

УДК 546.289.131+654.49

**Н. В. Шматкова¹, И. И. Сейфуллина¹, В. Г. Согомоян¹,
С. Э. Самбурский²**¹Одесский 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

²Одесская служба по экспертному обеспечению таможенных органов,
ул. Гайдара, 21а, г. Одесса**ПРОДУКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ SnCl₄ С R-БЕНЗОИЛГИДРАЗОНАМИ
БЕНЗ-(*p*-N,N-ДИМЕТИЛАМИНОБЕНЗ-)АЛЬДЕГИДОВ
В АЦЕТОНИТРИЛЕ**

Изучено взаимодействие SnCl₄ с бензоил(2-гидрокси-бензоил-)гидразонами бензойного (HBb, 2-OH-HBb) и *p*-N,N-диметиламинобензойного (HBdb, 2-OH-HBdb) альдегидов в ацетонитриле. Показано, что с HBb выделяется исходный гидразон (1), а с остальными гидразонами выделены комплексы [SnCl₄(2-OH-HBb)]·1,5CH₃CN (2), [SnCl₄(Bdb-H)](3), [SnCl₄(2-OH-Bdb-H)] (4), состав и строение которых установлены методами элементного анализа, измерением электропроводности (нитробензол), а также термогравиметрии, электронной и ИК спектроскопии. Показано, что в (2–4) реализуется бидентатная O_(C=O/C-O), N_(CH=N)-координация лиганда со стабилизацией как кетонной (O_{C=O}, (2)), так и енольной (O_{C-O}, (3, 4)) форм. В комплексах (3, 4) локализующийся на координационном узле олова отрицательный заряд компенсируется за счёт протонирования третичного атома азота альдегидного фрагмента гидразонов.

Ключевые слова: кислота Льюиса (SnCl₄), олово (IV), гидразоны, координационные соединения.

Известно, что ароилгидразоны ароматических альдегидов, как хелатирующие полидентатные лиганды, отличаются склонностью к таутомерным превращениям и разнообразным способам координации к комплексообразователям различного электронного строения [1].

Характерно, что введение заместителей как в альдегидный, так и в гидразидный фрагменты их молекул существенно сказывается на составе, строении и даже на возможности образования комплексов, причём для одного определённого центрального атома [2].

Ранее нами было изучено взаимодействие бензоил(2-гидрокси-бензоил-)гидразонов 2-гидроксиарилальдегидов (H₂L) со SnCl₄ в ацетонитриле (Solv) и установлено, что в комплексах олова (IV) реализуется молярное соотношение Sn:HL=1:1 с тридентатной координацией кетонной формы лиганда — [SnCl₃(HL)]·nSolv (n=0, 1, 2) через атом азота азометиновой и атомы кислорода карбонильной и оксигрупп альдегидного фрагмента [3].

Целью данного исследования было проследить влияние замены альдегидного фрагмента в молекулах H₂L на состав, строение и свойства про-

дуктов их взаимодействия со SnCl_4 в ацетонитриле. Поэтому в качестве объектов исследования были выбраны бензоил(2-гидрокси-бензоил-)гидразоны бензойного (НВb, 2-ОН-НВb) и *p*-N,N-диметиламинобензойного(НВdb, 2-ОН-НВdb) альдегидов. Их синтезировали реакцией конденсации гидразидов бензойной и 2-гидроксибензойной кислот и соответствующих альдегидов в метаноле кислотным катализом по общей методике [4]. Выход: 76, 86, 78, 80 % для НВb, 2-ОН-НВb, НВdb, 2-ОН-НВdb соответственно. Чистоту полученных гидразонов контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в элюенте хлороформ : метанол = 20 : 1. Идентификацию проводили по $t_{\text{пл}}$ (210, 256°C для НВb, 2-ОН-НВb и 181, 275°C для НВdb, 2-ОН-НВdb соответственно).

Синтез продуктов взаимодействия SnCl_4 (1-4) с гидразонами НВb(1), 2-ОН-НВb(2), НВdb(3), 2-ОН-НВdb (4) осуществляли следующим образом: к насыщенным при $t_{\text{кип}}$ ацетонитрильным растворам 0,001 моль лигандов (НВb, НВdb) в 10мл ацетонитрила и взвесям, содержащим 0,001 моль 2-ОН-НВb и 2-ОН-НВdb в 15 и 20мл растворителя соответственно, прибавляли при непрерывном перемешивании SnCl_4 в количестве 0,001моль (0,12мл) для получения продуктов (1), (3), (4) и 0,002 моль (0,24мл) для получения продукта (2). Растворы (1), (2) и (3) выдерживали при $t = 50^\circ\text{C}$ до начала кристаллизации, а для выделения (4) из соответствующего раствора отгоняли растворитель до объёма 10мл. Затем все реакционные смеси оставляли для изотермического испарения при $t_{\text{комн}}$ для полноты осаждения. Полученные осадки отделяли на фильтре Шотта, промывали эфиром и сушили при $t = 80^\circ\text{C}$ до постоянной массы. Все соединения (1-4) были проанализированы на содержание олова и хлора. Оказалось, что (1) представляет собой исходный гидразон НВb (выход 89%). Результаты элементного анализа и молярной электропроводности (λ) соединений (2-4) приведены в табл. 1.

Таблица 1

Данные элементного анализа и значения молярной электропроводности (2-4)

№	Брутто-формула	Найдено вычислено		λ (нитробензола), $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$	Выход, %
		% Cl	% Sn		
2	$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2\text{SnCl}_4$ $\cdot 1,5\text{CH}_3\text{CN}$	$\frac{24,98}{25,24}$	$\frac{21,31}{21,11}$	6,0	67
3	$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{OSnCl}_4$	$\frac{26,73}{26,89}$	$\frac{22,67}{22,49}$	5,8	81,4
4	$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_2\text{SnCl}_4$	$\frac{25,94}{26,10}$	$\frac{21,50}{21,83}$	5,6	76,3

В работе использованы SnCl_4 “осч” ($\rho=2,03$ г/мл), гидразиды бензойной и 2-гидроксибензойной кислот квалификации “ч”, бензойный и *p*-N,N-диметиламинобензойный альдегиды квалификации “ч”. Органические растворители очищали и абсолютировали по методикам [5].

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

ИК-спектры поглощения ($4000\text{--}400\text{см}^{-1}$) лигандов и комплексов, таблетированных с KBr, записывали на спектрофотометре Specord 75 IR и Shimadzu FTIR-8400S.

Термогравиметрические исследования проводили на Q-derivатографе системы Паулик-Паулик-Эрдей. Образцы нагревали на воздухе от 20 до 1000°C со скоростью 10 град/мин. Навеска вещества 50 мг, держатель образца — платиновый тигель без крышки, эталон — прокаленный оксид алюминия.

Удельную электропроводность 10^{-3} М растворов соединений 2–4 измеряли в нитробензоле с помощью цифрового измерителя С.Л.Р.Е. 7–8, тип электролита определяли в соответствии с таблицами [7]. Электронные спектры растворов гидразонов и комплексов (2–4) в ДМФА снимали на спектрофотометре Specord UV-VIS.

Обсуждение результатов

На основании данных элементного анализа и $t_{\text{пл}}$ было установлено, что комплексообразование со SnCl_4 наблюдается только в случае гидразонов 2-ОН-НВb, НВdb и 2-ОН-НВdb (табл.1). В соответствующих комплексах (2-4) реализуется одинаковое мольное соотношение Sn : лиганд : Cl = 1 : 1 : 4. По результатам измерения электропроводности в нитробензоле ($\text{DN}_{\text{SnCl}_5} = 4,4$) (табл. 1) они являются неэлектролитами состава $[\text{SnCl}_4(2\text{-ОН-НВb})] \cdot 1,5\text{CH}_3\text{CN}$ (2), $[\text{SnCl}_4(\text{Вdb-Н})]$ (3), $[\text{SnCl}_4(2\text{-ОН-Вdb-Н})]$ (4). Комплексы хорошо растворимы в ДМФА, ДМСО и ацетонитриле, средне — в метаноле и нитробензоле ($C=1 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и нерастворимы в диэтиловом эфире и хлороформе.

Способ координации гидразонов в комплексах 2–4 доказывали сравнением ИК спектров гидразонов и соответствующих комплексов с использованием литературных данных [8–10].

При сравнении ИК спектров 2-ОН-НВb и (2) были отмечены следующие изменения: полосы поглощения $\nu(\text{NH})$, $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{CH}=\text{N})$ и $\delta(\text{NH})$ несколько смещаются в низкочастотную область. При этом валентные колебания ОН-группы гидразидного фрагмента сохраняются и появляются новые полосы — $\nu(\text{Sn}\leftarrow\text{N})$ и $\nu(\text{Sn}\leftarrow\text{O})$. Таким образом, исходя из типа ионного распада и состава комплекса, лиганд в нём координируется в кетонной форме и связывается с оловом через атомы азота азометиновой и кислорода карбонильной групп (табл. 2):

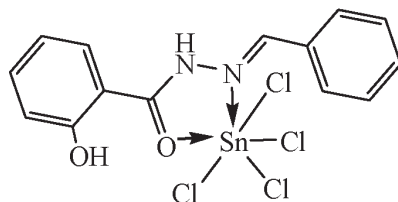
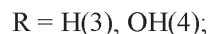
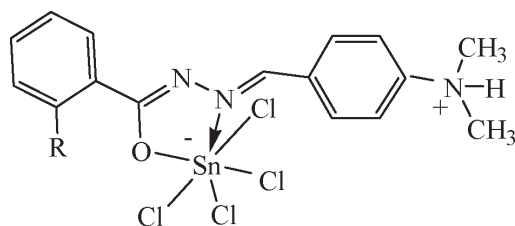


Таблица 2

Данные ИК- спектров гидразонов и комплексов олова (IV)

Соединение	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CH})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=N})$	$\delta(\text{CH})$	$\delta(\text{NH})$	$\nu(\text{Sn-N})$	$\nu(\text{Sn-O})$
2-ОН-НВb	3400-3360ш	3180	3049	1636 оч.с	1618 оч.с	1602 1489	1560 1542	—	—
$[\text{SnCl}_4(2\text{-OH-НВb})] \cdot 1,5\text{CH}_3\text{CN} (2)$	3588сл.	3152ср.	3073 3041 2933	1620	1607	1600с 1490с	1549с 1528с	385сл.	462сл.
НВdb	—	3268	3058	1672 оч.с.	1622ср.	1605с 1580 1488	1538	—	—
$[\text{SnCl}_4(\text{Вdb-Н})] (3)$	—	—	3039	—	1621с.	1606 1586 1498с 1488с	—	387	458
2-ОН-НВdb	3380	3175	3027	1644 оч.с.	1625ср.	1605 1576 1470	1550	—	—
$[\text{SnCl}_4(2\text{-OH-Вdb-Н})] (4)$	3560	—	3097с. 3068с. 3034с.	—	1620	1608с 1586 1508с 1489с	—	387	457

Сравнительный анализ ИК спектров 2 и 3, 4 в области колебаний потенциальных донорных центров показал, что, несмотря на одинаковое мольное соотношение $\text{Sn} : \text{лиганд} : \text{Cl} = 1 : 1 : 4$ в этих комплексах, они резко отличаются. Так в спектрах (3, 4) в отличие от (2) отсутствуют частоты $\nu(\text{NH})$ и $\delta(\text{NH})$, а в области $1605\text{-}1672\text{см}^{-1}$ наблюдаются не три полосы $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{CH}=\text{N})$ и $\delta(\text{CH})$, а только две последние. Это можно объяснить тем, что в комплексе (2) реализуется амидная форма лиганда, а в 3, 4 — имидная, что находит подтверждение в появлении в их ИК-спектрах новой полосы $\nu(\text{Sn}-\text{O})$. Замыкание пятичленного металлоцикла, учитывая энергетическую выгодность хелатообразования, происходит с участием азометинового атома азота, на что указывает появление $\nu(\text{Sn}\leftarrow\text{N})$. С учётом вышеизложенного и появлением в спектрах (3, 4) новых интенсивных полос «третичной аммонийной группы» в области $2330 - 2340\text{см}^{-1}$ [8], можно предположить, что происходит протонирование высокоосновного атома азота ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$). При этом возникновение на нём положительного заряда компенсируется отрицательным, сосредоточенным на координационном узле SnCl_4ON . Следовательно, комплексам (3, 4) соответствует следующая схема строения:



Различная форма гидразонов в комплексах (2-4) была подтверждена данными электронных спектров, при исследовании которых прослеживается следующая закономерность: максимумы всех полос поглощения комплексов (λ_{max}) смещены в длинноволновую область, в том числе и обусловленных внутрелигандным переносом заряда с $\pi \rightarrow \pi^*$ $\text{CH}=\text{N}$ связи в области $300\text{-}400\text{нм}$ [11], (табл. 3). Следует отметить, что в случае комплексов (3, 4) с координацией лигандов в имидной форме смещение достигает $60\text{-}65\text{ нм}$, по сравнению с (2) (амидная форма), где оно составляет 42 нм . Вероятно, за счёт удлинения сопряжённой системы связей гидразогруппы ($-\text{CH}=\text{N}-\text{N}=\text{CH}-$) в спектрах (3,4) происходит сдвиг максимумов полос поглощения в более длинноволновую область (табл. 3).

Таблица 3.

Полосы поглощения в электронных спектрах гидразонов и (2–4).

Соединение	λ_{\max} , ($\varepsilon \cdot 10^{-3}$)		
	2-ОН-НВb	290 (18,4)	300 (19,0)
[SnCl ₄ (2-ОН-НВb)]·1,5CH ₃ CN (2)	320 (17,4)	330 (17,0)	372 (15,0)
НВdb	291 (22,0)	303 (21,6)	331 (19,8)
[SnCl ₄ (Bdb·H)] (3)	320 (19,0)	343 (18,6)	396 (16,2)
2-ОН-НВdb	295 (18,0)	305 (19,0)	335 (16,5)
[SnCl ₄ (2-ОН-Bdb·H)] (4)	325 (17,0)	348 (17,5)	392 (15,5)

Анализ термограмм 2–4 показал, что характер термолиза имеет как общие черты, так и отличия. Так, термолиз (2) начинается двумя эндотермическими эффектами десольватации 1,5 моль CH₃CN при температурах 100 и 150°C, что было доказано расчётами по ТГ (табл. 4) и результатами изотермического закаливания образца при $t = 160^\circ\text{C}$ ($\Delta m_{\text{закали}} = 10,9\%$) с последующим его анализом (найденно / вычислено для [SnCl₄(2-ОН-НВb)]: Sn = 23,75 / 23,70 %, Cl = 28,56 / 28,36 %). Затем в интервале температур 230–310°C следует два эффекта с убылью массы по ТГ, соответствующей удалению 4 моль хлороводорода.

Таблица 4.

Результаты исследования термической устойчивости комплексов (2–4)

Соединение	Температурный интервал ΔT (t_{\max} , °C) $\uparrow\downarrow$	Δm (ТГ), %	$\Delta m_{\text{теор}}$, %
[SnCl ₄ (2-ОН-НВb)]·1,5CH ₃ CN (2)	70–210(100 \downarrow ,150 \downarrow)	8	–1,5CH ₃ CN = 11,0 –4HCl = 26,2
	230–310(260 \downarrow ,280 \downarrow)	28	
	310–460(340 \downarrow)	10	
	460–700(560 \uparrow)	36	
[SnCl ₄ (Bdb·H)] (3)	290–310(300 \downarrow)	13	–4HCl = 27,6
	310–380(375 \uparrow)	16	
	380–560(\downarrow)	10	
	560–760(630 \uparrow)	38	
[SnCl ₄ (2-ОН-Bdb·H)] (4)	270–320(310 \downarrow)	12	–4HCl = 26,8
	320–400(350 \downarrow ,380 \downarrow)	16	
	400–490(460 \downarrow)	8	
	490–760(530 \uparrow ,620 \uparrow)	44	

В отличие от 2, комплексы 3, 4 термически устойчивы вплоть до температуры 270–290°C (табл. 4). Затем происходит удаление 4 моль HCl в два этапа, между которыми отсутствует термически стабильный участок. Дальнейшие эффекты с убылью массы на термогравиграммах связаны с их окислительной термодеструкцией, которая заканчивается, по всей вероятности, образованием SnO_2

Выводы

В результате проведенного исследования было установлено, что введение заместителей в гидразидный и альдегидный фрагменты молекулы бензоилгидразона бензальдегида (HBb) существенно сказывается на способности к комплексообразованию по отношению к SnCl_4 :

- в отличие от HBb с 2-ОН-HBb, HBdb, 2-ОН-HBdb образуются комплексы эквимольного состава (2-4);
- в комплексах (2-4) реализуется одинаковый октаэдрический координационный узел SnCl_4ON , но с различной формой лиганда: с 2-ОН-HBb—амидная (2), а с HBdb, 2-ОН-HBdb—имидная (3, 4);
- в комплексах 3, 4 происходит протонирование атома азота группы $(-\text{NH}^+(\text{CH}_3)_2)$, заряд которой компенсируется отрицательным, сосредоточенным на координационном узле олова, подобно установленному ранее для комплексов Sn(IV) с пиридиноилгидразонами 2-гидроксиарилальдегидов [12].

Литература

1. Dutta R. L., Hossain Md., Munkir. Coordination chemistry. Chemistry of acyl, aroyl, heteroaroylhedrazones and related ligands // J. of Scientific and Ind. Research. — 1985. — Vol. 44. — P. 635–674.
2. Китаев Ю. П., Бузыкин Б. И. Гидразоны. — М.: Наука, 1974. — 416 с.
3. Шматкова Н. В., Яловский Г. В., Сейфуллина И. И., Самбурский С. Э. Синтез, термическая устойчивость и строение комплексов олова (IV) с бензоил-(салицилоил)гидразонами ароматических альдегидов // Вісник ОНУ. — Т. 13, № 12. С. 65–72.
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. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / Наканиси К. — М.: Мир, 1965. — 216 с.
9. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений / Накамото К. — М.: Мир, 1966. — 411 с.
10. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Беллами Л. — М.: ИЛ, 1963. — 590 с.
11. Орисик С. І., Чундак С. Ю., Волков С. В., Пехньо В. І., Харькова Л. Б. Координаційні сполуки родію (III) з саліциліденгидразонами карбонових кислот // Укр. хим. журнал. — 2001. — Т. 6 7, № 1. — С. 3–7.
12. Сейфуллина И. И., Шматкова Н. В. Новый этап в развитии координационной химии ароил-(пиридиноил) гидразонов замещенных бенз-(1-нафт)альдегидов // Вісник ОНУ. — Т. 13, № 2. С. 5–26.

Н. В. Шматкова¹, И. И. Сейфуллина¹, В. Г. Согомонян¹,
С. Э. Самбурский²

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

² Одеська служба по експертному забезпеченню митних органів,
вул. Гайдара, 21а, м. Одеса

ПРОДУКТИ ВЗАЄМОДІЇ SnCl_4 З R-БЕНЗОЇЛГІДРАЗОНАМИ БЕНЗ- (P-N,N -ДИМЕТИЛАМІНОБЕНЗ)АЛЬДЕГІДІВ В АЦЕТОНІТРИЛІ

Резюме

Вивчена взаємодія SnCl_4 з бензоїл-(саліцилоїл)гідразонами бензойного (HBb, 2-OH-HBb) та *para*-диметиламінобензойного (HBdb, 2-OH-HBdb) альдегідів в ацетонітрилі. Показано, що з HBb виділяється початковий гідразон (1), а з іншими гідразонами виділені комплекси $[\text{SnCl}_4(2\text{-OH-HBb})] \cdot 1,5\text{CH}_3\text{CN}$ (2), $[\text{SnCl}_4(\text{Bdb-H})]$ (3), $[\text{SnCl}_4(2\text{-OH-Bdb-H})]$ (4), склад та будова яких встановлено методами елементного аналізу, вимірюванням електропровідності (нітробензол), а також термогравіметрії, електронної та ГЧ спектроскопії. Показано, що в (2-4) реалізується бідентатна $\text{O}_{(\text{C}=\text{O}/\text{C}-\text{O})}, \text{N}_{(\text{CH}=\text{N})}$ -координація ліганда зі стабілізацією як кетонної ($\text{O}_{\text{C}=\text{O}}$, (2)), так і енольної ($\text{O}_{\text{C}-\text{O}}$, (3, 4)) форм. Негативний заряд, який локалізується на координаційному вузлі олова в (3,4), стабілізується за рахунок протонування третичного атома азоту альдегідного фрагмента гідразона.

Ключові слова: кислота Льюїса (SnCl_4), станум (IV), гідразони, координаційні сполуки.

N. V. Shmatkova¹ I. I. Seifullina¹, V. G. Sogomonyan¹ Samburskii S. E.²

¹ Odessa National University, department of general chemistry and polymers,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026

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

PRODUCTS OF INTERACTION OF SnCl_4 WITH R-BENZOYLHYDRAZONES OF BENZ — (PARA-N, N-DIMETILAMINOBENZ) ALDEHYDES IN ACETONITRILE

Summary

The interaction of SnCl_4 with benzoyl-(salicyloyl) hydrazones of benz-(HBb, 2-OH-HBb) and *p*-dimetilaminobenz- (HBdb, 2-OH-HBdb) aldehydes in acetonitrile have been studied. It has been shown, that with HBb the initial hydrazone(1) and with other hydrazones have been isolated complexes $[\text{SnCl}_4(2\text{-OH-HBb})] \cdot 1,5\text{CH}_3\text{CN}$ (2), $[\text{SnCl}_4(\text{Bdb-H})]$ (3), $[\text{SnCl}_4(2\text{-OH-Bdb-H})]$ (4), the composition and structure of which is determined by methods of elemental analysis, conductivity measurements (in nitrobenzene), as well as methods of thermogravimetry, electronic and IR spectroscopy. It has been shown, that in (2-4) is implemented bidentate $\text{O}_{(\text{C}=\text{O}/\text{C}-\text{O})}, \text{N}_{(\text{CH}=\text{N})}$ coordination of ligand with the stabilization of both the ketone ($\text{O}_{\text{C}=\text{O}}$, 2), and enolic ($\text{O}_{\text{C}-\text{O}}$, 3, 4) forms. In 3, 4 the negative charge is located on the coordination site of tin is compensated due to protonation of the tertiary nitrogen atom of aldehyde fragment.

Key words: Lewis acid (SnCl_4), tin (IV), hydrazones, coordination compounds.