

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, термогравиметрический 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-амино- бензойной кислоты (2-NH₂-NBg), неэлектролит состава [SnCl₄(2-NH₂-BgH)] (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.

© Н. В. Шматкова, И. И. Сейфуллина, 2014

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 $[\text{SnCl}_4(4\text{-NH}_2\text{-Bg-H})]$ (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 светложелтый 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: $\nu/\nu_s(\text{NH}_2)$, $\nu(\text{NH}) = 3443, 3224$ и 3177 см^{-1} , $\{\delta(\text{HNC}) + \omega(\text{NH}_2)\} = 1340 \text{ см}^{-1}$, $\{\nu(\text{C=N}) + 5(\text{NH}_2)\} = 1615\text{-}1606 \text{ см}^{-1}$, $\delta_s(^+\text{NH}_3) = 1500 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{as}}/\nu(^+\text{NH}_3) = 3000 \text{ см}^{-1}$, $\nu(\text{Sn-O}) = 560 \text{ см}^{-1}$ и $\nu(\text{Sn} \leftarrow \text{N}) = 452 \text{ см}^{-1}$.

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 ($\text{R} = \text{H}, 4\text{-N}(\text{CH}_3)_2, 2\text{-OH}$). 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 ($\text{R} = 4\text{-N}(\text{CH}_3)_2$ - 2-й $4\text{-NH}_2\text{-HBdb}$; 2-OH - 2-й $4\text{-NH}_2\text{-H}_2\text{Bs}$) 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 атомноэмиссионной 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-IV

№	Брутто-формула	Найдено вычислено					$\lambda_{\text{д}}$ Ом ⁻¹ · см ² · моль ⁻¹		Выход, %
		%Sn	%C	%H	%N	%Cl	CH ₃ CN* нитробензол	DMFA	
2	C ₇ H ₉ N ₃ 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	C ₁₄ H ₁₃ N ₃ 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	C ₁₆ H ₁₆ N ₄ 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	C ₁₈ H ₂₁ N ₅ 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	C ₁₈ H ₂₁ N ₅ 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	C ₁₄ H ₁₃ N ₃ O ₂ 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	C ₁₄ H ₁₃ N ₃ O ₂ 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 201000 °С (скорость нагревания - 10 град/мин, чувствительность ДТА и ДТГ - 1/5 максимальной, эталон - Al₂O₃). 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 1 начала первого эндо-эффекта по ДТА. **ИК-спектры** (4000 - 400см⁻¹) образцов, таблетированных с КВг, записывали на спектрофотометре ББтаТги ТТ1Я-84008, а **масс-спектры** - на приборе МХ-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(NH₂) - координация енольной формы молекулы 4-NH₂-HBg, формируется цвиттер-ионный комплекс [SnCl₄(4-NH₂-Bg-H)] (2), подобный (1) [4].

В результате исследования взаимодействия гидразидных комплексов [SnCl₄(2-NH₂-Bg-H)] (1) и [SnCl₄(4-NH₂-Bg 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 Бп : гидразон : Cl = 1 : 1 : 4 состава [SnCl₄(R-Bb-H) • nCH₃CN, R = 2-NH₂, n = 0 (I), 4-NH₂, n = 1 (II), [SnCl₄(B-Bdb-H) • CH₃CN, R = 2-NH₂ (III), 4-NH₂ (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 [¹²⁰SnCl₃(RBb)]⁺ (I, II) и [¹²⁰SnCl₃(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 χ сначала находятся в пределах 59 - 63 Ом¹-см²-моль¹, а затем в течение 24-48 ч достигают значений 75 - 79 Ом¹-см²-моль¹, характерных для двухионных электролитов ($\lambda = 65 - 90$ Ом⁻¹-см²-моль⁻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 закаливанием при $t_{\text{так}}$ первого эндо-эффекта, зафиксированного на термогравиграмах (табл. 2). При этом наблюдалось совпадение убыли массы (7,2, 8,2 и 7,9 % соответственно) с Δm по ТГ эффекта и $D_{\text{ш, теор}}$, 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 термогравиграмм комплексов I-ГУ 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 (ТГ), %	SnO_2 теор., %	SnO_2 пр.т., %
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 BpO_2 , продукта характерного для термолитических 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 cm^{-1} в спектрах всех аминобензоилгидразонов присутствуют три полосы, ответственные за колебания аминогрупп - $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$, $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$ и $\nu(\text{NH})$, а в области 1680-1600 cm^{-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 cm^{-1} , характеризующая $\nu_{\text{as}} / \nu_{\text{s}}(^+\text{NH}_3)$ - аммонийную полосу соли первичного амина [13]. Наряду с этим в спектрах комплексов смещаются в низкочастотную область на 10-13 cm^{-1} полосы $\sigma(\text{NCO})$, отсутствуют $\nu(\text{C}=\text{O})$ и появляются $\nu(\text{Sn}-\text{O})$ (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 Бп-Л и энергетическая выгодность циклообразования указывают на то, что вторая связь с комплексообразователем реализуется через атом азота $\text{C}=\text{N}$ - 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 $\{\text{BpCl}_4\text{OH}\}^-$ отрицательного заряда. Его компенсация в комплексах I — IV, несмотря на наличие в составе

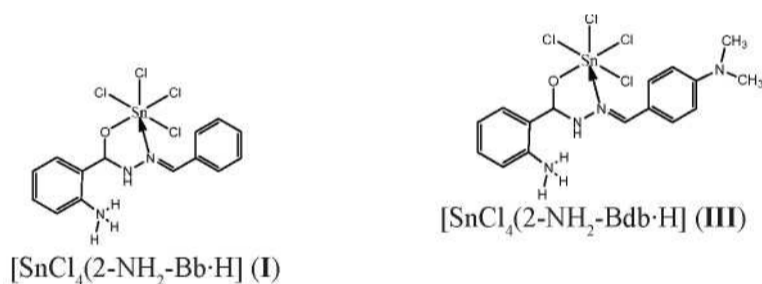
Таблица 3
Данные ИК спектров гидразонов и комплексов I-IV

Соединение	$\nu(\text{NH}) / \nu(\text{NH}_3^+)^*$	$\nu(\text{CH})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu_{\text{ас}} / \nu_{\text{с}} / \delta(\text{CH})$	$\delta(\text{NH})^+ / \delta(\text{NCO})$	$\nu(\text{Sn-N})$	$\nu(\text{Sn-O})$
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 $\nu_{\text{ас}} / \nu_{\text{с}}$ (⁺NH₃) (табл. 3) и $\delta(\text{NH}_3)$ 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:



Взаимодействием комплексов 1,2 с салициловым альдегидом (Я = OH) были получены комплексы с гидразонами, в которых мольное соотношение Бп : 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-гидроксибензойного альдегида. Полученные комплексы представляли собой кристаллические вещества хорошо растворимые

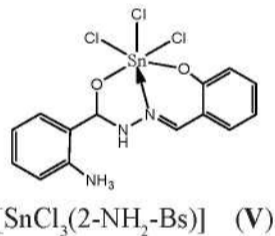
в ДМФА, ДМСО, ацетоне, средне - в нитробензоле и практически нерастворимые в ацетонитриле.

В их масс-спектрах, как и в случае I-IV, присутствовали пики с m/z 36 $[\text{HCl}]^+$ ($I = 83-85 \%$) и оловосодержащих частиц с m/z 428 $[\text{SnCl}_2(\text{NH}_2\text{-Bs})]^+$ ($I = 35-43 \%$), где $\text{NH}_2\text{-Bs}$ - 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 соль-волизу в нём (табл.1).

Соединения V, VI характеризуются высокой термической устойчивостью (стабильны до $360 - 370^\circ\text{C}$) и практически одинаковым типом термораспада (две стадии) (табл. 2). Термолиз сопровождается следующими друг за другом эффектами дегидрохлорирования и деструкции со значительной убылью массы: эндо- ($390 - 400^\circ\text{C}$) и экзо- ($420 - 430^\circ\text{C}$). Конечный продукт термораспада - SnO_2 .

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

Совокупность указанных изменений свидетельствует о реализации в V, VI енольной формы лиганда с тридентатной координацией через азотинитрогенный атом азота и кислорода оксиазинной и окси-групп с образованием координационного узла $\{\text{SnCl}_3\text{O}_2\text{N}\}^-$ по сравнению с $\{\text{SnCl}_3\text{O}_2\text{N}\}^-$ в гидразидных комплексах 1, 2. Компенсация отрицательного заряда, как и в I — IV, происходит за счёт протонирования аминогруппы гидразидного фрагмента. Строение V, VI идентично, ему соответствует приведенная для V схема:



Таким образом, показана принципиальная возможность осуществления внутрисферной конденсации гидразидных цвиттер-ионных комплексов тетраоксида 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 (аминогруппа ароматического кольца), а также цвиттер-ионный тип соединений.

В случае бидентатной координации лиганда сохраняется координационный узел $\{8\text{пC}_1\text{O}_2\text{N}\}^-$, характерный для гидразидных комплексов 1, 2 [3, 4]), а при тридентатной он меняется - $\{8\text{пC}_1\text{O}_2\text{N}\}^-$. Изменение его состава, с учётом жёсткой стабилизации в известных комплексах тетраоксида олова с бидентатными гидразонами четырёх связей Бп - С1 [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. *Гарноеский А.Д.* Современные аспекты синтеза металлокомплексов. Основные лиганды и методы I 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. *Комплексы SnCl₄ з гідрозидами ароматичних кислот.* Синтез, будова та її квантово-хімічне обґрунтування I Н. В. Шматкова, І. І. Сейфулліна, А. І. Дівакова [та ін.] II 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* I Н.В. Шматкова, И. И. Сейфуллина, А.В. Мазепа [та ін.] II 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 замещённых бензойных и пиридинкарбоновых кислот I Н.В. Шматкова II Дис... канд. хим. наук: 02.00.01. - Одесса-2004. - 146 с.
6. *Климова В.А.* Основные микрометоды анализа органических соединений I 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 I Geary W.J. II Coord. Chem. Rev. - 1971. - №7.- P. 81-122.
8. *Сейфуллина И.И.* Комплексы Sn(IV) с пиколиноилгидразонами 2-гидроксibenз-(2-гидроксинафт) альдегидов(H₂P8, H₂Pnf). Кристаллическая структура [SnCl₃(PsH)] CH₃OH и [SnCl₃(PnfH)] CH₃OH/ И.И. Сейфуллина, Н.В. Шматкова, Р.И. Зубатюк [и др.] II 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 I Н.В. Шматкова, И.И. Сейфуллина, А.В. Мазепа II 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 I Mala Nath, Pramendra Kumar Saini, Ashok Kumar H 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 II J. Iran. Chem. Soc. -2011,- V. 8, No2.- P. 477-483
12. *Dutta R.L.* Coordination chemistry. Chemistry of acyl, aroyl, heteroaroylhedralones and related ligands / Dutta R.L., Hossain Md. Munkir II J. ofScientific and Ind. Research. - 1985. - Vol.44. - P.635-674.
13. *Наканиси К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений I 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. II J.Organomet.Chem. - 2010. - V. 695, No5. - P.653-662.
15. *Вазу Балу Сварнали.* Organotin (IV) complexes of aromatic acid hydrazides: Preparation and spectroscopic studies I Basu Baul Swamali, Basu Baul Tushar S., Rivarova T. II 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 I Н.В. Шматкова, И. И. Сейфуллина, О. Ю. Зинченко II Укр. хим. журнал. -2013. - Т. 79, № 3-С.33-39.
17. *Шматкова Н.В.* Комплексы [тетрахлоро-(Х-4-К-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.] II Вісник ОНУ. Хімія. -2013. - Т. 18 (46) - №.2. - С. 16-24.
18. *Шматкова Н.В.* Синтез и особенности кристаллической структуры сольватоккомплексов [SnCl₃(Is-H)]_x Solv (Solv = 2CH₃CN, 2MeOH, DMF), где H₂Is - изоникотиноилгидразон салицилового альдегида»

Шматкова Н.В., Сейфуллина И.И., Старикова З.А. *IX* 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 8п(IV) с К-бензоилгидразами 2-гидроксибенз-(К = Н(Н₂В8), Я=ОН) и 2-гидроксиафт-альдегидов. природа химических связей в комплексе [8пСl₃(НВ8)] / И.И. Сейфуллина, Н. В. Шматкова, А. А. Корлюков // II Межд. конф. Прикладная физико-неорганическая химия-2013. Симферополь: ДИАИПИ. 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 (ІР, 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- aminoben- zoic 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.