

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО ПАРА КОМПЛЕКСОВ ОЛОВА(IV) С ТРИДЕНТАТНЫМИ ИМИНОПИРИДИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

**Б.И. Петров, А.В. Пискунов, О.Ю. Трофимова,
Н.М. Лазарев, Т.С. Почекутова, В.В. Семёнов**
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
г. Нижний Новгород, Россия

Изучение термических свойств и получение температурных зависимостей давления насыщенного пара комплексов Sn(IV) с тридентатными иминопипридиновыми лигандами методами дифференциальной сканирующей калориметрии и эффузионного метода Кнудсена позволяет применять изучаемые соединения для получения плёнок и покрытий в качестве люминесцентных материалов, а так же компонентов для нелинейной оптики. В качестве объектов исследований выбраны координационные соединения олова(IV), содержащие тридентатные основания Шиффа: 4-(трет-бутил)-2-((пиридин-2-илметил)амино)фенолятотрихлоролово(IV) (**1**), 2,4-ди-третбутил-6-((пиридин-2-илметил)амино)фенолятотрихлоролово(IV) (**2**), 4-метил-2-((пиридин-2-илметил)амино)фенолятотрихлоролово(IV) (**3**), 5-метил-2-((пиридин-2-илметил)амино)фенолятотрихлоролово(IV) (**4**) и 4-хлор-2-((пиридин-2-илметил)амино)фенолятотрихлоролово(IV) (**5**). Соединения были получены методом темплатного синтеза из тетрахлорида олова, различных о-аминофенолов и α -карбонилзамещённых пиридинов содержат иминопипридиновую функцию, способную к ковалентному связыванию с металлом фенольную группу. Состав и строение комплексов подтверждён данными элементного анализа, ИК- и ЯИР-спектроскопии. По данным РСА, проведённого при 120 К на дифрактометре Agilent Xcalibur (ω -сканирование, MoK α -излучение, $\lambda = 0,71073$ Å) кристаллов **2** [C₂₀H₂₅N₂OCl₃Sn, $M = 534,502$; сингония моноклинная, группа симметрии P2₁/c; параметры ячейки: $a = 13,9657(2)$, $b = 12,12140(10)$, $c = 14,3489(2)$ Å; $\beta = 109,512(2)$ град; $V = 2289,68$ Å³; всего отражений 45565; независимых отражений 6696; $R_{int} 0,0525$; $R_1 = 0,0262$, $wR_2 = 0,0469$]. Координационный полиэдр олова – искажённый октаэдр, в экваториальной плоскости которого лежат гетероатомы органического лиганда и один из галоидных заместителей. Остальные два хлорных лиганда занимают апикальное положение. Тридентатный лиганд практически плоский. Структура зарегистрирована в Кембриджском банке структурных данных (№ 1849152; ccdc.cam.ac.uk/getstructures). Методом ДСК в интервале температур 25–500 °С изучены фазовые переходы соединений **1–5**. Для всех изученных комплексов выявлен эндотермический переход, связанный с плавлением. Температурные зависимости давления насыщенного пара комплексов **1–5** получали с помощью эффузионного метода Кнудсена с весовой регистрацией количества сублимированного вещества в температурных интервалах 221–256, 240–270, 229–259, 220–260 и 204–240 °С для **1**, **2**, **3**, **4** и **5** соответственно. Рассчитаны термодинамические параметры процессов сублимации. Установлено влияние строения и заместителей в лиганде на летучесть исследуемых соединений.

Ключевые слова: металлоорганические комплексы олова(IV), основания Шиффа, ДСК, эффузионный метод Кнудсена, фазовый переход, давление пара, термодинамические параметры сублимации.

Введение

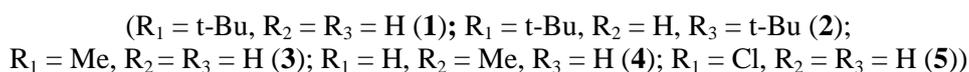
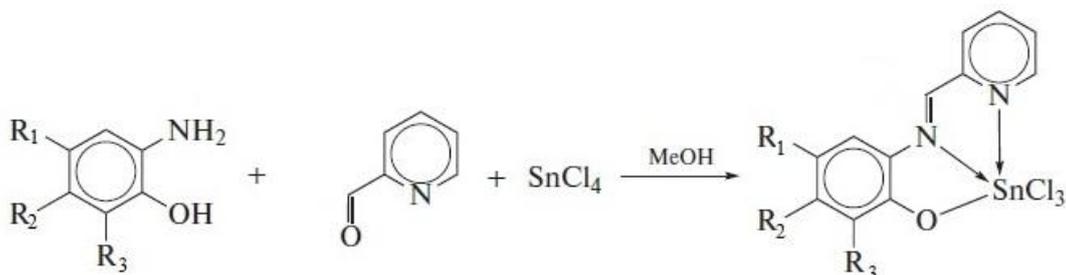
Комплексы олова(IV), полученные методом темплатного синтеза из тетрахлорида олова, различных о-аминофенолов и α -карбонилзамещённых пиридинов, содержащие иминопипридиновую функцию, способную к ковалентному связыванию с металлом фенольную группу, являются перспективным классом химических соединений металлов [1]. Подобные соединения из-за разнообразия получаемых производных успешно решают ряд прикладных задач [2–6]. Например, можно отметить, что соединения олова обладают антимикробными [7], бактерицидными [8], противогрибковыми [9], противовоспалительными [10] и другими свойствами. Кроме того, на их основе

получены люминесцентные материалы [11–15], а также компоненты для создания материалов нелинейной оптики [16].

Для получения плёночных покрытий осаждением из паровой фазы необходимо иметь количественные данные о термических превращениях и температурных зависимостях давления насыщенного пара. С этой целью в настоящей работе представлены результаты исследования термических превращений методом ДСК в интервале температур 25–500 °С. Так же с помощью эффузионного метода Кнудсена с весовой регистрацией количества сублимированного вещества получены температурные зависимости давления насыщенного пара исследуемых веществ. Рассчитаны термодинамические параметры процессов сублимации. Установлено влияние строения и заместителей в лиганде на летучесть исследуемых соединений.

Экспериментальная часть

Синтез комплексов олова 1–5 с тридентатными ONN-лигандами проводили в аэробной атмосфере по реакции, приведённой на схеме:



Подробно методика получения комплексов олова с основаниями Шиффа из тетрахлорида олова, различных замещённых о-аминофенолов и α-карбонилзамещённых пиридинов описана в работе [1], в которой приведены данные C,H-анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) комплекса **2** проведён на дифрактометре Agilent Xcalibur E (ω-сканирование, MoK_α-излучение, λ = 0,71073 Å, T = 100(2) K). Структура решена прямым методом и уточнена полноматричным МНК по F_{hk}^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов. Водородные атомы в **2** были помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены изотропно с фиксированными тепловыми параметрами $U(H)_{iso} = 1,2U(C)_{eq}$. Интегрирование экспериментальных наборов интенсивностей, учёт поглощения и уточнения структур проведены с использованием программных пакетов SAINT [17], SADABS [18], SHELX [19] и CrysAlisPRO [20]. Структура зарегистрирована в Кембриджском банке структурных данных (№ 1849152; ccdc.cam.ac.uk/getstructures). Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного эксперимента более подробно приведены в [1].

Дальнейшие эксперименты по изучению термических свойств комплексов 1–5 проводили после их возгонки в вакууме (10⁻³ мм рт. ст. при 150 °С).

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) была использована для изучения фазовых переходов соединений 1–5 с помощью прибора DSC 204 F1 Phoenix (Netzsch Gerätebau, Германия) в интервале температур 25–500 °С. Конструкция прибора и методика эксперимента аналогичны представленным в работах [21–22]. Проверку надежности работы прибора осуществляли посредством стандартных калибровочных экспериментов по измерению термодинамических характеристик плавления н-гептана, ртути, индия, олова, свинца, висмута и цинка. Установлено, что устройство и методика измерений позволяют оценивать температуры превращений с точностью ±0,5 °С, а энтальпии фазовых переходов – с погрешностью эксперимента не выше ±1 %. Измерения комплексов проводились в атмосфере аргона со скоростью нагрева 5 град/мин.

Эффузионный метод Кнудсена [23–24] использовался для получения температурных зависимостей давления насыщенного пара комплексов 1–5. Для этого применялась эффузионная камера из нержавеющей стали диаметром 9 мм и высотой 11 мм. Эффузионное отверстие представ-

ляет собой короткую трубку длиной $l = 0,05$ мм и диаметром $r = 0,35$ мм. Отношение площади испарения к площади эффузионного отверстия составило 660. Исходя из того, что $0 < l/r \leq 1,5$; коэффициент Клаузинга, характеризующий сопротивление отверстия потоку пара, рассчитывали по формуле

$$K = \frac{1}{1 + 0,5 \frac{l}{r}}.$$

Таким образом, произведение коэффициента Клаузинга на площадь эффузионного отверстия составило $K \cdot S = 8,14 \cdot 10^{-4}$ см².

Исследуемое вещество при нагревании эффузионной камеры в вакууме (1×10^{-4} – 1×10^{-3} мм рт. ст.) возгоняется, а количество сублимирующегося через равные промежутки времени вещества определяется по потере веса эффузионной камеры с помощью весов Мак-Бена. Чувствительность весов определяли взвешиванием калибровочных грузиков, имеющих известную массу, и эта величина составила $(1,0162 \pm 0,0002)$ г на 1 мм шкалы катетометра (КМ-8). Температура эффузионной ячейки измерялась с помощью Pt/Rh термопары ($\pm 0,1$ °C).

Давление пара рассчитывали по формуле:

$$p = 17,14 \frac{\Delta m}{K \cdot S \cdot t} \sqrt{\frac{T}{M}},$$

где p – давление пара исследуемого вещества, мм рт. ст.; Δm – изменение массы ячейки с веществом, г; S – площадь эффузионного отверстия, см²; K – коэффициент Клаузинга; t – время эффузии, с; T – температура опыта, К; M – молярная масса вещества, г/моль.

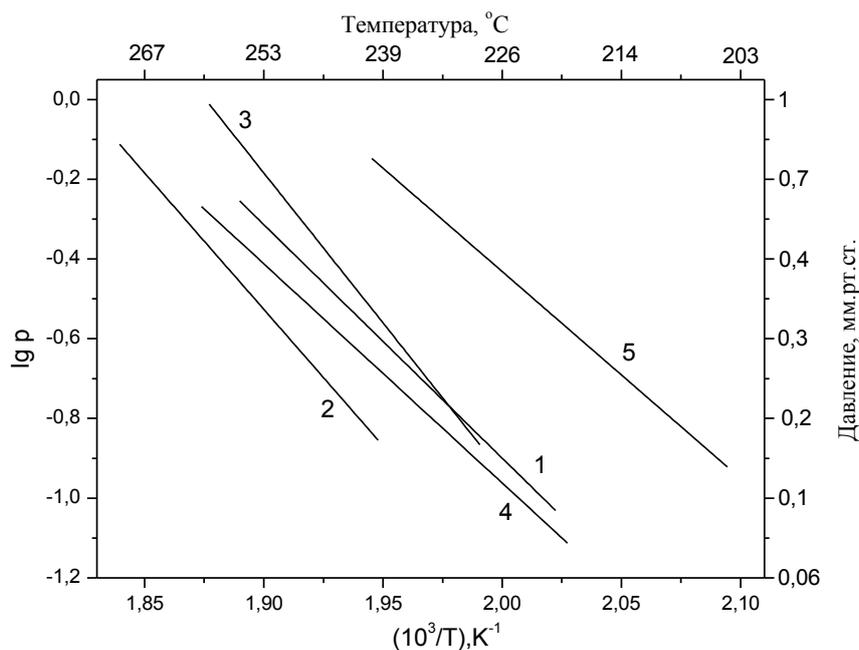
Надёжность работы установки проверяли с помощью измерения давления насыщенного пара и расчётом энтальпии сублимации $\text{Cr}(\text{CO})_6$, для которого имеются достоверные литературные данные [25]. Измеренная нами температурная зависимость давления пара $\text{Cr}(\text{CO})_6$ для интервала 305–330 К описывается уравнением $\lg p$ (мм рт. ст.) = $11,299 - 3413,5/T$ ($R^2 = 0,998$), из которого следует, что $\Delta_{\text{субл}}H(330) = 65,27$ кДж/моль. Литературные данные $\Delta_{\text{субл}}H(298,15) = 65,3$ кДж/моль хорошо согласуются с полученными результатами.

Обсуждение результатов

Термическая устойчивость и фазовые переходы комплексов **1–5** в конденсированной фазе изучались с помощью метода ДСК в интервале температур 25–500 °C. Для всех изученных комплексов выявлен эндотермический переход, связанный с плавлением. За температуры плавления изучаемых соединений принимали температуру, соответствующую началу перехода, согласно стандартной методике Netzsch Software Proteus: 330, 318, 310, 270 и 310 °C для **1, 2, 3, 4** и **5** соответственно. Все исследуемые вещества претерпевают разложение выше 350 °C.

Измерения давлений насыщенных паров комплексов **1–5** проводились эффузионным методом Кнудсена с массовой регистрацией количества сублимированных соединений в температурных диапазонах 221–256, 240–270, 229–259, 220–260 и 204–240 °C для **1, 2, 3, 4** и **5** соответственно. Все исследованные комплексы конгруэнтно сублимируют в выбранных температурных диапазонах. Температурные зависимости давления насыщенного пара приведены на рисунке, коэффициенты уравнения давления пара $\lg p$ (мм рт. ст.) = $-A/T + B$ для соединений **1–5** и рассчитанные энтальпии сублимации ($\Delta_{\text{субл}}H$) и энтропии сублимации ($\Delta_{\text{субл}}S$) приведены в таблице.

Комплексы олова(IV) с тридентатными иминопиридиновыми лигандами обладают высокими интервалами сублимации 221–256, 240–270, 229–259, 220–260 и 204–240 °C для **1, 2, 3, 4** и **5** соответственно. Молекулярное и кристаллическое строение исследовано на примере соединения **2** методом РСА [1]. Причиной высоких интервалов возгонки может являться сопряжение π -системы иминопиридинового фрагмента с π -системой фенольного кольца. Кроме того, тридентатный лиганд имеет плоское строение (отклонение атомов от плоскости лиганда не более 0,07 Å), а природа заместителей практически не влияет на строение исследуемых веществ. На основании температурных зависимостей давления насыщенных паров соединений **1–5** установлено, что наиболее летучим среди исследуемых комплексов олова(IV) с тридентатными иминопиридиновыми лигандами является соединение **5**, которое сублимирует в температурном интервале 204–240 °C. Вещество **4**, содержащее в фенольном фрагменте метильный заместитель, сублимирует при 220–260 °C.



Температурные зависимости давления насыщенного пара соединений 1–5

Коэффициенты уравнений А и В зависимости давления насыщенного пара $\lg p = -A/T + B$ и термодинамические параметры процесса сублимации для комплексов 1–5 ($R^2 = 0,998$)

Соединение	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	A	B	$\Delta_{\text{субл}}H, (\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1})$	$\Delta_{\text{субл}}S, (\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
1	221–256	$5,86 \pm 0,31$	$10,81 \pm 0,59$	$112,15 \pm 1,6$	$151,76 \pm 2,3$
2	240–270	$7,52 \pm 0,21$	$14,11 \pm 0,39$	$143,91 \pm 1,9$	$214,92 \pm 2,7$
3	229–259	$6,84 \pm 0,35$	$12,47 \pm 0,67$	$130,9 \pm 1,7$	$183,53 \pm 2,6$
4	220–240	$5,49 \pm 0,27$	$10,03 \pm 0,52$	$105,07 \pm 1,4$	$136,64 \pm 2,5$
5	204–240	$5,18 \pm 0,11$	$9,94 \pm 0,23$	$99,13 \pm 1,3$	$135,11 \pm 2,1$

Аналогичное соединение **3**, имеющее метильную группу в четвертом положении в ароматическом фенольном кольце, обладает более высоким интервалом сублимации 229–259 °С. Различие в летучести **3** и **4** комплексов, по-видимому, связано с возможными различиями кристаллической упаковки исследуемых соединений. Что также прослеживается в различии температур плавления (310 и 270 °С для **3** и **4** соответственно), установленных с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии. Замена метильной группы в фенолятном лиганде на трет-бутильный фрагмент приводит к понижению летучести комплексов **1** и **2**. Соединение **1**, обладающее схожим с веществом **4** интервалом сублимации (221–256 °С), имеет более высокие значения термодинамических параметров сублимации (105,2 и 112,1 кДж/моль для **4** и **1** соответственно). Это может быть объяснено незначительным увеличением молекулярного веса исследуемого соединения. Комплекс **2** с двумя трет-бутильными заместителями, по сравнению с другими исследуемыми соединениями, отличается от них низкой летучестью и более высоким температурным интервалом (240–270 °С). Кроме кристаллической упаковки, это может быть объяснено так же значительным увеличением молекулярного веса.

Заключение

В работе проведено исследование термических свойств комплексов олова(IV), содержащие тридентатные иминопиридиновые лиганды. Термическая устойчивость и фазовые переходы комплексов в конденсированной фазе изучались с помощью метода ДСК в интервале температур 25–500 °С. Для всех изученных комплексов выявлен эндотермический переход, связанный с плавлением. Все исследуемые вещества претерпевают разложение выше 350 °С. Измерения давлений насыщенных паров комплексов проводились эффузионным методом Кнудсена с массовой реги-

страцией количества сублимированных соединений. Все исследованные комплексы конгруэнтно сублимируют в выбранных температурных диапазонах.

Исследования выполнены в рамках Госзадания с использованием оборудования центра коллективного пользования «Аналитический центр ИМХ РАН» в Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук при поддержке федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы» (уникальный идентификатор проекта RFMEFI62120X0040).

Литература

1. Темплатный синтез комплексов олова(IV) с тридентатными иминоприридиновыми лигандами / А.В. Пискунов, О.Ю. Трофимова, А.В. Малеева и др. // Координационная химия. – 2019. – Т. 45, № 3. – С. 158–169. DOI: 10.1134/S0132344X1902004X
2. Kumar, S. New Diorganotin(IV) Complexes of Salicylaldehyde Based Hydrazones Bearing Furan Heterocycle Moiety: X-ray Structural Investigation of Dimethyltin(IV) and Diphenyltin(IV) Complexes / S. Kumar, M. Nath // J. Organomet. Chem. – 2018. – V. 856. – P. 87–99. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2017.12.037
3. Synthesis, Characterization, Crystal Structure and Supramolecular Features of Bicycloazastannoxides Derived from Schiff Bases with L-Tyrosine / T.S.B. Baula, P. Kehie, A.Duthie et. al. // J. Organomet. Chem. – 2017. – V. 828. – P. 96–105. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2016.11.028
4. Dinuclear Heptacoordinate Dibutyltin(IV) Complexes Derived from Schiff Bases and Dicarboxylates: Synthesis, Cytotoxicity and Antioxidant Activity / A. Ramirez-Jimenez, R. Luna-Garcia, A. Cotes-Lozada et. al. // J. Organomet. Chem. – 2013. – V. 738. – P. 10–19. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2013.03.038
5. Synthesis and Characterization of Tin(IV) and Organotin(IV) Complexes of [N²-2-Hydroxyphenyl-6-Methylpyridine-2-Carbaldimine. X-ray Crystal Structures of n-Butyldichloro[N²-2-Hydroxyphenyl-6-Methylpyridine-2-Carbaldiminato(1-)*N,N',O*]Tin(IV) and n-diphenylchloro[N²-2-Hydroxyphenyl-6-Methylpyridine-2-Carbaldiminato(1-)*N,N',O*]Tin(IV) / S.B. Teo, H.-S. Teo, S.-T. Chang et. al. // J. Coord. Chem. – 2000. – V. 49, № 4. – P. 269–280. DOI: 10.1080/00958970008022237
6. Ramirez-Jimenez, A. Penta- and Heptacoordinated Tin(IV) Compounds Derived from Pyridine Schiff Bases and 2-Pyridine Carboxylate: Synthesis and Structural Characterization / A. Ramirez-Jimenez, E. Gomez, S. Hernandez // J. Organomet. Chem. – 2009. – V. 694, № 18. – P. 2965–2975. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2009.04.035
7. Synthesis, Characterization and Antimicrobial Activity of Triorganotin(IV) Derivatives of Some Bioactive Schiff Base Ligands / P. Bhatra, J. Sharma, R.A. Sharma et. al. // Appl. Organomet. Chem. – 2016. – V. 31, № 7. – P. 3639. DOI: 10.1002/aoc.3639
8. Bis-Dorganotin(IV) Complexes with Binucleating Hydrozones Derived from a Methylene-Bis-Aromatic Aldehyde as Linker: Synthesis, Spectral and Structural Characterization, Antibacterial Activity and DNA Cleavage Studies / H. Zafarian, T. Sedaghat, H. Motamedi et. al. // J. Organomet. Chem. – 2009. – V. 853. – P. 184–192. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2017.10.040
9. Ahlawat, A. Synthesis, Characterization, Antimicrobial Evaluation and QSAR Studies of Organotin(IV) Complexes of Schiff Base Ligands of 2-Amino-6-Substituted Benzothiazole Derivatives / A. Ahlawat, V. Singh, S. Asija // Chem. Papers. – 2017. – V. 71, № 11. – P. 2195–2208. DOI: 10.1007/s11696-017-0213-9
10. Kovala-Demertzi, D. Recent Advances on Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs, NSAIDs: Organotin Complexes of NSAIDs / D. Kovala-Demertzi // J. Organomet. Chem. – 2006. – V. 691, № 8. – P. 1767–1774. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2005.11.058
11. Synthesis, Structure and Property of Diorganotin Complexes with Chiral N-(5-Chlorosalicylidene)Valinate Ligand / L. Tian, Y. Yao, Y. Wang et. al. // J. Mol. Struct. – 2018. – V. 1156. – P. 441–449. DOI: 10.1016/j.molstruc.2017.11.132
12. Two-Proton Absorption Properties of Four New Pentacoordinated Diorganotin Complexes Derived from Schiff Bases with Fluorine / A. Enriquez-Cabrera, A. Vega-Penalzoza, V. Alvarez-Venicio et al. // Organomet. Chem. – 2018. – V. 855. – P. 51–58. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2017.12.014

13. Effect of the π -Conjugation Length of Bipyridil Ligand on the Photophysical Properties of Binuclear Organotin(IV) Complexes: Synthesis and Characterization of Dimethyltin(IV) Complexes with Bipyridyl / E. Najafi, M.M. Amini, M. Janghour et al. // *Inorg. Chim. Acta.* – 2014. – V. 415. – P. 52–60. DOI: 10.1016/j.ica.2014.02.032
14. Relationship Between Electroluminescence and Current Transport in Organic Heterojunction Light-Emitting Devices / P.E. Borrows, S.V. Bulovic, D.M. McCarty et al. // *J. Appl. Phys.* – 1996. – V. 79, № 10. – P. 7991–8005. DOI: 10.1063/1.111453
15. Tetravalent Tin Complex with Electron Affinity for Electroluminescent Application / X.T. Tao, M. Shimomura, H. Suzuki et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2000. – V. 76, № 24. – P. 3522–3524. DOI: 10.1063/1.126694
16. Microwave-Assisted Synthesis, Third-Order Nonlinear Optical Properties, Voltammetry Cyclic and Theoretical Calculations of Organotin Compounds Bearing Push-Pull Schiff bases / M.C. Garcia-Lopez, B.M. Munoz-Florez, R. Chan-Navarro et al. // *Organomet. Chem.* – 2018. – V. 806. – P. 68–76. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2016.01.030
17. SAINT. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2012.
18. Krause, L. Comparison of Silver and Molybdenum Microfocus X-ray Sourced for Single-Crystal Structure Determination / L. Krause, R. Herbst-Irmer, G.M. Sheldrick et al. // *J. Appl. Cryst.* – 2015. – V. 48, № 1. – P. 3–10. DOI: 10.1107/S1600576714022985.
19. Sheldrick, G.M. Crystal Structure Refinement with SHELXL / G.M. Sheldrick // *Acta Crystallogr. C* – 2015. – V. 71, № 1. – P. 3–8. DOI: 10.1107/S2053229614024218.
20. Agilent. CrysAlis PRO. Yarnton (Oxfordshire, England): Agilent Technologies Ltd, 2014.
21. Hohne, G.W.H. Differential Scanning Calorimetry / G.W.H. Hohne, W.F. Hemminger, H.F. Flammersheim, Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2003. – 299 p.
22. Drebuschak, V.A. Calibration Coefficient of a Heat-Flow DSC. Part II. Optimal Calibration Procedure / V.A. Drebuschak // *J. of Therm. and Cal.* – 2005. – V. 79, № 1. – P. 213–218. DOI: 10.1007/s10973-004-0586-1
23. Knudsen, M. Die Molekularstromung der Gase durch Offnungen und die Effusion / M. Knudsen. – 1909. – V. 333, № 5. – P. 999–1016. DOI: 10.1002/andp.19093330505
24. Лебедев, Ю.А. Термохимия парообразования органических веществ / Ю.А. Лебедев, Е.А. Мирошниченко. – М.: Наука, 1981. – 216 с.
25. Сыркин, В.Г. Карбонилы металлов / В.Г. Сыркин. – М.: Наука, 1983. – 200 с.

Петров Борис Иванович – доктор технических наук, ведущий научный сотрудник, заместитель директора, Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, 603950, Нижний Новгород, ГСП-445, ул. Тропинина, 49. E-mail: bip@iomc.ras.ru

Пискунов Александр Владимирович – доктор химических наук, профессор РАН, заместитель директора, Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, 603950, Нижний Новгород, ГСП-445, ул. Тропинина, 49. E-mail: pial@iomc.ras.ru

Трофимова Олеся Юрьевна – кандидат химических наук, научный сотрудник, Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, 603950, Нижний Новгород, ГСП-445, ул. Тропинина, 49. E-mail: olesya@iomc.ras.ru

Лазарев Николай Михайлович – кандидат химических наук, научный сотрудник, Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, 603950, Нижний Новгород, ГСП-445, ул. Тропинина, 49. E-mail: nikolai-lazarev@mail.ru

Почкутова Татьяна Семёновна – научный сотрудник, Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, 603950, Нижний Новгород, ГСП-445, ул. Тропинина, 49. E-mail: vkhamylov@yandex.ru

Семёнов Владимир Викторович – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, 603950, Нижний Новгород, ГСП-445, ул. Тропинина, 49. E-mail: vvsemenov@iomc.ras.ru

Поступила в редакцию 28 мая 2020 г.

THE TEMPERATURE DEPENDENCIES OF THE VAPOR PRESSURE OF Sn(IV) COMPLEXES WITH TRIDENTATE IMINOPYRIDINE LIGANDS

B.I. Petrov, bip@iomc.ras.ru

A.V. Piskunov, pial@iomc.ras.ru

O.Yu. Trofimova, olesya@iomc.ras.ru

N.M. Lazarev, nikolai-lazarev@mail.ru

T.S. Pochekutova, vkhamylov@yandex.ru

V.V. Semenov, vvsemenov@iomc.ras.ru

*G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of the RAS,
Nizhny Novgorod, Russian Federation*

Studying the thermal properties and obtaining the temperature dependences of the saturated vapor pressure of Sn(IV) complexes with tridentate iminopyridine ligands by differential scanning calorimetry and the Knudsen effusion method allows the studied compounds to be used to obtain films and coatings acting as luminescent materials, as well as components for nonlinear optics. The following coordination compounds of tin(IV) containing tridentate Schiff bases were selected as objects of research: 4-(tert-butyl)-2-((pyridin-2-ylmethylene)amino)phenolatotrichlorotin(IV) (**1**), 2,4-di-tert-butyl-6-((pyridin-2-ylmethylene)amino)phenolatotrichlorotin(IV) (**2**), 4-methyl-2-((pyridin-2-ylmethylene)amino)phenolatotrichlorotin(IV) (**3**), 5-methyl-2-((pyridin-2-ylmethylene)amino)phenolatotrichlorotin(IV) (**4**), and 4-chloro-2-((pyridin-2-ylmethylene)amino)phenolatotrichlorotin(IV) (**5**). These compounds were prepared by template synthesis from tin tetrachloride, various o-aminophenols and α -carbonyl substituted pyridines containing the iminopyridine functional group capable of covalently binding a phenolic group to a metal. The composition and structure of the complexes have been confirmed by elemental analysis, IR and NIR spectroscopy. The X-ray diffraction data, obtained at 120 K on an Agilent Xcalibur diffractometer (ω scanning, MoK α radiation, $\lambda = 0.71073$ Å) for crystals **2** [$C_{20}H_{25}N_2OCl_3Sn$, $M = 534.502$; monoclinic syngony, symmetry group $P2_1/c$; cell parameters: $a = 13.9657(2)$, $b = 12.12140(10)$, $c = 14.3489(2)$ Å; $\beta = 109.512(2)$ degrees; $V = 2289.68$ Å³; total reflections 45565; independent reflections 6696; $R_{int} = 0.0525$; $R_1 = 0.0262$, $wR_2 = 0.0469$]. The tin coordination polyhedron is a distorted octahedron, with heteroatoms of an organic ligand and one of the halide substituents in the equatorial plane. The remaining two chlorine ligands occupy an apical position. The tridentate ligand is almost flat. The structure is registered with the Cambridge Structural Data Bank (No. 1849152; ccdc.cam.ac.uk/getstructures). The phase transitions of compounds 1–5 have been studied in the temperature range 25–500 °C using the DSC method. For all the studied complexes an endothermic transition associated with melting has been revealed. The temperature dependences of the saturated vapor pressure of complexes 1–5 have been obtained using the Knudsen effusion method with weight recording of the sublimated substance amount in the temperature ranges 221–256, 240–270, 229–259, 220–260, and 204–240 °C for **1**, **2**, **3**, **4**, and **5**, respectively. The thermodynamic parameters of sublimation processes have been calculated. The effect of the structure and substituents in the ligand on the volatility of the studied compounds has been established.

Keywords: organometallic tin(IV) complexes, Schiff bases, DSC, Knudsen effusion method, phase transition, vapor pressure, thermodynamic parameters of sublimation.

References

1. Piskunov A.V., Trofimova O.Y., Maleeva A.V., Cherkasov A.V. [Template Synthesis of Tin(IV) Complexes with Tridentate iminopyridine Ligands]. *Rus. J. Coord. Chem.*, 2019, vol. 45, no. 3, pp. 188–199. (in Russ.) DOI: 10.1134/S1070328419020040
2. Kumar S., Nath M. New Diorganotin(IV) Complexes of Salicylaldehyde Based Hydrazones Bearing Furan Heterocycle Moiety: X-ray Structural Investigation of Dimethyltin(IV) and Diphenyltin(IV) Complexes. *J. Organomet. Chem.*, 2018, vol. 856, pp. 87–99. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2017.12.037

3. Baula T.S.B., Kehie P., Duthie A., Wang R., Englert U., Hopfl H. Synthesis, Characterization, Crystal Structure and Supramolecular Features of Bicycloazastannoxides Derived from Schiff Bases with L-Tyrosine. *J. Organomet. Chem.*, 2017, vol. 828, pp. 96–105. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2016.11.028
4. Ramirez-Jimenez A., Luna-Garcia R., Cotes-Lozada A., Hernandez S., Ramirez-Apan T., Nieto-Camacho A., Gomez E. Dinuclear Heptacoordinate Dibutyltin(IV) Complexes Derived from Schiff Bases and Dicarboxylates: Synthesis, Cytotoxicity and Antioxidant Activity. *J. Organomet. Chem.*, 2013, vol. 738, pp. 10–19. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2013.03.038
5. Teo S.-B., Teo H.-S., Chang S.-T., Yeow L.-M., Tiekink E.R.T. Synthesis and Characterization of Tin(IV) and Organotin(IV) Complexes of [N'-2-Hydroxyphenyl-6-Methylpyridine-2-Carbaldimine. X-ray Crystal Structures of n-Butyldichloro[N'-2-Hydroxyphenyl-6-Methylpyridine-2-Carbaldiminato(1-)-N,N',O]Tin(IV) and n-diphenylchloro[N'-2-Hydroxyphenyl-6-Methylpyridine-2-Carbaldiminato(1-)-N,N',O]Tin(IV). *J. Coord. Chem.*, 2000, vol. 49, no. 4, pp. 269–280. DOI: 10.1080/00958970008022237
6. Ramirez-Jimenez A., Gomez E., Hernandez S. Penta- and Heptacoordinated Tin(IV) Compounds Derived from Pyridine Schiff Bases and 2-Pyridine Carboxylate: Synthesis and Structural Characterization. *J. Organomet. Chem.*, 2009, vol. 694, no. 18, pp. 2965–2975. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2009.04.035
7. Bhatr P., Sharma J., Sharma R.A., Singh Y. Synthesis, Characterization and Antimicrobial Activity of Triorganotin(IV) Derivatives of Some Bioactive Schiff Base Ligands. *Appl. Organomet. Chem.*, 2016, vol. 31, no. 7, pp. e3639–e3640. DOI: 10.1002/aoc.3639
8. Zafarian H., Sedaghat T., Motamedi H., Trzybinski D., Wozniak K. Bis-Dorganotin(IV) Complexes with Binucleating Hydrozones Derived from a Methylene-Bis-Aromatic Aldehyde as Linker: Synthesis, Spectral and Structural Characterization, Antibacterial Activity and DNA Cleavage Studies. *J. Organomet. Chem.*, 2009, vol. 853, pp. 184–192. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2017.10.040
9. Ahlawat A., Singh V., Asija S. Synthesis, Characterization, Antimicrobial Evaluation and QSAR Studies of Organotin(IV) Complexes of Schiff Base Ligands of 2-Amino-6-Substituted Benzothiazole Derivatives. *Chem. Papers*, 2017, vol. 71, no. 11, pp. 2195–2208. DOI: 10.1007/s11696-017-0213-9
10. Kovala-Demertzi D. Recent Advances on Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs, NSAIDs: Organotin Complexes of NSAIDs. *J. Organomet. Chem.*, 2006, vol. 691, no. 8, pp. 1767–1774. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2005.11.058
11. Tian L., Yao Y., Wang Y., Liu J. Synthesis, Structure and Property of Diorganotin Complexes with Chiral N-(5-Chlorosalicylidene)Valinate Ligand. *J. Mol. Struct.*, 2018, vol. 1156, pp. 441–449. DOI: 10.1016/j.molstruc.2017.11.132
12. Enriquez-Cabrera A., Vega-Penaloza A., Alvarez-Venicio V., Romero-Avila M., Lacroix, G., Ramos-Ortiz P.G., Santillan R., Farfan N. Two-Proton Absorption Properties of Four New Pentacoordinated Diorganotin Complexes Derived from Schiff Bases with Fluorine. *Organomet. Chem.*, 2018, vol. 855, pp. 51–58. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2017.12.014
13. Najafi E., Amini M.M., Janghouri M., Mohajerani E., Ng S.W. Effect of the π -Conjugation Length of Bipyridil Ligand on the Photophysical properties of binuclear organotin(IV) complexes: synthesis and characterization of dimethyltin(IV) Complexes with Bipyridyl. *Inorg. Chim. Acta.*, 2014., vol. 415, pp. 52–60. DOI: 10.1016/j.ica.2014.02.032
14. Borrows P.E., Bulovic S.V., McCarty D.M., Forrest S.R., Cronin J.A., Thompson M.E. Relationship Between Electroluminescence and Current Transport in Organic Heterojunction Light-Emitting Devices. *J. Appl. Phys.*, 1996, vol. 79, no.10, pp. 7991–8005. DOI: 10.1063/1.111453
15. Tao X.T., Shimomura M., Suzuki H., Miyata S., Sasabe H. Tetravalent Tin Complex with Electron Affinity for Electroluminescent Application. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, vol. 76, no. 24., pp. 3522–3524. DOI: 10.1063/1.126694
16. Garcia-Lopez M.C., Munoz-Florez B.M., Chan-Navarro R., Jimenez-Perez V.M., Moggio I., Arias E., Rodrigues-Ortega V, Ochoa M.E. Microwave-Assisted Synthesis, Third-Order Nonlinear Optical Properties, Voltammetry Cyclic and Theoretical Calculations of Organotin Compounds Bearing Push-Pull Schiff Bases. *Organomet. Chem.*, 2018, vol. 806, pp. 68–76. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2016.01.030
17. SAINT. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2012.

18. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D. Comparison of Silver and Molybdenum Microfocus X-ray Sourced for Single-Crystal Structure Determination. *J. Appl. Cryst.*, 2015, vol. 48, no. 1, pp. 3–10. DOI: 10.1107/S1600576714022985.
19. Sheldrick G.M. Crystal Structure Refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr. C*, 2015, vol. 71, no. 1, pp. 3–8. DOI: 10.1107/S2053229614024218.
20. Agilent. CrysAlis PRO. Yarnton (Oxfordshire, England): Agilent Technologies Ltd, 2014.
21. Hohne G.W.H., Hemminger W.F., Flammersheim H.F. Differential Scanning Calorimetry. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2003. 299 p.
22. Drebuschak V.A. Calibration Coefficient of a Heat-Flow DSC. Part II. Optimal Calibration Procedure. *J. Therm. and Cal.*, 2005, vol. 79, no. 1, pp. 213–218. DOI: 10.1007/s10973-004-0586-1
23. Knudsen M. Die Molekularstromung der Gase durch Offnungen und die Effusion. *Ann. d. Phys.*, 1909, vol. 333 no. 5, pp. 999–1016. DOI: 10.1002/andp.19093330505
24. Lebedev Yu.A., Miroshnichenko E.A. *Termokhimiya paroobrazovaniya organicheskikh veshchestv* [Thermochemistry of Vaporization of Organic Compounds]. Moscow; Nauka, 1981. 216 p.
25. Syrkin V.G. *Karbonily metallov* [Metal Carbonyls]. Moscow; Khimiya, 1983. 200 p.

Received 28 May 2020

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Температурные зависимости давления насыщенного пара комплексов олова(IV) с тридентатными иминопиридиновыми лигандами / Б.И. Петров, А.В. Пискунов, О.Ю. Трофимова и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2020. – Т. 12, № 3. – С. 116–124. DOI: 10.14529/chem200307

FOR CITATION

Petrov B.I., Piskunov A.V., Trofimova O.Yu., Lazarev N.M., Pochekutova T.S., Semenov V.V. The Temperature Dependencies of the Vapor Pressure of Sn(IV) Complexes with Tridentate Iminopyridine Ligands. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2020, vol. 12, no. 3, pp. 116–124. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem200307