

УДК 541.49: 546.814. 131 + 547.288.3

Н. В. Шматкова¹, И. И. Сейфуллина¹, А. И. Дивакова¹, А. В. Мазепа²¹Одесский 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

²Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины,
Люстдорфская дорога, 86, Одесса, 65080, Украина.**ТЕМПЛАТНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ В СИСТЕМАХ ТИПА
«ГИДРАЗИДЫ – SnCl_4 – АЛЬДЕГИДЫ – CH_3CN »**

Изучены продукты взаимодействия в системах «гидразиды 2-R-бензойных, 3-R-2-нафтойных ($\text{R}=\text{H}$, OH) – SnCl_4 – R'- бензойные альдегиды ($\text{R}'=\text{H}$, 4- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$) – CH_3CN » и установлено, что в случае (**R**, **R' = H**) выделяют гидразоны (HL), а во всех остальных – комплексы-неэлектролиты состава $[\text{SnCl}_4(\text{HL})] \cdot n \text{CH}_3\text{CN}$ ($n = 1$ (I), 2 (II); $\text{R} = \text{OH}$, $\text{R}' = \text{H}$) и $[\text{SnCl}_4(\text{L} \cdot \text{H})] \cdot n \text{CH}_3\text{CN}$ ($n = 0, 1$; $\text{R} = \text{H}$, OH , $\text{R}' = 4\text{-N}(\text{CH}_3)_2$ (III-VI)). В комплексах реализуется бидентатная $\text{O}_{(\text{C}=\text{O}/\text{C}-\text{O})}$, $\text{N}_{(\text{CH}=\text{N})}$ – координация кетонной (**R' = H**) или **снольной, протонированной** по третичному атому азота альдегидного фрагмента ($\text{R}' = 4\text{-N}(\text{CH}_3)_2$) формы лиганда. Деструкция I-VI начинается дегидрохлорированием, однако в случае I, II удаление хлора протекает в одну стадию в интервале 230-310 °С, а в случае III-VI – в две и при более высоких температурах (280-310 и 320-405 °С). Исследовано поведение I - VI под действием электронного удара.

Ключевые слова: кислота Льюиса (SnCl_4), гидразиды, гидразоны, темплатная конденсация, координационные соединения.

Известно, что комплексы металлов с гидразонами можно синтезировать разными методами: взаимодействием солей металлов с предварительно полученными конденсацией гидразидов и альдегидов гидразонами (а); с использованием в качестве исходных соответствующих комплексов металлов с гидразидами (b) либо альдегидами (с), а также темплатной конденсацией в системах соль металла – гидразид – альдегид (d) [1, 2]. Выбор метода в каждом отдельном случае зависит от свойств изучаемых объектов. Ранее нами было исследовано взаимодействие SnCl_4 с бензоил-(2-гидроксibenzoил-)гидразонами бензойного (HBb, 2-OH-HBb) и *p*-N,N-диметиламинобензойного (HBdb, 2-OH-HBdb) альдегидов в ацетонитриле и установлено, что комплексы образуются только при наличии заместителей в гидразидном или (и) в альдегидном фрагментах их молекул [3]: $[\text{SnCl}_4(2\text{-OH-HBb})] \cdot 1,5\text{CH}_3\text{CN}$ (1), $[\text{SnCl}_4(\text{Bdb} \cdot \text{H})]$ (2), $[\text{SnCl}_4(2\text{-OH-Bdb} \cdot \text{H})]$ (3). Показано что гидразоны координируются к SnCl_4 бидентатно через атом кислорода карбонильной (1) или оксиазинной (2, 3) групп и азота азометиновой. Совершенствование методик синтеза координационных соединений олова(IV) с указанными гидразонами особенно важно в плане создания веществ, характеризующихся синергизмом действия биологически активных составляющих [4-6]. Поэтому, в продолжение описанных выше исследований нами для синтеза комплексов олова (IV) с гидразонами был выбран метод темплатной конденсации, не требующий предварительного синтеза гидразонов.

Цель данной работы: выделение продуктов, образующихся в системах «гидразиды 2-R-бензойных, 3-R-2-нафтойных (R=H, OH) кислот – SnCl_4 – бензойный и 4-диметиламинобензойный альдегиды – CH_3CN » и сравнение их с комплексами (1-3), а также установление влияния наличия и природы заместителя в ароматическом кольце гидразида и альдегида на состав, строение и выход продуктов темплатной конденсации.

Экспериментальная часть

В работе использованы SnCl_4 «осч» ($\rho=2,03$ г/мл), гидразиды 2-R-бензойных (R = H, OH), 3-R-2-нафтойных (R=H, OH) кислот «хч», бензойный и 4-диметиламинобензойный альдегиды «ч», органические растворители «осч».

Синтез $[\text{SnCl}_4(2\text{-OH-HBb})] \cdot 1,5\text{CH}_3\text{CN}$ (I), $[\text{SnCl}_4(3\text{-OH-HLb})] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (II), $[\text{SnCl}_4(\text{Bdb-H})]$ (III), $[\text{SnCl}_4(\text{Ldb-H})]$ (IV) $[\text{SnCl}_4(2\text{-OH-Bdb-H})]$ (V) и $[\text{SnCl}_4(3\text{-OH-Ldb-H})] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (VI) проводили по следующей методике: к горячим взвесям, содержащим $3 \cdot 10^{-3}$ моль гидразидов в 10 мл ацетонитрила прибавляли $3 \cdot 10^{-3}$ моль SnCl_4 . Полученные светло-желтые растворы выдерживали при 50-55 °С (5 мин.) до прекращения выделения из них белого дыма, а затем прибавляли эквимолярное количество бензальдегида или диметиламинобензальдегида (насыщенный при данной температуре раствор). Образующиеся растворы выдерживали при 50 °С до начала кристаллизации (10-20 мин.), а затем оставляли при 20 °С для полноты осаждения. Полученные осадки отделяли, промывали эфиром (I, II после перекристаллизации из смеси $\text{CH}_3\text{CN} : \text{CH}_3\text{OH} = 3 : 1$), сушили при 80 °С до постоянной массы и анализировали. Выход комплексов и результаты элементного анализа приведены в табл. 1.

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

№	Найдено, %					Брутто-формула	Вычислено, %					Выход, %
	Sn	N	C	H	Cl		Sn	N	C	H	Cl	
I	20,94	8,82	36,25	3,08	24,98	$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2\text{SnCl}_4 \cdot 1,5\text{CH}_3\text{CN}$	21,08	8,70	36,22	3,11	25,21	50,6
II	19,02	8,90	41,77	3,12	22,45	$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$	18,76	8,85	41,73	3,16	22,44	55,6
III	22,34	7,86	36,41	3,18	26,89	$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{OSnCl}_4$	22,49	7,96	36,38	3,22	26,91	91,4
IV	20,23	7,12	41,28	3,30	24,48	$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{OSnCl}_4$	20,55	7,27	41,54	3,29	24,58	93,0
V	21,70	7,72	35,40	2,93	25,84	$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_2\text{SnCl}_4$	21,87	7,74	35,38	2,95	26,17	86,3
VI	18,64	8,64	41,62	3,45	21,98	$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2\text{SnCl}_4 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	18,70	8,82	41,59	3,47	22,37	92,6

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

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

Молярную электропроводность (λ) 0,001 М растворов комплексов в DMF (I-VI) и нитробензоле измеряли на кондуктометре «Эксперт-002» при 25 °C. Тип электролита определяли в соответствии с [8]. Термическую устойчивость соединений изучали в платиновых тиглях на дериватографе Q-1500 D Paulik-Paulik-Erdey в воздушной среде в интервале 20-1000 °C (скорость нагревания – 10 град/мин, чувствительность ДТА и ДТГ – 1/5 максимальной, эталон – Al_2O_3). ИК-спектры (4000-400 см^{-1}), таблетируемых 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°C.

Обсуждение результатов

Исследование продуктов, образующихся в системах «гидразиды 2-R-бензойных, 3-R-2-нафтойных ($R = \text{H}, \text{OH}$) кислот – SnCl_4 – R'- бензойные альдегиды ($R' = \text{H}, 4\text{-N}(\text{CH}_3)_2$) – CH_3CN » показало, что в случае $R = \text{OH}, R' = \text{H}$ и $R = \text{H}, \text{OH}, R' = 4\text{-N}(\text{CH}_3)_2$ независимо от мольного соотношения исходных компонентов и порядка их добавления образуются комплексы олова с продуктами конденсации аминогруппы гидразида с кислородом карбонила бенз- и диметиламинобензальдегидов. В случае отсутствия заместителей одновременно в ароматических кольцах гидразида и альдегида из реакционной смеси кристаллизуются соответствующие бензоил- и 2-нафтоилгидразоны бензальдегида (% Sn = 0, % Cl = 0; $t_{\text{пл.}}$ = 210 и 170°C соответственно), выход которых составляет 60-65 %.

Использование в качестве исходных гидроксозамещённых гидразидов и бензальдегида приводит к образованию комплексов с мольным соотношением Sn : гидразон : Cl = 1 : 1 : 4 – $[\text{SnCl}_4(2\text{-OH-HBb})] \cdot 1,5\text{CH}_3\text{CN}$ (I), $[\text{SnCl}_4(3\text{-OH-HLb})] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (II), где 2-OH-HBb и 3-OH-HLb – гидрокси(бензоил-) нафтоилгидразоны бензальдегида. Выход I, II составляет 50-55%, а в качестве побочного продукта образуются гидразоны, для очистки от которых потребовалась перекристаллизация.

При замене альдегида на диметиламинобензойный независимо от гидразида ($R = \text{H}, \text{OH}$) образуются комплексы с гидразонами, мольное соотношение в которых сохраняется таким, как и в I, II: $[\text{SnCl}_4(\text{Bdb} \cdot \text{H})]$ (III), $[\text{SnCl}_4(\text{Ldb} \cdot \text{H})]$ (IV), $[\text{SnCl}_4(2\text{-OH-Bdb} \cdot \text{H})]$ (V), $[\text{SnCl}_4(3\text{-OH-Ldb} \cdot \text{H})] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (VI), где HBdb, HLdb, 2-OH-HBdb, 3-OH-HLdb – бензоил-, 2-нафтоил-, 2-гидроксibenзоил- и 3-гидроксibenзоил-гидразоны диметиламинобензальдегида соответственно. Следует отметить, что выход комплексов III – VI по сравнению с I, II увеличился вплоть до 86-93 %.

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

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

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

Термораспад комплекса I и десольватированного II начинается при 230°C и проходит в две стадии. Из них первая в интервале $230\text{-}310$ ($260\downarrow$, $280\uparrow$) (I) и $230\text{-}400^\circ\text{C}$ ($280\downarrow\uparrow$) (II) сопровождается убылью массы по ТГ $28,0$ (I) и $23,3\%$ (II) и обусловлена удалением хлора, на что указывает его отсутствие в продукте закалки I при 300°C . На второй ($320\text{-}700$ ($620\uparrow$)(I) и $400\text{-}850^\circ\text{C}$ ($750\uparrow$)(II) происходит окислительная термодеструкция со значительной убылью массы ($46,0 - 46,6\%$) с образованием SnO_2 , масса которого меньше теоретически вычисленной на $11,7$ (I) и $9,2\%$ (II). Вероятно, процесс термолитиза частично сопровождается образованием летучих оловосодержащих частиц. В качестве примера на рис. 1 приведена термогравиграмма (I).

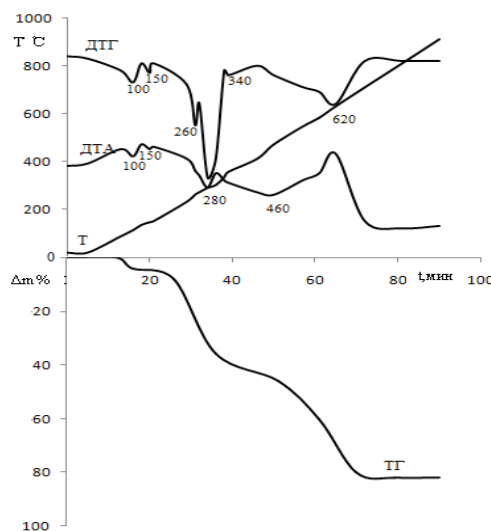


Рис. 1. Термогравиграмма (I).

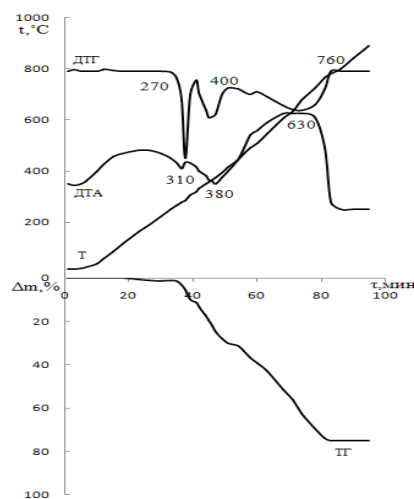


Рис. 2. Термогравиграмма (V).

Термораспад III-V и десольватированного VI также начинается удалением хлора, однако, в отличие от I, II, при более высокой температуре и в две стадии: первая в интервале 290-310(300↓) (III, IV), 270-320(310↓) (V), 260-310(310↓) °C (VI) с убылью массы по ТГ 13,0, 18,0, 12,0, 13,3 % и вторая – 310-380 (375↑)(III), 310-400(380↑) (IV), 320-400 (380↑) (V), 310-530 (390↑) °C (VI) с убылью массы по ТГ 16,0-17,0 (III-V), 23,3% (VI). Это было доказано определением хлора в продукте закалки (V) при 380 °C, на термогравиграмме которого присутствовал термически стабильный участок в узком интервале температур 400-420 °C. Заканчивается термолит при 760-770 °C после интенсивного экзо-эффекта третьей стадии (630 (III-V), 620 °C(VI)) с убылью массы по ТГ (46-49%) и образованием SnO_2 . Следует отметить, что масса его только в случае III меньше теоретически вычисленной на 10,6%, а для остальных комплексов – практически соответствует (2,0-3,7%). В качестве примера на рис. 2 приведена термогравиграмма (V).

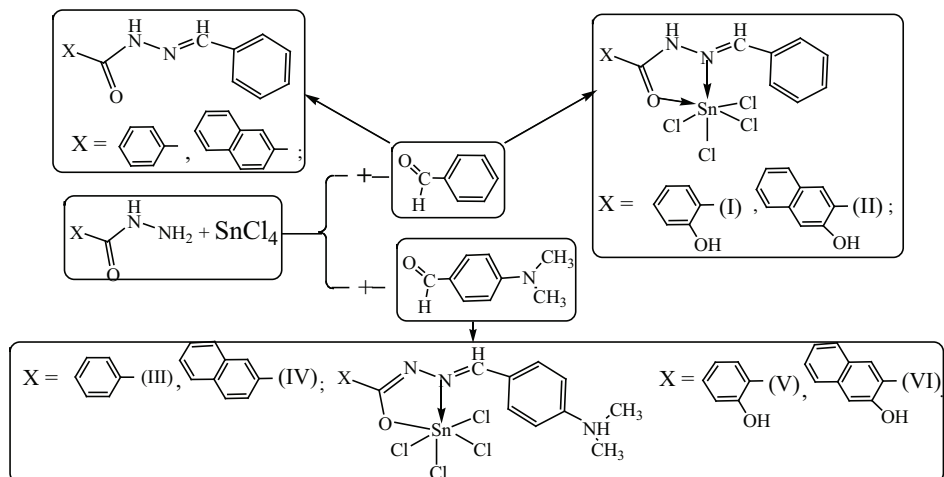
Способ координации гидразонов в комплексах доказывали методом ИК спектроскопии сравнением спектров I-VI и ранее полученных комплексов (1-3) [3] с использованием литературы [9].

В спектрах I, II в высокочастотной области наблюдаются полосы поглощения при 3460-3400, 3190-3152 cm^{-1} и 3073-3041 cm^{-1} , которые можно идентифицировать как $\nu(\text{OH})$, $\nu(\text{NH})$ и $\nu(\text{CH})$ кольца. В области 1620-1530 cm^{-1} наблюдается пять полос при 1630-1620 $\nu(\text{C=O})$, 1615-1607 $\nu(\text{CH=N})$, 1603-1600 $\nu(\text{C=C})$, 1549 и 1528-1520 cm^{-1} $\{\sigma(\text{NH}) + \nu(\text{NCO})\}$. С учётом того, что в спектре комплекса (1) указанные полосы наблюдались в тех же областях спектра, а $\nu(\text{NH})$, $\nu(\text{C=O})$, $\nu(\text{CH=N})$ и $\{\sigma(\text{NH}) + \nu(\text{NCO})\}$ были понижены по сравнению с 2-гидроксibenзоилгидразоном бензальдегида (3180, 1636, 1618, 1560 cm^{-1}), в комплексах I, II сохраняется кетонная форма лиганда, которая связывается с атомом олова через атомы кислорода карбонильной и азота азометиновой групп. Это находит подтверждение в наличии частот $\nu(\text{Sn-O})$ 570-565 cm^{-1} и $\nu(\text{Sn-N})$ 460-453 cm^{-1} . Следует отметить, что также, как и в (1), в спектрах I, II сохраняется приведенная выше частота валентных колебаний гидроксогруппы гидразидного фрагмента, что свидетельствует об отсутствии её координации с атомом олова. Таким образом реализуется координационный узел SnCl_4ON .

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

С учётом данного способа связывания, результатов элементного анализа и измерения электропроводности в комплексах **III-VI** на координационном узле олова (SnCl_4ON) формируется отрицательный заряд. Так как в молекулах лигандов присутствует высокоосновный атом азота ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$), можно предположить, что за счёт его протонирования происходит компенсация отрицательного заряда также, как это было установлено для комплексов (2, 3).

Таким образом, в I-VI реализуется одинаковый координационный узел SnCl_4ON , но с различными таутомерными формами O,N – координированных гидразонов: в (I, II) – амидная, а в (III-VI) – имидная. При этом в (III-VI) на координационном узле олова появляется отрицательный заряд, компенсация которого происходит за счёт протонирования вакантного третичного атома азота диметиламиногруппы альдегидного фрагмента. Результаты темплатной конденсации можно представить следующей схемой:



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

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

3. Синтез комплексов с гидразонами темплатной конденсацией является более удобным и характеризуется высоким выходом 85-93%, по сравнению с системами «гидразоны – SnCl_4 – CH_3CN » только в случае образования комплексов с енольной формой лиганда, т.е. при наличии вакантного донорного атома азота в ароматическом кольце. Выход комплексов с кетонной формой лиганда гораздо ниже (50-52 %), видимо, за счёт протекания побочных реакций. Их синтезировать целесообразно из полученных предварительно гидразонов и SnCl_4 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гарновский А.Д., Васильченко И.С., Гарновский Д.А. Современные аспекты синтеза металлокомплексов. Основные лиганды и методы. – Ростов на/Д.: ЛаПО, 2000. 355с.
2. Кукушкин Ю.Н. Реакционная способность координационных соединений. – Л.: Химия, 1987. 288 с.
3. Шматкова Н.В., Сейфуллина И.И., Согомонян В.Г., Самбурский С.Э. Продукты взаимодействия SnCl_4 с R-бензоилгидразонами бенз-(p-N,N-диметиламинобенз)альдегидов в ацетонитриле // Вісник ОНУ. Хімія. – 2010. – Т. 15, №3. – С.77-84.
4. Wajid Rehman, Amin Badshah, Musa Kaleem Baloch, Saqib Ali. Synthesis, characterization and biological screening of Tri-benzyl tin(IV) complexes of Some Schiff Bases // J. of the Chinese Chem. Soc. – 2004. – Vol. 51. – P. 929-934.
5. Sevim Rollas, Ş. Guniz Kucukguzel. Biological Activities of Hydrazone Derivatives // Molecules. – 2007. – Vol. 12. – P. 1910-1939.
6. Зінченко О.Ю., Шматкова Н.В., Філінова Т.О., Сейфулліна І.Й., Подуст В.С. Антибактеріальна активність ізонікотиноїлгідразону саліцилового альдегіду та його комплексів // Мікробіологія і біотехнологія. – 2009. – №1(5). – С. 44-55.
7. Ключников Н.Г. Руководство по неорганическому синтезу. – М.: Химия, 1965. – 104 с.
8. Geary W.J. The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds // Coord. Chem. Rev. – 1971. – № 7. – P.81-122.
9. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. – М.: Мир, 1965. – 216 с.
10. Narang K.K., Aggarwal A. Salicylaldehyde salicylhydrazone complexes of some transition metal ions // Inorg. Chim. Acta. – 1974. – Vol.9. – P.137-148.

Стаття надійшла до редакції 10.01.12

Н. В. Шматкова¹, І. Й. Сейфулліна¹, А. І. Дивакова¹, О. В. Мазепа²

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

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

ТЕМПЛАТНА КОНДЕНСАЦІЯ В СИСТЕМАХ ТИПУ «ГІДРАЗИДИ – SnCl_4 – АЛЬДЕГІДИ – CH_3CN »

Резюме

Вивчено продукти взаємодії в системах «гидразиди 2-R-бензойних, 3-R-2-нафтойних (R = H, OH) кислот – SnCl_4 – R'-бензойні альдегіди (R'=H, 4-N(CH₃)₂)

— CH_3CN » і встановлено, що в випадку ($\text{R}, \text{R}' = \text{H}$) виділяються гідразони (HL), а у всіх інших — комплекси-неелектроліти з ними, складу $[\text{SnCl}_4(\text{HL})] \cdot n \text{CH}_3\text{CN}$ ($n = 1$ (I), 2 (II); $\text{R} = \text{OH}, \text{R}' = \text{H}$) и $[\text{SnCl}_4(\text{L} \cdot \text{H})] \cdot n \text{CH}_3\text{CN}$ ($n = 0, 1$; $\text{R} = \text{H}, \text{OH}, \text{R}' = 4\text{-N}(\text{CH}_3)_2$ (III-VI)). У комплексах реалізується бідентатна $\text{O}_{(\text{C}=\text{O}/\text{C}-\text{O})}, \text{N}_{(\text{CH}=\text{N})}$ — координація кетонної ($\text{R}' = \text{H}$) або енольної, протонованої по третичному атому Нітрогену альдегідного фрагменту ($\text{R}' = 4\text{-N}(\text{CH}_3)_2$) форми ліганду. Деструкція I-VI починається дегідрохлоруванням, проте у разі I, II видалення хлору протікає в одну стадію в інтервалі 230-310 °C, а в разі III-VI — в дві і при більш високих температурах (280-310 і 320-405 °C). Досліджено поведінку I - VI під дією електронного удару.

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

N. V. Shmatkova¹, I. I. Seifullina¹, A. I. Divakova¹, A. V. Mazepa²

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

²A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, Lustdorskaya doroga, 86, Odessa, 65080, Ukraine.

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

Summary:

The products of interaction in the systems «hydrazides of 2-R-benzoic, 3-R-2-naphthoic acids ($\text{R} = \text{H}, \text{OH}$) – SnCl_4 – R'- benzoic aldehydes ($\text{R}' = \text{H}, 4\text{-N}(\text{CH}_3)_2$) – CH_3CN » were studied and was found, that in the case of ($\text{R}, \text{R}' = \text{H}$) were isolated hydrazones (HL), while all the others — complexes, non-electrolytes with them $[\text{SnCl}_4(\text{HL})] \cdot n \text{CH}_3\text{CN}$ ($n = 1$ (I), 2 (II); $\text{R} = \text{OH}, \text{R}' = \text{H}$) and $[\text{SnCl}_4(\text{L} \cdot \text{H})] \cdot n \text{CH}_3\text{CN}$ ($n = 0, 1$; $\text{R} = \text{H}, \text{OH}, \text{R}' = 4\text{-N}(\text{CH}_3)_2$ (III-VI)). In the complexes is realized bidentate $\text{O}_{(\text{C}=\text{O}/\text{C}-\text{O})}, \text{N}_{(\text{CH}=\text{N})}$ — coordination of ketone ($\text{R}' = \text{H}$) or the enol, the protonated tertiary nitrogen atom of the aldehyde fragment ($\text{R}' = 4\text{-N}(\text{CH}_3)_2$) form of the ligand. Degradation of I-VI begins dehydrochlorination, but in case I, II removal of chlorine proceeds in one stage in the range of 230-310 °C and in the case of III-VI — in two stages at higher temperatures (280-310 and 320-405 °C). The behavior of I - VI under electron impact was investigated.

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