$	$\frac{34,49}{34,49}$	21*	56-67	52
I	$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{OSnCl}_4$	$\frac{23,85}{23,82}$	$\frac{33,84}{33,63}$	$\frac{2,71}{2,61}$	$\frac{8,47}{8,42}$	$\frac{28,22}{28,44}$	3,5	62,6-79,3	81
II	$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{OSnCl}_4$	$\frac{21,98}{22,03}$	$\frac{36,67}{35,51}$	$\frac{3,25}{3,01}$	$\frac{10,31}{10,42}$	$\frac{26,42}{26,33}$	4,7	60,0-74,8	69
III	$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{OSnCl}_4$	$\frac{20,36}{20,34}$	$\frac{36,94}{37,02}$	$\frac{3,70}{3,61}$	$\frac{12,12}{12,02}$	$\frac{24,43}{24,31}$	3,3	63,5-79,3	78
IV	$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{OSnCl}_4$	$\frac{20,34}{20,34}$	$\frac{37,04}{37,02}$	$\frac{3,68}{3,61}$	$\frac{12,12}{12,02}$	$\frac{24,43}{24,31}$	5,0	59,2-75,0	52
V	$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2\text{SnCl}_3$	$\frac{23,65}{24,71}$	$\frac{34,94}{35,02}$	$\frac{2,71}{2,74}$	$\frac{8,71}{8,72}$	$\frac{22,13}{22,21}$	-	32,5	89
VI	$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2\text{SnCl}_3$	$\frac{23,75}{24,71}$	$\frac{34,97}{35,02}$	$\frac{2,70}{2,74}$	$\frac{8,69}{8,72}$	$\frac{22,09}{22,21}$	-	30,2	80

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_2O_3). Наличие сольватированных молекул растворителя в полученных комплексах II-IV устанавливали расчётами убыли массы по термогравиметрической кривой (ТГ) их термогравиграмм, а также изотермическим выдерживанием комплексов при t начала первого эндо-эффекта по ДТА. **ИК-спектры** ($4000 - 400\text{см}^{-1}$) образцов, 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

Предварительно, на основании совокупности данных выше перечисленных методов исследования было установлено, что замена положения амино-группы (2- на 4-) в ароматическом кольце гидразида не приводит к изменению состава (табл. 1) и строения образующегося с тетрахлоридом олова комплекса: происходит $O(C-O) - N(NH_2)$ – координация енольной формы молекулы 4- NH_2 -HВg, формируется цвиттер-ионный комплекс $[SnCl_4(4-NH_2-Bg \cdot H)]$ (2), подобный (1) [4].

В результате исследования взаимодействия гидразидных комплексов $[SnCl_4(2-NH_2-Bg \cdot H)]$ (1) и $[SnCl_4(4-NH_2-Bg \cdot H)]$ (2) с бензойным и диметиламинобензойным альдегидами в ацетонитриле было установлено, что, в соответствии с результатами элементного анализа (табл. 1), независимо от положения амино-группы в гидразидном фрагменте 1, 2 образуются комплексы с одинаковым мольным соотношением Sn : гидразон : Cl = 1 : 1 : 4 состава $[SnCl_4(R-Bb \cdot H) \cdot nCH_3CN]$, R = 2- NH_2 , n = 0 (I), 4- NH_2 , n = 1 (II), $[SnCl_4(R-Bdb \cdot H) \cdot CH_3CN]$, R = 2- NH_2 (III), 4- NH_2 (IV), где R-HBb, R-HBdb – 2-, 4-аминобензоилгидразоны бензойного, 4-диметиламинобензойного альдегидов соответственно.

Присутствие в этих комплексах в качестве лиганда соответствующих гидразонов было доказано методом масс-спектрометрии по наличию пиков оловосодержащих частиц с гидразонами $[^{120}SnCl_3(R-Bb)]^+$ (I, II) и $[^{120}SnCl_3(R-Bdb)]^+$ (III, IV), что характерно для масс-спектров комплексов с енольной формой гидразонов [8, 9].

Комплексы I-IV представляют собой кристаллические вещества хорошо растворимые в ДМФА, ДМСО, средне – в метаноле, ацетонитриле, нитробензоле и практически нерастворимые в эфире. Они являются неэлектролитами в нитробензоле, а электропроводность их растворов в ДМФА растёт: значения λ сначала находятся в пределах 59 – 63 $Om^{-1} \cdot cm^2 \cdot mоль^{-1}$, а затем в течение 24-48 ч достигают значений 75 – 79 $Om^{-1} \cdot cm^2 \cdot mоль^{-1}$, характерных для двухионных электролитов ($\lambda = 65 – 90 Om^{-1} \cdot cm^2 \cdot mоль^{-1}$ [7]. Таким образом, с учётом состава, комплексы I – IV являются разнолигандными и четыре иона хлора, подобно 1, 2, находятся во внутренней координационной сфере.

Сольватный состав II – IV был определен их изотермическим закачиванием при t_{max} первого эндо-эффекта, зафиксированного на термограммах (табл. 2). При этом наблюдалось совпадение убыли массы (7,2, 8,2 и 7,9 % соответственно) с Δm по ТГ эффекта и $\Delta m_{теор}$, а содержание хлора : 20,8 (II), 26,85 (III), 26,89 % (IV) и олова 19,9 (II), 23,85 (III), 23,82 % (IV) в образующихся продуктах соответствовало десольватированным комплексам.

Анализ термограмм комплексов I-IV показал, что, несмотря на одинаковый состав, термолиз I, II и III, IV имеет ряд отличий. Так, термораспад I, II проходит в три стадии (табл. 2). Первая – в интервале 250 – 400 °С сопровождается убылью массы по ТГ и обусловлена деструкцией, при которой происходит полное удаление хлора (по данным анализа продукта выдерживания II при 300 °С). Дальнейшая окислительная термодеструкция органической части молекул I, II протекает в две стадии и сопровождается экзо-эффектами вплоть до 860 °С.

Термораспад III, IV начинается при более высокой температуре и происходит в две стадии, между которыми наблюдается небольшой термически стабильный участок (табл. 2). На первой, в интервале 320 – 430 °С, термолиз сопровождается эндо-эффектом, переходящим в экзо-. Результаты элементного анализа продукта изотермического выдерживания III при 320°С показали, что на этом этапе происходит удаление всех хлоридных ионов. Окислительная деструкция III, IV

Таблица 2

Исследование термической устойчивости комплексов I-VI

Соединение	Температурный интервал ΔT (t_{\max} , °C) ↑↓	Δm (ТТ), %	SnO ₂ теор., %	SnO ₂ практ., %
I	250-400(250↑,270↓)	50	31,0	14,0
	400-730(620↑, 700↑)	26		
	730-870(845↑)	10		
II	100-200(150↓)	6,8	28,9	13,2
	280-340(300↓,330↑)	48		
	360-700(570↑)	22		
	700-880(860↑)	10		
III	160-235(230↓)	8	26,5	26,0
	320-430 (350↓↑,410↓)	32		
	440-680(640↑)	34		
IV	160-240(220↓)	7,5	26,5	25,5
	310-420 (340↓↑,400↓)	33		
	440-700(650↑)	34		
V	350-440(380↓,390↑)	44,8	32,4	31,0
	440-650 (620↑)	24,2		
VI	340-450(390↓, 400↑)	46,0	32,4	30,5
	460-670 (630↑)	23,5		

протекает в интервале температур 430 – 700 °C и сопровождается интенсивным экзо-эффектом с образованием SnO₂, продукта характерного для термолитиза комплексов олова с основаниями Шиффа [10, 11].

Способ координации лигандов в комплексах I-IV определяли методом ИК спектроскопии сравнением их спектров с соответствующими гидразонами с использованием литературы [5, 8, 11-15]. Основное внимание было уделено частотам валентных и деформационных колебаний функциональных групп, потенциально способных участвовать в координации.

В области 3500 – 3200 см⁻¹ в спектрах всех аминокбензоилгидразонов присутствуют три полосы, ответственные за колебания аминогрупп – $\nu_{as}(\text{NH}_2)$, $\nu_s(\text{NH}_2)$ и $\nu(\text{NH})$, а в области 1680 – 1600 см⁻¹ – три интенсивные полосы поглощения, которые можно идентифицировать как $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{C}=\text{N})$ и [$\nu(\text{кольца}) + \delta(\text{CCH})$] (табл. 3). По сравнению с ними в ИК спектрах комплексов частоты колебаний аминогрупп отсутствуют и появляется интенсивная широкая полоса с максимумом при 3000 см⁻¹, характеризующая $\nu_{as}/\nu_s(^+\text{NH}_3)$ – аммонийную полосу соли первичного амина [13]. Наряду с этим в спектрах комплексов смещаются в низкочастотную область на 10-13 см⁻¹ полосы $\sigma(\text{NCO})$, отсутствуют $\nu(\text{C}=\text{O})$ и появляются $\nu(\text{Sn-O})$ (табл. 3) [11, 14]. Это свидетельствует о реализации в I-IV енольной формы лиганда и образовании связи атома олова с кислородом оксиазинной группы. Низкочастотное смещение колебаний азометиновой группы, присутствие частот колебаний связи Sn-N и энергетическая выгодность циклообразования указывают на то, что вторая связь с комплексообразователем реализуется через атом азота C=N – группы.

Бидентатная координация через оксиазинный атом кислорода и азот азометиновой групп при наличии четырёх хлоридных ионов в составе комплексов приводит к локализации на координационном узле олова $\{\text{SnCl}_4\text{ON}\}^-$ отрицательного заряда. Его компенсация в комплексах I – IV, несмотря на наличие в составе

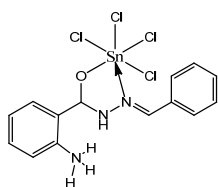
Таблица 3
Данные ИК спектров гидразонов и комплексов I-IV

Соединение	$\frac{\nu(\text{NH})}{\nu(\text{NH}_3^+)^*}$	$\nu(\text{CH})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=N})$	$\frac{\nu_{\text{кольца}}}{\delta(\text{CH})}$	$\frac{\delta(\text{NH})^+}{\delta(\text{NCO})}$	$\nu(\text{Sn-N})$	$\nu(\text{Sn-O})$
2-NH ₂ -HBb	3498 3377 3211	3052 3032	1664	1633	1605 1485	1560		
I	3000*	3010	-	1620	1603 1485	1540	456	578
4-NH ₂ -HBb	3480 3320 3250	3060 2932	1690	1635	1600 1480	1550		
II	3004*	2980	-	1620	1600 1480	1530	462	572
2-NH ₂ -HBdb	3475 3320 3240	3020 2985	1660	1630	1588 1480	1540		
III	3002*	2923	-	1615	1600 1497	1535	439	565
4-NH ₂ -HBdb	3480 3323 3230	3016 2930	1695	1630	1603 1497	1554		
IV	3000*	2980	-	1617	1600 1480	1540	445	570

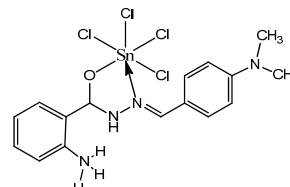
* аммонийная полоса соли первичного амина в комплексах

молекул **III**, **IV** двух высокоосновных атомов азота групп -NH₂ и -N(CH₃)₂, происходит одинаково за счёт протонирования аминогруппы ароматического кольца.

На это указывает появление в спектрах этих комплексов аммонийной полосы $\nu_{\text{ас/с}}(\text{NH}_3^+)$ (табл. 3) и $\delta_{\text{с}}(\text{NH}_3^+)$ при 1500 см⁻¹ [13], а также отсутствие в спектрах **III**, **IV** частот колебаний группы ⁺HN(CH₃)₂ в области 2500 см⁻¹ [13]. Таким образом, для **I-IV** на примере **I**, **III** могут быть предложены следующие схемы строения:



[SnCl₄(2-NH₂-Bb·H)] (**I**)



[SnCl₄(2-NH₂-Bdb·H)] (**III**)

Взаимодействием комплексов **1**, **2** с салициловым альдегидом (R = OH) были получены комплексы с гидразонами, в которых молярное соотношение Sn : гидразон = 1 : 1 сохранилось, а количество хлоридных ионов, по сравнению с **I – IV**, уменьшилось (табл. 1) – [SnCl₃(2-NH₂-Bs·H)] (**V**), [SnCl₃(2-NH₂-Bs·H)] (**VI**), где R-H₂Bs – 2-, 4-аминобензоилгидразоны 2-гидроксibenзойного альдегида. Полученные комплексы представляли собой кристаллические вещества хорошо растворимые

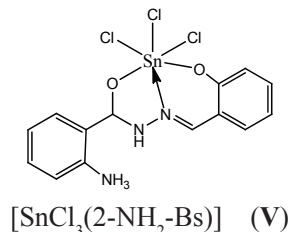
в ДМФА, ДМСО, ацетоне, средне – в нитробензоле и практически нерастворимы в ацетонитриле.

В их масс-спектрах, как и в случае **I-IV**, присутствовали пики с m/z 36 [HCl]⁺ (I = 83-85 %) и оловосодержащих частиц с m/z 428 [SnCl₂(NH₂-Bs)]⁺ (I = 35-43 %), где NH₂-Bs – дважды депротонированная форма аминобензоилгидразона 2-гидроксибензальдегида. Результаты электропроводности показали, что комплексы **V, VI**, в отличие от **I – IV**, являются неэлектролитами в ДМФА и не подвергаются сольволизу в нём (табл. 1).

Соединения **V, VI** характеризуются высокой термической устойчивостью (стабильны до 360 – 370^oC) и практически одинаковым типом термораспада (две стадии) (табл. 2). Термолит сопровождается следующими друг за другом эффектами дегидрохлорирования и деструкции со значительной убылью массы: эндо- (390 – 400 ^oC) и экзо- (420 – 430 ^oC). Конечный продукт термораспада – SnO₂.

По сравнению с лигандами 2-и 4-NH₂-H₂Bs [5], в ИК спектрах комплексов **V, VI** отсутствуют полосы, ответственные за колебания аминогрупп – $\nu_{as}(\text{NH}_2)$, $\nu_s(\text{NH}_2)$ и $\nu(\text{NH})$ при 3480, 3320, 3250 см⁻¹, альдегидной гидроксогруппы $\nu(\text{OH})$ при 3400 см⁻¹ и карбонильной $\nu(\text{C}=\text{O})$ при 1680 см⁻¹. Происходит низкочастотное смещение $\nu(\text{C}=\text{N})$ на 8-10 см⁻¹ (1630 – 1635 см⁻¹ в гидразонах) и появляются полосы $\nu_{as}(\text{NH}_3^+)$ при 3000 см⁻¹ и $\delta_s(\text{NH}_3^+)$ при 1500 см⁻¹ [13], также $\nu(\text{Sn}-\text{O}) \sim 562 - 572 \text{ см}^{-1}$ и $\nu(\text{Sn}-\text{N}) \sim 456 - 460 \text{ см}^{-1}$ [11, 14].

Совокупность указанных изменений свидетельствует о реализации в **V, VI** енольной формы лиганда с тридентатной координацией через азометиновый атом азота и кислороды оксиазинной и окси-групп с образованием координационного узла {SnCl₃O₂N}⁻ по сравнению с {SnCl₄ON}⁻ в гидразидных комплексах **1, 2**. Компенсация отрицательного заряда, как и в **I – IV**, происходит за счёт протонирования амино-группы гидразидного фрагмента. Строение **V, VI** идентично, ему соответствует приведенная для **V** схема:



Таким образом, показана принципиальная возможность осуществления внутрисферной конденсации гидразидных цвиттер-ионных комплексов тетраглорида олова **1, 2** с ароматическими альдегидами и образования координационных соединений с гидразонами **I -VI**, в которых сохраняются енольная форма лиганда, характерная для исходных гидразидных комплексов, центр протонирования (амино-группа ароматического кольца), а также цвиттер-ионный тип соединений.

В случае бидентатной координации лиганда сохраняется координационный узел {SnCl₄ON}⁻, характерный для гидразидных комплексов **1, 2** [3, 4]), а при тридентатной он меняется – {SnCl₃O₂N}⁻. Изменение его состава, с учётом жёсткой стабилизации в известных комплексах тетраглорида олова с бидентатными гидразонами четырёх связей Sn – Cl [16, 17], по всей вероятности, обусловлено замыканием в **V, VI** сопряжённых шести- и пятичленных циклов и образованием

связи Sn-O более прочной по сравнению с Sn-Cl, что было доказано на основании данных PCA комплексов олова (IV) с другими гидразонами [8, 18, 19].

Координация лигандов в енольной форме является следствием присутствия вакантной NH₂- группы в ароматическом кольце гидразидного фрагмента их молекул. Её протонирование исключает образование продуктов двойной конденсации с альдегидами даже при их избытке.

Список литературы

1. Гарновский А.Д. Современные аспекты синтеза металлокомплексов. Основные лиганды и методы / А.Д. Гарновский, И.С. Васильченко, Д.А. Гарновский – Ростов на/Д.: ЛаПО. – 2000. – 355с.
2. Кукушкин Ю.Н. Реакционная способность координационных соединений. – Л.: Химия. – 1987. – 288 с.
3. Комплекси SnCl₄ з гідрозидами ароматичних кислот. Синтез, будова та її квантово-хімічне обґрунтування / Н. В. Шматкова, І. Й. Сейфулліна, А. І. Дівакова [та ін.] // Тези XIV наук. конф. Львівські хімічні читання – 2011. – Львів: ВЦ ЛНУ. – 2011, С. Н85.
4. Синтез, строение, термическая устойчивость комплексов тетрахлорида олова с гидразидами ароматических кислот / Н.В. Шматкова, И. И. Сейфуллина, А.В. Мазепа [та ін.] // Укр. хим. журн. – 2014. – Т. 80, № 5. – С. 3-8.
5. Шматкова Н.В. Синтез, строение и свойства комплексных соединений германия (IV) с арилгидразонами гидразидов замещенных бензойных и пиридинкарбоновых кислот / Н.В. Шматкова // Дис... канд. хим. наук: 02.00.01. – Одесса – 2004. – 146 с.
6. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений / В. А. Климова / М.: Химия, 1975. – 221 с.
7. Geary W.J. The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds / Geary W.J. // Coord. Chem. Rev. – 1971. – № 7. – P. 81-122.
8. Сейфуллина И.И. Комплексы Sn(IV) с пиколиноилгидразонами 2-гидроксibenз-(2-гидроксинафт) альдегидов(H₂Ps, H₂Pnf). Кристаллическая структура [SnCl₄(PsH)] CH₃OH и [SnCl₄(PnfH)] CH₃OH / И.И. Сейфуллина, Н.В. Шматкова, Р.И. Зубатюк [и др.] // Журнал неорган.химии. – 2013. – Т.58, №1. – С.29-35.
9. Шматкова Н.В. Спектральные характеристики комплексов SnCl₄ с салицилоил(изоникотиноил)-гидразонами ароматических альдегидов, полученных темплатной конденсацией / Н.В. Шматкова, И.И. Сейфуллина, А.В. Мазепа // IX Всерос. конф. с междунар. учас. «Спектроскопия координационных соединений». – Туапсе, 2012. – С. 62-63.
10. Mala Nath. New di- and triorganotin(IV) complexes of tripodal Schiff base ligand containing three imidazole arms: Synthesis, structural characterization, anti-inflammatory activity and thermal studies / Mala Nath, Pramendra Kumar Saini, Ashok Kumar // J.Organomet.Chem. – 2010. – V. 695, No 9. – P.1353-1362.
11. Sedaghat T. Some New Organotin(IV) Schiff Base Adducts: Synthesis, Spectroscopic Characterization and Thermal Studies/ T. Sedaghat, M. Monajjemzadeh // J. Iran. Chem. Soc. – 2011. – V. 8, No 2. – P. 477-483
12. Dutta R.L. Coordination chemistry. Chemistry of acyl, aroyl, heteroaroylhedrazones and related ligands / Dutta R.L., Hossain Md. Munkir // J. of Scientific and Ind. Research. – 1985. – Vol.44. – P.635-674.
13. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / К. Наканиси; [пер. с англ. Н. Б. Куплетской]. – Москва : Мир, 1965. – 51 с.
14. Min Hong. Synthesis and structural characterization of organotin(IV) compounds derived from the self-assembly of hydrazone Schiff base series and various alkyltin salts/ Min Hong, Han-Dong Yin, Shao-Wen Chen, Da-Qi Wang. // J.Organomet.Chem. – 2010. – V. 695, No5. – P.653-662.
15. Basu Baul Swarnali. Organotin (IV) complexes of aromatic acid hydrazides: Preparation and spectroscopic studies / Basu Baul Swarnali, Basu Baul Tushar S., Rivarova T. // Synth. and React. Inorg. and Metal-Org. Chem. 2 – 1999. – V. 29. – P.215-231.
16. Шматкова Н.В. Синтез, строение и противомикробная активность хелатов SnCl₄ с пиридиноилгидразонами ароматических альдегидов / Н.В. Шматкова, И. И. Сейфуллина, О. Ю. Зинченко // Укр. хим. журнал. – 2013. – Т. 79, № 3 – С. 33-39.
17. Шматкова Н.В. Комплексы [тетрахлоро-(N-4-R-бензилиден-салицилоилгидразинато- N, O) олова (IV)], где R = OCH₃, Br, N(CH₃)₂ и их противовоспалительная активность / Н.В. Шматкова, И.И. Сейфуллина, А.И. Александрова [и др.] // Вісник ОНУ. Хімія. – 2013. – Т. 18 (46) – №.2. – С. 16-24.
18. Шматкова Н.В. Синтез и особенности кристаллической структуры сольватоккомплексов [SnCl₄(Is-H)]× Solv (Solv = 2CH₃CN, 2MeOH, DMF), где H₂Is – изоникотиноилгидразон салицилового альдегида» /

Шматкова Н.В., Сейфуллина И.И., Старикова З.А. // X Всерос. конф. с междунар. учас. «Спектроскопия координационных соединений». – Туапсе, 2013. – С. 89-90.

19. Сейфуллина И.И. Синтез, свойства, кристаллическая и молекулярная и структура комплексов Sn(IV) с R-бензонилгидразонами 2-гидроксibenз-(R = H(H₂Bs), R=OH) и 2-гидроксинафт-альдегидов. природа химических связей в комплексе [SnCl₄(HBs)] / И.И. Сейфуллина, Н. В. Шматкова, А. А. Корлюков // II Межд. конф. Прикладная физико-неорганическая химия – 2013. Симферополь: ДИАЙПИ. С. 178-179.

Стаття надійшла до редакції 05.03.14

Н. В. Шматкова, І. Й. Сейфулліна

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
хімічний факультет, кафедра загальної хімії та полімерів,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026
e-mail: nshmatkova@ukr.net

ПРОДУКТИ ВЗАЄМОДІЇ ГІДРАЗІДНИХ КОМПЛЕКСІВ ТЕТРАХЛОРИДУ СТАНУМУ З АРОМАТИЧНИМИ АЛЬДЕГІДАМИ

Резюме

Показана принципова можливість отримання продуктів конденсації R-бензальдегіду (R = H, 4-N(CH₃)₂, 2-OH) і цвіттер-іонних комплексів SnCl₄ з гідразидами 2- і 4-амінобензойних кислот. Доведено (ІЧ, мас-спектрометрія, термогравіметричний аналіз, кондуктометрія), що в утворених комплексах також реалізується енольна форма ліганду (гідразону). У разі бідентатної координації (R = H, 4-N(CH₃)₂) зберігається склад координаційного вузла {SnCl₄ON}⁻; характерний для гідразидних комплексів, а при тридентатній (R = 2-OH) – він змінюється {SnCl₃O₂N}⁻.

Ключові слова: комплекси, SnCl₄, станум (IV), гідразиди, альдегіди, гідразони.

N. V. Shmatkova I. I. Seifullina

Odessa National University, department of general chemistry and polymers,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026
e-mail: nshmatkova@ukr.net

PRODUCT OF THE INTERACTION OF TIN TETRACHLORIDE HYDRAZIDE COMPLEXES WITH AROMATIC ALDEHYDES

Summary

The principle possibility of obtaining condensation products R-benzoic aldehyde (R = H, 4-N(CH₃)₂, 2-OH) and zwitterionic complexes of SnCl₄ with hydrazides 2- and 4-aminobenzoic acids. It is proved (IR, mass spectrometry, thermal gravimetric analysis, conductivity), that in the complexes that are formed, **also implemented enol form of the ligand (hydrazone)**. In the case of bidentate coordination (R = H, 4-N(CH₃)₂) remains the coordinating node {SnCl₄ON}⁻, which is characteristic for hydrazide complexes and when tridentate (R = 2-OH) – it varies {SnCl₃O₂N}⁻.

Keywords: complexes, SnCl₄, tin (IV), hydrazides, aldehydes, hydrazones.