

УДК 546.289.131+654.49

Н. В. Шматкова<sup>1</sup>, Г. В. Яловский<sup>1</sup>, И. И. Сейфуллина<sup>1</sup>,  
С. Э. Самбурский<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,  
химический факультет, кафедра общей химии и полимеров  
ул. Дворянская, 2, Одесса 65083, Украина  
тел. (0482)32-61-70; e-mail: lborn@ukr.net

<sup>2</sup>Одесская служба по экспертному обеспечению таможенных органов,  
ул. Гайдара, 21а, г. Одесса

### СИНТЕЗ, ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ОЛОВА(IV) С БЕНЗОИЛ- (САЛИЦИЛОИЛ)ГИДРАЗОНАМИ АРОМАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ

Взаимодействием  $\text{SnCl}_4$  с бензоил-(салицилоил)гидразонами 2-гидрокси-1-нафталальдегидов ( $\text{H}_2\text{L}$ ) в ацетонитриле получены комплексы состава  $[\text{SnCl}_3\text{L}] \cdot n\text{CH}_3\text{CN}$  ( $n = 0-2$ ). Методами электронной, ИК- и спектроскопии ПМР доказано, что молекулы лигандов координированы атомом олова тридентатно через атом азота азометиновой группы и атомы кислорода карбонильной и окси- групп. Изучена термическая устойчивость полученных соединений. Предложены схемы строения.

**Ключевые слова:** кислота Льюиса ( $\text{SnCl}_4$ ), олово(IV), гидразоны, координационные соединения.

В ходе систематического изучения комплексообразования тетрахлоридов германия(IV) и олова(IV) с полидентатными гидразонами ароматических альдегидов в различных неводных средах было обнаружено, что в зависимости от растворителя и строения лиганда в одних случаях образуются комплексы одинакового состава и строения, а в других — различного [1, 2]. Настоящая работа является логическим продолжением этого исследования и посвящена синтезу продуктов взаимодействия  $\text{SnCl}_4$  с бензоил-(салицилоил)гидразонами ароматических альдегидов в ацетонитриле. В её задачу входило разработать методики синтеза, получить соответствующие комплексы, определить их состав, строение, свойства, в том числе термическую устойчивость и провести сравнение с аналогичной информацией, ранее полученной для комплексов германия(IV) с указанными гидразонами [3].

В работе использованы  $\text{SnCl}_4$  «осч» ( $\rho = 4,02$  г/мл), гидразиды бензойной, 2-гидроксибензойной кислот «ч», 2-гидроксибенз-, 2-гидрокси-1-нафталальдегид «ч». Органические растворители очищали и абсолютировали по методикам [4].

Бензоил- и салицилоилгидразоны 2-гидроксибензальдегида ( $\text{H}_2\text{Bs}$ , 2-ОН- $\text{H}_2\text{Bs}$ ) и 2-гидрокси-1-нафталальдегида ( $\text{H}_2\text{Bnf}$ , 2-ОН- $\text{H}_2\text{Bnf}$ ) синтезировали реакцией конденсации гидразидов и соответствующих альдегидов в метаноле по общей методике [5]. Полученные продукты перекристаллизовывали из метанола, выход 76—83 %. Идентификацию проводили методами масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии (табл. 1): для  $\text{H}_2\text{Bs}$  — 240

$[C_{14}H_{12}N_2O_2]^+$ , 2-ОН-Н<sub>2</sub>BS — 256  $[C_{14}H_{12}N_2O_3]^+$ , Н<sub>2</sub>Bnf — 290  $[C_{18}H_{14}N_2O_2]^+$ , 2-ОН-Н<sub>2</sub>Bnf — 306  $[C_{18}H_{14}N_2O_3]^+$ .

Таблица 1

Данные ИК спектров гидразонов и комплексов олова(IV)

Соединение	$\nu(OH)$	$\nu(NH)$	$\nu(CH)$	$\nu(C=O)$	$\nu(C=N)$	$\delta(CH+NH)$	$\nu(Sn-N)$	$\nu(Sn-O)$
Н <sub>2</sub> Bs	3390с	3268	3058	1672 оч.с	1622ср	1607сл, 1580, 1537, 1488		
(I)		3210	3039	1618 оч.с		1603 оч.с, 1550, 1526, 1490	418	452
2-ОН-Н <sub>2</sub> Bs	3400— 3360ш	3180	3049	1636 оч.с	1617 оч.с	1559 оч.с, 1542, 1489		
(II)	3340с	3172	3070	1620 оч.с		1597 оч.с, 1550, 1528, 1437	436	449
Н <sub>2</sub> Bnf	3380с	3174	3027	1644 оч.с	1625ср	1605ср, 1576, 1469, 1413		
(III)		3240	3063	1618ср		1600 оч.с, 1546, 1531, 1411	420	456
2-ОН-Н <sub>2</sub> Bnf	3400— 3360ш	3208	3054	1641 оч.с	1622ср	1605 оч.с, 1576, 1553, 1457		
(IV)	3345с	3175	3017	1620 оч.с		1600 оч.с, 1547, 1523, 1489	431	449

Синтез комплексных соединений  $[SnCl_3(HBs)]$  (I),  $[SnCl_3(2-ОН-HBs)]$  (II),  $[SnCl_3(HBnf)] \cdot CH_3CN$  (III),  $[SnCl_3(2-ОН-HBnf)] \cdot 2CH_3CN$  (IV) осуществляли следующим образом: к насыщенным при  $t_{кип.}$  ацетонитрильным растворам 0,002 моль лиганда (Н<sub>2</sub>Bs, Н<sub>2</sub>Bnf в 10 мл, 2-ОН-Н<sub>2</sub>Bnf в 70 мл) и взвеси 2-ОН-Н<sub>2</sub>Bs (0,002 моль в 50 мл ацетонитрила) прибавляли при непрерывном перемешивании 0,002 моль (0,24 мл) SnCl<sub>4</sub>. Растворы I, III выдерживали при  $t = 50^\circ C$  до начала кристаллизации, а для выделения комплексов II, IV из соответствующих растворов отгоняли растворитель до объемов 10 (II) и 40 мл (IV). Затем все реакционные смеси оставляли для изотермического испарения при комнатной температуре для полноты осаждения. Полученные осадки отделяли на фильтре Шотта, промывали эфиром и сушили при  $t = 80^\circ C$  до постоянной массы.

Полученные соединения анализировали на хлор — меркурометрически [6], азот — по Дюма [6] и олово — методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP) на приборе «Optima — 2100 DV» фирмы «Perkin — Elmer».

ИК-спектры поглощения (4000—400см<sup>-1</sup>) лигандов и комплексов, таблетированных с KBr, записывали на спектрофотометре Spesord 75 IR.

Спектры ПМР растворов ряда гидразонов и комплексов I—IV в ДМФА регистрировали на спектрометре VXR-300 фирмы «Varian» на ядрах <sup>1</sup>H (300 МГц). Химические сдвиги сигналов пересчитаны в шкалу ТМС.

Термогравиметрические исследования проводили на Q-дериwатографе системы Паулик-Паулик-Эрдей. Образцы нагревали на воздухе от 20 до 1000 °С со скоростью 10 град/мин. Навеска вещества 100 мг, держатель образца — платиновый тигель без крышки, эталон — прокаленный оксид алюминия.

Удельное сопротивление  $10^{-3}$  М растворов соединений I—IV измеряли в ДМФА и нитробензоле с помощью цифрового измерителя С.Л.Р.Е. 7—8, тип электролита определяли в соответствии с таблицами [7]. Электронные спектры растворов гидразонов и I—IV в ДМФА снимали на спектрофотометре Specord UV—VIS.

Результаты элементного анализа и молярной электропроводности ( $\lambda$ ) комплексов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Данные элементного анализа и некоторые физико-химические характеристики комплексов I—IV

№	Брутто-формула	Найдено вычислено			$\lambda(C_6H_5NO_2/$ ДМФА), Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>2</sup> ·моль <sup>-1</sup>	Выход, %
		N	Cl	Sn		
I	$C_{14}H_{11}N_2O_2SnCl_3$	$\frac{6,01}{6,03}$	$\frac{22,18}{22,91}$	$\frac{25,23}{25,56}$	6,2 / 112,0	60,1
II	$C_{14}H_{11}N_2O_3SnCl_3$	$\frac{5,84}{5,83}$	$\frac{21,50}{22,14}$	$\frac{23,81}{24,71}$	7,7 / 115,0	50,1
III	$C_{20}H_{16}N_3O_2SnCl_3$	$\frac{7,55}{7,57}$	$\frac{18,11}{19,15}$	$\frac{18,92}{21,37}$	5,8 / 110,1	68,7
IV	$C_{22}H_{19}N_4O_3SnCl_3$	$\frac{9,12}{9,15}$	$\frac{18,21}{17,37}$	$\frac{18,84}{19,38}$	5,3 / 108,5	42,7

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследование взаимодействия тетрахлорида олова с гидразами в ацетонитриле показало, что, независимо от гидразидного (бензоил-, 2-гидроксibenзоил-) и альдегидного (2-гидроксibenз-, 2-гидрокси-1-нафт-) фрагментов их молекул, образуются комплексы одинакового состава с молярным соотношением Sn : лиганд : Cl = 1 : 1 : 3 —  $[SnCl_3(HBs)]$  (I),  $[SnCl_3(2-OH-HBs)]$  (II),  $[SnCl_3(HBnf)] \cdot CH_3CN$  (III),  $[SnCl_3(2-OH-HBnf)] \cdot 2CH_3CN$  (IV). Они представляют собой кристаллические вещества, хорошо растворимые в ДМФА, ДМСО, ацетоне, среднерастворимые в ацетонитриле и нитробензоле.

По результатам измерения электропроводности I—IV в разных по донорной способности растворителях, все комплексы являются неэлектролитами в нитробензоле ( $DN_{SbCl_5} = 4,4$ ) и двухионными электролитами в ДМФА ( $DN_{SbCl_5} = 26,6$ ), при этом значения  $\lambda$  растворов не меняются со временем (табл. 2).

Это, по-видимому, свидетельствует о вытеснении молекулой ДМФА одного хлоридного иона из внутренней координационной сферы комплексов.

Обнаружено, что в электронных спектрах I—IV наблюдается однотипный bathochromный сдвиг всех полос поглощения, в том числе обусловленных переносом заряда внутрилигандных переходов  $\pi \rightarrow \pi^*$  азометиновой связи в области 300—350 нм [8]. Это указывает на одинаковое перераспределение электронной плотности в молекулах лигандов, вызванное их координацией с Sn(IV) (табл. 3).

Таблица 3

Полосы поглощения в электронных спектрах гидразонов и I—IV

Соединение	$\lambda_{\max}$ , ( $\epsilon \cdot 10^3$ )			
H <sub>2</sub> Bs	290 (18,4)	300 (19,0)	330 (15,6)	
[SnCl <sub>3</sub> (HBs)](I)	320 (17,4)	333 (17,0)	387 (15,0)	
2-OH-H <sub>2</sub> Bs	295 (17,0)	302 (16,4)	336 (22,0)	
[SnCl <sub>3</sub> (2-OH-HBs)](II)	315 (14,2)	338 (14,0)	400 (15,0)	
H <sub>2</sub> Bnf	314 (14,0)	327 (19,6)	363 (18,0)	380 (16,8)
[SnCl <sub>3</sub> (HBnf)]·CH <sub>3</sub> CN(III)	332 (13,0)	347 (14,4)	425 (16,0)	448 (16,0)
2-OH-H <sub>2</sub> Bnf	315 (14,4)	328 (19,6)	368 (19,6)	384 (18,0)
[SnCl <sub>3</sub> (2-OH-HBnf)]·2CH <sub>3</sub> CN(IV)	331 (12,6)	348 (13,0)	423(17,6)	447(16,0)

Анализ термогравиграмм комплексов показал, что характер их термоллиза, в целом, однотипный (табл. 4). Для сольватированных комплексов III, IV общему процессу термораспада предшествуют эндоэффекты удаления молекул ацетонитрила, что было доказано расчетами по ТГ и изотермическим закаливанием (табл. 4). Начало термораспада сопровождается эндо-эффектом с убылью массы на ТГ в интервале температур 224—350 °С. Результаты изотермического закаливания комплексов I—IV при соответствующих температурах (табл. 4) с последующим анализом твердых остатков показали, что при этом происходит деструкция комплексов с удалением трёх ионов хлора (табл. 4). За ней следуют два высокотемпературных эффекта ( $\downarrow \uparrow$ ), обусловленных дальнейшим термическим разложением и горением продуктов распада.

Способ координации и форма координированных лигандов были определены совокупным анализом данных спектроскопии ПМР и ИК. При этом, основное внимание было уделено частотам колебаний и сигналам протонов функциональных групп, потенциально способных связываться с комплексообразователем.

Так, отсутствие в ПМР-спектрах I—IV сигнала протона альдегидной OH-группы позволяет заключить, что происходит её депротонирование за счёт связывания с Sn(IV), что согласуется с составом синтезированных комплексов. В указанных спектрах, по сравнению с лигандами, практически не претерпевают изменений сигналы протона NH-группы, а азометиновой группы — смещаются в слабое поле. Это свидетельствует о сохранении в комплексе

кетонной формы лиганда и координации азота  $\text{CH}=\text{N}$ - группы с оловом(IV). Следует отметить, что сигналы гидроксогруппы гидразидного фрагмента, наблюдающиеся в спектрах 2-гидроксибензоилгидразонов, в спектрах II, IV сохраняются, что указывает на отсутствие их связывания с оловом.

Таблица 4

Результаты исследования термической устойчивости комплексов (I—IV)

Соединение	Температурный интервал $\Delta T$ ( $t_{\text{max}}$ , °C) $\uparrow\downarrow$	$\Delta m$ (ТГ), %	Т, °C закали-ки	$\Delta m$ , % закали-ки	$\Delta m_{\text{теор}}$ , %
[SnCl <sub>3</sub> (HBs)] (I)	248—348(320)↓ 406—460(440)↓ 460—620(570)↑	40,0 34,0 14,6	325	41,6	$\Delta m(3\text{Cl}^-) = 22,91$
[SnCl <sub>3</sub> (2-OH-HBs)] (II)	252—308(290)↓ 310—370(350)↓ 390—680(590)↑	12,0 23,0 47,0	360	37,0	$\Delta m(3\text{Cl}^-) = 22,14$
[SnCl <sub>3</sub> (HBnf)]· CH <sub>3</sub> CN (III)	136—230(180)↓ 250—315(310)↓ 400—470(450)↓ 470—620(580)↑	7,5 24,0 36,0 14,0	220 325	7,4 25,0	$\Delta m(-1\text{CH}_3\text{CN}) = 7,19$ $\Delta m(3\text{Cl}^-) = 19,15$
[SnCl <sub>3</sub> (2-OH-HBnf)]· 2CH <sub>3</sub> CN (IV)	60—160 (150)↓ 224—302(280)↓ 340—382(360)↓ 517—650(640)↑	12,0 24,8 14,0 34,0	160 300	12,4 26,0	$\Delta m(-2\text{CH}_3\text{CN}) = 13,4$ $\Delta m(3\text{Cl}^-) = 17,37$

Таблица 5

Данные ПМР-спектров гидразонов и комплексов I—IV

Соединение	Химические сдвиги сигналов <sup>1</sup> H функциональных групп (σ, м.д.)			
	Ar-OH альдегид	-NH-	-CH=N-	Ar-OH гидразид
H <sub>2</sub> Bs	11,582	10,433	8,451	
[SnCl <sub>3</sub> (HBs)] (I)	—	10,411	8,555	
H <sub>2</sub> Bnf	12,781	12,210	9,496	
[SnCl <sub>3</sub> (HBnf)]·CH <sub>3</sub> CN (III)	—	12,242	9,514	
2-OH-H <sub>2</sub> Bs	12,034	11,191	8,686	11,722
[SnCl <sub>3</sub> (2-OH-HBs)] (II)	—	11,211	9,866	12,050
2-OH-H <sub>2</sub> Bnf	12,729	12,103	9,546	11,732
[SnCl <sub>3</sub> (2-OH-HBnf)]·2CH <sub>3</sub> CN (IV)	—	12,573	9,807	12,125

Сравнение ИК-спектров I—IV и гидразонов показало, что в них, как и в ПМР-спектрах, происходят однотипные изменения в области колебаний функциональных групп. В качестве примера на рис. 1 приведены ИК-спектры  $H_2Bnf$  и  $[SnCl_3(HBnf)] \cdot CH_3CN$  (III).

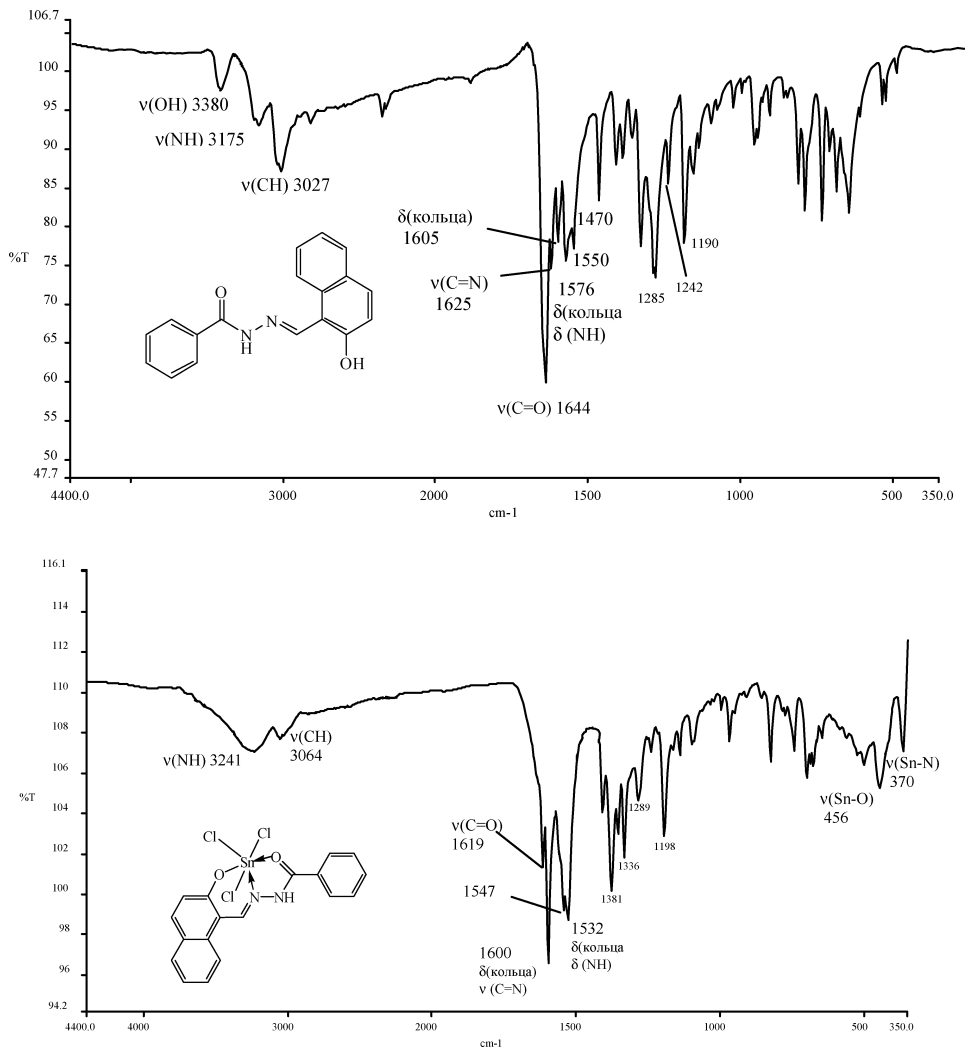


Рис. 1. ИК-спектры  $H_2Bnf$  и  $[SnCl_3(HBnf)] \cdot CH_3CN$  (III)

Так, в ИК-спектрах комплексов отсутствуют частоты  $\nu(OH)$  и смещаются в низкочастотную область  $\nu(NH)$ ,  $\nu(C=O)$  по сравнению с аналогичными полосами поглощения в спектрах гидразонов (табл. 1). Одновременно в обсуждаемых ИК-спектрах комплексов появляются полосы средней интенсивности в области 450-460  $cm^{-1}$  отнесенные к  $\nu(Sn-O)$ . Следует отметить, что в спектрах комплексов II, IV происходят однотипные со спектрами I, III изменения. Правда, идентификации полос поглощения  $\nu(OH)$  мешает

наличие ОН-заместителей в гидразидном фрагменте молекул соответствующих гидразонов: в ИК-спектрах этих комплексов наблюдается сужение полосы  $\nu(\text{OH})$  по сравнению с её шириной в ИК-спектрах гидразонов. Однако, одинаковый состав I—IV позволяет сделать вывод об отсутствии связи олова с гидразидной ОН-группой, частоты колебаний которой сохраняются в соответствующих ИК-спектрах комплексов.

ИК-спектры I—IV в области  $\nu(\text{C}=\text{N})$  оказались неинформативными, так как при координации полоса поглощения этой связи смещается в низкочастотную область на 15—20  $\text{см}^{-1}$  и накладывается на  $\delta(\text{CH})$  кольца в области 1600—1605  $\text{см}^{-1}$ . Однако, энергетическая выгодность образования сопряженных циклов и наличие в ИК-спектрах комплексов новых полос валентных колебаний связи  $\text{Sn} \leftarrow \text{N}$  в области 417—436  $\text{см}^{-1}$  указывают на связывание азометинового атома азота с атомом олова.

Такие изменения в ПМР и ИК-спектрах свидетельствуют о реализации в комплексах I—IV тридентатноциклической координации монодепротонированной формы лиганда через азометиновый атом азота и кислорода карбонильной и оксигрупп, что показано на рис. 1.

Таким образом, в результате взаимодействия  $\text{SnCl}_4$  с рядом арилгидразонов ( $\text{H}_2\text{L}$ ) в ацетонитриле независимо от гидразидного (бензоил-, 2-гидроксibenzoил-) и альдегидного (2-гидроксibenз-, 2-гидрокси-1-нафт-) фрагментов их молекул, образуются комплексы одинакового состава —  $[\text{SnCl}_3(\text{HL})] \cdot n\text{CH}_3\text{CN}$  ( $n = 0—2$ ). Проведено сравнение координационных соединений олова и германия с указанными гидразами и показано, что в зависимости от центрального атома их состав меняется: соотношение  $\text{Sn} : \text{L} = 1 : 1$  и  $\text{Ge} : \text{L} = 1 : 2$ . В комплексах олова реализуется кетонная форма лиганда, а в германиевых — енольная. Общим для них является тридентатная O, N, O-координация лиганда без участия гидроксогруппы гидразидного фрагмента и октаэдрический полиэдр комплексобразователя.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сейфуллина И. И., Шматкова Н. В., Марцинко Е. Э. Особенности комплексообразования тетрахлорида германия с азот- и кислородсодержащими амполидентатными лигандами // Коорд. химия. — 2004. — Т. 30, № 3. — С. 228—234.
2. Сейфуллина И. И., Шматкова Н. В. Бензоил-(пиридиноил)гидразоны ароматических альдегидов в реакциях комплексообразования с тетрахлоридами германия и олова // Тез. XXIII Междунар. Чугаев. Конф. по коорд.химии. — Одесса, 2007 — С. 47—49.
3. Shmatkova N. V., Seifullina I. I. Germanium (IV) complexes with substituted o-oxylbenzaldehyde benzoylhydrazones // Poster Abstract 35—th International Conf. on Coord. Chem. ICCS 35. — Heidelberg, 2002. — P. 646.
4. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. Физические свойства и строение: Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1958. — 519 с.
5. Вейганд-Хильгетат. Методы эксперимента в органической химии. — М.: Химия, 1968. — 944 с.
6. Ключников Н. Г. Руководство по неорганическому синтезу. — М.: Химия, 1965. — 104 с.
7. 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.
8. Оришук С. І., Чундак С. Ю., Волков С. В., Пехньо В. І., Харькова Л. Б. Координаційні сполуки родію (III) з саліциліденгідразонами карбонових кислот // Укр. хім. журнал. — 2001. — Т. 67, № 1. — С. 3—7.

Н. В. Шматкова<sup>1</sup>, Г. В. Яловський<sup>1</sup>, І. Й. Сейфулліна<sup>1</sup>,  
С. Е. Самбурський<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,  
хімічний факультет, кафедра загальної хімії та полімерів  
вул. Дворянська, 2, 65082, Одеса

<sup>2</sup>Одеська служба по експертному забезпеченню митних органів,  
вул. Гайдара, 21а, Одеса

## СИНТЕЗ, ТЕРМІЧНА СТІЙКІСТЬ І БУДОВА КОМПЛЕКСІВ ОЛОВА(IV) З БЕНЗОЇЛ-(САЛЦИЛОЇЛ)ГІДРАЗОНАМИ АРОМАТИЧНИХ АЛЬДЕГІДІВ

### Резюме

Взаємодією  $\text{SnCl}_4$  з бензоїл-(саліцилоїл)гідразонами 2-гідрокси(бенз)-1-нафталальдегідів (L) в ацетонітрилі отримано комплекси складу  $[\text{SnCl}_3\text{L}] \cdot n\text{CH}_3\text{CN}$  ( $n = 0-2$ ). Методами електронної, ІЧ- та спектроскопії ПМР доведено, що молекули лігандів є координованими атомом олова тридентатно через атом Нітрогену азометинової групи і атоми Оксигену карбонільної та окси- груп. Вивчено термічну стійкість отриманих сполук.

**Ключові слова:** кислота Льюїса ( $\text{SnCl}_4$ ), станум (IV),гідразони, координаційні сполуки.

N. V. Shmatkova<sup>1</sup>, G. V. Yalovskiy<sup>1</sup>, I. I. Seifullina<sup>1</sup>, S. E. Samburskii<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Odessa National University, department of general chemistry and polymers,  
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082

<sup>2</sup>Central Customs Directorate of laboratory reseach and expert works  
Gaydara St., 21a, Odessa

## SYNTHESIS, THERMAL STABILITY AND STRUCTURE OF TIN(IV) COMPLEXES WITH AROMATIC ALDEHYDES BENZOYL- (SALICYLOYL)HYDRAZONES

### Summary

The complexes of composition  $[\text{SnCl}_3\text{L}] \cdot n\text{CH}_3\text{CN}$  ( $n=0-2$ ) have been obtained by  $\text{SnCl}_4$  interaction with 2-hydroxy(benz)-1-naphthaldehydes benzoyl-(salicyloyl)hydrazones in acetonitrile. It was proved by methods of electronic, IR- and PMR spectroscopy ligands molecules to be coordinated by tin atom as tridentate ones via azomethine group nitrogen atom and carbonyl and oxy-groups oxygen atoms. The thermal stability of obtained compounds has been studied. The structure schemes are offered.

**Key words:** Lewis acid ( $\text{SnCl}_4$ ), tin(IV), hydrazones, coordination compounds.