

УДК 541.49:546.47

Н.В.Шматкова, И.И.Сейфуллина, А.В.Мазепа, Л.Н.Огниченко, В.Е.Кузьмин

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСОВ ТЕТРАХЛОРИДА ОЛОВА С ГИДРАЗИДАМИ АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ

В результате взаимодействия SnCl_4 с гидразидами 2-*R*-бензойных ($\text{R}-\text{HBg}$, $\text{R} = \text{H}, \text{OH}, \text{NH}_2$), 3-*R*-2-нафтойных ($\text{R}-\text{HLg}$, $\text{R} = \text{H}, \text{OH}$) кислот в ацетонитриле или в его смеси с бензолом синтезированы комплексы-неэлектролиты $[\text{SnCl}_4(\text{HBg})]$ (I), $[\text{SnCl}_4(\text{HLg})]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ (II), $[\text{SnCl}_4(2\text{-OH}-\text{HBg})]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ (III), $[\text{SnCl}_4(3\text{-OH}-\text{HLg})]$ (IV) и $[\text{SnCl}_4(2\text{-NH}_2\text{-HBg})]$ (V). Изучены особенности их термолитического разложения и фрагментации под действием электронного удара. Предложены схемы строения молекул I–V. Оценка возможности образования исследуемых комплексов проведена полуэмпирическим методом PM3. Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментом.

ВВЕДЕНИЕ. Неослабевающий интерес к гидразидам и их координационным соединениям поддерживается в течение многих лет благодаря открывающимся перспективам их практического использования в медицинской практике [1–3] и сельском хозяйстве [4]. В основном это относится к координационным соединениям *d*-металлов. Получено большое число таких комплексов, проведено их всестороннее исследование, определена структура [5–7]. Особое внимание уделено строению и конформационным характеристикам гидразидной группировки $-\text{C}(\text{O})\text{NHNH}_2$, а также изменениям, происходящим в ней при координации и распределению электронной плотности, особенно в области водородных связей $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$. Проведена классификация стереоизомеров бис-бидентатных и трис-бидентатных октаэдрических комплексов [6, 7], в которых гидразидная группировка в большинстве случаев связывается бидентатно-циклически с комплексообразователем с участием донорных атомов кислорода и азота. Исключение в этом отношении составляют комплексы $[\text{Mn}(\text{Hlg})_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}]\text{Cl}_3$ с гидразидом изоникотиновой кислоты (Hlg) и $[\text{Cd}(\text{HFg})(\text{NCS})_2]$ с гидразидом муравьиной кислоты (HFg) [6].

Структурные особенности гидразидных комплексов привлекают внимание исследователей, стремящихся установить для этих соединений закономерности в ряду состав–строение–свойства, в частности, биологическая активность. В связи с этим мы обратились к изучению олова (IV), поскольку в литературе появились сведения о биологической активности его оловоорганических

производных [8, 9], а также о комплексах $\text{R}'_2\text{SnCl}_2$ с гидразидами *R*-замещенных бензойной кислоты ($\text{R} = \text{H}, 4\text{-Cl}, 2\text{-NH}_2, 4\text{-NH}_2, 2\text{-OH}$), выделенных из хлороформа [10]. Установлено, что они имеют одинаковый состав $[\text{R}'_2\text{SnCl}_2(\text{R}-\text{HBg})]$, представляют собой октаэдры, в которых один хелатный лиганд с бидентатной $\text{O}_{\text{C}=\text{O}}-\text{N}_{\text{NH}_2}$ координацией гидразидной группы и два хлоридных иона находятся в экваториальной плоскости, а R' -группы — в аксиальных плоскостях.

Это послужило стимулом для проведения нами исследований в данном направлении и выбора в качестве комплексообразователя SnCl_4 , взаимодействие которого с гидразидами ароматических кислот не изучено. Цель настоящей работы — выяснить, будет ли реакция комплексообразования SnCl_4 с гидразидами 2-*R*-бензойных ($\text{R}-\text{HBg}$, $\text{R} = \text{H}, \text{OH}, \text{NH}_2$) и 3-*R*-2-нафтойных ($\text{R}-\text{HLg}$, $\text{R} = \text{H}, \text{OH}$) кислот конкурентоспособной по отношению к устойчивым сольватоккомплексам $\text{SnCl}_4\cdot n\text{Solv}$, существующим в протонных и апротонных растворителях (CH_3OH и CH_3CN) [11]. Предстояло синтезировать соответствующие координационные соединения, установить их состав и строение, а также проследить влияние наличия и природы заместителей (OH, NH_2) в ароматическом кольце гидразидов на состав комплексов, проявляемую дентатность и координированную форму лиганда в них.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. В работе использовали SnCl_4 марки ос.ч. ($\rho = 2.226$ г/мл), гидразиды *R*-бензойных ($\text{R} = \text{H}, 2\text{-OH}, 2\text{-NH}_2$), 3-*R*-2-нафтойных ($\text{R} = \text{H}, 2\text{-OH}$) (ч.), органические растворители (ос.ч.).

© Н.В.Шматкова, И.И.Сейфуллина, А.В.Мазепа, Л.Н.Огниченко, В.Е.Кузьмин, 2014

Т а б л и ц а 1

Результаты элементного анализа и некоторые физико-химические характеристики комплексов I–V

Соединение	Брутто-формула	Найдено вычислено, %					λ , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$		Выход, %
		Sn	C	H	N	Cl	CH_3CN	ДМФА	
I	$\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{OSnCl}_4$	29.85	21.22	2.04	7.10	35.75	21	56–67	62
		29.92	21.17	2.02	7.06	35.79			
II	$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{OSnCl}_4$	24.71	31.84	2.71	8.71	29.14	20	58–71	81
		24.34	31.99	2.67	8.61	29.12			
III	$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2\text{SnCl}_4$	26.21	23.84	2.45	9.31	31.26	25	59–68	65
		26.16	23.80	2.42	9.26	31.29			
IV	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{SnCl}_4$	26.41	26.67	2.25	6.31	31.56	27	59–65	69
		26.34	26.62	2.22	6.21	31.51			
V	$\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_3\text{OSnCl}_4$	28.91	20.44	2.21	10.22	34.50	26	55–70	78
		28.83	20.40	2.19	10.20	34.49			

Комплексы $[\text{SnCl}_4(\text{HBg})]$ (I), $[\text{SnCl}_4(\text{HLg})]$, CH_3CN (II), $[\text{SnCl}_4(2\text{-OH-HBg})]$, CH_3CN (III), $[\text{SnCl}_4(3\text{-OH-HLg})]$ (IV), $[\text{SnCl}_4(2\text{-NH}_2\text{-Bg-H})]$ (V) синтезировали взаимодействием эквимольных количеств SnCl_4 и раствора $2\text{-NH}_2\text{-HBg}$, а также взвесей остальных гидразидов ($3 \cdot 10^{-3}$ моль) в 10 мл ацетонитрила, нагретых до 50–55 °С. Полученные светло-желтые растворы выдерживали при этой температуре 5–10 мин до прекращения выделения из них белого дыма, а затем охлаждали до 20 °С (рабочие растворы). При их изотермическом испарении были выделены кристаллические осадки I, III (через 36 ч (I) и 2 ч (III)). Осадки II, IV получены добавлением к их рабочим растворам бензола в объемных соотношениях 1:1 (II) и 4:1 (IV). После отделения на фильтре Шотта соединения I–IV промывали смесью хлороформ : ацетонитрил = 10:1 (I), бензол : ацетонитрил = 10:1 (II, IV) и ацетонитрилом (III), а затем сушили при 80 °С до постоянной массы.

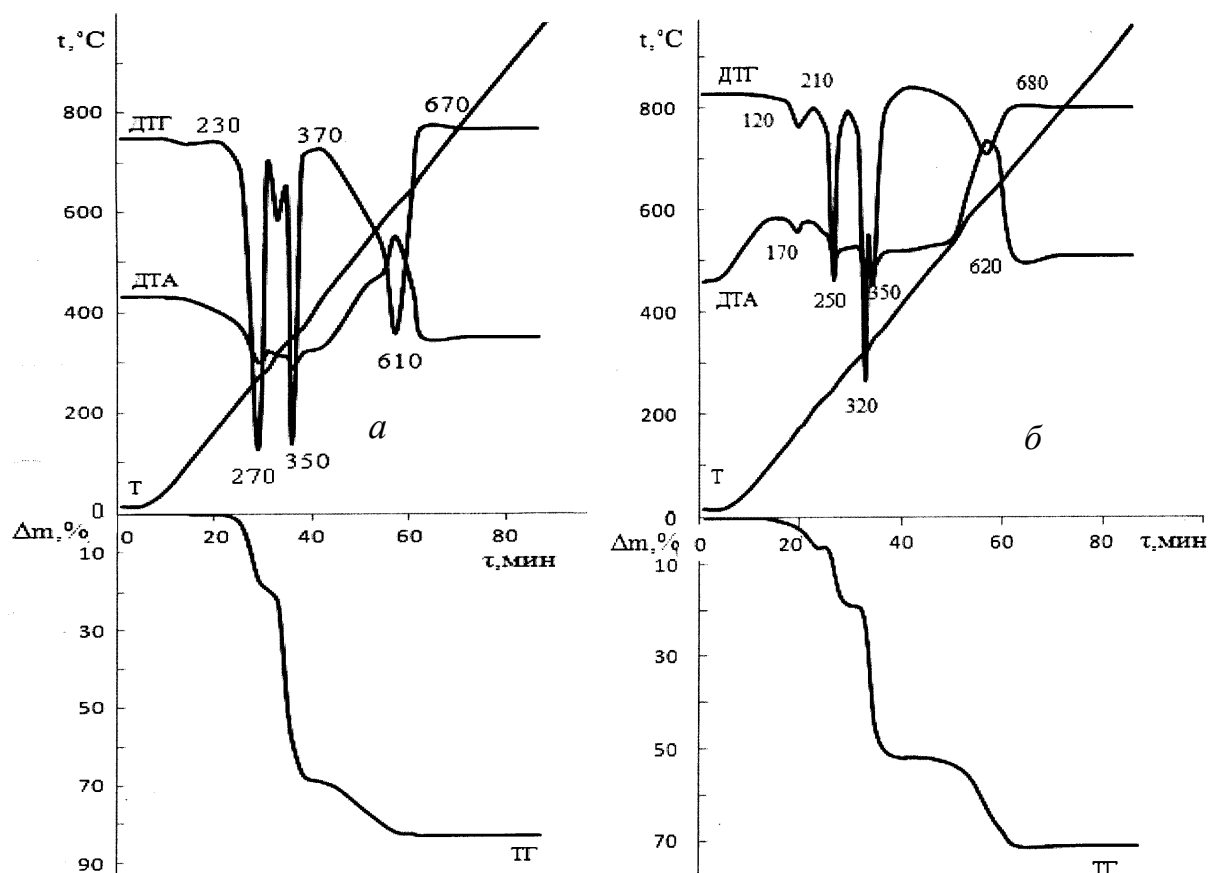
Для получения соединения V густую прозрачную массу, образующуюся после концентрирования смеси его рабочего раствора с бензолом (1:1) в роторном испарителе, растирали с диэтиловым эфиром до образования кристаллического вещества, которое отделяли декантацией.

Выход комплексов и результаты элементного анализа представлены в табл. 1. Его выполняли на полуавтоматическом CHN-анализаторе, содержание хлора определяли меркурометрически [12], олова — методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP) на приборе Optima-2100 DV фирмы Perkin-Elmer. Сольватный состав в соединениях II, III устанавливали элементным анализом продуктов, образующихся в результате изотермического выдерживания указанных комплексов при температурах начала первых эндоэффектов на кривых ДТА их термограмм.

Молярную электропроводность (λ) 0.001 М растворов комплексов в DMF и CH_3CN измеряли на кондуктометре Эксперт-002 при 25 °С, тип электролита определяли в соответствии с таблицами [13].

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). ИК-спектры (4000–400 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. Квантово-химические расчеты были проведены полуэмпирическим методом PM3 с использованием программы HyperChem 7.5 [14].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Исследование взаимодействия тетраоксида олова с гидразидами R-бензойных (R = H, 2-OH, 2-NH₂), 3-R-2-нафтойных (R = H, 2-OH) в метаноле показало, что из него в твердую фазу выделяются гидро-



Термогравиграммы комплексов $[\text{SnCl}_4(\text{HBg})]$ (I) (а) и $[\text{SnCl}_4(2\text{-OH-HBg})]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ (III) (б).

хлориды гидразидов. Замена растворителя на ацетонитрил независимо от мольного соотношения SnCl_4 : гидразид привела, по результатам элементного анализа (табл. 1), к образованию комплексов с одинаковым мольным соотношением $\text{Sn} : \text{гидразид} : \text{Cl} = 1:1:4$. Из этого следовало, что для получения комплексов SnCl_4 с рассмотренными гидразидами необходимо использовать полярный апротонный растворитель.

Комплексы представляют собой кристаллические вещества белого (I–III), желтого (IV) и бежевого (V) цвета, хорошо растворимые в ДМФА, ацетонитриле, средне — в нитробензоле и плохо — в бензоле (II, IV). По результатам измерения электропроводности в ацетонитриле соединения I–V являются неэлектролитами (табл. 1) в соответствии с данными [13]. Это свидетельствует о том, что четыре иона хлора ковалентно связаны с оловом и входят во внутреннюю координационную сферу комплексов. В растворе ДМФА электропроводность компле-

сков I–V постепенно возрастает: значения их λ сначала находятся в пределах $56\text{--}59 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$, а затем в течение 24–48 ч достигают $65\text{--}71 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$, что характерно для двухионных электролитов ($\lambda = 65\text{--}90 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$ [13]). Такое увеличение λ растворов происходит в результате вытеснения одного хлоридного иона из внутренней координационной сферы комплексов.

Анализ термогравиграмм соединений I–V (на рисунке в качестве примера представлены термогравиграммы I, III) показал, что в случае комплексов II, III основному процессу термолитиза предшествует эндоэффект десольватации в интервале температур $120\text{--}210^\circ\text{C}$ (табл. 2). Значения убыли масс при изотермическом выдерживании комплексов при температурах начала указанных эффектов соответствовали рассчитанным по термогравиметрическим кривым (ТГ) и теоретически вычисленным ($-\text{CH}_3\text{CN} = 8.4$ (II) и 9.0% (III)). Содержание хлора в полученных

Т а б л и ц а 2

Результаты исследования термической устойчивости комплексов I–V

Соединение	ΔT (t_{\max} , °C) $\uparrow\downarrow$	Δm (ТГ), %	$\frac{\text{SnO}_{2\text{теор}}}{\text{SnO}_{2\text{практ}}}$
[SnCl ₄ (HBg)] (I)	230–280 (270 \downarrow)	17.8	$\frac{37.9}{16.6}$
	300–370 (320 \downarrow , 350 \uparrow)	50.0	
	370–670 (610 \uparrow)	15.6	
[SnCl ₄ (HLg)]·CH ₃ CN (II)	130–190 (180 \downarrow)	8.0	$\frac{30.9}{18.0}$
	260–320 (290 $\downarrow\uparrow$)	34.0	
	320–460 (440 \uparrow)	26.0	
	460–730 (540 \uparrow , 720 \uparrow)	14.0	
[SnCl ₄ (2-OH-HBg)]·CH ₃ CN (III)	120–210 (170 \downarrow)	8.3	$\frac{33.2}{28.5}$
	240–320 (250 \downarrow)	13.3	
	320–350 (320 \downarrow , 350 \uparrow)	31.6	
	350–680 (620 \uparrow)	18.3	
[SnCl ₄ (3-OH-HLg)] (IV)	200–280 (250 \downarrow , 280 \downarrow)	18.3	$\frac{32.6}{20.0}$
	280–360 (350 $\uparrow\downarrow$)	16.7	
	360–710 (650 \uparrow)	45.0	
[SnCl ₄ (2-NH ₂ -B-H)] (V)	200–360 (260 \downarrow , 340 \uparrow)	38.0	$\frac{36.6}{24.0}$
	360–650 (470 \downarrow , 560 \uparrow)	16.0	
	650–810 (680 \uparrow)	22.0	

продуктах по сравнению с исходными комплексами (табл. 1) соответственно увеличилось до 31.8 (II) и 34.4 % (III).

Термораспад комплексов I–V протекает в три стадии и начинается эндоэффектом с наиболее значительной убылью массы по ТГ (%) в случае соединений II, V. Учитывая, что переход во вторую стадию термолитиза для них сопровождается образованием термически стабильной промежуточной фазы, проведено изотермическое выдерживание II и V при 260 и 200 °C соответственно. Отсутствие хлора в образовавшихся продуктах свидетельствовало о том, что при этом происходит его полное удаление, что характерно для хлорсодержащих комплексов олова (IV) [15]. Наличие дополнительного экзоэффекта и значительная убыль массы (табл. 2) указывают на то, что процесс сопровождается окислительной деструкцией. В отличие от соединений II, V для остальных комплексов первая стадия термолитиза, вероятно, связана с удалением меньшего количества HCl (1.2–1.8 моль). Его полное удаление происходит на второй стадии, что согласуется

с отсутствием хлора в продукте изотермического выдерживания соединения I при 350 °C.

Последняя стадия окислительной термодеструкции органической части молекулы для всех комплексов сопровождается интенсивным экзоэффектом. Конечным продуктом является SnO₂, однако в некоторых случаях его масса оказалась меньше теоретически рассчитанной вплоть до 20 % (табл. 2). Видимо, в результате термолитиза происходит удаление летучих оловосодержащих частиц [15], что согласуется с их наличием в масс-спектрах комплексов. Так, в спектрах соединений I–IV присутствуют пики 225 [SnCl₃]⁺, 36 [HCl]⁺ и соответствующих гидразидов 135 [HBg-1]⁺, 150 [2-OH-HBg-1]⁺, 170 [HLg-1]⁺, 184 [3-OH-HLg-1]⁺, а в спектре V — комплексных частиц с m/z 361 [¹²⁰SnCl₃(2-NH₂-Bg)]⁺ и 36[HCl]⁺. Такое различие в поведении комплексов под действием электронного удара свидетельствует о более высокой проч-

ности связей олова с 2-аминобензгидразидом в комплексе V и его структурном отличии от I–IV.

Способ координации гидразидов в комплексах I–V определяли сравнением их ИК-спектров [16–20]. Основное внимание уделено полосам поглощения, ответственным за колебания функциональных групп — потенциальных центров координации к олову. В спектрах незамещенных гидразидов в высокочастотной области наблюдаются колебания ν_{as}/ν_s (NH₂)-групп и амидной ν (NH) при 3350, 3210 см⁻¹ (HBg), 3305, 3200 см⁻¹ (HLg), а также интенсивные полосы поглощения ν (C=O), δ (NH₂) при 1682, 1625 (HBg) и 1670, 1620 см⁻¹ (HLg) соответственно. В спектрах их комплексов I, II полосы δ (NH₂) претерпевают высокочастотный сдвиг: 1640 (I) и 1630 см⁻¹ (II), а все остальные указанные выше — низкочастотный: 3280, 3195, 1655 (I), 3270, 3160, 1645 см⁻¹ (II). Такие изменения, с учетом появления в спектрах I, II колебаний ν (Sn←N) при 455 (I), 472 см⁻¹ (II) и ν (Sn←O) при 565 (I), 575 см⁻¹ (II) [10, 15] свидетельствуют о циклической бидентатной координации гидразидов с участием карбони-

льного атома кислорода и атома азота гидразидной аминогруппы.

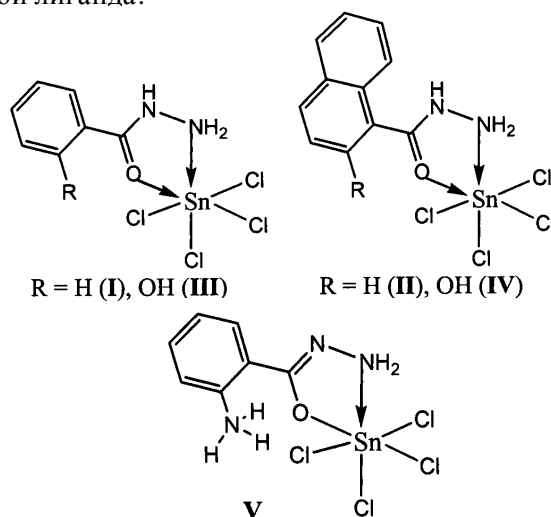
В спектрах гидразидов гидроксозамещенных кислот в высокочастотной области, характерной для $\nu(\text{OH})$, $\nu(\text{NH})$, $\nu_{as}/\nu_s(\text{NH}_2)$ -групп, обнаружены три полосы при 3480—3475, 3330—3320 и 3210—3200 cm^{-1} . В спектрах соответствующих комплексов III, IV полоса $\nu(\text{OH})$ сохраняется (3473—3470 cm^{-1}), а частоты колебаний связей NH понижаются (3310, 3180 cm^{-1}). В области 1660—1600 cm^{-1} в спектрах III, IV вместо двух полос, $\nu(\text{C}=\text{O})$ и $\delta(\text{NH}_2)$, характерных для исходных гидразидов (1646, 1621 cm^{-1} (2-OH-HBg) и 1648, 1615 cm^{-1} (3-OH-2-HLg)), наблюдается только одна при 1625 cm^{-1} . Это происходит вследствие наложения полос $\nu(\text{C}=\text{O})$ на $\delta(\text{NH}_2)$, вызванное понижением частот первой и повышением — второй. Учитывая появление новых полос $\nu(\text{Sn}\leftarrow\text{N})$ и $\nu(\text{Sn}\leftarrow\text{O})$: 468, 580 cm^{-1} (III) и 458, 569 cm^{-1} (IV), в соединениях III, IV, как и в I, II, реализуется одинаковая кетонная форма бидентатно координированного гидразида. Гидроксогруппа остается вакантной [19, 20].

Сравнительный анализ ИК-спектров комплекса V и гидразида (2-NH₂-HBg : $\nu_{as}/\nu_s(\text{NH}_2) = 3443/3324$, $\nu(\text{NH}) = 3177$, $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1640$, $\delta(\text{NH}_2) = 1620$ cm^{-1}) показал, что полоса $\nu(\text{C}=\text{O})$ в спектре V отсутствует, а частоты $\nu_{as}/\nu_s(\text{NH}_2)$, $\nu(\text{NH})$ наблюдаются при 3443, 3224 и 3177 cm^{-1} . В отличие от комплексов I–IV, в спектре V в области колебаний $\delta(\text{HNC})$ и веерных деформационных колебаний $\omega(\text{NH}_2)$ наблюдается только полоса при 1340 cm^{-1} вместо двух, характерных для комплексов I–IV: 1432, 1340 (I), 1427, 1335 (II), 1427, 1355 (III), 1410, 1310 cm^{-1} (IV). В спектре V, так же как и в II–IV, появляются полосы $\nu(\text{Sn}-\text{O}) = 561$ cm^{-1} и $\nu(\text{Sn}\leftarrow\text{N}) = 450$ cm^{-1} . Набор полученных данных свидетельствует о координации 2-NH₂-HBg в енольной форме с образованием связей олова с оксиазинным атомом кислорода и атомом азота гидразидной аминогруппы. Это сопровождается замыканием пятичленного цикла. Такая координация предполагает присутствие в спектре комплекса V частот $\nu(\text{C}=\text{N})$, однако идентифицировать их достаточно сложно, так как область колебаний при 1615—1606 cm^{-1} практически совпадает с $\delta(\text{NH}_2)$ [20].

С учетом электронейтральности молекулы V, енольной формы гидразида и наличия четы-

рех хлоридных ионов компенсация возникающего на координационном узле $\{\text{SnONCl}_4\}$ отрицательного заряда могла произойти только за счет протонирования вакантного атома азота аминогруппы ароматического кольца.

На основании приведенных выше данных комплексы I–IV относятся к молекулярным хелатам, а V — к хелатам с цвиттер-ионной формой лиганда:



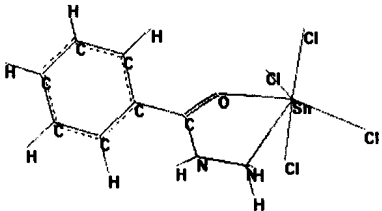
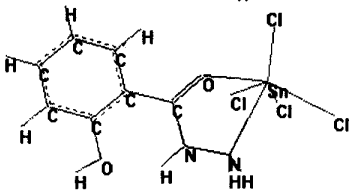
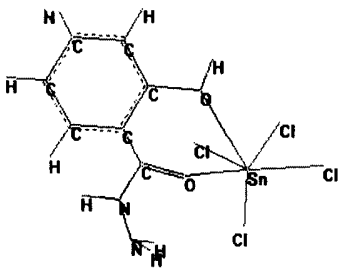
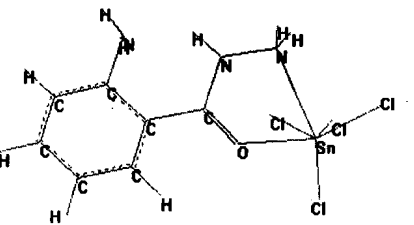
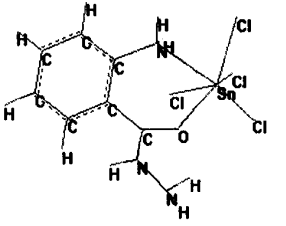
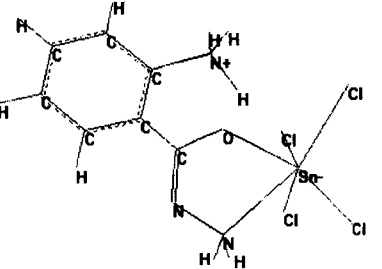
Для подтверждения выводов о координации гидразидов в изучаемых комплексах I–V с помощью полуэмпирического метода PM3 была проведена оценка возможности образования смоделированных структур комплексов (в соответствии с экспериментальными данными о составе комплексов I, III, V и характерного для олова (IV) координационного числа, равного шести) как с бидентатно-циклической гидразидной группировкой в кетонной $-\text{C}(\text{O})\text{NHNH}_2$ (I, III, V) и енольной (Vб) формах, так и с включением в координацию заместителей в бензольном кольце OH– (IIIa) и NH₂- групп (Va) (табл. 3).

Для структур соединений I, III в результате квантово-химических расчетов была подтверждена их энергетическая выгодность, длины связей $\text{C}=\text{O}$ и $(\text{H})\text{N}-\text{C}$ в них соответствуют кетонной форме, однако увеличены по сравнению со среднестатистическими величинами, характерными для свободной амидной группы (1.235 и 1.334 Å соответственно [21]), что объясняется связыванием атома кислорода карбонильной группы с оловом.

Следует отметить, что гидроксогруппа бен-

Т а б л и ц а 3

Расчетные данные для комплексов

Комп- лекс	Строение комплекса	$-E_{\text{общ}}$, ккал/моль	Длины связей в гидразидном фрагменте, Å				
			C=O (C-O)	C-NH (C=N)	N-N	Sn-O	Sn-N
I		2185.96	1.251	1.416	1.458	2.143	2.590
III		2291.36	1.258	1.407	1.457	2.114	2.582
IIIa		2285.41	1.263	1.384	1.443	2.055 Sn-(O=C), 2.956 Sn-OH(Ph)	
V		2353.50	1.270	1.414	1.456	2.096	2.601
Va		2355.48	1.266	1.371	1.439	2.083	2.538
Vб		2363.03	1.316	1.321	1.431	2.034	2.444

зольного кольца не участвует в координации, так как при оптимизации соответствующей структуры IIIa происходит значительное увеличение длины связи Sn–O(H) до 2.956 Å, искажение октаэдрической конфигурации. Образование такого комплекса энергетически менее выгодно по сравнению с соединением III, что коррелирует с данными ИК-спектроскопии.

Связывание аминогруппы ароматического кольца с атомом олова (Va) вместо гидразидной (V) не сопровождается искажением его полиэдра, а энергетическая выгодность структуры Va не уступает бидентатно-циклической V. Вместе с тем, по сравнению с V и Va структура Vб представляется наиболее вероятной, так как переход от реализующейся в них кетонной формы лиганда в енольную (Vб) вызывает более значительное понижение энергии и упрочнение связей Sn–O и Sn–N, что подтверждается данными как масс-спектрометрии, так и ИК-спектроскопии. Связи в оксиазиновом фрагменте N=C–O (Vб) делокализованы: величины их длин являются промежуточными (1.32 Å) между соответствующими среднестатистическими двойными и одинарными — $d(C_{sp^2}=N) = 1.279 \text{ \AA}$ и $d(C-O)$ в енольных эфирах (спиртах) C=C–O–Alk (1.354 Å) [21] и согласуются с енольной формой лиганда [22]. Аналогичные изменения обнаружены в результате РСА комплекса меди (II) с енольной формой N,N-диэтилбензгидразида ($d(C-O) = 1.300$, $d(C=N) = 1.295 \text{ \AA}$) [23], а также комплекса Sn (IV) с пиколиноилгидразами ароматических альдегидов ($d(C-O) = 1.302$, $d(C=N) = 1.299 \text{ \AA}$) [22].

Таким образом, совокупностью рассмотренных методов исследования установлено, что в синтезированных комплексах реализуется координационный узел {SnCl₄ON} и бидентатная (O, N)-координация гидразидного фрагмента лиганда, таутомерная форма которого определяется наличием и природой заместителя в ароматическом кольце: в случае R = H, OH стабилизируется кетонная форма (I–IV), а при наличии R = NH₂ — енольная (V); отрицательный заряд на координационном узле олова в комплексе V компенсируется за счет протонирования вакантного атома азота аминогруппы ароматического кольца.

РЕЗЮМЕ. В результаті взаємодії SnCl₄ з гідратидами 2-R-бензойних (R–HBg, R = H, OH, NH₂), 3-R-2-нафтоїних (R–HLg, R = H, OH) кислот в ацетонітрилі або в його суміші з бензолом синтезовано комплекси-неелектроліти [SnCl₄(HBg)] (I), [SnCl₄(HLg)]·CH₃CN (II), [SnCl₄(2-OH–HBg)]·CH₃CN (III), [SnCl₄(3-OH–HLg)] (IV) и [SnCl₄(2-NH₂–HBg)] (V). Вивчено особливості їх термолізу та фрагментації під дією електронного удару. Запропоновано схеми будови молекул сполук I–V. Оцінку можливості утворення комплексів проведено полуміричним методом PM3. Отримані результати добре узгоджуються з експериментальними даними.

SUMMARY. Complexes-nonelectrolytes [SnCl₄(HBg)] (I), [SnCl₄(HLg)]·CH₃CN (II), [SnCl₄(2-OH–HBg)]·CH₃CN (III), [SnCl₄(3-OH–HLg)] (IV) and [SnCl₄(2-NH₂–HBg)] (V) were synthesized by reacting SnCl₄ and hydrazides of 2-R-benzoic (R–HBg, R = H, OH, NH₂), 3-R-2-naphthoic (R–HLg, R = H, OH) acid in acetonitrile solution or in its mixture with benzene. Features of their thermolysis and fragmentation by electron impact have been studied. Schemes of molecular structures for I–V complexes have been proposed. The estimation of possibility of formation for the investigated complexes was carried out by the semiempirical PM3 method. The obtained results are in good concordance with experimental data.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Машковский М.Д.* Лекарственные средства. -М.: Новая волна, 2001.
2. *Альберт А.* Избирательная токсичность. Физико-химические основы терапии / Пер. с англ. -М.: Медицина, 1989. -Т. 2.
3. *Буцко С.С., Шманько П.И., Деметер Е.С., Бузаи В.М.* // Проблемы современной бионеорганической химии. -1980. -№ 4. -С. 217–223.
4. *Русаква М.Ю., Галкин Б.Н., Филиппова Т.О. и др.* // Микробиология и биотехнология. -2009. -№ 6. -С. 69–74.
5. *Швелашвили А.Е., Мачхошвили Р.И.* // Журн. неорган. химии. -1996. -41, № 4. -С. 570–586.
6. *Миминошвили Э.Б.* // Журн. структур. химии. -2009. -50, № 7. -С.174–181.
7. *Мачхошвили Р.Н., Щелоков Р.Н.* // Координац. химия. -2000. -26, № 10. -С. 723–732.
8. *Bacchi A., Bonardi A., Carcelli M. et al.* // J. Inorg. Biochem. -1998. -69, № 1–2. -P. 101–112.
9. *Mala Nath, Pramendra Kumar Saini, Ashok Kumar* // J. Organomet. Chem. -2010. -695, № 9. -P. 1353–1362.
10. *Basu Baul Swarnali, Basu Baul Tushar S., Rivarova E.* // Synth. and React. Inorg. and Metal-Org. Chem. -1999. -29, № 2. -P. 215–231.

-
11. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных средах / Пер.с англ. -М.: Мир, 1971.
 12. Cheng F.W. // Microchem. J. -1959. -**24**, № 6. -P. 989—991.
 13. Geary W.J. // Coord. Chem. Rev. - 971. -№ 7. -P. 81—122.
 14. HyperChem 7.5 software Hypercube Inc., 1115, NW 4th Street, Gainesville, FL 32601 USA. Trial version from <http://www.hypercube.com>
 15. Sedaghat T., Monajjemzadeh M. // J. Iran. Chem. Soc. -2011. -**8**, № 2. -P. 477—483.
 16. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. -М.: Мир, 1965.
 17. Харитонов Ю.Я., Мачхошвили Р.И., Гогоршвили П.В. // Журн. неорган. химии. -1972. -**17**, № 4. -С. 1059—1066.
 18. Мачхошвили Р.И., Шаламберидзе Т.В., Щелоков Р.Н. // Там же. -1983. -**28**, № 5. -С. 1213—1218.
 19. Харитонов Ю.Я., Мачхошвили Р.И., Генералова Н.Б., Щелоков Р.Н. // Там же. -1975. -**20**, № 4. -С. 965—971.
 20. Харитонов Ю.Я., Мачхошвили Р.И., Генералова Н.Б. // Там же. -1974. -**19**, № 6. -С. 1564—1569.
 21. Structure Correlation / Ed. H.V.Burgi, J.D.Dunitz. -New York: VCH, Weinheim. -1994. -2. - P. 767.
 22. Сейфуллина И.И., Шматкова Н.В., Зубатюк Р.И. и др. // Журн. неорган. химии. -2013. -**58**, № 1. -С. 29—35.
 23. Гусев В.Ю., Радущев А.В., Слепухин П.А., Внутских Ж.А. // Там же. -2008. -**53**, № 1. -С. 83—90.

Одесский национальный университет
им. И.И.Мечникова
Физико-химический институт им. А.В.Богатского
НАН Украины, Одесса

Поступила 31.01.2014